

2. AZ ELSŐ FŐTÉTEL

Az energia megmaradása a világról való ismereteink egyik leglényegesebb része, közvetlen következménye annak, hogy a természet törvényei az idő múlásával nem változnak. Mindennek felismerése azonban nem volt könnyű, mert az összességében megmaradó energia számos módon mehet át egyik testről a másikra. Az energiaátadás két alapvető formája a *munkavégzés* és a *hőátadás*; a XIX. század nagy szellemi teljesítményei közé tartozott annak kiderítése, hogy ez a kétféle folyamat egy és ugyanazon mennyiségnek: az energiának szállításáról gondoskodik.

A következőkben a termodinamikai gyakorlatnak megfelelően mindig feltételezzük, hogy egy test E energiája tág egyértelműen felbontható makroszkópikus mozgásához tartozó $E_{k\ddot{u}ls\ddot{o}}$ energiára és belső szabadságfokaihoz rendelhető U *belső energiára*. Feltesszük, hogy az U belső energia változásait kísérletekben is elkülönítve tudjuk mérni. A felbontás illusztrálására tekintsünk egy \vec{V} tömegközépponti sebességgel mozgó testet, amelynek m tömegű, \vec{r}_i ($i = 1 \dots N$) helyeken levő atomjai a tömegközépponthez képest \vec{v}_i sebességgel mozognak, egy külső erőterben $u(\vec{r}_i)$ potenciális energiájuk van, amihez egymással való kölcsönhatásukból eredő páronkénti $w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ potenciális energia járul. Ekkor

$$E = \sum_i \left(\frac{1}{2} m |\vec{V} + \vec{v}_i|^2 + u(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = E_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} + U + \sum_i m \vec{v}_i,$$

ahol $E_{k\ddot{u}ls\ddot{o}} = \sum_i (mV^2 + u(\vec{r}_i))$ és $U = \sum_i (mv_i^2/2 + (1/2) \sum_{i,j} w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|))$, a várt felbontást zavaró harmadik tag viszont eltűnik: $\sum_i m \vec{v}_i = 0$, mivel a \vec{v}_i sebességeket a tömegközéppont mozgásához viszonyítottuk.

A fentiekből fontos megjegyezni, hogy a belső energia nem csak az atomok és molekulák mozgásának kinetikus energiájából áll, hanem hozzá tartozik a köztük működő kölcsönhatás potenciális energiája is!

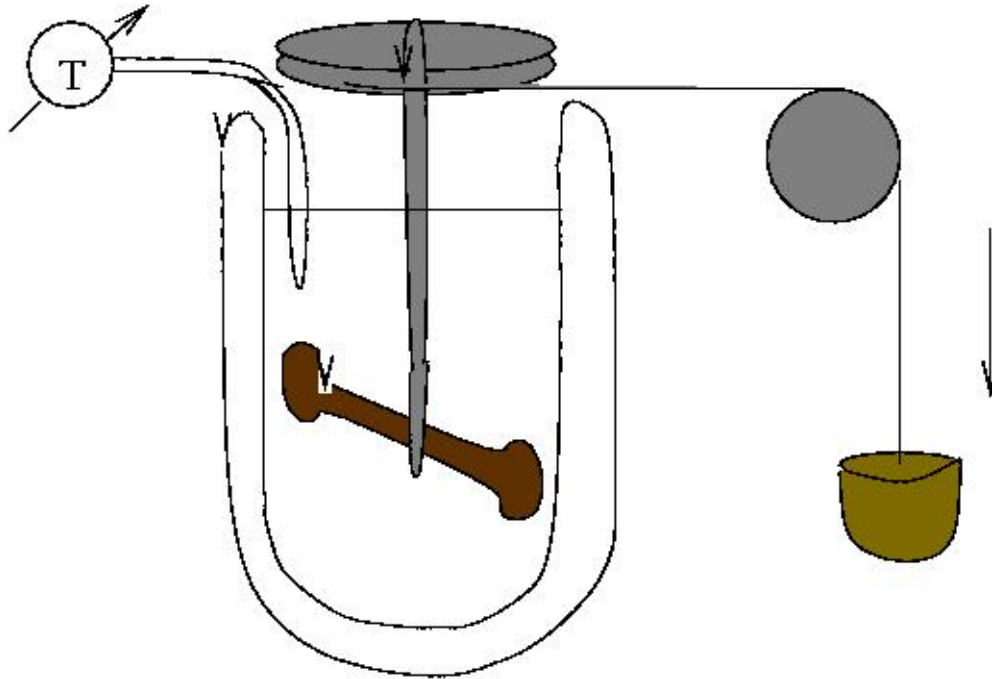
A termodinamika első főtétele a következő formában szokták kimondani:

