

2. A termodinamika I. főtétele

2.1 A belső energia, a termodinamika I. főtétele

A mechanikában egy test mozgását felbontjuk a tömegközéppont mozgására, amelyet egy külső vonatkoztatási rendszerhez képest írunk le, és a testet felépítő tömegpontok mozgására, amelyet a testhez rögzített vonatkoztatási rendszerben tárgyalhatunk. A test teljes energiáját három részre bonthatjuk:

$$E = E_{kin} + E_{pot} + U \quad (2.1)$$

ahol E_{kin} és E_{pot} a test tömegközéppontjának kinetikus és potenciális energiája, U pedig a belső energia. A **belső energia** a rendszert felépítő részecskék kinetikus és potenciális energiájának az összege. Nem foglalja magában az egész rendszernek, mint makroszkopikus testnek a kinetikus és potenciális energiáját. A termodinamikában kizárólag a termodinamikai rendszer belső energiáját vizsgáljuk, és nem foglalkozunk a teljes rendszer kinetikus és potenciális energiájával egy külső vonatkoztatási rendszerhez képest.

Egy termodinamikai rendszer belső energiája különböző járulékokból tevődik össze:

1. Termikus energia. Ez a rendszert alkotó részecskék (atomok, molekulák, ionok) mozgásához kapcsolódó kinetikus energia. Ez a járulék további részekre bontható. Egyik összetevő a részecskék tömegközéppontjának haladó mozgásából származó kinetikus energia. Emellett a nem pontszerű részecskék (molekulák ill. ionjaik) még forgó mozgást is végeznek, valamint az őket alkotó atomok rezegnek egymáshoz képest. Ezeknek a mozgásoknak az energiája is ide tartozik. A járulékot azért nevezzük termikus energiának, mert a hőmérséklet változtatásával elsősorban ez változik. Például, ha hőt közlünk a rendszerrel, és növeljük a hőmérsékletet, a közölt energia elsősorban a részecskék haladó, forgó és rezgő mozgásának energiáját növeli.
2. Intermolekuláris energia. Ez a részecskék között ható másodrendű kölcsönhatások potenciális energiája. Elsősorban a részecskék közötti átlagos távolságtól függ, csak kevéssé változik a hőmérséklettel. A belső energia intermolekuláris része legnagyobb mértékben fázisátmeneteknél változik. Például egy folyadék elpárologtatásakor befektetett energia (a párolgáshő) a folyadék részecskéi között ható vonzó erők legyőzésére szükséges.
3. Kémiai energia. A kémiai energia az atomokat és molekulákat felépítő elektronok kinetikus energiájából és az elektronok valamint a magok közötti kölcsönhatások potenciális energiájából tevődik össze. A járulék főleg a kémiai kötések létesítése és felbomlása, azaz kémiai reakciók esetén változik meg.
4. Magenergia. Az atommagokat felépítő nukleonok (protonok és neutronok) energiája.

Természetesen a felosztást tovább folytathatnánk és figyelembe vehetnénk a nukleonokat felépítő elemi részecskék energiáját is. Ezt azonban nem tesszük, hiszen pontosan nem ismerjük ezen részecskék közötti kölcsönhatások természetét, sőt magukat a részecskéket sem. Ebből következik, hogy a belső energia pontos értékét nem tudjuk megadni. Ez nem okoz különösebb gondot, mivel a termodinamikában tárgyalt fizikai és kémiai változásokban a belső energiának csak a termikus, intermolekuláris és a kémiai része változik észrevehető mértékben, a magenergia, illetve a belső energia további nem ismert járuléka gyakorlatilag nem változnak, ezért a **belső energia változását** (ΔU) meg tudjuk adni.

Megjegyezzük, hogy a belső energia abszolút értékét elvileg mégis megadhatjuk valamilyen önkényesen választott vonatkoztatási ponthoz képest, amelyben a belső energia értékét rögzítjük (pl. feltesszük, hogy 0). A 4. fejezetben látni fogjuk, hogy ezt meg is tesszük, de nem a belső energia vonatkoztatási pontját választják meg, hanem egy gyakorlati szempontból fontosabb állapotfüggvény, az entalpia értékét rögzítik egy bizonyos pontban. Ez a kikötés a belső energia értékét is meghatározza.

