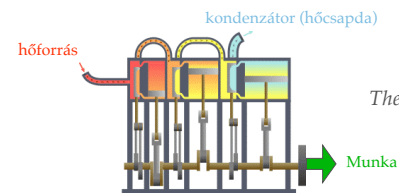


TERMODINAMIKA

KELLERMAYER MIKLÓS

A FIZIKA ENERGIAÁTALAKULÁSOKKAL FOGLALKOZÓ ÁGA



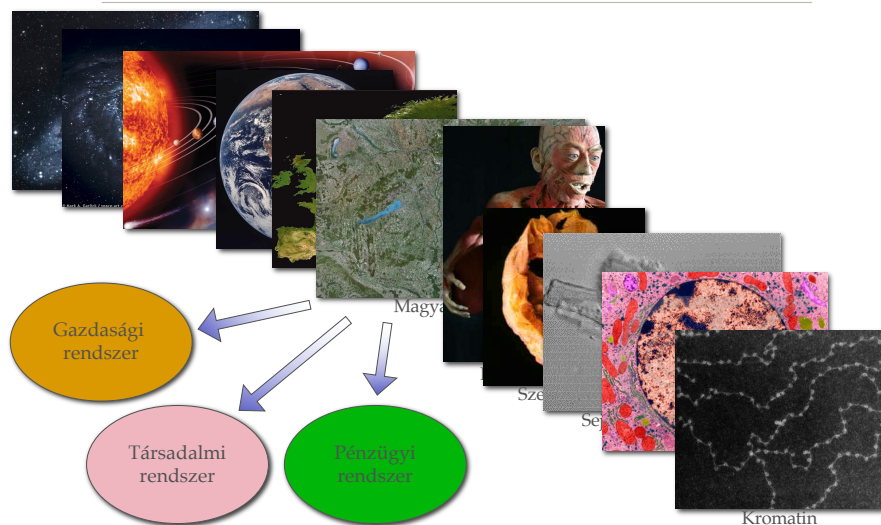
Therme (Gr) hő, dynamis (Gr) erő.

- A *termodinamika* a természeti jelenségek, folyamatok kiváltó okait, mozgató rugóit mutatja meg.
- Fontossága az általánosíthatóságból származik.
- Általánosíthatóság miatt absztrakt, bonyolult, nehezen érthető fogalomrendszere van.

"Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more."

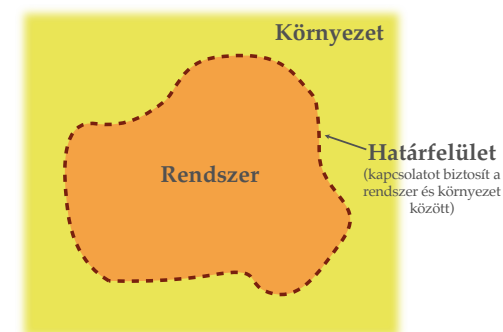
-Arnold Sommerfeld

TERMODINAMIKAI RENDSZER



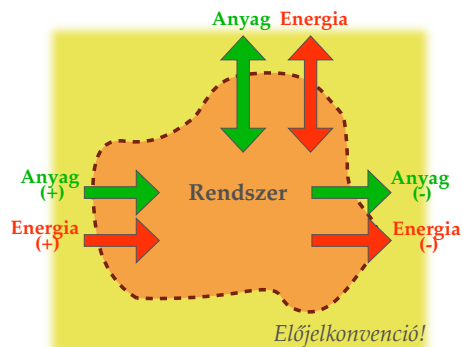
A TERMODINAMIKAI RENDSZER ABSZTRAKCIÓJA

Definíció: a termodinamikai rendszer a természet azon makroszkópikus része, amelyet vizsgálni kívánunk.

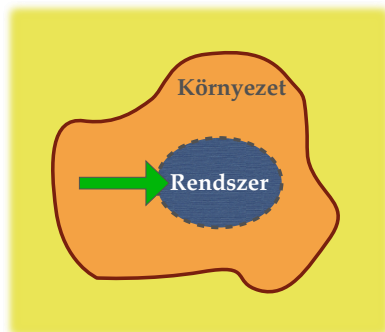


A TERMODINAMIKAI RENDSZER KAPCSOLATBAN ÁLL A KÖRNYEZETTEL

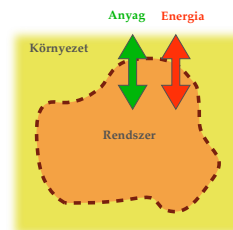
A határfelületen a rendszer és környezet közötti anyag- és energiacsere valósulhat meg.