A belső energia megváltozása a rendszeren külső erők által végzett munkából és a környezettől felvett hőből tevődik össze:

$$dU = DW + DQ$$

ahol DW és DQ olyan differenciális változást jelöl, amely nem valamilyen W ill. Q mennyiség megváltozása. Ilyen mennyiségek nem léteznek: csak az U belső energia valóságos. Ezt volt nehéz annakidején megérteni: Lavoisier még abban hitt, hogy létezik valamilyen „hőfolyadék”, „kalorikum”, amely hőátadással átömlik az egyik testből a másikba; az ágyúfűró Rumford bizonygatta vele szemben, hogy a hő ágyúfűrés közben korlátlanul keletkezik.

A döntő kísérletet Joule végezte el. Negyven éven keresztül fejlesztett keverőlapátos kaloriméterében egyre növekvő pontossággal mérte meg annak a víznek hőmérsékletemelkedését, amelyet egy ereszkedő súly által forgatott lapát súrlódása melegített. A negyven év a hőszigetelés javításához és a külső súrlódási veszteségek csökkentéséhez kellett. Az eredmény az akkor használt mértékegységek szellemében (a hőt a víz melegedéséhez kötött „kalória” egységben mérték) *a hő mechanikai egyenértékének* kvantitatív meghatározása volt. Manapság, amikor már a hő és munka egyenértékűsége általánosan elfogadott tény, és mindkét mennyiséget az energia egységében, Joule-ban mérjük, a Joule-kísérlettel a víz fajhőjét mérhetjük meg. Az ilyen típusú méréseket magába foglaló *kalorimetria* ma is a kísérleti fizika megkerülhetetlenül fontos és nehéz területe (lásd alább).



MUNKAVÉGZÉS

Térjünk át a munkavégzés különböző eseteire. Legegyszerűbb egy izotróp anyag (gáz vagy folyadék) összenyomása p nyomás alatt álló A felületű dugattyú dx elmozdulásával: ekkor $p \cdot A$ erő $DW = p \cdot A \cdot dx$ munkát végez, miközben az összenyomott anyag térfogatának csökkenése $-dV = A \cdot dx$, tehát az összenyomással végzett munka

$$DW = -p dV.$$

Elektromos és mágneses polarizáció munkavégzését az elektrodinamikából ismerjük: ha \vec{E} elektromos térerősség mellett a test \vec{P} elektromos dipólmomentuma, illetve ha \vec{H} mágneses térerősség mellett \vec{M} mágneses dipólmomentuma változik, a munkavégzés

$$DW_{el.mn.} = \vec{E} \cdot d\vec{P} + \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M},$$

ami, ha hozzávesszük a térenergia megváltozását (ami szigorúan véve *nem* része a belső energiának, de méréskor nehéz elválasztani tőle), és felhasználjuk a $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$ definíciókat, így is írható:

$$DW_{el.mn.} = \vec{E} \cdot d\vec{D} + \vec{H} \cdot d\vec{B}.$$

Emlékezzünk vissza, hogy a mágneses munkavégzés valójában a mágneses indukció változásakor indukált elektromos térnek a töltéseken végzett munkája.

A fentiek analógiájára bevezethetjük az anyagátadással járó energiaátadást, mint egyfajta „kémiai munkát” az alábbi definícióval: ha az i -edik anyagfajta mennyisége dN_i móllal nő, az ezzel járó energiaváltozás

$$DW_{kém.} = \sum_i \mu_i dN_i,$$

ahol μ_i az i -edik anyagfajta kémiai potenciálja. Ennek a mennyiségnek teljesen egyértelmű definíciója csak a második főtétel felhasználásával lehetséges (lásd alább).

A munkavégzésre fent levezetett egyszerű formulák csak kvázisztatikus körülmények között használhatók: gyors változások közben egy kiterjedt rendszernek nincs egységes nyomása vagy kémiai potenciálja.

