
Nyolcadik előadás

Az első főtétel és az energiamegmaradás

Körfolyamatnak nevezzük, folyamatok olyan sorozatát, amikor a rendszer visszajut eredeti állapotába. Mivel a rendszer ugyan arra az izotermára tér vissza mint amelyről indul, a belső energia megváltozása nulla. Az első főtétel miatt:

$$\begin{aligned}0 &= Q + W \\ -Q &= W.\end{aligned}$$

Ha viszont nem fektetünk be energiát azaz $Q = 0$, akkor W is nulla. Ez azt jelenti, hogy nem létezik olyan körfolyamat, amelynek során a rendszer energiafelvétel nélkül munkát tudna végezni. Ha mégis létezne ilyen gép azt elsőfajú perpetuum mobilének nevezzük. Az elsőfajú p. m. létezése sértené a termodinamika első főtételét. Ezért így is fogalmazhatunk: A termodinamika első főtétele értelmében nincs és nem is készíthető elsőfajú perpetuum mobile.

Hőkapacitás, fajhő, mólhő

Az anyagoknak azt a tulajdonságát, amely megmutatja, hogy hőmérsékletük egy kelvinnel való megváltozásához mekkora energia szükséges *hőkapacitás*nak nevezzük. Jele: C , mértékegysége: $[C]=\text{J/K}$. Definíciója:

$$C_V = \frac{dU}{dT}.$$

Az egy kilogramm tömegű anyagra vonatkoztatott hőkapacitást a *fajhő*nek nevezzük. Jele: c , mértékegysége: $[c]=\text{J/kgK}$. c_V -t az állandó térfogathoz tartozó fajhőnek nevezzük. Definíciója:

$$c_V = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}.$$

Előfordul, hogy a hőkapacitást nem egy kilogramm tömegű anyagra, hanem egy mol anyagmennyiségre vonatkoztatjuk. Ekkor molhőről beszélünk. Jele: c_M , mértékegysége: $[c_M]=\text{J/K}$. A XIX. század elején Dulong és Petit francia fizikusok, arra a következtetésre jutottak, hogy a kristályok mólhője anyagtól függetlenül $c_M = 3R \approx 25 \text{ J/K}$. Ezt Dulong-Petit szabálynak nevezzük. A szabály azonban csak jóval a szobahőmérséklet fölötti hőmérsékletekre igaz minden anyagra. Alacsony hőmérsékletek felé haladva a kristályok fajhője egyre kisebb lesz mint $3R$ és zérushoz tart.

A gázok fajhője szoros összefüggésben van azzal a folyamattal, amelyben részt vesznek. Egy általános folyamat során a gáz fajhője minden állapotban más és más értékű lehet. Tehát általános folyamatban $c = c(T)$. Ezért különösen fontosak azok a folyamatok, amelyek során a fajhő az állapotváltozás során nem változik. Ezeket a folyamatokat *politróp* folyamatoknak nevezzük. Politróp folyamatokra

$$pV^n = \text{áll},$$

ahol

$$n = \frac{c_p - c}{c_V - c}.$$

Pl. az izobár, izochor, izotermikus és a kvázisztatikus adiabatikus folyamatok politrópok. Adiabatikus folyamat során nincs hőcsere, így a fajhő $c = 0$. Ezért $n = \frac{c_p}{c_V} = \kappa$.

izotermikus	$c = \infty$	$n = 1$
izochor	$c = c_V$	$n = \infty$
izobár	$c = c_p$	$n = 0$
izentropikus	$c = 0$	$n = \kappa$
o. á. egyenes	$c = \frac{c_p + c_V}{2}$	$n = -1$

A táblázatok kétféle fajhőt adnak meg: c_p -t az állandó nyomáshoz és c_V -t az állandó térfogathoz tartozó fajhőt. A két fajhő kapcsolatára vonatkozik az ún. Robert-Mayer egyenlet:

$$c_p - c_V = \frac{R}{M}.$$

A fajhő definíciójából kiindulva felírhatjuk, hogy:

$$dU = c_V m dT.$$

Ebből következik, hogy:

$$U = c_V m T.$$

$U = c_V m T$ -t az ideális gázok kalorikus állapotegyenletének is nevezik. Megmutatható, hogy ha

$$c_V = \frac{f}{2} \frac{R}{M}.$$

Mivel $c_p = c_V + \frac{R}{M}$:

$$c_p = \frac{f + 2}{2} \frac{R}{M}.$$

Ezek a kifejezések kapcsolják össze a két fajhőt a termodinamikai szabadsági fokokkal. Ha f -et ismerjük c_p és c_V is ismert. Jegyezzük meg egyatomos gázra $f = 3$, kétatomosra $f = 5$, háromatomosra $f = 6$. Magas hőmérsékleten újabb szabadsági fokok jelennek meg. Szaknyelven ezeket termikusan gerjeszhető szabadsági fokoknak nevezik.

A hőmennyiség

Fontos: ha a fajhő állandó a hőmennyiség megváltozását a következőképpen számolhatjuk:

$$Q = c m \Delta T.$$

A rendszer egy adott állapotához nincs értelme hőmennyiséget rendelni. Tehát a $Q = c m T$ értelmetlen.

Ha olyan folyamatot tekintünk, amelyben a fajhő az állapotváltozás során minden állapotban más és más értékű a hőmennyiség megváltozását az első főtételből célszerű kiszámolni:

$$Q = \Delta U + W.$$

A másodfajú perpetuum mobile

1850-ben Clausius megfogalmazza a következő észrevételt: *A természetben nincs és semmiféle eszközzel elő sem állítható olyan folyamat, amelyben a hidegebb test magától lehűl a melegebb pedig felmelegszik.* Vagyis nem konstruálható olyan hőerőgép, amely munkavégzés nélkül hőt visz a hűtőből a kazánba. Ha ilyen gép mégis létezne azt Clausius-gépnek neveznénk. Tömören megfogalmazva: *Clausius-gép nincs és nem is készíthető.*

1851-ben Kelvin a következőképpen fogalmaz: *A természetben nincs és semmiféle eszközzel elő sem állítható olyan folyamat amely egy hőtartályból hőt von el és azt egyéb változtatások nélkül munkára fordítja.* Másképp fogalmazva: *Olyan periodikusan működő hőerőgép, amely nem ad le hőt a hidegebb hőtartályba nem létezik.* Ha ilyen gép mégis létezne azt Kelvin-gépnek neveznénk. Tömören megfogalmazva: *Kelvin-gép nincs és nem is készíthető.*

Ostwald szerint a Kelvin-gép másodfajú perpetuum mobile. Igazolható, hogy a Clausius és Kelvin által megfogalmazott elvek egyenértékűek. Így a Clausius-gép is másodfajú perpetuum mobile. Tömören megfogalmazva: *Nincs és nem is készíthető másodfajú perpetuum mobile.*