

TERMODINAMIKA

Geszi Tamás előadása másodéves fizikusoknak

ELTE 2001

1. BEVEZETÉS; A NULLADIK FŐTÉTEL

A termodinamika olyan jelenségekkel foglalkozik, amelyekben a hőmérsékletnek lényeges szerepe van. Ez az egész makroszkópikus fizikára igaz, egy atomra vagy kis molekulára nem. A makroszkópikus testeket az különbözteti meg, hogy mérhető tulajdonságaik átlagosan stabilak és azonos körülmények között reprodukálhatók, az átlagtól csak kis eltéréseket (ingadozásokat, fluktuációkat) mutatnak. A termodinamika a stabil átlagos viselkedéssel foglalkozik.

Mivel a hidrodinamikai és elektrodinamikai anyagjellemzők függenek a hőmérséklettől, a klasszikus fizika egyenletei nem zártak addig, amíg nem ismerjük a hőmérsékletet meghatározó körülményeket. A hőmérséklethez hasonló szerepe lehet a kémiai környezetnek. Mindezek meghatározására termodinamikát kell használnunk.

A termodinamika törvényei alapvető természettörvények, amelyeket német hagyomány szerint magyarul is "főtételeknek" nevezünk: az első főtétel az energiamegmaradás makroszkópikus megjelenési formáival foglalkozik, a második a folyamatok megfordíthatatlanságával (irreverzibilitásával), a harmadik az alacsony hőmérsékleten fellépő univerzális tulajdonságokkal, a nulladik a testek egymással való termodinamikai egyensúlyával.

A hőmérséklettől függő mennyiségek óriási adathalmazában a termodinamika ismerete roppant hatékony tömörítést, *adatredukciót* tesz lehetővé. Ez a kísérleti lehetőségeket is megsokszorozza: egy mérés eredményéből kiszámíthatjuk egy másik, el nem végzett mérés eredményét, pl. a hírhedten

nehéz kalorimetria egy részét kiválthatjuk sokkal pontosabb dilatometriás (hőtágulási) vizsgálatokkal.

Az anyagok legfontosabb termodinamikai jellemzője az **állapotegyenlet**: az adott V térfogatba zárt N mólnyi anyag T hőmérsékleten mért p nyomását megadó $p(T, V, N)$ függvénykapcsolat.

Három évszázada ismeretes, hogy minden nem túl nagy sűrűségű gáz nyomása fordítva arányos a térfogattal, az arányossági tényező pedig a hőmérséklet mértékének tekinthető: $p = \text{const} \times T/V$. Az ilyen összefüggést mutató gázt nevezzük *ideális gáznak*. A 19. század vége óta azt is tudjuk, hogy ha a gázok mennyiségét éppen mólban mérjük, akkor az összefüggés a gáz anyagától függetlenül

$$p = \frac{NRT}{V},$$

ahol R az anyagtól független *univerzális gázállandó*. Ez az univerzalitás fontos kulcs volt az anyag mikroszerkezetének megértéséhez; ez vezette Avogadro olasz kémikust a molekula fogalmának megalkotására.

Az állapotegyenletek kiterjedt hőmérsékleti- és nyomástartományokban való kimérése általában igen nagy feladat. Szűkebb tartományokra fontos információt hordoznak azonban az állapotegyenlet invertálásával kapott $V(p, T)$ függvénykapcsolat deriváltjai: az

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

(térfogati) hőtágulás, valamint a

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

izoterm kompresszibilitás.

EXTENZÍV ÉS INTENZÍV MENNYISÉGEK

A termodinamikai rendszerekre jellemző, állapotukat meghatározó mennyiségeket két nagy csoportra oszthatjuk:

- *Extenzív mennyiségeknek* nevezzük a rendszer egészére vonatkozó adatokat; ilyenek a térfogat, anyagmennyiség (mólszám vagy tömeg), energia. Ide tartozik az első főtételben keresztül megjelenő belső energia és a második főtételben bevezetésre kerülő entrópia is.
- *Intenzív mennyiségeknek* nevezzük a lokális, általában helyről-helyre változó adatokat, mint a hőmérséklet, nyomás, valamint a később megismerésre kerülő kémiai potenciál.