A termodinamika I. főtétele az energiamegmaradás törvényének alkalmazása termodinamikai rendszerekre. Az energiamegmaradás törvénye szerint az energia átalakítható egyik formából a másikba, de nem lehet létrehozni vagy megsemmisíteni. Ez alapján a **termodinamika I. főtétele** azt mondja ki, hogy zárt rendszer belső energiája csak munkavégzés vagy hőcsere útján változtatható meg. Matematikai formában a főtételt a

$$\Delta U = W + Q \quad (2.2)$$

alakba írhatjuk egy véges változásra. Infinitesimalis változásra a főtétel a

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (2.3)$$

egyenlettel ekvivalens. Az első főtétel tehát azt mondja ki, hogy egy zárt rendszer belső energiája csak akkor változhat, ha a rendszer munkát végez a környezettel szemben (pl. egy gáz kitágul) vagy a környezet végez munkát a rendszeren (pl. összenyomjuk a gázt), illetve, ha a rendszerrel hőt közlünk (pl. melegítjük a rendszert) vagy hőt vonunk el a rendszerből (pl. hűtjük). Elszigetelt rendszerek esetében az anyag- és energiaáramlás nem lehetséges a rendszer és a környezet között, így az I. főtétel zárt rendszerre vonatkozó alakjából triviálisan következik, hogy elszigetelt rendszerek belső energiája állandó. Egyenletekkel megfogalmazva az I. főtétel véges és végtelenül kicsi változásokra a

$$\Delta U = 0 \quad (2.4)$$

illetve a

$$dU = 0 \quad (2.5)$$

formában adható meg elszigetelt rendszerekre. Megjegyezzük, hogy az I. főtétel nyílt rendszerekre vonatkozó alakja szintén levezethető a zárt rendszerre vonatkozó alakból. Ezzel később, a 4. fejezetben foglalkozunk. Az első főtétel triviális következménye, hogy a belső energia állapotfüggvény.

A fentiekből is látható, hogy a termodinamikában központi szerepe van a munkának és a hőnek, ezért a továbbiakban részletesebben foglalkozunk ezzel a két mennyiséggel.

2.2 A munka

A mechanikai munka az erő és az elmozdulás skalárszorzata:

$$\delta W = \vec{F} \cdot \vec{dl} \quad (2.6)$$

A munka mértékegysége a joule, jele: J. A termodinamikában a legtöbbet a térfogati munkával találkozunk, ezért először foglalkozunk ezzel! A térfogati munkát a $W_{\text{térf}}$ szimbólummal jelöljük. Kiszámításához tekintsünk egy dugattyút, amelyben valamilyen gáz van (2.1 ábra). A gáz nyomása p , a külső nyomás p_k . A dugattyúra \vec{F} erő hat és a dugattyú elmozdulásvektora a \vec{dl} vektor; a két vektor abszolút értékét F és dl jelöli és feltesszük, hogy a két vektor ellentétes irányú. Mivel a két vektor párhuzamos, a mechanikai definíció és a skalárszorzat tulajdonságai alapján kapjuk, hogy

$$\delta W_{\text{térf}} = \vec{F} \cdot \vec{dl} = F(-dl), \quad (2.7)$$

ahol a negatív előjel a két vektor ellentétes irányából adódik. Tudjuk továbbá, hogy a dugattyúra ható nyomás a dugattyúra ható \vec{F} erő nagyságának és a dugattyú A felületének a hányadosa:

$$p_k = \frac{F}{A} \quad (2.8)$$

ezért

$$\delta W_{\text{térf}} = -p_k A dl \quad (2.9)$$

Ha az A felületű dugattyú infinitezimális elmozdulása dl , akkor a dugattyú térfogata $A dl$ -lel változik, ezt jelöljük dV -vel. Ezt behelyettesítve a fenti egyenletbe a térfogati munka definícióegyenletét kapjuk:

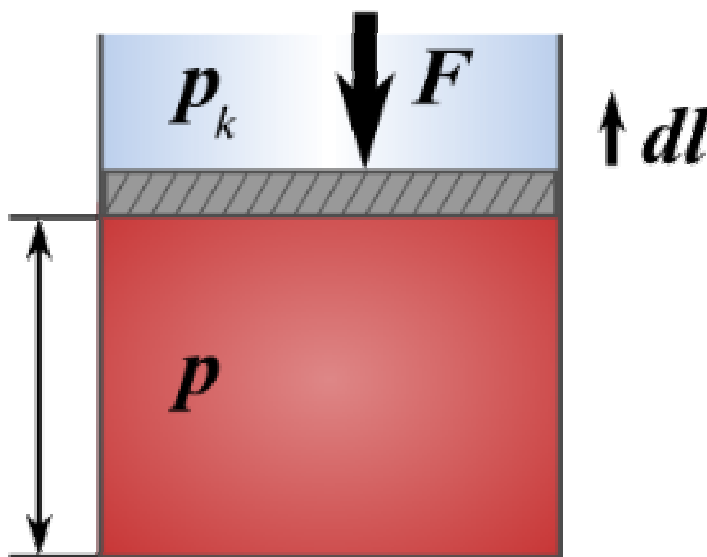
$$\delta W_{\text{térf}} = -p_k dV \quad (2.10)$$

Ez az egyenlet tehát megadja a végzett térfogati munka nagyságát, ha a rendszer térfogata végtelenül

kis mértékben, dV -vel változik. Véges változás esetén az előbbi egyenlet mindkét oldalát integrálni kell a megfelelő határok között, a bal oldalt 0-tól $W_{\text{érf}}$ -ig, a jobb oldalt a kiindulási térfogattól (V_1) a végső térfogatig (V_2):

$$W_{\text{érf}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_k dV \quad (2.11)$$

Ez a kifejezés a térfogati munka alternatív definíciójának tekinthető.



