

### III. Termodinamikai alapismeretek

III.....	Termodinamikai alapismeretek.....	1
III.1.	Termodinamikai alapfogalmak.....	2
III.2.	A levegő állapotegyenlete.....	3
III.2.1.	A piezotrop és a politrop állapotváltozás.....	5
III.3.	A termodinamika főtételei.....	6
III.3.1.	Az első főtétel.....	6
III.3.2.	Termodinamikai körfolyamatok.....	8
III.3.3.	A termodinamika II. főtétele.....	10
III.3.3.1.	.....Az entrópia.....	10
III.3.3.2.	.....A termodinamika II. főtételének alkalmazása a meteorológiában.....	12
III.3.3.3.	.....A száraz levegő entrópiájának megváltozása.....	12
III.3.4.	Adiabatikus folyamat.....	13
III.3.4.1.	.....A potenciális hőmérséklet.....	14
III.3.4.2.	.....Az entrópia és a potenciális hőmérséklet változása közötti kapcsolat.....	14
III.3.5.	Politrop folyamatok.....	15
III.3.5.1.	.....A légköri folyamatok főbb termodinamikai változásai.....	16
III.4.	A légköri hangsebesség.....	17
III.5.	Termodinamikai potenciálok.....	19
III.5.1.	A termodinamikai potenciálok és tulajdonságaik.....	19
III.5.2.	A belső energia $U(S, \alpha)$ .....	19
III.5.3.	A szabadenergia $F(T, \alpha) = U - TS$ .....	21
III.5.4.	Az entalpia $H(S, p) = U + p\alpha$ .....	22
III.5.5.	A szabadentalpia $G(T, p) = U + p\alpha - TS = H - TS$ .....	24
III.5.6.	Az entrópia $S(U, \alpha)$ .....	26
III.5.7.	A specifikus térfogat $\alpha(S, U)$ .....	27
III.5.8.	A termodinamikai potenciálok általános alakja.....	28
III.6.	Többkomponensű rendszerek.....	29
III.6.1.	A kémiai potenciál.....	30
III.6.2.	Többfázisú rendszerek.....	31
III.6.3.	A Gibbs-féle fázisszabály.....	34

A tankönyv első néhány fejezete a légköri folyamatok megértéséhez szükséges termodinamikai ismereteket foglalja össze. A termodinamikát nem építi fel szisztematikusan, mindenütt támaszkodik a megfelelő fizikai tantárgyak ismeretanyagára. A meteorológia a légkör folyamatait vizsgálja, így döntően a termodinamikai ismereteknek a légkörre vonatkozó alkalmazásait emeljük ki.

### III.1. *Termodinamikai alapfogalmak*

- *Termodinamikai rendszer* – az a jól körülhatárolt térrész, amit vizsgálunk.

A meteorológiában többnyire adott légrézecske, légoszlop, vagy akár a teljes légkör, illetve a Föld-légkör rendszer.

- *Környezet* – a vizsgált termodinamikai rendszert körülvevő anyagi rendszer.

- *Határ, határfelület* – a vizsgált rendszert környezetétől elválasztó valódi vagy képzeletbeli „fal”.

A termodinamikai rendszeren belül az egyes részrendszereket egymástól elválasztó határokat *belső határfelületnek* nevezzük.

- *Homogén rendszer* – olyan rendszer, amelynek összetétele mindenütt azonos.

- *Heterogén rendszer* – olyan rendszer, amelynek összetétele a térben változik.

- *Komponensek* – a termodinamikai rendszer egymástól független alkotórészei.

- *Állapotjelzők (állapothatározók)* – adott időpillanatban a rendszerre jellemző mennyiségek. Adott termodinamikai rendszer általában néhány állapotjelzővel egyértelműen jellemezhető. (Az ideális gáznak tekinthető levegő pl. általában három független állapotjelzővel egyértelműen leírható.)

- *Paraméter* – a rendszerre jellemző mennyiség, ami a környezettől, illetve a rendszer állapotjelzőitől (jelenlegi, vagy múltbeli) függ.

- *Termodinamikai folyamat* – a rendszer állapotjelzőinek a változása.

- *Termodinamikai körfolyamat* – olyan folyamat, amelynek a végén a rendszer visszatér kezdeti állapotába. Az állapotjelzők értéke a körfolyamat végén definíció szerint megegyezik a kiindulási értékkel.

- *Kvázisztatikus folyamat* – a folyamat egyensúlyi helyzetek sorozatán keresztül megy végbe. Nincs pl. turbulencia. Ez azt jelenti, hogy a termodinamikai állapotjelzők értéke jó közelítéssel állandó. A rendszer és környezete együtt változik. Nincs jelentősége az időnek.

A folyamat jobb megértésére gondoljuk végig a következőket. Változzék adott  $\Psi$  termodinamikai állapotjelző értéke  $\Delta\Psi$ -vel. Ahhoz, hogy az egyensúlyából kimozdított rendszer visszatérjen eredeti állapotába (pontosabban valamennyire megközelítse azt, pl. az eltérés 5%-on belüli legyen, vagy az eredetinek  $1/e$ -ad részére, 36,7%-ára csökkenjen)  $\tau$  időre, az ún. *relaxációs időre* van szükség. Ha a folyamat során a  $\Psi$  termodinamikai

állapotjelző időbeli változása  $\left(\frac{d\Psi}{dt}\right)$  lassú, vagyis  $\left(\frac{d\Psi}{dt} \ll \frac{\Delta\Psi}{\tau}\right)$  akkor a folyamat

*kvázisztatikus* vagy *egyensúlyi*, ellenkező esetben *nem egyensúlyi*.

Adott folyamat különböző állapotthatározókra nézve lehet kvázisztatikus és nem kvázisztatikus. Az emelkedő levegő és a környezet közötti nyomáskülönbség kiegyenlítődése a hang terjedési sebességével történik (sűrűségi hullám), tehát a légköri folyamatok a nyomásváltozás szempontjából kvázisztatikusak. A levegő rossz hővezető. Az elmozduló levegőrészben gyorsan változik a hőmérséklet (adiabatikus folyamat). Az elmozdított levegőrész és a környezet között a hőmérséklet kiegyenlítődése a molekuláris viszkozitás segítségével történik, ami lassú diffúziós folyamatot jelent. Ebben az értelemben – a nyomás-kiegyenlítődése sebességéhez hasonlítva – a légköri folyamatok termikusan nem kvázisztatikusak.

- *Reverzibilis folyamat* – mind a rendszer, mind környezete olyan elemi lépésekben változik, amelyek külső befolyás nélkül fordított irányban is végbemehetnek, azaz a rendszer és környezete is mindig további változás nélkül vissza tud térni az eredeti kiindulási állapotba.

- *Irreverzibilis folyamat* – a rendszer és környezete egyidejűleg nem térhet vissza a kiindulási állapotába.

- *Adiabatikus folyamat* – amelynek során a rendszer és környezete között nincs hőcsere (*adiabatic* – görög eredetű szóösszetétel. *a* - nem, *dia* - át keresztül, *batik* - megy, sétál, vagyis nem átjárható).
- *Nem-adiabatikus folyamat* – amelynek során a rendszer és környezete között van hőcsere.

## III.2. A levegő állapotegyenlete

Számos légköri jelenség megérthető a légköri víz fázisátalakulásainak figyelembevétele nélkül, vagyis a telítetlen nedves levegő állapotváltozásának leírásával. A levegő ekkor ideális gáznak tekinthető, s nagyon gyakran a levegő víztartalmától is eltekinthetünk. Ilyenkor beszélünk száraz levegőről. (A telítetlen levegő sűrűsége alig függ a víztartalomtól. 1 trf%-os víztartalom-növekedés – ami nagyon nagy érték – a légsűrűség kb. 0,6%-os csökkenését eredményezi. Ez sok feladatban elhanyagolható.) Az ideális gáz állapotváltozása két állapotegyenlettel, az általános gázegyenlettel és a kalorikus állapotegyenlettel írható le. Utóbbit a termodinamika főtételeinek ismertetésekor tárgyaljuk. Az általános gázegyenletet leggyakrabban a

$$pV = nR^*T$$

formában írjuk fel, ahol  $P$  a nyomás,  $V$  a térfogat,  $n = \frac{m}{M}$  a tömeg és a móltömeg hányadosával megadható mólszám,  $T$  a kelvinben mért hőmérséklet,  $R^*$  pedig az univerzális gázállandó ( $R^* = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

A meteorológiai folyamatokban a vizsgált gáz térfogata és tömege (mólszáma) nem jellemző paraméter, az állapotegyenletet általában egységnyi tömegű gázra vonatkoztatva írjuk

fel. Az egységnyi tömegű gáz  $\alpha = \frac{1}{\rho}$  térfogatát specifikus, vagy fajlagos térfogatnak nevezzük.

Az általános gázegyenlet a specifikus térfogat segítségével a

$$p\alpha = RT$$

alkotó ölti, ahol  $R = \frac{R^*}{M}$  a specifikus gázállandó, amely már nem független a gáz anyagi minőségétől. A definíció mutatja, hogy a móltömeg növekedésével a fajlagos gázállandó csökken.

A levegőt (a száraz levegőt is), mint láttuk, különböző gázkomponensek alkotják. A levegő nyomása ( $P$ ) és az egyes gázösszetevők parciális nyomása ( $p_i$ ) között *Dalton* törvénye teremt kapcsolatot. A Dalton-törvény szerint a gázkeverék teljes nyomása egyenlő azoknak a parciális nyomásoknak az algebrai összegével, amelyeket az egyes individuális alkotórészek létrehoznának, ha  $T$  hőmérsékleten egyedül töltenék ki a rendelkezésre álló térrészt. Így  $k$  számú alkotórész keverékére ( $k$  komponensű rendszerre):

$$P = \sum_{i=1}^k p_i$$

Az egyes alkotórészek sűrűségének ( $\rho_i$ ), illetve specifikus térfogatának ( $\alpha_i$ ) ismeretében:

$$\rho = \sum_{i=1}^k \rho_i, \text{ illetve } \alpha = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{1}{\alpha_i}}.$$

A közepes móltömeg ( $\bar{M}$ ) segítségével megadható a keverék gázállandója ( $R_M$ ) is:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^k \rho_i}{\sum_{i=1}^k \frac{\rho_i}{M_i}} \quad \text{és} \quad R_M = \frac{R^*}{\bar{M}},$$

ahol  $M_i$  az  $i$ -edik gázösszetevő móltömege.

A száraz levegő molekulatömege ( $M_d = 28,96 \text{ g mol}^{-1}$ ) kisebb, mint a vízgőzé ( $M_w = 18 \text{ g mol}^{-1}$ ). (Az alapvető fizikai állandókat lásd az I. Függelékben.) Specifikus gázállandója  $R_d = 287 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . A vízgőz fajlagos gázállandója  $R_w = 461 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

*Megjegyzés:* Az általános gázegyenletből egyszerű feltevésekkel azonnal adódnak a jól ismert Gay-Lussac-törvények és a Boyle–Mariotte-törvény.