Az extenzív mennyiségek gyakran térfogati integráljai intenzív mennyiségeknek: anyagsűrűségnek, energiasűrűségnek stb.

KONTAKTUSOK ÉS FALAK

A termodinamika lényeges módszere a testek közötti kontaktusok kontrollálása, hogy áttekinthető szituációkat hozzunk létre. A kontaktusok különböző fajtáihoz különböző falakat rendelünk, amelyek az adott fajta kontaktust megakadályozzák, vagy ennél finomabb módon szabályozzák:

- *Elektromágneses és gravitációs kontaktus:* az elsőt leárnnyékolással vagy kompenzációval lehet hatástalanítani, a másodikat olyan anyagminták készítésével, amelyek a függőleges irányban kis kiterjedésűek, esetleg súlytalanság állapotában végzett kísérlettel.
- *Mechanikai kontaktus:* kikapcsolása merev dobozokkal, a mozgó alkatrészek rögzítésével, az esetleges nagy nyomások kompenzálásával lehetséges.
- *Hőátadás:* hőszigetelő, hőáramlást és hőszigetelést gátló falakkal akadályozható.
- *Anyagátadás:* ellenőrzésének a csapok elzárásánál finomabb és különösen az élőlényekben fontos eszközei a membránok, amelyek az anyagtól függő szelektív anyagáteresztést biztosítanak.

A működő falak szerint a termodinamikai rendszerek különböző mértékben lehetnek elzárva környezetüktől:

- *izolált rendszernek* nevezzük a környezettől minden tekintetben elszigetelt rendszert;
- *zárt rendszernek* nevezzük az anyagátadás szempontjából elszigetelt rendszert;
- *adiabatikus rendszernek* nevezzük a hőátadásban akadályozott rendszert. Ez utóbbi jellegzetesen függ a folyamatok időskálájától: pl. hanghullámok terjedése közben az összenyomáskor felmelegedő, majd kitágulva lehűlő helyek között nincs idő a hőátadásra egy periódus alatt, ezért a hangterjedés általában adiabatikusan zajlik le.

TERMODINAMIKAI EGYENSÚLY

Izolált rendszerekben hosszú idő alatt olyan állapot jön létre, amelyben

1. időben (kis ingadozásoktól eltekintve) semmi sem változik;
2. nem folynak áramok.

Az ilyen állapotot nevezzük termodinamikai egyensúlynak. A második feltétel is lényeges: ha egy tárgy egyik oldalára süt a nap, a másik oldala hideg vízbe lóg, abban semmi sem változik, de hőáram folyik: ez nem egyensúly, hanem u.n. stacionárius állapot.¹

Az egyensúly beállása egyes rendszerekben (szurkok, üvegek, egyes mágneses ötvözetek) nagyon hosszú időt igényelne; ezeknek sokszor csak kvázi-egyensúlyi, metastabil állapotát tudjuk megfigyelni, amelynek tulajdonságai lényegesen eltérnek a kivárthatatlan "valódi" egyensúlytól. Szilárd testek mechanikai hatásoktól eredő hibahelyeit fizikai mérések előtt gyakran hőkezeléssel távolítják el, hogy pontosabban lehessen mérni egyensúlyi tulajdonságokat. Egy rendszer termodinamikai állapotát általában végtelen sok adat szabja meg: a hőmérséklet, nyomás stb. helyről-helyre felvett értékei. Termodinamikai egyensúlyban levő rendszerek állapotát azonban néhány paraméternek: az *egyensúlyi állapothatározók teljes rendszerének* megadásával teljesen rögzíteni lehet. Ilyenek teljes rendszert alkot pl. gáz esetén az anyagsűrűség,

¹Egy fontos kivétel: a szupravezetőkben mágneses tér hatására folyó u.n. diamágneses áramok, amelyek a Meissner-effektust okozzák, részei az egyensúlyi állapotnak, bár nem fejlesztenek Joule-hőt (energiadisszipációt). Ennek fényében a 2. feltétel pontosabb formája az, hogy egyensúlyban nem folynak *disszipatív* áramok.

térfogat és hőmérséklet, amelyek a többi adatokat - pl. a nyomást vagy egy ferromágneses anyag mágnesezését - valamilyen az anyagra jellemző állapotegyenleten keresztül már meghatározzák.