2.1. ábra. A térfogati munka értelmezése

A térfogati munka definíciója alapján nyilvánvaló, hogy amennyiben a térfogat nő (dV pozitív), a munka negatív, azaz a rendszer belső energiája csökken, a rendszer végez munkát a környezeten. Fordítva, ha a térfogat csökken (dV negatív), a munka pozitív, tehát a rendszer belső energiája nő, a környezet végez munkát a rendszeren. Figyeljük meg, hogy a térfogati munka ezen tulajdonságai összhangban vannak a munkavégzésről alkotott szemléletes képünkkel: a rendszeren végzett munka növeli annak energiáját és fordítva. Ez igazolja, hogy a \vec{dl} elmozdulásvektor irányának önkényes megválasztása helyes volt: ha a vektort azonos irányúnak vettük volna a dugattyúra ható erő vektorával, a fenti állítások ellenkezője teljesülne.

A térfogati munka kifejezésében a külső nyomás szerepel. Ez a legtöbb esetben előnytelen számunkra, hiszen a rendszerben végbemenő folyamat leírásához egy olyan mennyiség ismeretét tételezi fel, amely általánosságban független a rendszer állapotjelzőitől. Azonban van egy kitüntetett eset, amikor a térfogati munka pusztán a rendszer állapotjelzői ismeretében kiszámítható. Ha feltesszük, hogy a térfogati munkavégzés reverzibilis úton megy végbe, az azt jelenti, hogy a rendszer minden pillanatban egyensúlyban

van a környezetével és a külső nyomás és a rendszer nyomása csak végtelenül kis mértékben térnek el egymástól. Ekkor a térfogati munka kifejezésében a külső nyomás lecserélhető a rendszer nyomásával, azaz

$$\delta W_{\text{térf}} = -pdV \quad (2.12)$$

illetve véges folyamatra

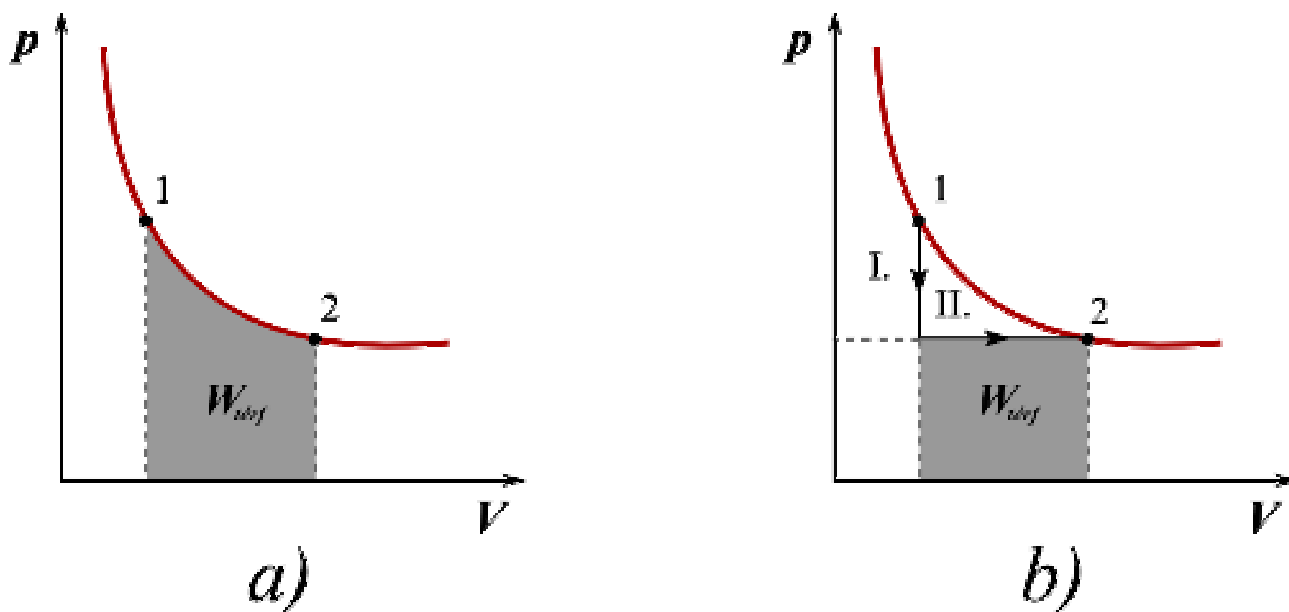
$$W_{\text{térf}} = -\int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (2.13)$$

Ez az első pont, ahol nyilvánvalóvá válik számunkra a reverzibilitás feltételezése. Ha ezt kikötjük, lehetővé válik, hogy a térfogati munkát a rendszer nyomásával számítsuk és, mint látni fogjuk a későbbiekben, ez nagyban egyszerűsíti majd a levezetéseket.

