

A TERMODINAMIKA I. AXIÓMÁJA

Egyszerű rendszerek egyensúlya

Első észrevétel: egyszerű rendszerekről beszélünk.

Második észrevétel: egyensúlyban lévő egyszerű rendszerekről beszélünk.

Mi is tehát az egyensúly?

Első közelítésben: a termodinamikai rendszerek előbb utóbb nyugalmi helyzetbe kerülnek, ezt követően tulajdonságaik nem függenek sem az időtől, sem a helytől. Mi van a stacionárius áramló rendszerekkel?

Cirkuláris definíció: ha egy testre érvényesek a most felállítandó termodinamika összefüggései (azaz a termodinamika által megjósolt (elméleti) tulajdonságok, törvényszerűségek megegyeznek a mérési eredményekkel), akkor az állapot egyensúlyi.

I. AXIÓMA

Az egyensúly létezését mondja ki!

Léteznek olyan állapotok, amelyeket egyensúlyi állapotoknak nevezünk, és amelyeket egyszerű rendszerekben makroszkopikusan egyértelműen meghatároz azok U belső energiája, V térfogata, valamint a rendszert alkotó K anyagfajta n_1, n_2, \dots, n_K anyagmennyisége.

Diszkusszió:

1. Az axióma egyszerű TD-i rendszerekre vonatkozik, később általánosítunk.
2. Egyensúlyi állapot leírásához elegendő $K+2$ darab adat, ún. termodinamikai szabadsági fok. Ezek az *állapotjelzők*. Az állapotjelzők ismeretében mindent tudunk a termodinamikai állapotról.
3. Egykomponensű rendszer?

4. Milyen típusú állapotjelzőkről szól az axióma?

Megjegyzés:

1. Az egyensúlyi állapotokat majd jellemezzük matematikai függvényekkel, melyek az állapotjelzők függvényei! De legyünk türelmesek!

2. Különböző feltételek mellett más és más lehet az egyensúlyi helyzet, lásd például mechanikában. Léteznek tehát stabilisabb és kevésbé stabilis állapotok. A legstabilabb állapotot stabil állapotnak, minden más feltétel mellett létrejövő állapotot metastabil állapotnak nevezünk.

Példák?

Alkalmazható-e a termodinamika a metastabil állapotok, egyensúlyok jellemzésére?

Van olyan rendszer, ami látszólag sztatikus, nyugodt, és a termodinamika mégsem működik rá?

A belső energia mérhetősége, a térfogati munka, a hő

A termodinamikai rendszerek valamiféle tartályban helyezkednek el. A tartály falának tulajdonságainak manipulálásával a rendszer extenzív tulajdonságai megváltoztathatók, a rendszerben változások indíthatók el. Tekintsük át a falak (kényszerek) típusait, s hogy néhány tipikus változtatás milyen termodinamikai következtetéshez vezethet!

A falak típusai

Merev vs. flexibilis – mechanikai munkával a térfogat (s vele, mindjárt látjuk, a belső energia) megváltoztatható

Hőszigetelő vs. hővezető – bármiféle mechanikai kölcsönhatás nélkül megváltoztatható-e a rendszer állapota? Ha nem: a fal hőszigetelő, ha igen hővezető. Honnan jön az elnevezés? Mindjárt!
A rendszer belső energiája megváltoztatható.

Anyagáteresztő, félig át nem eresztő és félig áteresztő – megváltoztathatja az anyagmennyiségeket.

Az izolált rendszer

Hőszigetelő és merev falú rendszer: U , V és az anyagmennyiségek állandó értéken rögzítettek. Hipotetikus rendszer!

A zárt, adiabatikus rendszer

Hőszigetelő, flexibilis, anyagot át nem eresztő falú rendszer.

A rendszer térfogatának megváltozásával járó munkavégzés adiabatikus fallal körülvett testen – a test állapota csak a munkavégzés által változhat! Pontosabban: Egy adiabatikus termodinamikai rendszeren végzett térfogati munka egyenlő a rendszer belső energiájának megváltozásával.

Megjegyzés: A rendszer belső energiája csak a rendszer termodinamikai állapotától függ (amit az állapotjelzők írnak le

egyértelműen). A két állapot közötti energiakülönbséggel lesz egyenlő a térfogati munka! Ez az energiamegmaradás kimondása.

(Megjegyzés:

A munka általános differenciális alakja (lassú, súrlódás nélküli folyamatokra):

$$dw = ydx$$

ahol dw a munka, y az általánosított erő, dx az általánosított elmozdulás. A munka mértékegysége: J.)

A térfogati munka differenciális alakja:

$$dw_{\text{térfogati}} = -p_{\text{külső}} dV$$

ha $dV < 0$, a testet összenyomjuk, $dw > 0$, stb.

$p_{\text{külső}}$: külső nyomás

A rendszeren a külső nyomás végez munkát, vagy a rendszer munkát végez a külső nyomással szemben.

Mi egy ideális esetet vizsgálunk (kvázisztatikus eset):

$$p_{\text{külső}} = p_{\text{belső}} = p$$

Mi is a kvázisztatikus folyamat? Türelem!