HŐKAPACITÁS, FAJHŐ, ENTALPIA, ADIABATA

Melegítéskor a testek hőt vesznek fel, amelynek mennyisége függ az egyéb (mechanikai, elektromágneses stb.) körülményektől. Ha a körülményeket úgy stabilizáljuk, hogy valamely x paramétert (térfogat, nyomás, mágneses térerősség stb.) konstansnak tartunk, akkor definíció szerint

$$C_x \equiv \left(\frac{DQ}{dT} \right)_x$$

a rendszer **hőkapacitása** az adott körülmények között. A tömegegységnyi anyag hőkapacitását **fajhőnek**, egy mólnyi anyag hőkapacitását **mólhőnek** nevezzük. Az előbbi gyakorlati alkalmazásoknál szokás használni, az utóbbi a kémia 19. századvégi hőskora óta az anyag mikroszkópikus szerkezetéről szereszhető ismereteink egyik fontos forrása.

Fejezzük ki az első főtételből és a munkavégzés megismert kifejezéseiből a rendszer által felvett hőt, az egyszerűség kedvéért térfogati munkavégzésre szorítkozva (ami egyáltalán nem kötelező):

$$DQ = dU + pdV.$$

Megjegyezzük, hogy állandó térfogaton $DQ = dU$, vagyis ilyen speciális körülmények között mégiscsak létezik olyan fizikai mennyiség, amelynek megváltozása közvetlenül méri a hőfelvételt. Meglepőbb lehet, hogy állandó nyomáson ($dp = 0$) is létezik ilyen mennyiség: ilyenkor $p dv = d(pV)$, így $DQ = dH$, ahol bevezettük a $H = U + pV$ állapotfüggvényt, amelynek neve **entalpia**. Ha az anyagban kémiai reakciók játszódnak le, azok általában hőfejlődéssel járnak; az így felszabaduló *reakcióhő* mértéke éppen az U belső energia ill. a H entalpia csökkenése, aszerint, hogy a reakció állandó térfogatban, vagy pedig állandó nyomás mellett játszódik le (az első tipikus gázokra, az utóbbi jellemző folyadékokra vagy szilárd testekre).

Fejezzük ki a belső energiát a hőmérséklet és a térfogat $U(T, V)$ függvényeként: ekkor

$$DQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) dV.$$

Tekintsük először a $V = \text{const}$ esetet: ekkor közvetlenül leolvashatjuk, hogy az állandó térfogatnál vett hőkapacitás

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Ennél bonyolultabb a $p = \text{const}$ eset, amikor a hőtágulás munkavégzéssel jár. Felhasználva a legutolsó eredményt is, az állandó nyomásnál vett hőkapacításra ez adódik:

$$C_p = C_V + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

ahol az utolsó tényező éppen a V -vel szorzott hőtágulási együttható.

Az utóbbi formula lelke a $(\partial U/\partial V)_T$ derivált, amely lényegében azt a munkát írja le, amelyet a molekulák között ható belső erőkkel szemben végzünk. A második főtétel segítségével ezt a bonyolult kalorimetrikus mennyiséget kifejezhetjük a sokkal egyszerűbben és pontosabban mérhető állapotegyenletből. Annyi azonban sejthető, hogy ideális gázban, amelyben a molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható, ez a derivált nulla lesz, akkor pedig a $V = NRT/p$ alakban írt állapotegyenletből $p(\partial V/\partial T)_p = NR$, vagyis

$$(C_p - C_V)/N = R \quad (\text{ideális gáz}).$$

Az ideális gázra vonatkozó $(\partial U/\partial V)_T = 0$ összefüggés fenti, mikroszkópikus megfontolásokra kacsintgató indokolásával egybecseng **Joule és Gay-Lussac**

kísérlete, akik ideálisnak tekinthető gázt egy csap kinyitásával kiengedtek egy vákuumnak tekinthető térbe, és észlelték, hogy a körös-körül hőszigetelt rendszerben nem változott a hőmérséklet. A hőszigetelés miatt $DQ = 0$, a dugattyú nélküli, szabad kitágulás miatt $DW = 0$, összeadva $dU = 0$, a mérés szerint $dT = 0$, pedig a gáz térfogata megváltozott: mindebből következik a nevezetes parciális derivált eltűnése. Erősen összenyomott, nem ideális gázban már az összefüggés nem igaz; ilyen gázok kitágítását hűtésre is lehet használni (lásd később).