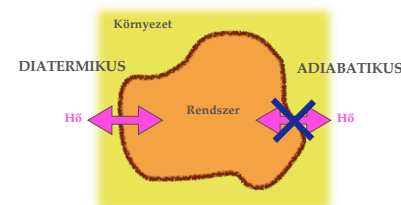
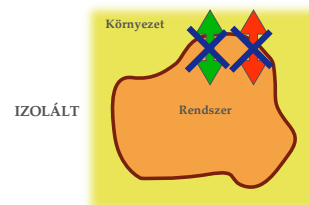
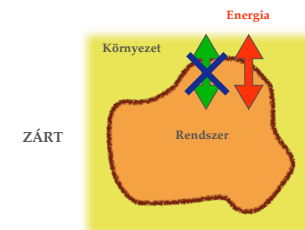
A rendszer azonosítása fontos következményekkel jár a folyamatokra nézve.



A TERMODINAMIKAI RENDSZER TÍPUSAI



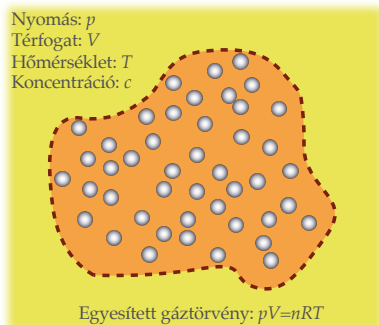
Az élő rendszerek nyitott rendszerek.



A TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE

Makroszkópikus jellemzés: *állapothatározók* - egyértelműen meghatározzák a rendszer állapotát.

- *Extenzív* mennyiségek: értékük arányos a rendszer méretével
- *Intenzív* mennyiségek: értékük független a rendszer méretétől



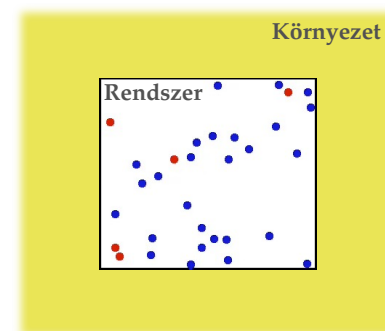
| Extenzív mennyiség | Intenzív mennyiség | Szorzat: energiaváltozás |
|---------------------------------|---------------------------------|---|
| Térfogat (V) | Nyomás (p) | Térfogati munka ($p\Delta V$) |
| Anyag-mennyiség (n) | Kémiai potenciál (μ) | Anyaggal szállított munka ($\mu\Delta n$) |
| Töltés (Q) | Elektromos potenciál (ϕ) | Elektromos munka ($\phi\Delta Q$) |
| Entrópia (rendezetlenség, S) | Hőmérséklet (T) | Hőcsere ($T\Delta S$) |

A TERMODINAMIKAI RENDSZER JELLEMZÉSE

Mikroszkópikus jellemzés: belső energia (E)

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{egyéb}$$

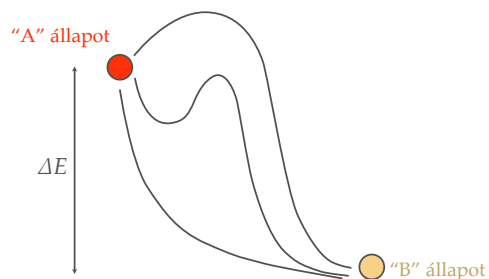
E értéke pontosan nem, csak annak változása (ΔE) határozható meg. (N.B.: $E = E_{Takt} - E_{0abs}$)



A belső energia nem tartalmazza a makroszkópikus test helyzeti és mozgási energiáját!

A BELSŐ ENERGIA (E) “ÁLLAPOTFÜGGVÉNY”

- **Állapotfüggvények:** a rendszer állapothatározóinak (független változóinak) egyértékű függvényei.
- Az állapotfüggvények változása csak a rendszer kiindulási és végállapotától függ; a bejárt úttól független (Hess-tétel).