A másik fontos speciális eset, amikor a térfogati munkavégzés állandó nyomáson történik. Ekkor a térfogati munka számítása ismét egyszerűsödik. A nyomást az integráljelen kívülre vihetjük és az integrálást triviálisan elvégezhetjük:

$$W_{\text{térf}} = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p\Delta V \quad (2.14)$$

ahol ΔV a folyamatot kísérő térfogatváltozás.



2.2. ábra. A térfogati munka szemléltetése: az indikátordiagram

A 2.2-es ábrán egy gáz térfogatváltozása során végzett térfogati munka számítására látunk példákat. Megjegyezzük, hogy a hasonló diagramokat gyakran indikátordiagramnak nevezik és kiterjedten alkalmazzák a hőerőgépek elméletében a térfogati munka meghatározására. Mindkét esetben a piros görbe a gáz nyomását adja meg a gáz térfogatának függvényében állandó hőmérsékleten. Szintén mind a két folyamatra igaz, hogy a gáz ugyanabból a kiindulási állapotból (1) ugyanabba a végállapotba (2) jut el. Az a esetben nem teszünk egyebet, minthogy összenyomjuk a gázt az adott hőmérsékleten. A fentiek alapján a térfogati munka számításához integrálnunk kell a gáz nyomását leíró függvényt az 1-es pont térfogatától a 2-es pont térfogatáig. Az integrál értéke pontosan a görbe alatti terület. A b jelű ábrán kerülő úton jutunk el 1-ből 2-be. Először állandó térfogaton lehűtjük a gázt úgy, hogy a nyomása a végső nyomásra csökkenjen (I. szakasz). Második lépésben állandó nyomáson felmelegítjük a gázt a kívánt hőmérsékletre (II. szakasz). Az első lépésben nem végeztünk térfogati munkát, hiszen a térfogat nem változott. A második lépésben állandó nyomáson kiterjesztettük a gázt, így a végzett térfogati munka a nyomás és a térfogatváltozás szorzatából számítható, értéke az ábrán sötéttel jelzett négyszög területével azonos.

Mint korábban említettük a munka útfüggvény, azaz értéke függ az úttól, amelyen a rendszer az egyik állapotból a másikba jut. Természetesen a térfogati munka sem kivétel ez alól, amit az előző példa is bizonyít. Két különböző úton jutottunk el 1-ből 2-be, és jól látható, hogy a két úton végzett munka nem egyenlő egymással. A térfogati munka tehát útfüggvény.

A térfogati munkán kívül sokféle más munka is előfordul a termodinamikában, néhány példát a 2.1. táblázatban találhatunk. Vegyük észre, hogy az elemi (infinitezimális) munka mindig egy intenzív mennyiség és egy extenzív mennyiség megváltozásának szorzata. A munkavégzés, azaz az energiatranszport mindig az intenzív mennyiség inhomogenitása miatt történik a rendszer és környezete között. A határfelületi munka egy folyadék felszínén új felület létrehozásakor végzett munka. Hajtóereje a felületi feszültség (a folyadékfelület egységnyi hosszúságú vonalában ható erő) inhomogenitása. Az elektromos munkavégzés az elektromos potenciál inhomogenitása következtében történik. Ha a rendszernek és környezetének eltér az elektromos potenciálja, a pozitív töltések a nagyobb potenciálú helyről a kisebb potenciálú helyre áramlanak, negatív töltések pedig az ellenkező irányba. A folyamatban a rendszerrel közölt vagy a rendszerből kivont energia az elektromos munka.

2.1. táblázat. Néhány munka a termodinamikában

Munka	Intenzív mennyiség	Extenzív mennyiség	Elemi munka
Térfogati	Nyomás ($-p$)	Térfogat (V)	$\delta W_{\text{érf}} = -pdV$
Határfelületi	Felületi feszültség (γ)	Felület (A)	$\delta W_{\text{fel}} = \gamma dA$
Elektromos	Elektromos potenciál (φ)	Töltés (q)	$\delta W_{\text{el}} = \varphi dq$

A fentiek alapján megadhatjuk a munka általános termodinamikai definícióját. Eszerint a munkavégzés a rendszer határfelületén fellépő energiáttranszport, amelyet a folyamathoz tartozó (hőmérséklettől különböző) intenzív állapotjelző inhomogenitása, mint hajtóerő hoz létre. Az energiáttranszport által átadott energiát **munkának** nevezzük.