Adiabatikus változásoknál $DQ = 0$, vagyis

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right)dV = 0.$$

Ebből az összefüggésből és a $p(T, V)$ állapotegyenletből kiküszöbölhetjük a hőmérsékletet, így megkapjuk az adiabatikus változásokra jellemző $p_{ad}(V)$ összefüggést, az un. **adiabatát**. Ideális gázra a könnyen levezethető eredmény

$$p^\gamma V = \text{const}; \quad \gamma = C_p/C_V.$$

A γ paraméter mindig > 1 (pl. levegőre kb. 1.4), így a (p, V) síkon ábrázolt adiabata mindig meredekebb, mint a $pV = \text{const}$ izoterma. A termodinamikai stabilitás vizsgálatánál be fogjuk látni, hogy ez nem csak ideális gázra, hanem minden stabil termodinamikai rendszerre teljesül.

KALORIMETRIA

Az anyag állapotváltozásai közben felvett vagy leadott hőmennyiség mérése fontos információkat szolgáltat az anyag szerkezetéről, a lejátszódó változásokról, és eredményei önmagukban is fontosak lehetnek az anyagok helyes felhasználásához. A mérés módszereit a fizikushallgatók a másod- és harmadéves laboratóriumban ismerhetik meg. Itt csak néhány megjegyzést tesztek:

- a hőnek Joule-hő alakjában való kontrollált betáplálása a könnyű részfeladatok közé tartozik;
- a hőszigetelés sohasem tökéletes;
- az edénynek, hőmérőnek és egyéb alkatrészeknek saját hőkapacitása van, amely hőt von el a vizsgálandó anyagmintától;
- a minta, az egyéb alkatrészek és a külvilág közötti hőátadás időben zajlik le a hővezetés törvényei szerint.

Mindezek miatt a kívánt eredményhez való hozzájutást számos kalibrációs mérés és korrekciós számítás előzi meg. Egyes fizikai folyamatokat, pl. fázisátalakulásokat kísérő kicsi, de markáns hőátadások pontos mérésének szellemes és elterjedt módja, ha az érdektelen és amúgyis nehezen mérhető háttérjárulékokat kizárva, két olyan, azonos program szerint felfűtött, nagyon hasonló anyagminta hőfelvétele közötti különbséget mérjük a változó hőmérséklet függvényében, amelyek közül az érdekes folyamat csak az egyikben zajlik le. Ezt nevezzük *differenciális pásztázó kalorimetriának* (DSC: Differential Scanning Calorimetry).

AZ ELSŐ FŐTÉTEL MIKROSZKÓPIKUS HÁTTERE

Az energiamegmaradás törvénye minden további nélkül teljesül a mikrovilágban, ezt nem kell tovább indokolni. Ami magyarázatra szorul, az a munkavégzés és a hőátadás megkülönböztetése.

A termodinamikai mennyiségek mérhető értékei sokféle, makroszkópikus méréseink elől rejtve maradó, termosztátjaink által ki nem választható mikroszkópikus állapotra vett átlagok. Ha az anyag i -edik mikroszkópikus állapota, amelyhez E_i belső energia tartozik, p_i valószínűséggel valósul meg, akkor a belső energia átlagértéke $U = \sum_i p_i E_i$. Ennek megváltozása $dU = \sum_i p_i dE_i + \sum_i E_i dp_i$. Az első a munkavégzés: a külső paraméterek (térfogat, elektromos térerősség stb.) olyan *lassú* változásainak eredménye, amelyek a rendszert nem küldik át egy másik mikroszkópikus állapotba, csak deformálják az állapotot, megváltoztatva energiáját. A második tag a hőátadás: a termikus környezet gyorsan, mindenféle frekvencián szabálytalanul oszcilláló behatásainak eredménye, amelyek maradandó változtatást nem eredményeznek, de a rendszert átküldik egy másik állapotba, megváltoztatva az állapotok előfordulási valószínűségeit. Ezeknek a megfontolásoknak részletesebb kifejtése a statisztikus fizika feladata.