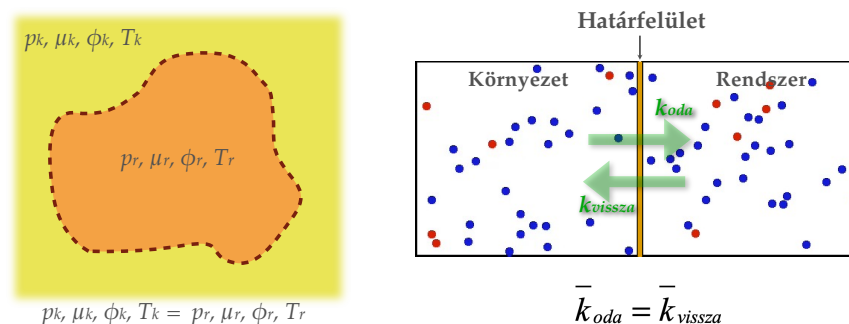


További állapotfüggvények: entalpia (H), szabadenergia (F), szabadentalpia (G), entrópia (S)

EGYENSÚLY

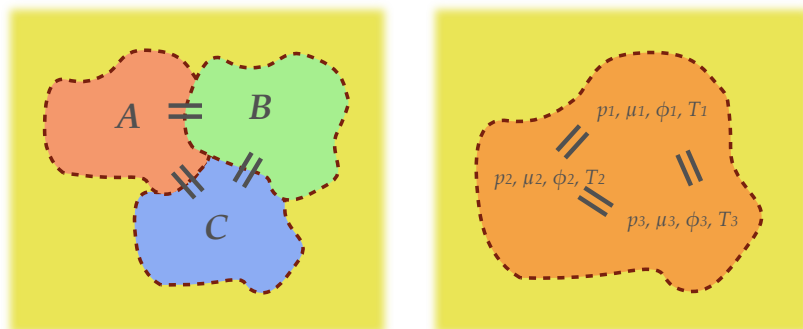
Makroszkópikus jellemzés:
intenzív változók kiegyenlítették
(a rendszer és környezete között -
vagy a rendszer különböző
részein - egyenlőek)

Mikroszkópikus jellemzés:
az oda- és visszaható
folyamatok átlagos
sebessége megegyezik.



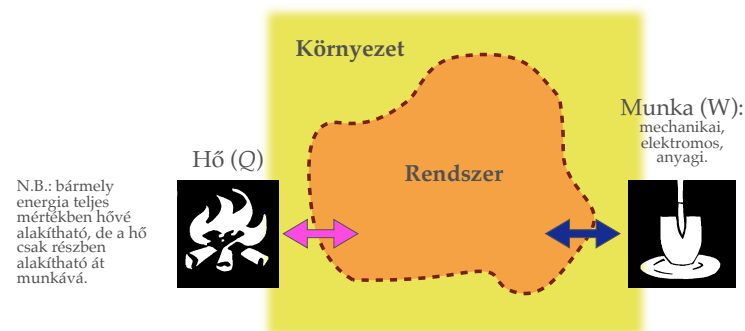
A TERMODINAMIKA 0. FŐTÉTELE

- Ha két rendszer (A és B) külön-külön termodinamikai **egyensúlyban** van egy harmadikkal (C), akkor egymással is egyensúlyban vannak.
- Egyensúlyban levő rendszer különböző pontjain az intenzív mennyiségek egyenlőek (azaz, **nincsenek** termodinamikai **áramok**).



VÁLTOZÁS

- A termodinamika a rendszerben bekövetkező változásokra kíváncsi.
- Változás előidéző: **hőközléssel**, **munkavégzéssel**.
- A folyamat eredménye: a rendszer belső energiája megváltozik. (N.B.: többnyire zárt rendszerrel foglalkozunk.)



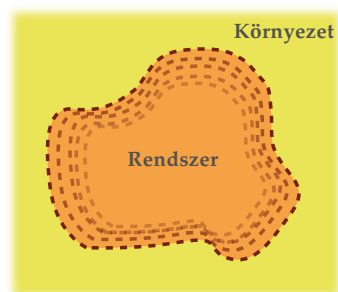
A változás előjele +, ha a rendszernek adunk át hőt vagy végzünk rajta munkát.
A változás előjele -, ha a rendszer ad át hőt vagy végez munkát.

EGYENSÚLYI VÁLTOZÁS

Megfogalmazások:

- Reverzibilis változás (reverzibilisen vezetett folyamat).
- Reverzibilis (megfordítható, egyensúlyi, infinitezimális) lépések sorozata; a rendszer a változás minden lépése során egyensúlyban van.
- "Végtelenül lassú", "kvázisztatikus" folyamat.
- A környezetben nem történik maradandó (kompenzáló) energiaváltozás (a rendszer és a környezet munkája - ellentétes előjellel - megegyezik).

Jellemző: A rendszer munkavégzése maximális.