Gay-Lussac első törvénye szerint állandó nyomás mellett a specifikus térfogat és a hőmérséklet hányadosa nem változik, azaz

$$\frac{\alpha}{T} = \frac{\alpha_0}{T_0}, \quad p = \text{konstans}$$

vagy

$$\alpha = \alpha_0 \frac{T}{T_0}, \quad p = \text{konstans}.$$

Ha  $T_0$  értékét  $273,15 \text{ K}$ -nek választjuk (a Celsius-skála nulla pontjának), akkor a fajlagos térfogatra vonatkozó egyenlet a következőképpen adható meg a Celsius-skálán értelmezett hőmérséklet ( $t$ ) segítségével:

$$\alpha = \alpha_0 (1 + \beta t), \quad p = \text{konstans},$$

ahol  $\beta = \frac{1}{273,15}$  az izobárikus tágulás térfogati hőtágulási együtthatója.

Gay-Lussac második törvénye: állandó specifikus térfogat esetén a nyomás és a hőmérséklet hányadosa nem változik

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}, \quad \alpha = \text{konstans}.$$

Állandó hőmérséklet mellett az univerzális gáztörvény a Boyle–Mariotte-törvényre egyszerűsödik:

$$p\alpha = p_0\alpha_0, \quad T = \text{konstans}.$$

### III.2.1. A piezotrop és a politrop állapotváltozás

Az egyszerű anyagok egységnyi tömegére vonatkozóan az ideális gázhoz hasonlóan általában is igaz, hogy termodinamikailag két független állapotjelzővel jellemezhetők. Így állapotjelzőik között

$$p = f(T, \alpha), \quad T = g(p, \alpha), \quad \text{illetve} \quad \alpha = h(p, T)$$

típusú anyagi egyenletek állnak fenn. A kétváltozós függvénykapcsolatok áttekintése nem egyszerű, ezért a meteorológiai folyamatok leírásában ennél egyszerűbb, jobban kezelhető összefüggéseket kell keresnünk az állapotjelzők között.

A légköri folyamatok modellezésében általában *piezotrop folyamat* feltételezésével élünk. Ez azt jelenti, hogy olyan folyamatokat vizsgálunk, ahol az állapotjelzők egyetlen független állapotjelző segítségével adhatók meg, tehát a fenti egyenletek a következő egyszerűbb alakba írhatók:

$$p = f_1(T) = f_2(\alpha), \quad T = g_1(\alpha) = g_2(p), \quad \text{illetve} \quad \alpha = h_1(p) = h_2(T).$$

A piezotrop folyamat fogalmát *Bjerknes* vezette be az elméleti meteorológiába 1933-ban. A piezotrop folyamat jellemzésére az ún. *piezotropitási együtthatót* használta, ami adott termodinamikai folyamatban a közeg összenyomhatóságáról (kompresszibilitásáról) tájékoztat:

$$B = \frac{d\rho}{dp}.$$

A piezotrop közegek esetén az állapotjelzők között matematikailag tetszőleges függvénykapcsolat fennállhat. A légkörben lejátszódó termodinamikai folyamatok azonban gyakran szűkebb függvényosztállyal, az ún. hatványkitevős függvényekkel is jól közelíthetők. E függvényosztállyal jellemzett állapotváltozásokat nevezük *politropnak*. Ekkor a korábbi egyenlőségek helyett a következő egyszerűbb kifejezések írhatók:

$$p\alpha^{n-1} = \text{konstans}, \quad p^{1-n}T^n = \text{konstans}, \quad \text{illetve} \quad T\alpha^{n-1} = \text{konstans}.$$

Itt  $n$  a *politropia fok*, ami  $-\infty$  és  $+\infty$  között tetszőleges értéket felvehet. A piezotropitási együttható alakja:

$$B = \frac{d\rho}{dp} = \frac{1}{np\alpha}.$$

Összenyomhatatlan közegben (izoszter folyamat,  $n = \pm\infty$ )  $B$  értéke nulla.

Természetesen a  $p\alpha = RT$  univerzális gáztörvény piezotrop, illetve politrop közegben is minden termodinamikai folyamatra érvényes.

### III.3. A termodinamika főtételei

#### III.3.1. Az első főtétel

A termodinamika I. főtétele lényegében az energiamegmaradás törvényének megfogalmazása termodinamikai folyamatokra. Szemléletesen szokás a hőerőgépekre vonatkoztatva kimondani. Eszerint:

Nem szerkeszthető olyan gép, amely több munkát végez, mint amennyit beléfectettünk. Nem létezik tehát elsőfajú „perpetuum mobile”.

Nem létezik olyan gép sem, amely munkát semmisít meg, hiszen a beléfectetett munkának valami módon, pl. súrlódási hő formájában meg kell maradnia.

E megállapítások természetszerűleg érvényesek a légköri folyamatokra is. Meghatározott légrést vizsgálva, ha valamilyen termodinamikai folyamatban a légrést a környezetétől  $\delta Q$  hőt vesz fel, és a környezet a légrésten  $\delta W$  munkát is végez, akkor a légrést belső energiájának változása

$$dU = \delta Q + \delta W .$$

Megjegyezzük, hogy  $\delta Q$  és  $\delta W$  matematikailag nem teljes differenciálok. (Ezt fejezi ki, hogy az elemi munka és elemi hőközlés esetén a  $\delta$  jelölést használjuk  $d$  helyett. A továbbiakban azonban, ha a finom megkülönböztetés nem szükséges, gyakran áttérünk a  $d$  jelölésre.). Ez azt jelenti, hogy tetszőleges termodinamikai körfolyamatra:

$$\oint \delta Q \neq 0, \quad \oint \delta W \neq 0, \quad \text{de} \quad \oint dU = 0 .$$

Ideális gáz esetén a belső energia csak a gáz hőmérsékletétől függ, és a kalorikus állapotegyenlet szerint az egységnyi tömegű gáz belső energiájának változása:

$$dU = c_{\text{cd}} dT$$

alakban adható meg, ahol  $c_{\text{cd}}$  a száraz levegő állandó térfogaton mért fajhője.

Az egységnyi tömegű gázon végzett tágulási munka pedig

$$\delta W = - p d\alpha .$$

Ezekkel az első főtételt gyakran a

$$\delta Q = c_{\text{cd}} dT + p d\alpha$$

alakban írjuk fel. A főtétel megadja a légköri folyamatok energetikáját. Felszín közelében felmelegedő légrést esetén pl. a hőközlés elsősorban a belső energia változására fordítódik.

Adiabatikusan elmozduló és emelkedő légréteg esetén – amikor nincs hőfelvétel – a tágulási munkát a belső energia fedezi.

A légköri folyamatok fontos jellemzője a fajhő ( $c$ ), ami megadja, hogy adott folyamatban az egységnyi tömegű levegő hőmérsékletének egységnyi megváltoztatásához mennyi hő szükséges:

$$c_X = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_X,$$

ahol  $m$  a légréteg tömege. Gázok esetén ez erősen függ a folyamattól (erre utal a definícióban az  $X$  jelölés), és általános esetben tetszőleges értékű lehet.

Kimutatható, hogy az ideális gáz politrop folyamataiban a fajhő állandó. Gázok esetén leggyakrabban az állandó nyomáson ( $c_p$ ) és térfogaton ( $c_v$ ) vett fajhőt használjuk. Egyszerűen belátható, hogy különbségükre vonatkozóan érvényes az

$$R_M = c_p - c_v$$

Robert–Mayer-egyenlet.

A Robert–Mayer-egyenlet és a gázeqyenlet teljes differenciálásával adódó

$$R_d dT = p d\alpha + \alpha d p$$

felhasználásával, valamint az állapotegyenlettel a termodinamika I. főtételét

$$dQ = c_{pd} dT - \alpha d p,$$

illetve

$$dQ = \frac{c_{pd}}{R_d} p d\alpha + \frac{c_{vd}}{R_d} \alpha d p$$

alakban is kifejezhetjük.

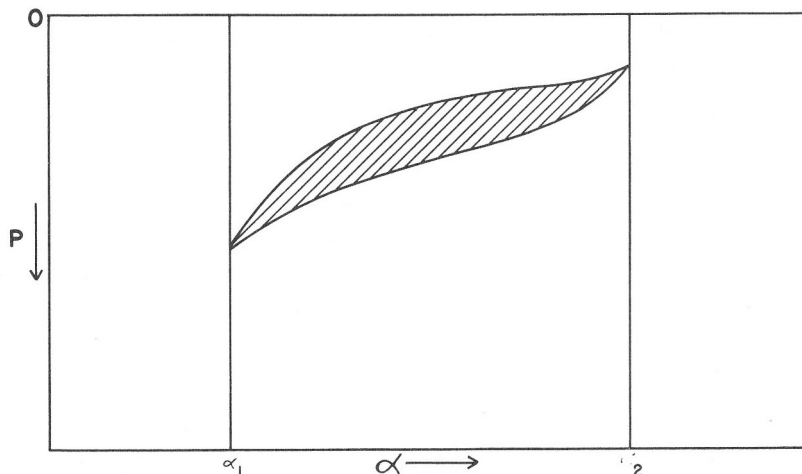
A meteorológiában a nyomás és a hőmérséklet megváltozása egyszerűen mérhető, így a gyakorlatban többnyire a fenti első összefüggést használjuk. Ha a termodinamikai rendszer és környezete között nincs hőközlés, akkor a folyamat adiabatikus. Ekkor a tágulási munkát a belső energia megváltozása fedezi.

### III.3.2. Termodinamikai körfolyamatok

Termodinamikai körfolyamatról akkor beszélünk, ha a vizsgált rendszer állapotváltozása során eredeti állapotába jut vissza.

A *termodinamikai folyamatokat állapotdiagramon*, azaz olyan koordinátarendszerben szokás ábrázolni, amelynek tengelyeit a függetlennek választott állapotjelzők jelölik ki. Az

állapotdiagramok közül *termodinamikai diagramnak* nevezzük azokat, amelyekben a körfolyamat által közrezárt terület megegyezik a munkavégzéssel ( $\oint p d\alpha = W$ ). A legegyszerűbb ilyen rendszer az  $\alpha - p$  diagram (1. ábra).



1. ábra. Egy termodinamikai körfolyamat ábrázolása az  $\alpha - p$  diagramon. A folyamat során a munkavégzés (a besatírozott terület) nem nulla. (Hess, S. L., 1959: Introduction to Theoretical Meteorology. Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York. Fig. 3.2. 22. oldal.)