2.3 A hő

A hő, ellentétben a munkával, tipikusan termodinamikai fogalom. A hő is egy energiáttranszport mennyiség, de itt az energiáttranszport, azaz a hőcsere (hőátmenet) egyedüli hajtóereje a rendszer és a környezet közötti hőmérséklet-különbség. Másik fontos eltérés a munkához képest, hogy a hőt nem kíséri anyagtranszport, mint például az elektromos munkát, ahol a töltések áramlásához a töltéseket hordozó részecskének is mozogniuk kell. A hőcsere tehát a rendszer határfelületén fellépő anyagtranszport nélküli energiáttranszport, amelyet a hőmérséklet inhomogenitása, mint hajtóerő hoz létre. Az energiáttranszport által átadott energiát **hőnek** nevezzük. A hő mértékegysége szintén a joule (J).

A kémiai szempontból fontos hőátmenettel járó folyamatok a melegítés illetve hűtés, a fázisátalakulások és a kémia reakciók. Itt most az első kettővel foglalkozunk, kémiai reakciókat kísérő hőátmeneteket a 4. fejezetben fogjuk tárgyalni.

Ha melegítjük vagy hűtjük a rendszert, akkor hőt közlünk vele, illetve hőt vonunk el a rendszerből, azaz növeljük vagy csökkentjük a rendszer energiáját. Mindkét folyamat hajtóereje a rendszer és a környezetének eltérő hőmérséklete. Az energiáttranszport hatására a rendszer hőmérséklete nő vagy csökken. Adott mennyiségű hő hatására különböző anyagok esetében a hőmérséklet eltérő mértékben változik. Az arányossági tényezőt az átadott hő és az általa előidézett hőmérséklet-változás között **hőkapacitásnak** nevezzük:

$$\delta Q = CdT \quad (2.15)$$

A hőkapacitást általában C -vel jelöljük és mértékegysége J/K. A hőkapacitás általános esetben nem állandó, hanem a hőmérséklet függvénye, a hőmérsékletfüggést gyakran a $C(T)$ jelöléssel fejezzük ki. Vegyük észre, hogy a hőmérsékletfüggés miatt használtunk a fenti összefüggésben infinitezimális mennyiségeket. Véges mennyiségű hőre és véges hőmérséklet-változásra nem lenne igaz az egyenlőség, hiszen a hőmérséklet véges változása a hőkapacitás változását vonja maga után.

Beszélhetünk egy adott rendszer (pl. egy kaloriméter) hőkapacitásáról, de általában a hőkapacitást egységnyi tömegű vagy anyagmennyiségű anyagra vonatkoztatjuk. Ez előbbi a **fajlagos hőkapacitás** (fajhő), amely tehát 1 kg anyag hőkapacitása, jele c , mértékegysége $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$. Gyakrabban alkalmazzuk az

anyagmennyiségre vonatkoztatott hőkapacitást, ez a **moláris hőkapacitás** (molhő), amely tehát 1 mol anyag hőkapacitása, jele C_m , mértékegysége $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. A fajlagos és a moláris hőkapacitás segítségével m tömegű, illetve n anyagmennyiségű anyag esetén a hőkapacitás a $C=mc$ illetve a $C=nC_m$ formában írható. Felhasználva pl. az utóbbit az infinitezimális hő és az általa előidézett hőmérséklet-változás között a

$$\delta Q = nC_m(T)dT \quad (2.16)$$

összefüggés áll fenn. Ahhoz, hogy egy véges változás hőjét kiszámítsuk ezt a kifejezést integrálnunk kell a kiindulási (T_1) és a végső (T_2) hőmérséklet között:

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} C_m(T) dT \quad (2.17)$$

Ha a hőkapacitás állandó vagy legalábbis jó közelítéssel állandónak tekinthető az adott hőmérséklet-tartományban, akkor $C_m(T)$ kihozható az integráljel elé és az integrálás triviálisan elvégezhető:

$$Q = nC_m \int_{T_1}^{T_2} dT = nC_m \Delta T \quad (2.18)$$

Hasonló összefüggések igazak a fajlagos hőkapacitásra is.

A hő, mint a munka, útfüggvény. Ennek belátásához tekintsük ismét a 2.2. ábrát! A rendszer az egyes pontból két különböző úton jut el a kettesbe, és láttuk, hogy a két esetben eltérő a végzett munka. Viszont az I. főtétel alapján tudjuk, hogy a belső energia változása azonos a két úton és egyenlő a végzett munka és a közölt hő összegével. Mivel a munkák különböznek, a hőeknek is eltérőeknek kell lenniük, tehát a hő mennyisége függ az úttól, amelyen a folyamat végbement.