A TERMODINAMIKA I. FŐTÉTELE

- **Energiamegmaradás** törvénye: az univerzum energiamennyisége állandó.
- Különböző energiák egymásba átalakulhatnak, de az összenergia állandó marad.
- A rendszer belső energiájának megváltozása egyenlő a közölt hő (Q_E) és rendszeren végzett munka (W) (i.e., különböző munkatagok) összegével.

$$E_2 - E_1 = \Delta E$$

Kezdeti és végállapotok belső energiái közötti különbség.

$$\Delta E = Q_E + W$$

Munkatagok: Térfogati munka
 $W_v = -p\Delta V$

Negatív, mert a rendszeren végzett térfogati munka esetén $V_2 > V_1 < 0$.
(A rendszert összenyomjuk)

Elektromos munka:
 $W_Q = q\Delta Q$

Anyagi munka:
 $W_n = \mu\Delta n$

Általánosítva:
 $W^i = y^i_{int} \Delta x^i_{ext}$

Izochor folyamat esetében ($\Delta V = 0$):

$$\Delta E = Q_V$$

Belső energiaváltozást a cserélt hő szolgáltatja.

Izobár folyamat esetében ($p = \text{konstans}$):

$$\Delta E = Q_p + W_v = Q_p - p\Delta V$$

N.B.: bármely energia teljes mértékben hővé alakítható, de a hő csak részben alakítható át munkává.

TERMODINAMIKAI FOLYAMATOK

- **Izobár:** állandó nyomáson végbemenő folyamat.
- **Izochor (izometriás, izovolumetriás):** állandó térfogaton végbemenő folyamat.
- **Izotermikus:** állandó hőmérsékleten végbemenő folyamat.
- **Adiabatikus:** hőcsere nélkül végbemenő folyamat.
- **Izentrópiás folyamat:** állandó entrópia mellett végbemenő folyamat.
- **Izentalpiás folyamat:** állandó entalpia mellett végbemenő folyamat.
- **"Steady state":** konstans belső energia mellett végbemenő folyamat.

ENTALPIA

- „Hőtartalom” (H)
- A rendszer által **állandó nyomáson** elnyelt teljes hőmennyiség.
- Termodinamikai állapotfüggvény, mely segítségével kiszámítható a rendszer által **állandó nyomáson** végzett hasznos munka.
- *enthalpein* (Gr) melegíteni

$$\Delta E = Q_p + W_v = Q_p - p\Delta V$$

A rendszerben izobár folyamat során bekövetkező belső energia változás.

Entalpia:

$$H = E + pV$$

E, p, V : egyensúlyi belső energia, nyomás és térfogat.

Entalpiaváltozás:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

N.B.: Hőközlés hatására, állandó nyomáson, a rendszer belső energiája nő, és térfogati munkát végez a környezeten (ΔV pozitív).

Izobár folyamat esetén ($p = \text{konstans}$):

$$\Delta H = Q_p$$

Ha a térfogati munkán kívül nincs más energiaváltozás. Q_p = állandó nyomáson mért reakcióhő.

Izochor folyamat esetén ($V = \text{konstans}$):

$$\Delta E = Q_v$$

Térfogati munka = 0.
 Q_v = állandó térfogaton mért reakcióhő.

Standard állapot: 25 °C, 1 atm. Vegyületek standard entalpiája (ΔH°): 1 mól vegyület standard állapotban, állandó nyomáson mért képzéshője.

A TERMODINAMIKA II. FŐTÉTELE

- "Entrópiatétel."
- A hő magától a magasabb hőmérsékletű helyről áramlik a hidegebb felé.
- Hő maradéktalanul nem alakítható át semmiféle más energiává.
- Izolált rendszerben önmaguktól csak olyan folyamatok játszódhatnak le, amelyek során az egyes kölcsönhatásokat jellemző intenzív mennyiségek kiegyenlítődni igyekeznek (a rendszer egyensúlyra törekszik).
- Spontán (önként lejátszódó) folyamatok olyan irányban történnek, hogy az "entrópia" növekedik. A termodinamikai egyensúlyt az "entrópiamaximum" jellemzi.
- Spontán folyamatok a valószínűbb állapot felé haladnak (irreverzibilisek).
- Statisztikus törvény.



A leesett és szétört cserép magától nem emelkedik vissza a helyére.

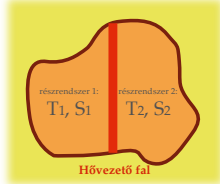


Az óceánok szinte kimeríthetetlen hőtartalmát nem tudjuk spontán munkavégzésre használni.

ENTRÓPIA

- Izolált rendszerben hőmérséklet-kiegyenlítés során az entrópia mindig nő.