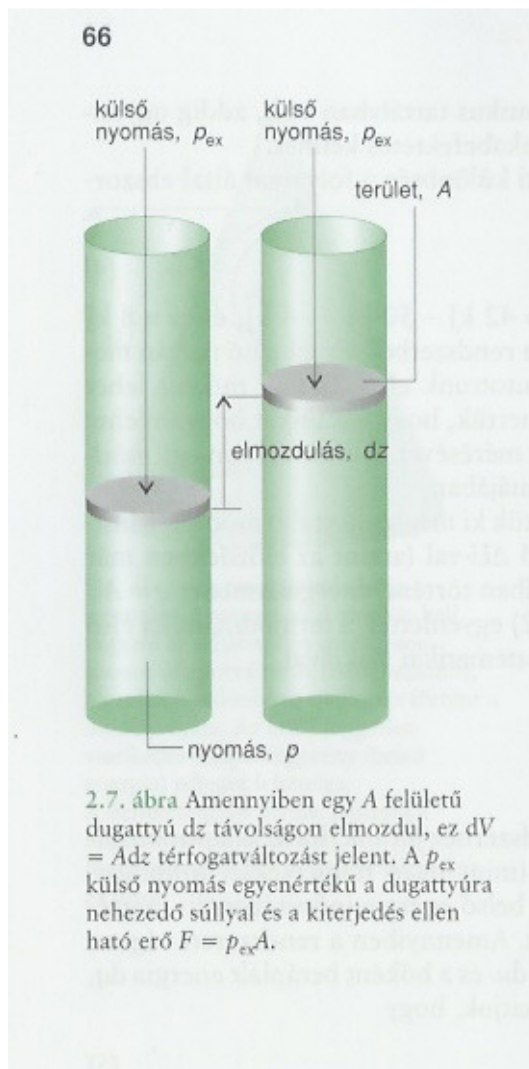
A térfogati munka integrális alakja (kvázisztatikus folyamatra):

$$w_{\text{térfogati}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Példa: gáz kiterjedése egy dugattyú ellenében.

Adiabatikus termodinamikai rendszerre (és kvázisztatikus folyamatra) tehát fennáll:

$$\Delta_1^2 U = w_{\text{térfogati}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



A zárt, diabatikus rendszer

Hővezető, flexibilis, anyagot át nem eresztő falú rendszer.

Legyen a rendszer ugyanaz, mint az adiabatikus esetben, diatermális fállal körülvéve, s legyen egyensúlyban egy óriási nagy tartállyal. Történjen ugyanaz a munkavégzés a testen, mint az adiabatikus esetben. Általában a termodinamikai rendszer nem ugyanabba az állapotba kerül! Újabb adag energia lép be/ki a rendszerbe/rendszerből. Ez a hő!

A hő tehát az energiaváltozás és a munka különbsége!

$$Q = \Delta_1^2 U - w_{\text{térfogati, adiabatikus}}$$

Ez mindig igaz! De kvázisztatikus folyamat kell nekünk! Ezt később megvizsgáljuk.

Mi tehát a munka és a hő? Energiaátviteli módok!

Szemléltető folyamat:

Egy TD-i rendszer (X) állapota 1-ről 2-re változik, úgy, hogy közben munkavégzés történik és hőt is felvesz. A hőt egy óriási hőtartályból veszi fel, mely nem végez munkát.

A teljes rendszer (X + hőtartály) belső energiájának változása:

$$w_X = (U_2 - U_1) + (U_2' - U_1')$$

ui. a hőt egyik rész leadja, a másik felveszi.

Továbbá:

$$(U_2' - U_1') = Q_{\text{tartály}} = - Q_X$$

Összességében:

$$(U_2 - U_1) = w_X + Q_X$$

Hoppá! Ez itt a fenomenologikus TD. I. főtétele!

Fontos terminológia:

- nincs „hőváltozás”, nincs „munka megváltozása” (dq , dw), ez ui. olyasmire utal ami nincs!
- Van tehát, hő, infinitezimális hő, stb.
- Van belső energiaváltozás (dU), van ui. belső energia függvény, mint állapotfüggvény. „Energiatartalom” (mint egy folyadék ...) megint csak nincs!
- A hő és munka NEM a belső energiával egyezik meg, hanem a belső energia megváltozásával!

Kiegészítő ábrák, jegyzetek

- a -



\rightarrow a) *meveg, adiabatikus*

\downarrow
K változtatása nem
változtatja meg U, V, n -et
jellemzett állapotot.

b) *flexibilis + adiabatikus (ld. a) jelű
rendszer)*

\downarrow
csak a fal mozgásával
lehet U, V változtatása

*munka végrete is megtehető
(ld. leírás)*
energia megmaradása: $\Delta U = W$
(ld. leírás!)

Előbb esetben

c) *meveg + diatermikus*

\downarrow
 $U, V, n \rightarrow$ K megváltoztatása
 \rightarrow új állapotot alakul
le

$\rightarrow U', V, n$

$$U_2 - U_1 = U' - U = \text{energia}$$

de nincs munka végrete! \rightarrow hő!

$$U' - U = Q$$

Vissza

b) $U_1, V, n \rightarrow U_2, V', n$ új állapot

De mivel a fal adiabatikus

$$U_2 - U_1 = U' - U = W \text{ munka végrete!}$$

hő is
"mélhető"



belső energia változása
megmérhető az
ekvivalens munka
által!

- b -

d) flexibilis - diatermelis

$$u_1, v, u \rightarrow u'', v', u$$

↓

u. álló

V vektorok

mint az előbb, de u'' lesz nem u' !

$$\begin{aligned} u'' - u &= u_2 - u_1 = \cancel{u''} + \\ &= (u'' - u') + (u' - u) \\ &= \textcircled{q} + w \end{aligned}$$

Munka

ált.

+

tf. -i