A fentiek értelmében a hő számításához mindig meg kell adnunk az utat, amelyen a hőközlés történt. Leggyakoribb az állandó nyomáson vagy az állandó térfogaton végbemenő hőcsere. Ezen folyamatok hőjére a Q_p illetve Q_V jelöléseket használjuk. Jelentőségük miatt általában a hőkapacitás-függvényeket is erre a két folyamatra adják meg. Ezeket rendre **állandó nyomáson vett (moláris) hőkapacitásnak**, illetve **állandó térfogaton vett (moláris) hőkapacitásnak** nevezzük, és C_{mp} -vel, illetve C_{mV} -vel jelöljük. Mivel a nyomás illetve a térfogat állandó, rögzítettük az utat, amelyen a folyamat végbemegy. Ekkor a hő megadható, mint a hőmérséklet függvénye, és az infinitezimális hő teljes differenciál:

$$\delta Q_p = dQ_p = nC_{mp}(T)dT \quad (2.19)$$

$$\delta Q_V = dQ_V = nC_{mV}(T)dT \quad (2.20)$$

Ebből következik, hogy C_{mp} , illetve C_{mV} megadható az alábbi deriváltakkal:

$$C_{mp}(T) = \frac{1}{n} \frac{dQ_p}{dT} \quad (2.21)$$

$$C_{mV}(T) = \frac{1}{n} \frac{dQ_V}{dT} \quad (2.22)$$

Ezek az egyenletek az állandó nyomáson, illetve térfogaton vett hőkapacitás definíciójának is tekinthetőek. C_{mp} , illetve C_{mV} segítségével az állandó nyomáson, illetve állandó térfogaton lejátszódó véges folyamat hője a

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp}(T) dT \quad (2.23)$$

és

$$Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV}(T) dT \quad (2.24)$$

képletek szerint számítható. Az állandó nyomáson vett hőkapacitás mindig nagyobb, mint az állandó térfogaton vett, mivel az állandó nyomáson végzett melegítésnél a rendszer kitágul, térfogati munkát végez a környezettel szemben, és a befektetett energia egy része erre fordítódik és nem a hőmérséklet emelésére.

Az anyagok hőkapacitás-függvényei általában nem írhatók valamilyen egyszerű alakba. Leggyakrabban hatványsorok formájában adják meg a függvényeket, pl.

$$C_{mp}(T) = a + bT + cT^{-2} + dT^2, \quad (2.25)$$

ahol a , b , c és d valós számok, amelyeket kísérleti vagy számított hőkapacitás értékekhez illesztnek. A melegítéskor vagy hűtéskor átadott vagy elvont hő a hőkapacitás-függvény integrálásával számolható:

$$Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2} + dT^2) dT = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) - c(T_2^{-1} - T_1^{-1}) + \frac{d}{3}(T_2^3 - T_1^3) \right] \quad (2.26)$$

Elterjedt még a hőkapacitás-függvények táblázatos megadása. Ebben az esetben a hőkapacitás-függvény értékeit adják meg különböző hőmérsékleteken, a hiányzó hőmérsékletekre vonatkozó hőkapacitás-értékeket interpolációval határozhatjuk meg.

Mint említettük a másik fontos hőátmenettel járó folyamat a **fázisátalakulás** (fázisátmenet). A fázisátalakulás olyan izoterm és izobár folyamat, amely során az anyag átalakul az egyik fázisból egy másik fázisba. A folyamat hajtóereje (reverzibilitást feltételezve) a rendszer és a környezet közötti infinitezimális

hőmérséklet-különbség. A legismertebb fázisátalakulás az olvadás, a forrás és a szublimáció, de emellett még számos más fázisátalakulást tartunk számon. Ilyen például egy anyag kristályszerkezetének átalakulása – gondoljunk pl. a monoklin kén rombos kénre való alakulására –, a folyadékkristályok különböző fázisai közötti átmenet vagy a szupravezető tulajdonságú anyagok átalakulása a vezetőből a szupravezető állapotba egy bizonyos hőmérsékleten. A fázisátmenet hőmérséklete és nyomása nem független egymástól, egy tiszta anyag esetén csak az egyiket választhatjuk szabadon (lásd 7. fejezet). A legtöbb fázisátalakulás hőátmenettel járó folyamat. Az átadott hőt látens hőnek is nevezik utalva arra, hogy a hőközlés hatására nem változik a hőmérséklet. A legfontosabb fázisátmenetek, az olvadás, a forrás és a szublimáció látens hőjét olvadáshőnek, párolgáshőnek illetve szublimációs hőnek nevezzük. Ezeket általában 1 mol anyagra vonatkoztatják és ekkor a moláris olvadás-, párolgás- és szublimációs hő elnevezést is használják.

2.4 Az entalpia

Vizsgáljuk először az állandó térfogaton lejátszódó folyamatok belső energia-változását egy zárt rendszerre! Tegyük fel, hogy nincs egyéb munka. Mivel a térfogat állandó, térfogati munka sem lehetséges, így nincs semmilyen munkavégzés. Ekkor az I. főtétel alapján a belső energia megváltozása egyenlő a rendszerrel közölt hővel:

$$\Delta U = Q_V \quad (2.27)$$

illetve infinitezimális változásra:

$$dU = \delta Q_V \quad (2.28)$$

A fenti egyenlőségek jelentősége abban áll, hogy az adott körülmények között egy útfüggvény, a hő értékét ki tudjuk fejezni egy állapotfüggvény, a belső energia megváltozásával.