Reverzibilis körfolyamatokban  $\oint p d\alpha = \oint dQ$ , hiszen a belső energia állapotjelző, tehát a körfolyamat során nem változik.

A körfolyamat hatásfoka a végzett munka és a felvett hő aránya:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{Felvett}}},$$

vagy másképp fogalmazva a felvett és a leadott hő különbségének és a felvett hőnek az aránya. A hatásfok mindig pozitív.

$$\eta = \frac{Q_{\text{Felvett}} - Q_{\text{Leadott}}}{Q_{\text{Felvett}}}.$$

Ha a termodinamikai körfolyamat elvégzéséhez munkát kell befektetni, akkor a hatásfok helyett az úgynevezett jósági tényezőt adjuk meg. Ez a hőfelvétel és a befektetett munka hányadosa:

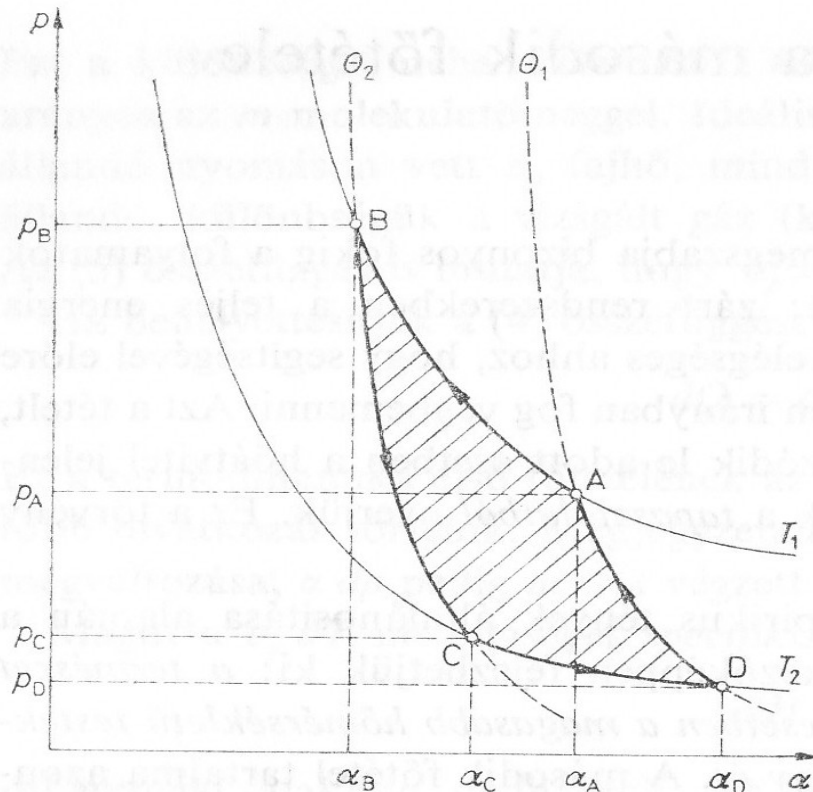
$$\eta_{\text{jóság}} = \frac{Q_{\text{Felvett}}}{|Q_{\text{Felvett}} - Q_{\text{leadott}}|}.$$

A körfolyamatok közül a Carnot-körfolyamat (1824) hatásfoka a legnagyobb, és független a körfolyamatot végző anyagtól. Ez a tétel a Clausius-féle egyenlőtlenség következménye, amit a termodinamika II. főtétele kapcsán tárgyalunk.

A Carnot-féle körfolyamat két izotermából és két adiabatából áll.



$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \text{ ahol } T_1 > T_2, Q_1 > Q_2 > 0. \quad (28)$$



2. ábra. A Carnot féle körfolyamat. Figyeljük meg a két adiabatát és a két izotermát.  $A - B$ : izentropikus tágulás,  $B - C$ : izotermikus kompresszió  $T_2$  hőmérsékleten,  $C - D$ : izentropikus kompresszió,  $D - A$ : izotermikus tágulás  $T_1$  hőmérsékleten. (Götz G. és Rákóczi F., 1981: A dinamikus meteorológia alapjai. Tankönyvkiadó, Budapest, 36. oldal, 2.3. ábra alapján.)

### III.3.3. A termodinamika II. főtétele

A termodinamika I. főtétele nem szól a termodinamikai folyamatok irányáról. Ezt a II. főtétele tartalmazza. A főtétele a hőerőgépek elméleti tanulmányozása során alakult ki, amikor megállapították, hogy a termodinamikai körfolyamatokban a rendszeren végzett munka minden esetben hővé alakulhat, de a hő maradéktalanul sohasem alakítható munkává. Vizsgálták továbbá a spontán bekövetkező termodinamikai folyamatokat is, és megállapították, hogy hő hidegebb helyről spontán módon nem áramolhat melegebb helyre.

A tapasztalatokat a termodinamika II. főtételeként fogalmazták meg. A főtétele Clausius és Clapeyron egymástól függetlenül fogalmazta meg.

A Clausius-féle megfogalmazás:

Nem létezik egyetlen hőtárral működő hőerőgép, amit szokás úgy is megfogalmazni, hogy nem létezik másodfajú perpetuum mobile. Ez azt jelenti, hogy a szinte korlátlanul rendelkezésre álló hőforrások (pl. tengerek) hője nem használható maradéktalanul munkavégzésre.

A Clapeyron-féle megfogalmazás:

Hő hidegebb helyről spontán módon nem áramolhat melegebb helyre.

Egyszerűen megmutatható, hogy a kétféle megfogalmazás egyenértékű.

### III.3.3.1 Az entrópia

A termodinamika II. főtételenek felhasználásával a reverzibilis körfolyamatokra vonatkozóan megmutatható, hogy a  $\oint \frac{dQ_{(rev)}}{T} = 0$ , azaz a

$$dS = \frac{\delta Q_{(rev)}}{T}$$

úgynevezett redukált hők összege állapotjelző.

Az új

$$S = S_0 + \int_{rev} \frac{dQ}{T}$$

állapotjelzőt entrópiának nevezzük. Az integrációs állandó egyszerű rendszerek esetén zérus, ha a kiinduló állapotot az abszolút zérus pontban választjuk. (A termodinamika III. főtétele értelmében az abszolút nulla fokhoz közeledve a rendszer entrópiája zérushoz tart.)

A termodinamika második főtételeből adódik a Clausius-féle egyenlőtlenség, amely szerint irreverzibilis folyamatok esetén az entrópia növekszik, vagyis nagyobb, mint a folyamat során bekövetkező redukált hőmennyiség változása.

$$\oint dS > \oint_{Irrev.} \frac{dQ}{T},$$

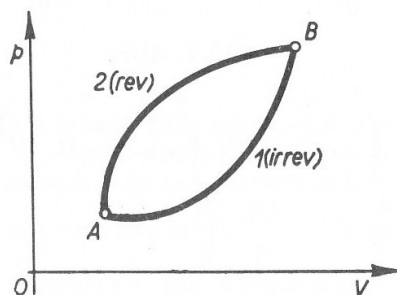
Az egyenlőtlenség érthető, hiszen irreverzibilis esetben a rendszer hőmérséklete (a képletben a számláló) nem csak hőkölés során nőhet (pl. turbulencia). Így tehát:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Az egyenlőség reverzibilis körfolyamatok esetén áll fenn.

Következésképpen:

$$S(B) - S(A) >_{(Irrev.)} \int_A^B \frac{dQ}{T}$$



3. ábra. Egy termodinamikai körfolyamat. (Budó Á., 1970: Kísérleti fizika I., Tankönyvkiadó, Budapest, 125,3 ábra alapján, 406. oldal.)

A Clausius-egyenlőtlenség segítségével megmutatható, hogy adott hőmérsékleti határok között a reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka nagyobb az irreverzibilisénél. A 2. ábra jelöléseivel

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0, \text{ ahol } Q_1 > Q_2 > 0, T_1 > T_2.$$

A fenti egyenlet átrendezésével, a hatásfok definíciója  $\left( \eta = \frac{Q_{\text{Felvett}} - Q_{\text{Leadott}}}{Q_{\text{Felvett}}} \right)$  alapján azt kapjuk, hogy:

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \eta_{\text{Carnot}},$$

ami azt jelenti, hogy a reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka ( $\eta_{\text{Carnot}}$ ) a legnagyobb, s független a rendszer anyagi minőségétől. (Ez a termodinamika II. főtételenek egy másik megfogalmazása.)

Irreverzibilis folyamatok esetén a zárt rendszerek „valamilyen változás” következtében a stabilabb (valószínűbb) egyensúlyi helyzetbe kerülnek, amelynek során a rendszer entrópiája növekszik. Amennyiben a rendszerben minden inhomogenitás megszűnik, akkor entrópiája maximálissá válik. Ez a „változás” lehet például a tömeg rendszeren belüli átrendeződése, vagy a molekuláris viszkozitás, illetve a turbulencia által felemésztett energia. Általában tetszőleges intenzív állapotjelző inhomogenitása kiegyenlítődési folyamatot indít, ezért például:

(a) a melegebb helyekről a hidegebb helyek felé hő szállítódik. A hőnek ez az egyirányú átvitele a rendszer teljes entrópiájának növekedését eredményezi.

(b) A sűrűbb helyekről a kisebb sűrűségű helyekre molekulák szállítódnak, s ez az egyirányú átvitel a rendszer teljes entrópiáját növeli.

(c) A rendszer arra törekszik, hogy homogén sűrűség-, hőmérséklet- és nyomáeloszlás alakuljon ki. (A termodinamikai rendszerek a legvalószínűbb állapot elérésére törekednek.)

### III.3.3.2 A termodinamika II. főtétele alkalmazása a meteorológiában

A termodinamika II. főtétele alkalmas arra, hogy szemléletesen megmagyarázzuk az általános cirkuláció, illetve a tengeráramlatok létét. A besugárzás övezetesen éri a földet (lásd az ábrát). A trópusi és a szubtrópusi területeken, hozzávetőlegesen a 35°-ig az egyenleg pozitív. Ugyanakkor ez a terület nem melegszik, illetve a mérsékelt és a poláris régiók nem hűlnek folyamatosan. A sugárzási kép rendezett. Az egyes szélességek energiaháztartását, aminek sokévi átlagban egyensúlyban kell lennie, a légkör és az óceán mozgásai alakítják, ezek teszik rendezetlenné az áramlási képet, hőt szállítva az alacsonyabb szélességek felé, illetve hideg levegőt és tengervizet szállítva az alacsonyabb szélességek felé. Ez az általános cirkuláció, ami biztosítja a légkör és az óceán az entrópiájának a maximumát.