Magárahagyott, izolált rendszer



$$\Delta E = \Delta(E_1 + E_2) = \Delta E_1 + \Delta E_2 = 0$$

Izolált rendszer esetén a belső energia állandó ($\Delta E = 0$).

$$\Delta E_1 = T_1 \Delta S_1 \quad \Delta E_2 = T_2 \Delta S_2$$

Termikus kölcsönhatás energiaváltozásai.

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Az entrópia extenzív mennyiség.

$$\Delta S = \frac{\Delta E_1}{T_1} + \frac{\Delta E_2}{T_2} = \Delta E_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

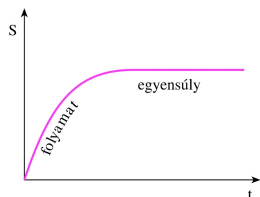
N.B.: $\Delta E_1 = -\Delta E_2$.

$$T_1 > T_2 \quad \text{vagy} \quad T_1 < T_2 : \Delta S > 0$$

Ha a kezdeti hőmérsékletek különböznek, az entrópia nő.

$$T_1 = T_2 : \Delta S = 0$$

Ha a kezdeti hőmérsékletek megegyeznek, az entrópia nem változik.



ENTRÓPIA

- *Entrópia* (*S*, *entrepein* (Gr) megfordítani): a termodinamikai rendszer hasznos munkavégzésre való alkalmatlanságának mértéke. Állapotfüggvény (mértékegység: J/K).
- „*Hasznavehetetlen*” energia mértéke.
- Termodinamikai *valószínűség* mértéke.
- *Rendezetlenség* mértéke.
- Az "idő nyila" (arrow of time; az univerzum entrópiája folyamatosan növekedik).

Fenomenologikus meghatározás:

Termodinamikai folyamatok (kölcsönhatások) során végbemenő energiaváltozás:

$$\Delta E = \sum y^i_{\text{int}} \Delta x^i_{\text{ext}}$$

Intenzív mennyiségek (y) és extenzív mennyiség-különbségek (Δx) szorzatai.

Termikus kölcsönhatással kapcsolatos energiaváltozás:

$$Q_E = T \Delta S$$

Intenzív mennyiség: hőmérséklet (T)
Extenzív mennyiség: entrópiaváltozás (ΔS)

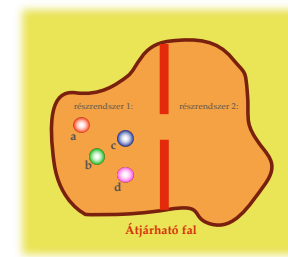
Entrópiaváltozás:

$$\Delta S = \Delta Q / T$$

Reverzibilis (egyensúlyi) izotermális folyamatban cserélt hő mértéke.

AZ ENTRÓPIA STATISZTIKUS ÉRTELMEZÉSE

- *Makroállapot*: a rendszer állapothatározókkal jellemzett állapota.
- *Mikroállapot*: a rendszer belső szerkezeti állapota (összes részecske helye, sebessége, stb.)
- A *legvalószínűbb makroállapotban* a lehetséges mikroállapotok száma a legnagyobb.
- Egy makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma: *termodinamikai valószínűség* (Ω).



| Makroállapot | 1. részrendszerben levő részecskék száma | 1. részrendszer szerkezete | Mikroállapotok száma (Ω) |
|--------------|--|----------------------------|-----------------------------------|
| A | 4 | abcd | 1 |
| B | 3 | abc,abd,acd,bcd | 4 |
| C | 2 | ab, ac, ad, bc, bd, cd | 6 |
| D | 1 | a, b, c, d | 4 |
| E | 0 | - | 1 |

Entrópia:

$$S = k_B \ln \Omega$$

k_B = Boltzmann-állandó ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K)

A TERMODINAMIKA III. FŐTÉTELE

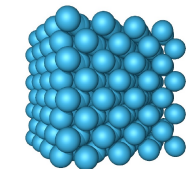
- Nernst-tétel.
- Egykomponensű, kristályosodó anyag entrópiája 0 K hőmérsékleten 0.

