

A transzportfolyamatok termodinamikai vonatkozásai

Termodinamika: energetikai kölcsönhatások folytán fellépő folyamatok ill. egyensúlyok tudománya.

V, Q, N, E

$$p\Delta V, \varphi\Delta Q, \mu\Delta N \rightarrow \Delta E \quad (\mu?)$$

Termodinamikai rendszer (és környezet): „sok”
(egymással kölcsönható) részecske
(makroszkopikus)

Felosztás:

Típusa	Anyag	Energia
	csere	
Izolált	–	–
Zárt	–	+
Nyitott	+	+

Jellemző mennyiségek:

extenzív mennyiségek: (pl. V , Q , N , E)

- arányosak a rendszer méretével,
(a részrendszerekre vonatkozó mennyiségek összege megegyezik a teljes rendszerre vonatkozó mennyiséggel; pl. $\sum_i V_i = V_{teljes}$)
- összeadódnak
- áramlanak

intenzív mennyiségek: (pl. p , φ , μ , T)

- függetlenek a rendszer méretétől
- kiegyenlítődnek
- különbségük áramot hajt

Általánosítás:

Onsager egyenlet:

$$J = LX$$

ahol

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta x_{ext}}{\Delta t} \qquad X = -\frac{\Delta y_{int}}{\Delta x}$$

Ha $X = 0 \quad \rightarrow \quad J = 0 \quad \rightarrow \quad$ EGYENSÚLY
(dinamikus)

A termodinamika főtételei

0.) Ha a rendszer intenzív mennyiségeinek térbeli eloszlása homogén, akkor a rendszer egyensúlyban van.

$$\text{I.) } \Delta E = Q_E + W \quad \rightarrow \quad W = -p\Delta V$$

több lehetséges kölcsönhatás

$$W_Q = \varphi\Delta Q; \quad W_N = \mu\Delta N$$

A μ fizikai jelentése (hasonló az elektromos potenciálhoz): energiaváltozás;

(Új töltetlen részecske megjelenése növeli a rendszer mozgási energiáját, továbbá a többi részecskével való kölcsönhatások miatt a helyzeti energia is megváltozik.)

$$W_Q \text{ és } W_N \text{ összevonható, mert} \quad \Delta Q = zq\Delta N$$

$$W_{NQ} = (\mu + zq\varphi)\Delta N \quad [W_{NQ} = (N_A\mu + zF\varphi)\Delta \nu]$$

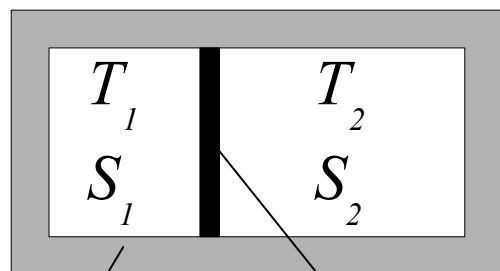
$$\text{További általánosítás:} \quad W^{(i)} = y_{int}^{(i)} \Delta x_{ext}^{(i)}$$

(a termikus kölcsönhatás kitüntetett)

II.) A spontán folyamatok irányára vonatkozó kvalitatív megállapítás; T kiegyenlítődik.

A kvantitatív megfogalmazáshoz szükséges az **entrópia** (S) bevezetése; formálisan: $Q_E = T\Delta S$

Hogyan változik az entrópia (S) a kiegyenlítődési folyamat során?



izolált

hővezető

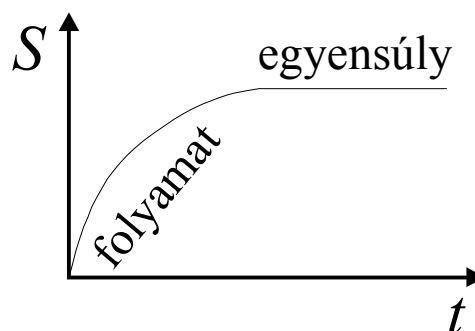
$$\Delta E = 0 \rightarrow \Delta E_1 = -\Delta E_2$$

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

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

$$\Delta S \geq 0$$

S nem megmaradó
mennyiség!



Az entrópia statisztikus értelmezése

(Mi az entrópia valójában?)

Láttuk, hogy a formálisan bevezetett **entrópia növekszik**.

Van-e olyan **más mennyiség**, ami ugyanígy viselkedik?

Mikroállapot: a rendszer összes részecskéjének mikroszkopikus paramétereit (pl. helyét, sebességét) ismerjük.

(egyformán valószínűk)

Makroállapot: a makroszkopikus paraméterek (pl. hőmérséklet, nyomás, sűrűség, **energia**) eloszlását kell ismernünk.

Egy makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma a makroállapot **termodinamikai valószínűsége**: Ω

Lássunk egy példát!

A termodinamikai rendszer: a tanteremben lévő levegő

$$\Omega_{AB} = \Omega_A \Omega_B$$

kiegyenlítődési folyamat során növekszik, de Ω nem additív

$$\ln \Omega_{AB} = \ln \Omega_A + \ln \Omega_B$$

$$\mathbf{S = k \ln \Omega} \quad \left(\Omega = e^{\frac{S}{k}} \right)$$

III. Egykomponensű kristályosodó anyagok entrópiája 0 K-n zérus.

$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$

Egy fontos példa: gáz „szabad” tágulása
nincs munkavégzés, nincs hőcsere, de az entrópia növekszik