A későbbiekben fontos szerepet kap az a felismerés, hogy ha az állapotot meghatározó mennyiségek közé a nehezebben mérhető, de jelentésében alapvetően fontos *energiát* is felvesszük (lásd az első főtételről szóló fejezetet), akkor az egyensúlyi állapothatározók teljes rendszerét csupa extenzív mennyiségnek is választhatjuk (a fenti példában: gáz esetén az anyagmennyiség, térfogat és energia teljesen meghatározzák az állapotot).

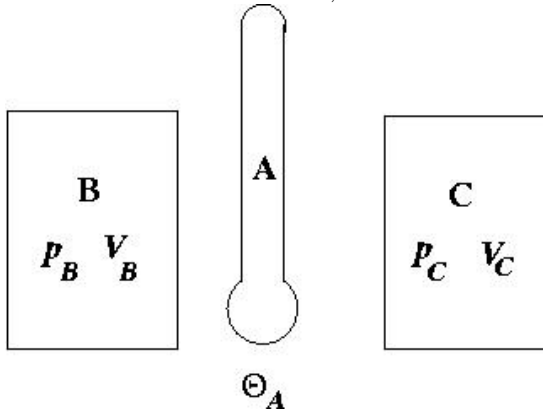
ÖSSZETETT RENDSZEREK EGYENSÚLYA: A NULLADIK FŐTÉTEL; HŐMÉRŐK, TERMOSZTÁTOK

Több testből (részrendszerekből) összetett rendszerekben a termodinamikai egyensúly beállításához a részrendszerek kontaktusára van szükség; belső falak gátolják az egyensúly létrejöttét.

A mechanikai, termikus (hőátadási) és anyagátadási kontaktust *rövidtávú erők* hozzák létre; ilyenkor a részrendszerek páronként egymással kerülnek egyensúlyba, amely azután a kontaktusok megszakítása majd esetleges újra megnyitása esetén is fennmarad. Erre a szituációra vonatkozik a **termodinamika nulladik főtétele**:

A testek egymással való egyensúlya tranzitív,

vagyis ha A valamilyen kontaktus tekintetében egyensúlyban van külön-külön B -vel és C -vel is, akkor B és C egymással is egyensúlyban vannak.



Ezen alapul pl. a hőmérséklet mérése: legyen A a hőmérő, vagyis olyan tárgy, amelynek valamilyen θ_A adata (hosszúság, termofeszültség, ellenállás) közvetlenül méri azt, hogy a tárgy mennyire meleg vagy hideg: az ilyen adatot nevezhetjük A empirikus hőmérsékletének. B és C legyenek gázhalmazállapotú

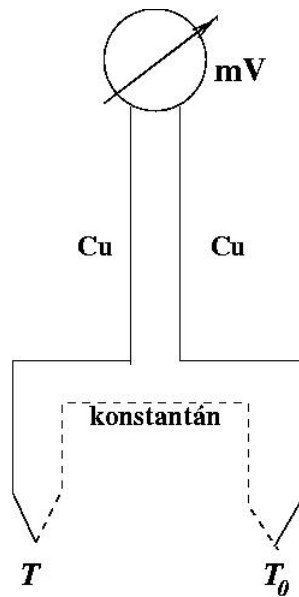
zárt rendszerek, amelyek állapotát p nyomásuk és V térfogatuk teljesen meghatározza. A és B között termikus kontaktust létesítve, az egyensúly feltétele valamilyen $F_{AB}(p_B, V_B, \theta_A) = 0$ egyenlet teljesülése lesz, amit $\theta_A = \theta_{AB}(p_B, V_B)$ alakban is írhatunk. Hasonlóan A és C egyensúlyának feltételeként egy másik, $\theta_A = \theta_{AC}(p_C, V_C)$ egyenlet adódik. Ha a két feltétel egyidejűleg teljesül, akkor persze $\theta_{AB}(p_B, V_B) = \theta_{AC}(p_C, V_C)$, de a nulladik főtétel szerint ilyenkor B és C között teremtve termikus kontaktust, ők egymással is egyensúlyban maradnak, akkor is, ha A-val megszakítjuk a kontaktust. A legutóbbi egyenletben tehát az A index fölösleges: a B és C testeknek van egy θ_A ill. θ_B állapotjellemzőjük, amelyeknek egyenlősége biztosítja a két test egyensúlyát hőátadás esetén: ez a testek empirikus hőmérséklete.