### III.3.3.3 A száraz levegő entrópiájának megváltozása

A termodinamika I. főtételenek ( $dQ = c_{pd} dT - \alpha dp$ ) és az állapotegyenletnek a felhasználásával a redukált hőmennyiség megváltozására a

$$\frac{dQ}{T} = c_{pd} \frac{dT}{T} - R_d \frac{dp}{p}$$

összefüggés adódik. Reverzibilis folyamatokra az entrópia változása:

$$dS = c_{pd} \frac{dT}{T} - R_d \frac{dp}{p} \equiv c_{pd} d \ln T - R_d d \ln p.$$

Ez az egyenlet természetesen sokféle más alakban is megadható. A gázegyenlet segítségével a fajtérfogat is behozható az egyenletbe:

$$dS = c_{vd} d \ln T + R_d d \ln \alpha,$$

$$dS = c_{pd} d \ln \alpha + c_{cd} d \ln p.$$

A dinamikus meteorológiában legtöbbször reverzibilis folyamatokkal foglalkozunk, vagy legalábbis olyanokkal, amelyek szakaszonként reverzibilisnek tekinthetők. Irreverzibilitással általában mint az adott rendszer részecskeszámának megváltozásával találkozunk.

### III.3.4. Adiabatus folyamat

*Adiabatus folyamat* során a termodinamikai rendszer és a környezete között nincs hőcsere. *Száraz adiabatus folyamat*ról beszélünk, ha a vizsgált légrétegben nincs fázisátalakulás. Ellenkező esetben a folyamat *nedves adiabatus*.

Száraz adiabatus folyamat esetén a  $dS = c_{pd} \frac{dT}{T} - R_d \frac{dp}{p} \equiv c_{pd} d \ln T - R_d d \ln p$  egyenlet  $dS = 0$  miatt az

$$c_{pd} \frac{dT}{T} - R_d \frac{dp}{p} \equiv c_{pd} d \ln T - R_d d \ln p = 0$$

alakra egyszerűsödik és könnyen integrálható:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{R_d}{c_{pd}}} = \left( \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{-\frac{R_d}{c_{vd}}} = \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{\frac{R_d}{c_{vd}}}.$$

Ez a kifejezés a *Poisson-egyenlet*. Látható, hogy a száraz levegő adiabatikus állapotváltozása politrop folyamat, amelyben  $c = 0$  és  $n = \frac{c_{pd}}{c_{vd}}$ . Az  $\frac{R_d}{c_{pd}}$  kitevőt  $k$ -val jelöljük, ami az állandó

nyomáson és az állandó térfogaton vett fajhő hányadosának ( $\kappa = \frac{c_{pd}}{c_{vd}}$ ) felhasználásával a

$$k = \frac{R_d}{c_{pd}} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$
 alakban adható meg.

A száraz levegő alapvetően kétatomos gázokból áll. Szabadsági foka:  $f = 5$ . Megjegyezzük, hogy a vízgőzre (többatomos gáz)  $f = 6$ ,  $k = \frac{2}{8}$ . A kinetikus gázelmélet szerint az egységnyi tömegű,  $f$  szabadsági fokú ideális gáz belső energiája az ekvipartíció elve alapján:

$$U = \frac{f}{2} R_M T,$$

ahol  $R_M$  a specifikus gázállandó. Az állandó térfogaton, illetve az állandó nyomáson vett fajhő, illetve  $\kappa$  definíciós egyenletét felhasználva:

$$c_v = \frac{f}{2} R_M, \quad c_p = \frac{f+2}{2} R_M, \quad \kappa = \frac{f+2}{f}$$

Egyatomos gázok esetén a szabadsági fok  $f = 3$ , kétatomos gázoknál  $f = 5$ , míg többatomos molekulákra (például a vízgőzre)  $f = 6$ , így  $\kappa$  értéke rendre:  $\frac{5}{3}$ ,  $\frac{7}{5}$ ,  $\frac{8}{6}$ .

### III.3.4.1 A potenciális hőmérséklet

A meteorológiában a „potenciális” jelzöt többnyire olyan változások esetén használjuk, amikor a vizsgált levegőrészt valamilyen termodinamikai folyamat (általában adiabatikus) során az 1000 hPa-os *referenciaszintre* visszük.

A potenciális hőmérséklet ( $\Theta$ ) az a hőmérséklet, amit a száraz levegő felvesz, ha száraz adiabatikus folyamat során az 1000 hPa-os nyomási szintre visszük. E széles körben használt hőmérsékleti fogalmat Bezold vezette be az elméleti meteorológiába 1884-ben. A száraz adiabatikus folyamat definíciós egyenlete alapján

$$\Theta = T_1 \left( \frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{R_d}{c_{pd}}},$$

ahol a kiindulási állapotban mért nyomás és hőmérséklet rendre  $p_1$ ,  $T_1$ , míg a végállapot nyomása és hőmérséklete rendre  $p_0 = 1000 \text{ hPa}$ ,  $\Theta = T(p_0)$ . Ha a kiindulási nyomási szint kisebb, mint  $1000 \text{ hPa}$  ( $p_1 < p_0$ ), azaz az  $1000 \text{ hPa}$ -os referenciaszintnél magasabban vagyunk, akkor a potenciális hőmérséklet nagyobb, mint a kiindulási szint hőmérséklete ( $\Theta > T_1$ ), ellenkező esetben kisebb. A potenciális hőmérséklet vertikális profiljának ismeretében összehasonlíthatóvá válnak a különböző levegőtömegek, s könnyen vizsgálható a légkör stabilitása is.

### III.3.4.2 Az entrópia és a potenciális hőmérséklet változása közötti kapcsolat

A légkörben lejátszódó folyamatok gyakran közelíthetők adiabatikus állapotváltozásokkal. Ez különösen igaz a nagyskálájú folyamatokra egy-két napos időskálán. Többnyire a vertikálisan elmozduló légréteg termodinamikai folyamatait is adiabatikusnak tekinthetjük. Reverzibilis adiabatikus folyamatok során a rendszer entrópiája nem változik.

A száraz levegő entrópiája és potenciális hőmérséklete között egy-egy értelmű kapcsolat van. Ezért is használják széles körben e hőmérsékletfogalmat.

A termodinamika II. főtétele felírt  $dS = c_{pd} d \ln T - R_d d \ln p$  összefüggés, illetve a potenciális hőmérséklet

$$d \ln \Theta = d \ln T - \frac{R_d}{c_{pd}} d \ln p \quad d \ln \Theta = d \ln T - \frac{R_d}{c_{pd}} d \ln p$$

logaritmikus megváltozása alapján reverzibilis folyamatokra

$$dS = c_{pd} d \ln \Theta.$$

### III.3.5. Politrop folyamatok

Reverzibilis politrop folyamat esetén az entrópiaváltozást leíró egyenletekből kiindulva adódik, hogy

$$\int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \left( c_{pd} \frac{dT}{T} - R_d \frac{dp}{p} \right) \equiv \int_1^2 (c_{pd} d \ln T - R_d d \ln p).$$

A fenti egyenlőség segítségével felírható a hőmérséklet megváltozása a redukált hőmennyiség változás és a nyomásváltozás függvényében:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{1}{c_{pd}} \int_1^2 \left( \frac{dQ}{T} \right) + \frac{R_d}{c_{pd}} \ln \frac{p_2}{p_1},$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{R_d}{c_{pd}}} \exp \left( \frac{1}{c_{pd}} \int_1^2 \frac{dQ}{T} \right).$$

Hasonlóképpen:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^{\frac{R_d}{c_{cd}}} \exp \left( \frac{1}{c_{cd}} \int_1^2 \frac{dQ}{T} \right).$$

Politrop folyamatok során a fajhő állandó, vagyis  $dQ = c dT$ , így a fenti egyenletek a következő egyszerűbb alakra hozhatók:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{R_d}{c_{pd} - c}} = \left( \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{\frac{R_d}{c_{cd} - c}} = \left( \frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^{\frac{R_d}{c_{cd} - c}}.$$

A politrop folyamat definíciós egyenletéből ( $p\alpha^n = \text{const}$ ) kiindulva az előző összefüggés felhasználásával felírhatjuk, hogy

$$(p)^{\frac{R_d}{c_{pd} - c}} (\alpha)^{\frac{R_d}{c_{cd} - c}} = \text{konstans?}$$

$$p\alpha^{\frac{c_{pd} - c}{c_{cd} - c}} = \text{konstans?}$$

A politrópia foka ( $n$ ):

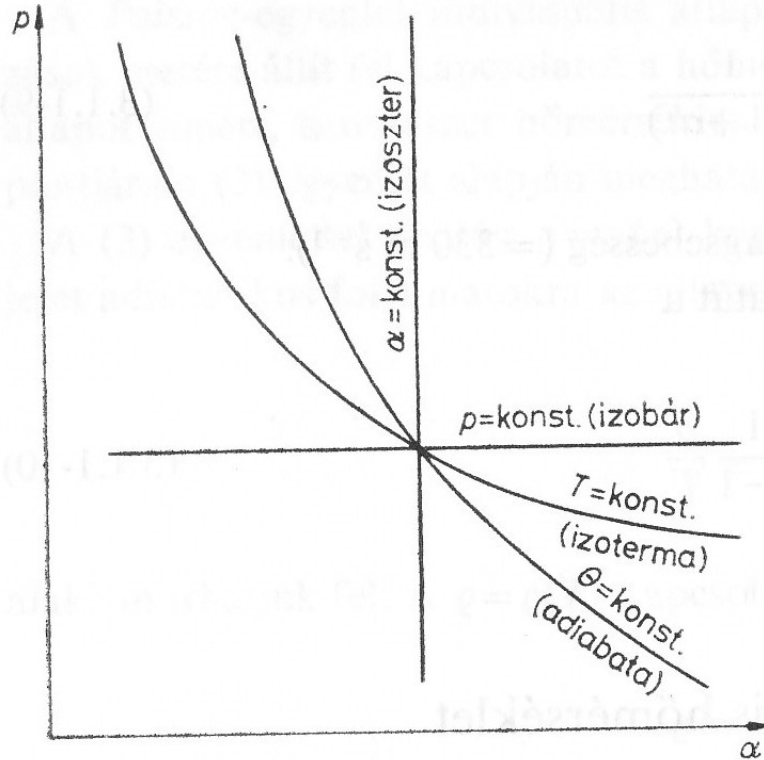
$$n = \frac{c_{pd} - c}{c_{cd} - c}.$$

A következő táblázatban a leggyakrabban előforduló termodinamikai folyamatokhoz tartozó fajhőket és politropia kitevőket foglaltuk össze.