Az állandó térfogaton vett hőkapacitás definíciója alapján további fontos összefüggéseket tudunk levezetni. A Q_V számítására vonatkozó képlet alapján a belső energia véges megváltozása a

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV}(T) dT \quad (2.29)$$

integrállal számolható. Ha a hőkapacitást állandónak tekintjük, kivihető az integráljel elé és az integrál egyszerűen számítható, ekkor:

$$\Delta U = n C_{mV} \Delta T \quad (2.30)$$

Az infinitezimális belső energia-változást szintén kifejezhetjük az állandó térfogaton vett

hőkapacitással:

$$dU = nC_{mV}(T)dT \quad (2.31)$$

Ebből adódik, hogy a hőkapacitás felírható a belső energia hőmérséklet szerinti parciális deriváltjaként:

$$C_{mV}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.32)$$

ahol azért írhattunk parciális deriváltat, mert zárt rendszerben a belső energia megadható, mint két változó, a hőmérséklet és a térfogat függvénye, és a térfogatot rögzítettük.

Látjuk tehát, hogy az állandó térfogaton lejátszódó folyamatokat jól jellemzi a belső energia. A kémiában viszont nagyon gyakori az állandó nyomás. Ezért definiáltak egy olyan függvényt, amellyel az állandó nyomáson végbemenő folyamatokat jellemezhetjük. Ez függvény az **entalpia**, amelynek definíciója:

$$H = U + pV \quad (2.33)$$

Az entalpia állapotfüggvény, hiszen a belső energia állapotfüggvény és a pV szorzat nyilvánvalóan független az úttól, amin a rendszer az adott állapotba került. A definíció alapján az entalpia energiadimenziójú, mértékegysége a joule (J).

Az entalpia fizikai értelemének vizsgálatához először képezzük a teljes differenciálját:

$$dH = d(U + pV) = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \quad (2.34)$$

Tegyük fel, hogy kizárólag térfogati munka lehet és a változás reverzibilis. Ekkor a belső energia infinitezimális megváltozása:

$$dU = \delta W + \delta Q = -pdV + \delta Q \quad (2.35)$$

Ezt behelyettesítve az előbbi egyenletbe kapjuk:

$$dH = \delta Q + Vdp \quad (2.36)$$

Ha a nyomás állandó, akkor $dp=0$, ezért az entalpia végtelenül kicsi megváltozása egyenlő az infinitezimális hővel:

$$dH = \delta Q_p \quad (2.37)$$

Hasonló összefüggés igaz az entalpia véges változására is. Állandó nyomáson az entalpia definíciója alapján:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2.38)$$

Ha csak térfogati munka van, akkor állandó nyomáson $W = -p\Delta V$ és az első főtételből kapjuk, hogy

$$\Delta U = -p\Delta V + Q_p \quad (2.39)$$

Összevetve a két egyenletet adódik, hogy véges változások hője is megegyezik a megfelelő entalpiaváltozással:

$$\Delta H = Q_p \quad (2.40)$$

Ezek alapján az **entalpiaváltozás fizikai értelmét** az adja, hogy izobár reverzibilis folyamatban, ha csak térfogati munka van, az entalpiaváltozás a hővel egyenlő. Az entalpia tehát egy olyan állapotfüggvény, amely az állandó nyomáson lejátszódó folyamatok jellemzésére alkalmas, és ezen feltétel mellett a megváltozása egyenlő a hővel. Fontos azonban megjegyezni, hogy az entalpiát illetve a megváltozását tetszőleges körülmények között értelmezhetjük. Így van értelme például egy állandó térfogaton végbemenő folyamat esetében is az entalpia változásáról beszélni, de ekkor természetesen nem olyan szemléletes az entalpiaváltozás jelentése, mint állandó nyomáson.

Vegyük észre, hogy a fenti megfontolásokban kihasználtuk a folyamat reverzibilitását. Ez ismét egy olyan pont, ahol szembeűnik a reverzibilitás feltételezésének értelme. Ha nem tettük volna fel, nem lenne igaz az entalpiaváltozás és a hő közötti kapcsolat, és így nem tudnánk egy olyan állapotfüggvényt bevezetni, melynek megváltozása egyenlő az állandó nyomáson lejátszódó folyamat hőjével.