0 K hőmérsékleten a termikus mozgások befagynak, nincs termikus kristályhiba.

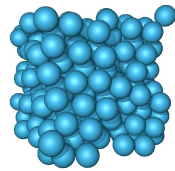
$$\Omega = 1 \quad \text{Mikroállapotok száma 1.}$$

Egykomponensű rendszer lévén, egyféle elrendezés lehetséges.

$$S = k_B \ln 1 = 0$$

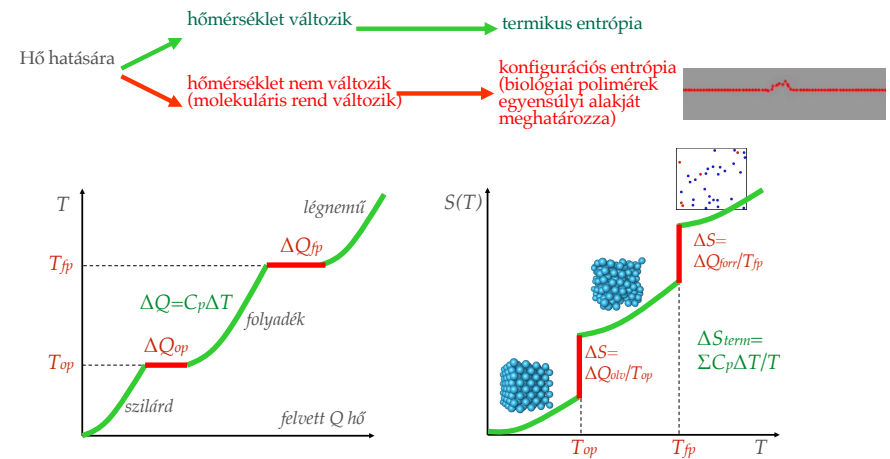


Rendezett kristály:
Alacsony entrópia
(0 K hőmérsékleten $S=0$)



Redezetlen folyadék:
Magas entrópia

HŐMÉRSÉKLET ÉS ENTRÓPIA VÁLTOZÁSA TERMIKUS KÖLCSÖNHATÁS SORÁN



SZABADENERGIA ÉS SZABADENTALPIA

- Szabadenergia: "free energy" (F), Helmholtz-féle szabadenergia
- Izoterm, izochor (állandó térfogatú) (nem izolált) rendszerből kinyerhető hasznos munka.
- Állapotfüggvény

$$F = E - TS$$

F: szabadenergia
E: belső energia
T: abszolút hőmérséklet
S: entrópia

Állapotfüggvények közötti összefüggések:

| H | | |
|----|---|----|
| E | | pV |
| TS | F | pV |
| TS | | G |

- Szabadentalpia: Gibbs-féle szabadenergia (G), Gibbs-potenciál.
- Izoterm, izobár (nem izolált) rendszerből kinyerhető hasznos munka.
- Állapotfüggvény

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_r + \Delta S_k$$

$$\Delta S_k = -\Delta H_r/T$$

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_r - \Delta H_r/T$$

$$-T\Delta S_{tot} = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$\Delta G = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

S_{tot} = teljes entrópia (univerzum entrópiája)
 S_r = rendszer entrópiája
 S_k = környezet entrópiája
 H_r = rendszer entalpiája

$$H = G + TS$$

Entalpia = hasznos munka + hasznavetetlen energiaváltozás

Spontán folyamatok során az univerzum entrópiája nő ($\Delta S_{tot} > 0$):

$$\Delta S_r > \Delta H_r/T$$

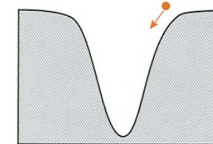
Spontán folyamatok során a szabadentalpia csökken ($\Delta G < 0$):

$$\Delta G = \Delta H_r - T\Delta S_r < 0$$

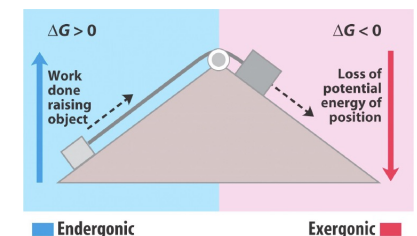
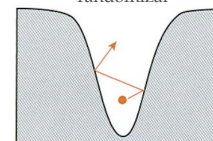
SZABADENTALPIA ÉS ENTRÓPIA JELENTŐSÉGE

- Spontán folyamatok azok, amelyek során a szabadentalpia-változás negatív ($\Delta G < 0$), illetve az univerzum entrópiája nő ($S_{tot} > 0$).