Folyamat	izoterm	adiabatikus	Izoszter	izobár
meghatározás	$dT = 0$	$dQ = 0$	$d\alpha = 0$	$dp = 0$
fajhő ( $c$ )	$-\infty$	0	$c_{cd}$	$c_{pd}$
kitevő ( $n$ )	1	$\kappa = c_{pd} / c_{cd}$	$\infty$	0

### III.3.5.1 A légköri folyamatok főbb termodinamikai változásai

A légkörben lejátszódó termodinamikai folyamatok általában az izoterm és a száraz adiabata közöttiek, pozitív a fajhőjük, s jól közelíthetők politrop egyenletekkel. Fontos tehát tudnunk a termodinamikai állapotábrán ( $\alpha - p$  diagramon) e folyamatok menetét, az állapotgörbék meredekségét.



4. ábra. Termodinamikai utak az állapotábrán. (Götz G. és Rákóczi F., 1981: A dinamikus meteorológia alapjai. Tankönyvkiadó, Budapest, 3.1. ábra, 82. oldal.)

A 4. ábrán bemutatott négy fő görbe meredeksége adott  $(p_0, \alpha_0)$  pontban a piezotropitási együttható alakjára kapott  $\left( B = \frac{d\rho}{dp} = \frac{1}{np\alpha} \right)$  összefüggés alapján a

$$\frac{dp}{d\alpha} = -n \frac{p}{\alpha}$$

egyenlettel írható le. Az  $n$  politropia-kitevő ismeretében a  $\left( \frac{dp}{d\alpha} \right)$  derivált értéke:

- izoszter folyamatok esetén  $\pm\infty$ ,
- izobár folyamat esetén 0,
- izoterm folyamat esetén  $\frac{dp}{d\alpha} = -\frac{p}{\alpha}$ ,
- száraz adiabata esetén  $\frac{dp}{d\alpha} = -\frac{c_{pd}}{c_{vd}} \frac{p}{\alpha}$ .



Látható, hogy az adiabatikus görbe meredekebb az izotermikusnál.

### III.4. A légköri hangsebesség

A hang a légkörben adiabatikus nyomás- (sűrűség-) hullámként terjed. A hanghullámok terjedését a levegőre felírt mozgásegyenletből határozhatjuk meg. (A korszerű mikrometeorológiai mérőműszerek, az ún. szonikus anemométerek éppen a hangsebesség mérését használják fel a szélsébség és a hőmérséklet meghatározására.)

A hangsebesség meghatározható a következő egyszerű modell alapján. Válasszunk ki egy, a hang terjedési irányába eső  $q$  keresztmetszetű légoszlopot, amelyre rövid  $\tau$  ideig  $\Delta p$  nyomástöbblet, azaz  $F\tau = q\tau\Delta p$  erőlkés hat. A  $c$  sebességgel terjedő nyomáshullám  $l = c\tau$

távolságba jut el a levegőben. Az egyszerűség kedvéért tételezzük fel, hogy az erőlkés hatására az  $l$  hosszúságú légoszlop minden részecskéje fokozatosan ugyanarra a  $v$  sebességre gyorsul. Ennek hatására az eredetileg  $l$  hosszúságú légoszlop  $l - \Delta l$  hosszúságúra rövidül, ahol  $\Delta l = v\tau$ .

Az  $l$  hosszúságú,  $m = \rho l q = \rho c \tau q$  tömegű légrésszel  $\tau$  idő alatt közölt impulzus:

$$mv = F\tau,$$

Azaz

$$q\Delta p\tau = \rho qc\tau v.$$

Az erő a nyomástöbblettel  $F = q\Delta p$  alakban írható fel, a nyomástöbblet pedig adiabatikus folyamatot feltételezve a  $pV^\kappa = (p + \Delta p)(V - \Delta V)^\kappa$  egyenlet alapján a  $(V + \Delta V)^\kappa = V^\kappa - \kappa V^{\kappa-1}\Delta V$  Bernoulli-közelítés felhasználásával a másodrendűen kicsiny tagok elhanyagolása után a

$$\Delta p = \kappa \frac{p}{V} \Delta V$$

alakot ölti. Beírva ide a  $V = c\tau q$  térfogatot (erre terjed ki az erőlkés hatása) és a  $\Delta V = v\tau q$  térfogatváltozást,

$$\Delta p = \kappa \frac{v}{c} p.$$

A kapott eredményt behelyettesítve az impulzusváltozást az erőlkéssel kifejező egyenletbe:

$$\kappa \frac{v}{c} p q \tau = \rho q c \tau v,$$

amiből a hang terjedési sebességére

$$c = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\kappa RT}$$

adódik. Látható tehát, hogy a hang terjedési sebessége jó közelítéssel csak a hőmérséklettől függ. Így a nyugvó közegben történő hangterjedés mérése lehetővé teszi a közeg hőmérsékletének (pontosabban az ún. szonikus hőmérsékletének) a meghatározását.

### III.5. *Termodinamikai potenciálok*

A *termodinamikai potenciálok állapotfüggvények*, amelyek ismeretében adott rendszer teljes termodinamikai leírása megadható. A legismertebb termodinamikai potenciál a belső energia és az entrópia. Amennyiben valamely egyszerű rendszer belső energiáját vagy entrópiáját három független extenzív állapotjelző függvényeként ismerjük, akkor ebből a rendszer minden más állapotjelzője és anyagi paramétere származtatható.

#### III.5.1. *A termodinamikai potenciálok és tulajdonságaik*

A termodinamikai potenciálokat többnyire a vizsgált folyamatokhoz illesztve választjuk meg, és sok esetben a belső energiával, vagy az entrópiával azonos értékű szerepet töltenek be a rendszer leírásában. Most csak a meteorológiában fontos termodinamikai potenciálokkal és a gázokra vonatkozó alkalmazásaikkal foglalkozunk.

A légköri folyamatok leírásában általában egységnyi tömegű légrésszel foglalkozunk, ezért az egyszerűség kedvéért a termodinamikai potenciálok alakját és adott folyamat során bekövetkező változását is egységnyi tömegű száraz levegőre (egyfázisú, egykomponensű zárt rendszer) adjuk meg. Vannak olyan termodinamikai potenciálok, mint pl. a szabadenergia vagy a szabadentalpia, amelyek a fázisátalakulási folyamatok leírásában nyernek igazi értelmet. Ennek szemléltetésére szintén kitérünk.

Adott anyagmennyiségű rendszerben a termodinamikai potenciálok két független állapotváltozó függvényeként adhatók meg. Ezt szemléltetjük a belső energia mint termodinamikai potenciál bemutatásával.

#### III.5.2. *A belső energia $U(S, \alpha)$*

Kiindulási egyenletünk a termodinamika I. főtételének elemi változásokra felírt, entrópiával kifejezett alakja:

$$dU = T dS - p d\alpha.$$

Mivel a belső energia állapotjelző, megváltozása teljes derivált, azaz

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_\alpha dS + \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_S d\alpha.$$

Az első főtétellel való összevetésből azonnal adódik, hogy

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_\alpha, \quad p = - \left( \frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_S.$$

Amennyiben tehát ismernénk a rendszer belső energiáját meghatározó  $U = U(S, \alpha)$  függvényt, az úgynevezett fundamentális egyenletet, akkor a rendszer intenzív állapotjelzőit meghatározó állapotegyenletek is ismertek lennének. (A szokásos út általában fordított: az állapotegyenletek ismeretében határozzuk meg az anyag fundamentális egyenletét.) Ideális gázok esetén, mint tudjuk, két kísérleti úton meghatározott állapotegyenletet ismerünk, a

$$p\alpha = R_d T,$$

általános gázegyenletet és a belső energiára vonatkozó

$$U = c_\alpha T + U_0$$

egyenletet.

A termodinamikai potenciál első deriváltjai, mint láttuk, megadják az intenzív állapotjelzőket. A belső energia második deriváltjai az anyagi folyamatokra jellemző paraméterekkel kapcsolatosak. Az állandó térfogaton vett fajhő

$$c_\alpha = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\alpha$$

definíciójából kiindulva és a  $T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_\alpha$  összefüggést  $S$  szerint újra deriválva adódik, hogy

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_\alpha = \frac{1}{\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_\alpha},$$

$$\text{azaz } \frac{T}{c_\alpha} = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_\alpha.$$

Hasonlóképpen adódik az izentropikus kompresszibilitás  $\left( K = -\alpha \left( \frac{\partial p}{\partial \alpha} \right)_S \right)$  definíciójából a

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_S = \frac{-1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha^2}\right)_S}$$

összefüggés.

Fontos összefüggésre juthatunk a Young-tétel alapján, amely szerint a belső energia vegyes parciális deriváltjai a deriválás sorrendjétől függetlenek, azaz

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_\alpha$$

A termodinamikában az így nyert összefüggéseket Maxwell-relációknak nevezzük.

A meteorológiában a belső energia helyett általában más, vele egyenértékű származtatott termodinamikai potenciálokat használunk, amelyek független változónak mérése egyszerűbb, mint az entrópiáé és a specifikus térfogaté.

### III.5.3.A szabadenergia $F(T, \alpha) = U - TS$

A szabadenergiát az

$$F = U - TS$$

összefüggéssel definiáljuk, ahol  $F$ ,  $U$ , és  $S$  fajlagos mennyiségeket jelentenek. Képezzük a szabadenergia teljes differenciálját, és vessük össze a főtétel  $dU = T dS - p d\alpha$  alakjával! A főtétel szabadenergiával kifejezett alakjához jutunk, ahol a szabadenergia „természetes” változói  $T$  és  $\alpha$ :

$$dF = d(U - TS) = -S dT - p d\alpha.$$

A differenciálegyenletek ilyen típusú átalakítását *Legendre-transzformációnak* nevezzük. E módszerrel definiálhatunk más termodinamikai potenciálokat is, ahogyan azt a továbbiakban látni fogjuk.

Egyfázisú zárt rendszerben (száraz levegő) a szabadenergia az izotermikus folyamatok során történő munkavégzést adja meg.

A szabadenergia fogalma a többfázisú rendszerekben, a víz fázisátalakulásainak leírásában nyer értelmet. Tekintsünk kétfázisú, fázisegyensúlyban levő rendszert! Alakuljon át egységnyi anyagmennyiség az (1) fázisból a (2) fázisba, illetve a (2) fázisból az (1) fázisba! A fázisátalakulás izotermikus folyamat, s egyensúly lévén a teljes rendszer entrópiája sem változik. Ekkor az egyes fázisokban a szabadenergia-változás:

$$dF_{(1 \rightarrow 2)} = -dF_{(2 \rightarrow 1)}.$$

A nyilak a fázisátalakulás irányát jelzik. Az elsőrendű fázisátalakulások során a specifikus térfogat ugrást szenved:

$$dF_{(1 \rightarrow 2)} = -p(\alpha_2 - \alpha_1) = -dF_{(2 \rightarrow 1)} = p(\alpha_1 - \alpha_2).$$

A fázisátalakulások során válik érthetővé, hogy a szabadenergia a belső energiának az a része, ami adiabatikus izotermikus folyamatok során munkává alakítható. Ebben az értelemben nevezik a  $TS$  tagot *kötött energiának*.

$$dF_{(1\rightarrow 2)} = d(U - TS) = dU_{1\rightarrow 2} - d(TS)|_{T=const, S=const} = dU_{1\rightarrow 2} = -p(\alpha_2 - \alpha_1) .$$

Az izotermikus termodinamikai rendszerekben lezajló spontán változások a rendszer szabadenergiáját csökkentik, azaz a rendszer a szabadenergiája minimális értéke felé tart.