Az állandó nyomáson vett hőkapacitás és az állandó nyomáson végbemenő folyamat hője közötti kapcsolatot felhasználva összefüggéseket vezethetünk le az entalpia és C_{mp} között. A belső energia és C_{mv} között fennálló összefüggések levezetésénél használt érveket H -ra és C_{mp} -re alkalmazva kapjuk, hogy az entalpia véges változása az állandó nyomáson vett hőkapacitás-függvény integrálásával számolható:

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp}(T) dT \quad (2.41)$$

A hőkapacitás hőmérséklet-függetlenségét feltételezve az egyenlet a

$$\Delta H = nC_{mp}\Delta T \quad (2.42)$$

alakra egyszerűsödik. Az infinitezimális entalpiaváltozást is kifejezhetjük az állandó nyomáson vett hőkapacitással:

$$dH = nC_{mp}(T)dT \quad (2.43)$$

és ebből következik, hogy állandó nyomáson C_{mp} felírható az entalpia hőmérséklet szerinti parciális deriváltjaként:

$$C_{mp}(T) = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.44)$$

Mint beláttuk, az izobár folyamatok hője mindig entalpiaváltozás. Tipikus példák izobár folyamatokra az előző alfejezetben tárgyalt fázisátalakulások, mint olvadás, forrás vagy a szublimáció. Ezekben az esetekben hőt közlünk a rendszerrel, a rendszer entalpiáját növeljük. Az ellentétes folyamatok (fagyás, kondenzáció) hőelvonással járnak, az entalpiaváltozás negatív. Izobár folyamatok esetében a Q vagy a Q_p jelölés helyett gyakran a ΔH szimbólumot használják. Így a moláris olvadás-, párolgás- és szublimációs hőre rendre a $\Delta H_m(\text{olv})$, $\Delta H_m(\text{pár})$ és $\Delta H_m(\text{szubl})$ jelöléseket alkalmazzák, ahol az m alsó index a moláris mennyiségre utal.

Feladatok

1. Mekkora a térfogati munka, ha a) egy mol alumíniumot b) 1 mol argont melegítünk 25 °C-ról 100 °C-ra 1 bar állandó nyomáson? Az alumínium sűrűsége 25 °C-on 2,70 g/cm³, moláris hőkapacitása 24,27 J mol K⁻¹, köbös hőtágulási együtthatója 7,5 · 10⁻⁵ K⁻¹, móltömege 27,0 g/mol. Az argon moláris hőkapacitása 20,79 J mol K⁻¹ (5/2R), tekintsük tökéletes gáznak.

Megoldás:

a) Egy mól Al térfogata: $V_0 = 27/2,7 = 10 \text{ cm}^3$. A térfogat-változás:

$$\Delta V = V_0 \alpha \Delta T = 10 \text{ cm}^3 \cdot 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot 75 \text{ K} = 0,056 \text{ cm}^3 = 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3.$$

$$W = -p\Delta V = -10^5 \text{ Pa} \cdot 5,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 = -5,6 \cdot 10^{-3} \text{ J (nagyon kicsi).}$$

b) Tökéletes gáz: $W = -p\Delta V = -nR\Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol K}^{-1} \cdot 75 \text{ K} = -623 \text{ J}$

Nem volt szükség a moláris hőkapacitásra.

2. Mennyivel nő az entalpiája és belső energiája

a) 1 mol alumíniumnak,

b) 1 mol argonnak,

ha pontosan 1000 J hővel melegítjük 1 bar állandó nyomáson? A kiindulási hőmérséklet mindkét esetben 25 °C. Az alumínium sűrűsége 25 °C-on 2,70 g/cm³, moláris hőkapacitása 24,27 J mol K⁻¹,

köbös hőtágulási együtthatója $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, móltömege $27,0 \text{ g/mol}$. Az argon moláris hőkapacitása $C_{\text{mp}} = 20,79 \text{ J mol K}^{-1}$ ($5/2R$), tekintjük tökéletes gáznak.

Az a) esetben az eredményt 6 értékes jegyre számítsuk ki, hogy lássuk a különbséget az entalpia és a belső energia változása között.

Megoldás:

a) Az entalpia-változás 1000 J (állandó nyomáson a közölt hővel egyenlő).

$$\Delta T = 1000/24,27 = 41,2 \text{ K} \quad V_o = 10 \text{ cm}^3.$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V \quad \Delta V = V_o \alpha \Delta T = 10 \text{ cm}^3 \cdot 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1} \cdot 41,2 \text{ K} = 0,0309 \text{ cm}^3 = 3,09 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3.$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 1000 \text{ J} - 10^5 \cdot 3,09 \cdot 10^{-8} = 1000 - 0,003 = 999,997 \text{ J}$$

Tehát a belső energia változása öt értékes jegyre megegyezik az entalpia változásával.

b) Az entalpia-változás 1000 J (állandó nyomáson a közölt hővel egyenlő).

$$\Delta T = 1000/20,79 = 48,1 \text{ K}$$

$$p\Delta V = nR\Delta T = 8,314 \cdot 48,1 = 400 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V = 1000 - 400 = 600 \text{ J} \text{ (Jelentősen különbözik } \Delta H\text{-től).}$$