Az (empirikus) hőmérséklet csak egy példája az u.n. *intenzitásparamétereknek*: azoknak az állapotváltozóknak, amelyek egy adott fajta kontaktus megvalósulása esetén kiegyenlítődésükkel biztosítják az egyensúly beállítását. A termikus kontaktushoz (hőátadáshoz) tartozó hőmérséklettel analóg intenzitásparaméter mechanikai kontaktus esetén a *nyomás*, anyagátadás esetén pedig a későbbiekben bevezetésre kerülő *kémiai potenciál*.

Visszatérve a hőmérsékletmérés esetéhez, a valóságos hőmérők sokfélék; megszerkesztésüknek közös szempontja, hogy a mért tárgy hőmérsékletén kívüli körülmények minél kevésbé befolyásolják a leolvasható eredményt. A hőtáguláson alapuló közönséges folyadékhőmérőknél ennek legfontosabb feltétele, hogy a folyadéktartály nagy, a hozzá csatlakozó folyadékszál vékony legyen: akkor hossza csak a tartályban levő folyadék hőtágulásától függ, nem a szálétól.

Pontosan rögzíthető eredményű, további adatfeldolgozást lehetővé tevő mérést elektromos jelet szolgáltató hőmérőkkel végezhetünk. A fémek és félvezetők elektromos ellenállásának hőmérsékletfüggésén alapuló ellenálláshőmérők esetén a fenti feltétel arra vezet, hogy a hőmérő ellenállása nagy, a hozzávezetéseké kicsi legyen, hogy az utóbbiak kontrollálatlan megváltozásait elhanyagolhassuk.

A termofeszültségen alapuló hőmérők egy kétféle fémből álló hurokban keletkező feszültséget mérik, amely a két kontaktus hőmérsékletének különbségével arányos: $\mathcal{V} = \eta(\mathcal{T} - \mathcal{T}_r)$. A referenciahőmérsékletet ismert értéken (pl. olvadó jég hőmérsékletén) tartva, az ismeretlen T hőmérséklet leolvasható a voltmérőről a fém párra jellemző η együttható ismeretében, amely pl. réz-konstantán termoelem esetén szobahőmérsékleten 40 mV/fok körüli értékű (pontos értékeket a hőmérséklet függvényében a gyártók közölnék).



Igen magas hőmérsékletek durva mérésére a forró testek által kibocsátott fény színének optikai mérése használható. Igen alacsony hőmérsékletek mérésének lehetőségeit a harmadik főtétellel kapcsolatban fogjuk megismerni.

A hőmérséklet kontrollált, állandó értéken tartására szolgáló eszközök a *termosztátok*. Feladatuk a megfigyelt fizikai rendszerrel annyi hőt közölni ill. tőle annyi hőt felvenni, hogy annak hőmérséklete állandó maradjon. Erre a célra *nem* alkalmas nagykiterjedésű, állandó hőmérsékletű test, mert abban a hőmérséklet kiegyenlítődése lassan történik meg, így késve követi a rendszerben lejátszódó folyamatokat. Az igazi megoldás viszonylag kis tömegű folyadékban a hőmérséklet folyamatos mérése és aktív kontrollja (pl. állandó hűtés és szabályozott melegítés együttesével), a gyors kiegyenlítődést elősegítő állandó keverés közben.