Az egységnyi tömegű száraz levegő szabadenergiája természetesen nem változik izotermikus adiabatikus folyamatok során, hiszen ha az ideális gáz hőmérséklete és entrópiája állandó, akkor specifikus térfogata sem változik.

Az egységnyi tömegű száraz levegő entrópiája, illetve szabadenergiája:

$$S = c_{pd} \ln T - R_d \ln p + S_0 = c_{ad} \ln T + R_d \ln \alpha + S_0 ,$$

ahol  $S_0$  a száraz levegő entrópiájának megadásában szereplő állandó.

$$F = c_{ad} T + U_0 + T c_{pd} \ln T - R_d T \ln p + T S_0 = c_{ad} T + U_0 + T c_{ad} \ln T + R_d T \ln \alpha + T S_0 .$$

Az ideális gáz szabadenergiájának változását leíró ( $dF = -S dT - p d\alpha$ ) egyenletet összevetve a szabadenergia független állapotjelzők szerinti változásával:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\alpha} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{T} d\alpha$$

megadhatók a szabadenergia első, második és vegyes második deriváltjai. Ezek rendre:

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\alpha} , \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{T} ,$$

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{\alpha} = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\alpha} = - \frac{c_{ad}}{T} , \quad \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_{T} = \frac{-1}{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial \alpha^2} \right)_{T}}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{T} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\alpha} .$$

A szabadenergiát, mivel egyik független változója a fajlagos térfogat, a meteorológiában – a belső energiához hasonlóan – ritkán használjuk.

### III.5.4. Az entalpia $H(S, p) = U + p\alpha$

Az entalpiát vagy „hőfüggvényt”, illetve „hőtartalmat” a

$$H = U + p\alpha$$

összefüggéssel definiáljuk. Képezzük az entalpia teljes differenciálját, és vessük össze a főtétel  $dU = T dS - p d\alpha$  alakjával! A főtétel

$$dH = T dS + \alpha d p$$

entalpiával kifejezett alakjához jutunk, ahol az entalpia „természetes” változói  $S$  és  $P$ .

Vegyük észre, hogy ismét Legendre-transzformációt hajtottunk végre, amellyel az  $\alpha$  független változót  $P$ -re cseréltük.

Egyfázisú zárt rendszerben (száraz levegő) az entalpia az izobár folyamatokban felvett hőt adja meg. Az ideális gáz entalpiaváltozását leíró ( $dH = T dS + \alpha d p$ ) egyenletet összevetve a szabadenergia független állapotjelzők szerinti változásával:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S d p,$$

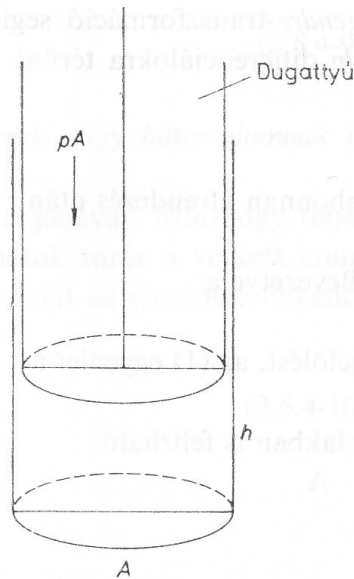
megadhatók a szabadenergia első, második és vegyes második deriváltjai. Ezek rendre:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad \alpha = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S,$$

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{c_{pd}}, \quad \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \right)_S,$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial S} \right)_p.$$

Az entalpia szemléletesen nem más, mint az ún. bővített rendszer energiája. A bővített rendszert úgy kell elképzelnünk, mint egységnyi tömegű, egységnyi felületű edényben elhelyezkedő ideális gázt, amit a nehézségi erőterben egy súlyos dugattyú nyom. A gáz és a súlyos dugattyú együtt alkotják a rendszert (5. ábra). Másképpen fogalmazva: képzeljünk el egységnyi alapterületű és egységnyi tömegű levegőrészt, ami felett a levegő nyomása  $P$ . A bővített rendszer energiája ( $E$ ), két részből áll: ideális gáz lévén az  $U$  belső energiából és a „megterhelt dugattyú”  $P = p\alpha$  potenciális energiájából.



5. ábra. Bővített termodinamikai rendszer vázlatja. (Götz G., 1977: A száraz levegő termodinamikája. Meteorológiai Tanulmányok No. 23, 14. ábra, 124. oldal.)

Az egységnyi tömegű száraz levegő entalpiája csak a hőmérséklet függvénye:

$$E = U + P = c_{cd}T + U_0 + p\alpha = c_{cd}T + R_dT + U_0 = c_{pd}T + U_0 = c_{pd}T + \text{konstans}$$

egyenlettel már felírhatók a termikus és a kalorikus mennyiségek, illetve a vegyes másodrendű deriváltak.

Az *entalpiát* a meteorológiai gyakorlatban is alkalmazzák izobárikus folyamatok leírására. Ekkor az *entalpiaváltozás* megegyezik a rendszerrel közölt hőmennyiséggel. Ha az entrópia állandó (adiabatikus reverzibilis folyamat), akkor az *entalpiaváltozás* a technikai munkával azonos. Fázisátalakulások során (izobár-izoterm folyamat során) az entalpiaváltozás megegyezik a fázisátalakuláshoz szükséges hővel.

### III.5.5. A szabadentalpia $G(T, p) = U + p\alpha - TS = H - TS$

A

$$G(T, p) = U + p\alpha - TS = H - TS$$

összefüggéssel definiált szabadentalpia, vagy más néven Gibbs-potenciál széles körben használt a fizikában és a meteorológiában. A szabadenergia a belső energiából kettős Legendre-transzformációval jön létre, amelynek során az energia mindkét független változóját megváltoztatjuk. A szabad energiának a meteorológiai gyakorlatban két könnyen kezelhető független változója van, a nyomás és a hőmérséklet. A szabadentalpia hasonlóan a szabadenergiához a fázisátalakulások tárgyalása során nyer igazi értelmet; alapvető fontosságú a felhőfizikában.

A *szabadentalpia* az entalpia, vagyis a bővített termodinamikai rendszer energiájának azon része, ami izotermikus, adiabatikus fázisátalakulások során munkává alakítható. A munkavégzést a fázisátalakulási hő fedezi. (Megjegyezzük, hogy száraz levegő esetén, ahol

nincs fázisátalakulás, izotermikus adiabatikus folyamat nem létezik – nem változhat a nyomás és a specifikus térfogat sem. Nincs munkavégzés, a szabadentalpia állandó.)

A  $TS$  tagot a bővített rendszer kötött energiájának nevezzük, ami megegyezik az egyszerű termodinamikai rendszer kötött energiájával.

Az izotermikus, adiabatikus fázisátalakulás azonos módon zajlik le mind az egyszerű, mind a bővített termodinamikai rendszerben. Tekintsünk kétfázisú, fázisegyensúlyban levő rendszert! Az egyes fázisokban ( $i = 1, 2$ ) megegyezik a szabadenergia és szabadentalpia változása ( $dF = dG$ ) <sub>$i$</sub> . A munkavégzés a fázisátalakulást kísérő térfogatváltozás, ill. egységnyi tömeg esetén a specifikus térfogat változás függvénye. Alakuljon át egységnyi anyagmennyiség az (1) fázisból a (2) fázisba, illetve a (2) fázisból az (1) fázisba!

$$dF_{(1 \rightarrow 2)} = dG_{(1 \rightarrow 2)} = -p(\alpha_2 - \alpha_1) = -dF_{(2 \rightarrow 1)} = dG_{(2 \rightarrow 1)} = p(\alpha_1 - \alpha_2) .$$

Az egyszerűség kedvéért írjuk fel a szabadentalpia megváltozását egykomponensű egyfázisú rendszerre! Tekintsünk egységnyi tömegű száraz levegőt! Az entalpia változását leíró ( $dH = T dS + \alpha d p$ ) egyenlet mindkét oldalából kivonva a  $d(TS)$  kifejezést kapjuk a *szabadentalpia* megváltozását:

$$dG = -S dT + \alpha d p .$$

Izotermikus folyamatok során (ami itt nem adiabatikus) az egységnyi tömegű száraz levegő a szabadentalpia rovására végez munkát. Ezt a hőfelvétel vagy hőleadás fedezi a termodinamika I. főtétele szerint. (Megjegyezzük, hogy izotermikus adiabatikus fázisátalakulások során a munkavégzést a fázisátalakulási hő fedezi.)

A fenti egyenletet összevetve a *szabadentalpiát* mint teljes deriváltat leíró

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T d p$$

egyenlettel, megkapjuk az extenzív állapotjelzőket és az anyagi paraméterekre vonatkozó kifejezéseket:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T,$$

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{c_{pd}}{T}, \quad \left( \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T,$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p .$$

Ideális gázok esetén az *entrópia* definícióját kihasználva a *szabadentalpia* alakja:

$$G(T, p) = U + p\alpha - TS = c_{ad}T + U_0 + T(c_{pd} \ln T - R_d \ln p + S_0) + p\alpha = \\ = c_{pd}T(I - \ln T) + R_d T \ln p - TS_0 + U_0 .$$



### III.5.6. Az entrópia $S(U, \alpha)$

Az eddig bemutatott termodinamika potenciálok energia (fajlagos energia) dimenziójúak voltak. Használhatók azonban termodinamikai potenciálként entrópia típusú mennyiségek is. Így a légköri termodinamikában magát az entrópiát is gyakran alkalmazzuk termodinamikai potenciálként. Ilyenkor ahhoz, hogy a rendszer teljes termodinamikai leírása megadható legyen, független állapotjelzőként a belső energiát és a térfogatot kellene használnunk.