Szabadentalpia-csökkenés: stabilizál



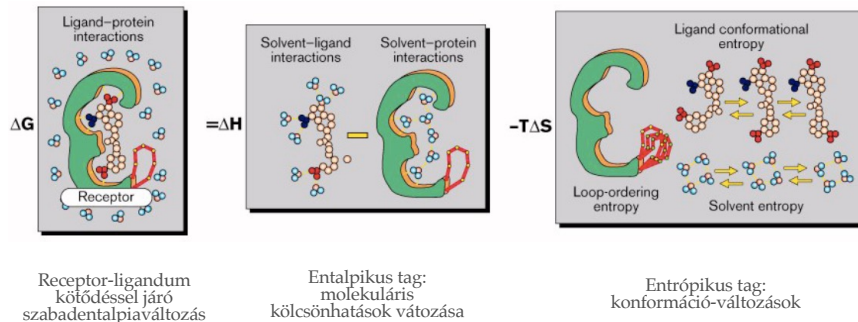
Entrópianövekedés: randomizál



- Csatolt folyamatok segítségével munkavégzés.
- Lokális entrópiacsökkenés érhető el.
- Az élet **entrópiafaló** rendszer (az univerzum entrópiánövekedése révén saját entrópiája csökken).

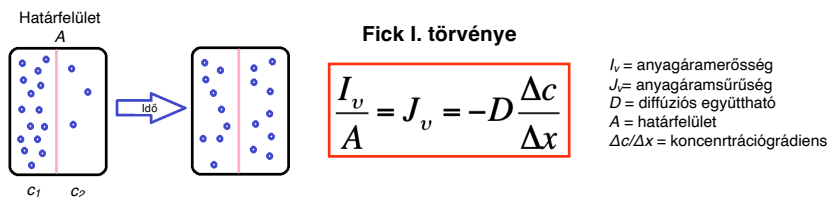
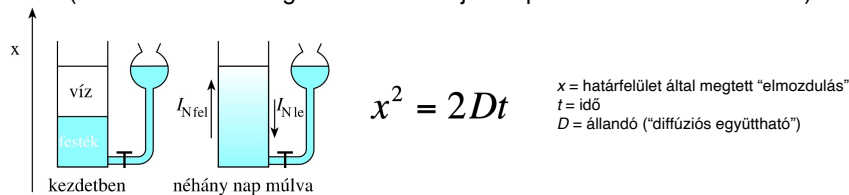
SZABADENTALPIA ÉS ENTRÓPIA JELENTŐSÉGE

- **Entalpikus** tag: molekuláris kölcsönhatások (kovalens, van der Waals, elektrosztatikus, hidrogén-híd)
- **Entrópikus** tag: belső szerkezeti rendezetlenség (oldószermolekulák és ionok elrendeződése, szabadsági fok, rotációs és translációs átrendeződések)



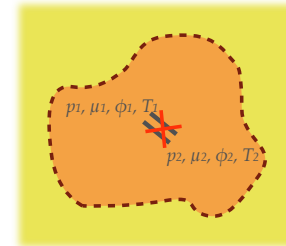
ANYAGÁRAM - DIFFÚZIÓ

Makroszkópikus következmény: koncentráció-kiegyenlítődés (részecskék hőmozgása révén létrejövő spontán elkeveredés miatt)



TERMODINAMIKAI ÁRAMOK

- A természeti folyamatok ritkán reverzibilisek.
- Ha a rendszer különböző pontjain különbségek vannak az intenzív mennyiségekben, áramok (termodinamikai **áramok**) lépnek fel. Ezek az **irreverzibilis** folyamatok) az egyensúly helyreállítására irányulnak („irreverzibilis termodinamika”).



Onsager-féle lineáris törvény:

$$J = LX$$

Extenzív mennyiség áramsűrűsége (termodinamikai áram):

$$J = \frac{\Delta x_{ext}}{A \Delta t}$$

Vezetési együttható (termodinamikai koeficiens):

$$L$$

Intenzív mennyiség térbeli grádiense (termodinamikai erő):

$$X = -\frac{\Delta y_{int}}{\Delta x}$$

| Termodinamikai áram | Áramot fenntartó intenzív mennyiség-különbség | Áramsűrűség | Törvény |
|----------------------|---|--|------------------|
| Hőáram | Hőmérséklet (T) | $J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$ | Fourier |
| Térfogati áram | Nyomás (p) | $J_v = -\frac{R^2}{8\eta} \frac{\Delta p}{\Delta x}$ | Hagen-Poiseuille |
| Elektromos áram | Elektromos potenciál (ϕ) | $J_Q = -\frac{1}{\rho} \frac{\Delta \phi}{\Delta x}$ | Ohm |
| Anyagáram (diffúzió) | Kémiai potenciál (μ) | $J_n = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$ | Fick |

A hőmozgást végző részecske útja random ütközésekkel tarkított

Mikroszkopikus következmény: a részecskék bejárják a teljes térfogatot

Diffúzió: random hőmozgás miatt fellépő transzportfolyamat; szétterjedés.