Tekintsünk egységnyi tömegű száraz levegőt, adjuk meg az entrópiáját mint termodinamikai potenciált! A  $(dU = T dS - p d\alpha)$  egyenlet rendezésével kapjuk, hogy:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} d\alpha. \quad (51)$$

Ezt és az *entrópiát* mint teljes deriváltat leíró

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\alpha} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{U} d\alpha \quad (52)$$

egyenletet összevetve kapjuk az első és a második deriváltakra vonatkozó kifejezéseket:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{\alpha}, \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial \alpha} \right)_{U},$$

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{\alpha} = \left( \frac{\partial}{\partial U} \frac{1}{T} \right)_{\alpha} = - \frac{1}{c_{ad} T^2}$$

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} \right)_{U} = \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{p}{T} \right)_{U} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial \alpha} \right)_{U} - \frac{p}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial \alpha} \right)_{U}.$$

Ideális gáz esetén  $U = c_{ad} T + U_0$ , vagyis a fenti egyenlet második tagja 0. A vegyes másodrendű deriváltakra fennáll, hogy:

$$- \frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial \alpha} \right)_{U} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial U} \right)_{\alpha} - \frac{p}{T^2} \left( \frac{\partial U}{\partial U} \right)_{\alpha}$$

Ideális gáz esetén – márpedig a száraz levegő ilyen – a fenti egyenlet bal oldala nulla lesz.

Ugyanolyan hőmérsékletű és nyomású, de különböző fázisban levő anyag (víz) entrópiája nem azonos. A fázisátalakulást hőfelvétel vagy hőleadás kíséri. Elsőfajú fázisátalakulások során az entrópia a specifikus térfogathoz hasonlóan ugrást szenved.

Adott energiájú termodinamikai rendszer akkor van egyensúlyban – a termodinamika II. főtétele szerint – ha entrópiája maximális.

### III.5.7.A specifikus térfogat $\alpha(S,U)$

A teljesség kedvéért megemlítjük, hogy a specifikus térfogat is használható termodinamikai potenciálként. Alkalmazása állandó részecskeszámú rendszerekben indokolt. A meteorológiai gyakorlatban nem használják. Két független állapotjelzője a belső energia és az entrópia. Ezek egy-egy konstans erejéig meghatározottak. Megjegyezzük továbbá, hogy változó részecskeszámú rendszerek esetén a specifikus térfogat helyett a térfogatot kell használnunk, ami additív. Tekintsünk egységnyi tömegű száraz levegőt!

A termodinamika I. főtétele kifejező  $(dU = T dS - p d\alpha)$  egyenlet rendezésével kapjuk, hogy:

$$d\alpha = \frac{T}{p} dS - \frac{1}{p} dU.$$

A *specifikus térfogat teljes deriváltja*

$$d\alpha = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial S} \right)_U dS + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial U} \right)_S dU.$$

A fenti két egyenlet alapján kapjuk az első és a második deriváltakra vonatkozó kifejezéseket:

$$\frac{T}{p} = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial S} \right)_U, \quad \frac{1}{p} = - \left( \frac{\partial \alpha}{\partial U} \right)_S,$$

$$\left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial S^2} \right)_U = \left( \frac{\partial \frac{T}{p}}{\partial S} \right)_U = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_U - \frac{T}{p^2} \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_U.$$

Mivel az ideális gáz belső energiája csak a hőmérséklet függvénye, így az egyenlet jobb oldalának első tagja nulla. A termodinamika II. főtételeből az entrópia állandósága mellett a  $(dU = - p d\alpha)$  helyettesítéssel a specifikus térfogat belső energia szerinti első és második deriváltjára adódik egyszerű formula. A kompresszibilitást az entrópia specifikus térfogat szerinti második deriváltjából számíthatjuk ki:

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha^2} \right)_U = \left( \frac{\partial \frac{p}{T}}{\partial \alpha} \right)_U = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial p}{\partial \alpha} \right)_U - \frac{p}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial \alpha} \right)_U.$$

Az egyenlet bal oldalának második tagja ideális gázokra nulla. A vegyes másodrendű deriváltak azonosságából a következő munkaformulák adódnak:

$$\left(\frac{\partial \frac{1}{P}}{\partial S}\right)_U = - \left(\frac{\partial \frac{T}{P}}{\partial U}\right)_S, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_U = p \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_S - T \left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_S.$$

### III.5.8. A termodinamikai potenciálok általános alakja

A termodinamikai potenciálokra vonatkozó összefüggések általánosan is megfogalmazhatók. Legyen  $f = f(x, y)$  az  $(x, y)$  természetes változók függvényében megadott termodinamikai potenciál, tehát

$$df = f(x, y)$$

vagyis

$$df(x, y) = a dx + b dy$$

teljes differenciál, tehát

$$a = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \quad b = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x.$$

Ebből származtathatók a vegyes parciális deriváltak egyenlőségéből (Young-tétel) a

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$$

Maxwell-relációk.

Az  $f(x, y)$  potenciálból az egyszeres Legendre-transzformációval az  $f(x, y) - ax$ , és a  $f(x, y) - by$ , a kétszeressel pedig az  $f(x, y) - ax - by$  új potenciál származtatható.

Az alábbi táblázat azt mutatja, hogy az általános összefüggésekből milyen jelöléssel adódnak a vizsgált termodinamikai potenciálra vonatkozó összefüggések.

potenciál $f(x, y)$	$x$	$y$	$a = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$	$b = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$
$U$	$S$	$\alpha$	$T$	$-p$
$H = U + p\alpha$	$S$	$p$	$T$	$\alpha$
$F = U - TS$	$T$	$\alpha$	$-S$	$-p$
$G = U + p\alpha - TS$	$T$	$p$	$-S$	$\alpha$
$S$	$U$	$\alpha$	$\frac{1}{T}$	$\frac{p}{T}$

$\alpha$	$U$	$S$	$-\frac{1}{p}$	$\frac{T}{p}$
----------	-----	-----	----------------	---------------

A termodinamikai potenciálok nem függetlenek egymástól: egymással analitikus kapcsolatban állnak. Ha közülük az egyik ismert, a többi egyszerű összefüggések alapján meghatározó. Ezeket a kapcsolatokat nevezzük Gibbs–Helmholtz-relációknak.

### III.6. **Többkomponensű rendszerek**

A következőkben olyan termodinamikai rendszerekkel foglalkozunk, amelyek anyagilag nem egyneműek, több komponensből állnak, s a komponensek maguk is többféle fázisban létezhetnek.

Tekintsünk egy  $k$  komponensű,  $n$  fázisú termodinamikai rendszert. A termodinamikai rendszert zártnak nevezzük, ha a rendszer és környezete között nincs anyagáramlás, vagyis a rendszer tömege állandó. Ha a rendszer és környezete között megengedjük az anyagáramlást, akkor nyitott termodinamikai rendszerről beszélünk. Ilyen rendszer pl. egy nedves levegőrész, amibe elmozdulása során vízcseppek és jégzemek sodródhatnak be, illetve amiből (pl. emelkedő felhőlevegő) vízcseppek és jégzemcsék hullanak ki.

Zárt fázisról beszélünk, ha az adott fázis tömege nem változik, nincs fázisátalakulás. Nyitott fázisú rendszerről beszélünk, ha az egyes fázisok között fázisátalakulás megy végbe, azaz az egyes fázisok tömege változik. Nyitott fázisú rendszerről beszélünk akkor is, ha az egyes fázisok között dinamikus egyensúly van, vagyis ugyanannyi anyag alakul át az egyik fázisból a másikba, mint fordítva.

A továbbiakban olyan nyitott fázisú termodinamikai rendszerrel foglalkozunk, amelynek össztömege állandó. Megjegyezzük, hogy amennyiben a kezdetben  $V$  térfogatú egyfázisú rendszer tömege megváltozik, akkor ezzel a változással arányosan változik a rendszert leíró termodinamikai potenciál értéke is, mert a termodinamikai potenciálok extenzív mennyiségek.

A zárt fázisú egykomponensű termodinamikai rendszert (állandó részecskeszám) két további termodinamikai állapothatározó, a hőmérséklet ( $T$ ) és a nyomás ( $P$ ) egyértelműen meghatározza.

Nyitott fázisú termodinamikai rendszerben további állapothatározókat kell bevezetnünk: a különböző komponensek ( $i = 1, 2, \dots, k$ ) adott fázisbeli ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) koncentrációját ( $c_i^{(j)}$ ), vagy tömegét ( $m_{i,j}$ ), illetve részecskeszámát ( $N_{i,j}$ ). Adott fázisban adott komponens mennyisége fázisátalakulások, illetve kémia reakciók során változhat. (A dinamikus meteorológiában csak a víz fázisátalakulásai játszanak szerepet, ezért ennek makroszkopikus leírására törekszünk.)

Az egyes részecskefajták  $c_i^{(j)}$  koncentrációja a ( $j$ ) fázisban:

$$c_i^{(j)} = \frac{m_{i,j}}{\sum_{i=1}^k m_{i,j}},$$

azaz  $n^{(k-1)}$  egymástól független koncentráció adható meg  $\left( \sum_{i=1}^k c_i^{(j)} = 1 \right)$ .

A nyitott fázis legfontosabb termodinamikai tulajdonsága, hogy belső energiája nemcsak azáltal változhat, hogy a környezetétől hőt vesz fel vagy azon munkát végez, hanem a részecskék felvételével vagy leadásával is.

Ha a teljes rendszer termikusan zárt ( $dQ = 0$ ), tömege ( $m$ ) és térfogata ( $V$ ) állandó, akkor zárt fázisok esetén a termodinamika I. főtétele szerint  $dU = 0$ .

Ha a nyitott fázisú rendszer termikusan zárt ( $dQ = 0$  de az egyes fázisok tömege (vagy részecskeszáma) megváltozik, akkor az a teljes rendszer belső energiájának megváltozását eredményezi.

### III.6.1.A kémiai potenciál

A nyitott fázisú rendszerek belső energiáját a fázisba belépő részecskék is befolyásolják. A belső energia megváltozása a kémiai potenciál ( $\mu_i$ ) segítségével adható meg. A kémiai potenciál egységnyi anyagmennyiségnek a kérdéses ( $i$ ) fázisba való belépését kísérő belsőenergia-változást adja meg. Leegyszerűsítve azt mondhatjuk, hogy a fázisátmenetek hajtóereje a különböző fázisok közötti kémiai potenciálok különbsége. Két fázis dinamikus egyensúlyban van, ha kémiai potenciáljuk megegyezik.

Egykomponensű egyfázisú rendszerben a belső energia a rendszer tömegének növekedése miatt is bekövetkezhet. A tapasztalat szerint ebben az esetben a termodinamika I. főtétele kiegészül a kémia potenciál segítségével kifejezett elemi belsőenergia-változással:

$$dU = T dS + p dV + \mu dm.$$

Ebben az esetben a belső energia az entrópia és a térfogat mellett a rendszer anyagmennyiségétől (tömegétől) is függ ( $U = U(S, V, m)$ ). Így a belső energia teljes differenciálja a

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,m} dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,m} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S,V} dm$$

alakot ölti. Összevetve ezt az I. főtételel megállapítható, hogy

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial m} \right)_{S,V}.$$

Amennyiben a rendszer entrópiája és térfogata állandó, a kémiai potenciál megegyezik az egységnyi tömegnövekedés hatására bekövetkező belsőenergia-változással. A kémiai potenciál tehát intenzív mennyiség. A kémiai potenciált általánosan adott komponensre és adott fázisra értelmezzük, értéke meghatározza, hogy adott kémiai folyamat, illetve fázisátalakulás – egyéb feltételek teljesülése esetén pl. katalizátorok megléte a kémiai folyamatokhoz, aeroszol részecskék, vagy jégképző magvak jelenléte a kondenzációhoz – végbemegy vagy nem.