A random hőmozgás láthatóvá tehető: Brown-mozgás

Tejben szuszpendált zsírcseppek (0.5-3 μm)

Brown-részecske útvonala (trajektória)

Bolyongás ("random walk")

Diffúziós állandó: $D = \frac{1}{3} v l$

Gömb alakú részecskére (Stokes-Einstein): $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$

l = átlagos szabad úthossz
 v = részecske átlagos sebessége
 k_B = Boltzmann-állandó
 T = abszolút hőmérséklet
 η = oldat viszkozitása
 r = részecske sugara

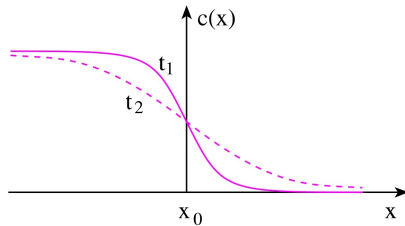
Robert Brown (botanikus, 1773-1858)

A mikroszkopikus részecske mozgása a molekulákkal való véletlenszerű ütközések következménye.

A valóságban a koncentrációgrádiens alakja idővel változik

Fick II. törvénye

A koncentrációesés idővel csökken (a határfelület "elkenődik")

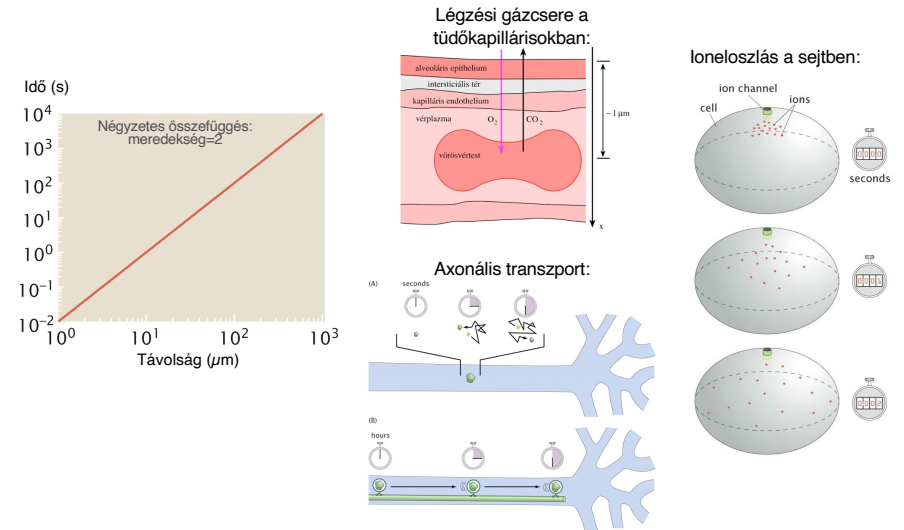


A koncentráció tér- és időbeli változása:

$$D\Delta t \frac{\Delta \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} + c(t) = c(t + \Delta t)$$

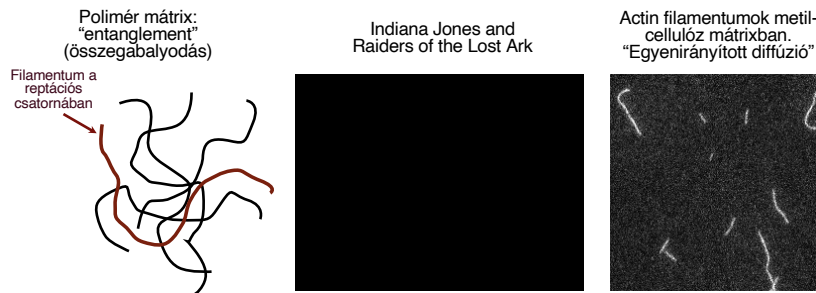
Ha ismerjük a koncentráció (c) térbeli eloszlását egy adott t időpontban $[c(x,t)]$, akkor egy Δt -vel későbbi időpontban is kiszámíthatjuk azt.

A diffúzió csak kis méretsálán gyors



A DIFFÚZIÓ SPECIÁLIS ESETE: REPTÁCIÓ

Reptáció: polimér hálóban történő "kígyószerű" diffúzió. (*Reptilia*: hüllők)



$$D_r = \frac{(a \cdot \sqrt{N})^2}{\tau_r}$$

D_r = Reptációs diffúziós állandó
 N = polimer elemi szegmenseinek száma
 a = elemi szegmens hossz
 τ_r = reptációs idő

OMHV



<https://feedback.semmelweis.hu/feedback/pre-show-qr.php?type=feedback&qr=IEAAE8KXINEIURAR>