Egykomponensű kétfázisú rendszerben ( $j = 1, 2$ )

$$\mu^{(j)} \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial m_j} \right)_{S,V}$$

Ha a két fázis dinamikus egyensúlyban van, akkor

$$\mu^{(1)} = \mu^{(2)} \quad \text{és} \quad \mu^{(1)} \Delta m = \mu^{(2)} (-\Delta m)$$

### III.6.2. Többfázisú rendszerek

Most tekintsünk egy  $k$  komponensű és  $n$  fázisú, de állandó össztömegű ( $m$ ) és térfogatú ( $V$ ), s így állandó specifikus térfogatú  $\left( \alpha = \frac{V}{m} \right)$  termodinamikai rendszert! A rendszer belső energiájának megváltozása az egyes fázisok részecskefelvétele, illetve -leadása során

$$(dU)_{S,\alpha} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dm_{i,j},$$

ahol

$$\mu_i^{(j)} = \left( \frac{\partial U}{\partial m_{i,j}} \right)_{S,\alpha}$$

A  $\mu_i^{(j)}$  kémiai potenciál megadja az egységnyi össztömegű termodinamikai rendszer belsőenergia-változásának és a  $(j)$ -edik fázisban az  $i$ -edik komponens tömegváltozásának az arányát. Ez ugyanaz, mint az  $i$ -edik komponens  $(j)$ -edik fázisbeli belsőenergia-változásának és tömegváltozásának az aránya.

A fenti egyenletek segítségével felírhatjuk a termodinamika I. főtételét nyitott fázisú rendszerekre. A rendszer belsőenergia-változása a hőközlésen és a tágulási munkán kívül függ az egyes fázisokban felvett vagy leadott részecskék mennyiségétől és kémiai potenciáljától.

$$dU = dQ + dW + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dm_{i,j}$$

Az egységnyi tömegű rendszer belsőenergia-változása:

$$dU = dQ - p d\alpha + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dm_{i,j}$$

Kvázisztatikus reverzibilis folyamatokban:  $dQ = T dS$ . Az  $S(U, \alpha, m_{i,j})$  entrópia megváltozása:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} d\alpha - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dm_{i,j}.$$

A fenti egyenletek alapján értelmezhetjük a nyitott fázisú rendszerek termodinamikai potenciáljait. A szabad entalpia ( $G = U - TS + p\alpha$ ) megváltozására kapott egyenlet új alakja:

$$dG = -S dT + \alpha dp + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dm_{i,j}.$$

Nyitott fázisú rendszerek szabad entalpiája  $T, p$  és  $m_{i,j}$  függvénye, tehát

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, m_{i,j}} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, m_{i,j}} dp + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial G}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p} dm_{i,j}.$$

A kémiai potenciál tehát kifejezhető a szabad entalpia megváltozásával:

$$\mu_i^{(j)} = \left( \frac{\partial G}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p}.$$

A fenti eljáráshoz hasonló módon, a kémiai potenciál a nyílt rendszer szabadenergia- ( $F = U - TS$ ) és entalpia- ( $H = U + p\alpha$ ) függvényének segítségével is megadható:

$$\mu_i^{(j)} = \left( \frac{\partial F}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, \alpha} = \left( \frac{\partial H}{\partial m_{i,j}} \right)_{S, p}.$$

A Gibbs-potenciál megváltozására felírt egyenletből következik az is, hogy

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, m_{i,j}} = -S, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, m_{i,j}} = \alpha.$$

A fenti összefüggés alapján készített vegyes deriváltak egyenlőségét, valamint a kémiai potenciál  $\left[ \mu_i^{(j)} = \left( \frac{\partial G}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p} \right]$  definíciója alapján a szabadentalpia tömeg, nyomás, illetve hőmérséklet szerinti megváltozását felírva újabb Maxwell-relációkhoz juthatunk:

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial m_{i,j}} \right)_p = \left( \frac{\partial \mu_i^{(j)}}{\partial T} \right)_{p, m_{i,j}} = - \left( \frac{\partial S}{\partial m_{i,j}} \right)_{p, T}, \quad \left( \frac{\partial \mu_i^{(j)}}{\partial p} \right)_{T, m_{i,j}} = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p}.$$

A kémiai potenciál megváltozása a  $\left[ \mu_i^{(j)} = \left( \frac{\partial G}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p} \right]$  kifejezés szerint felírható a hőmérséklet és a nyomás függvényében:

$$(d\mu_i^{(j)}) = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial m_{i,j}} \right)_p dT + \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial m_{i,j}} \right)_T dp = \left( \frac{\partial \mu_i^{(j)}}{\partial T} \right)_{p, m_{i,j}} dT + \left( \frac{\partial \mu_i^{(j)}}{\partial p} \right)_{T, m_{i,j}} dp .$$

Ez érthető, hiszen a kémiai potenciál szabadentalpia-változással történő megadása szerint a nyomás és a hőmérséklet függvénye  $(\mu_i^{(j)}(T, p))$ . A kémiai potenciál parciális megváltozását – a vegyes második deriváltak egyenlőségét felhasználva – felírhatjuk az entrópia, illetve a specifikus térfogat megváltozásával is:

$$(d\mu_i^{(j)}) = - \left( \frac{\partial S}{\partial m_{i,j}} \right)_{p, T} dT + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p} dp .$$

Teljesül továbbá, hogy

$$m_{i,j} (d\mu_i^{(j)}) = - m_{i,j} \left( \frac{\partial S}{\partial m_{i,j}} \right)_{p, T} dT + m_{i,j} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p} dp .$$

Emlékeztetünk, hogy a specifikus térfogat az egységnyi tömegű termodinamikai rendszer térfogata. A térfogat additív mennyiség. A mi esetünkben, amikor az össztömeg állandó ( $dm = 0$ ):

$$d\alpha = \frac{dV}{m} .$$

Adott fázis egy komponensének vizsgálatáról térjünk rá a teljes rendszer leírására!

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k m_{i,j} (d\mu_i^{(j)}) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \left( - m_{i,j} \left( \frac{\partial S}{\partial m_{i,j}} \right)_{p, T} dT + m_{i,j} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p} dp \right) = - S dT + \alpha dp ,$$

hiszen egységnyi tömegű anyag térfogatával dolgozunk. Fontos hangsúlyozni, hogy az  $\alpha$  specifikus térfogat az egész rendszerre jellemző. Ez azt jelenti, hogy a rendszer minden eleme (adott fázis adott komponense) a  $V$  térfogat egy részét foglalja el. Az így definiált parciális térfogatok összege adja ki a teljes térfogatot:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k m_{i,j} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p, (m)} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \frac{m_{i,j}}{m} \left( \frac{\partial V}{\partial m_{i,j}} \right)_{T, p} = \alpha .$$

A fenti egyenletek összevetéséből következik a Gibbs–Duheim-reláció, vagyis:

$$- S dT + \alpha dp = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k m_{i,j} d\mu_i^{(j)} .$$



A fenti egyenlőséget a  $dG = -SdT + \alpha dp + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dm_{i,j}$  összefüggésbe helyettesítve kapjuk, hogy:

$$dG = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k d(m_{i,j} g_i^{(j)}) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k m_{i,j} d\mu_i^{(j)} + \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} dm_{i,j} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k d(\mu_i^{(j)} m_{i,j}),$$

$$G = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k g_i^{(j)} m_{i,j} = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k \mu_i^{(j)} m_{i,j},$$

ahol  $g_i^{(j)} = \left( \frac{\partial G}{\partial m_{i,j}} \right)$  az adott fázis adott komponensére jutó parciális szabadentalpia. Így tehát a változó részecskeszámú rendszerek és a fázisátalakulásokat kísérő folyamatok leírásában oly fontos kémiai potenciál nem más, mint az adott komponens szabadentalpiája, amit értelmezhetünk természetesen tömegegységnyi mennyiségre is.

### III.6.3.A Gibbs-féle fázisszabály

Tekintsünk egy  $k$  komponensű  $n$  fázisú zárt termodinamikai rendszert (pl. a felhőlevegőt, ahol a vízgőzfázis mellett víz-, vagy jégfázis is található). Ennek  $2 + n(k-1)$  független változója lesz: a két termikus állapotjelző, a hőmérséklet és a nyomás, továbbá a fázisonként  $k-1$ , összesen tehát  $n(k-1)$  független koncentráció. (Megjegyezzük, hogy három termikus állapotjelzővel  $(p, T, \alpha)$ , foglalkoztunk de közöttük mindig fennáll az állapotegyenlet.)

A rendszer viselkedését egyensúlyban  $k(n-1)$  független egyenlet írja le, hiszen az egyes gázkomponensek kémiai potenciálja, illetve szabadentalpiája minden fázisban ugyanakkora. Ez komponensenként  $n-1$  egyenletet jelent.

A  $k$  komponensű  $n$  fázisú heterogén termodinamikai rendszer akkor van egyensúlyban, ha a rendszerben mindenütt ugyanakkora a hőmérséklet és a nyomás (*termikus és mechanikai egyensúly*):

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(n)}, \quad p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(n)}.$$

Heterogén rendszerben a különböző fázisokat makroszkopikus határfelületek választják el, ezért az egyensúly további feltétele, hogy az egyes komponensek kémiai potenciálja, illetve szabadentalpiája minden fázisban ugyanakkora legyen (*fizikai-kémiai egyensúly*):

$$g_1^{(1)} = g_1^{(2)} = \dots = g_1^{(n)}$$

$$g_2^{(1)} = g_2^{(2)} = \dots = g_2^{(n)}$$

.....

$$g_k^{(1)} = g_k^{(2)} = \dots = g_k^{(n)}.$$

Ebből megállapíthatjuk, hogy az adott számú gázkomponensből álló rendszerben legfeljebb hány fázis alakulhat ki: Mivel

$$k(n - 1) \leq 2 + n(k - 1),$$

azaz

$$n \leq k + 2.$$

Az egyenlőtlenség megmutatja, hogy a rendszerben  $f$  állapotjelző választható meg egymástól függetlenül. Az így megfogalmazott

$$f = k + 2 - n$$

egyenlőséget Gibbs-féle fázisszabálynak nevezzük.