

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

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta x_{ext}}{\Delta t}$$

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

Ha $X = 0 \rightarrow J = 0 \rightarrow$ 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.)

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

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

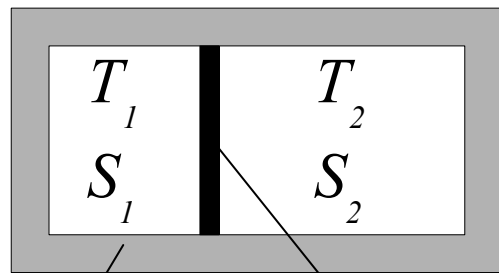
$$\text{További általánosítás:} \quad W^{(i)} = y_{int}^{(i)} \Delta x_{ext}^{(i)}$$

(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

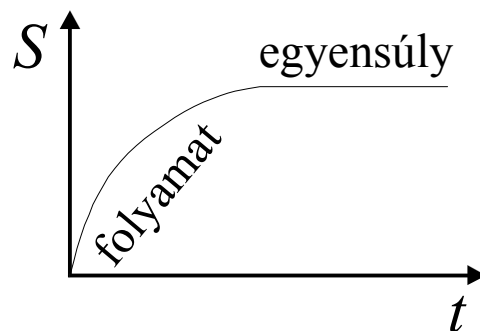
$$\Delta E = 0 \rightarrow \Delta E_1 = -\Delta E_2$$

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

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

$$\Delta S \geq 0$$

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

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

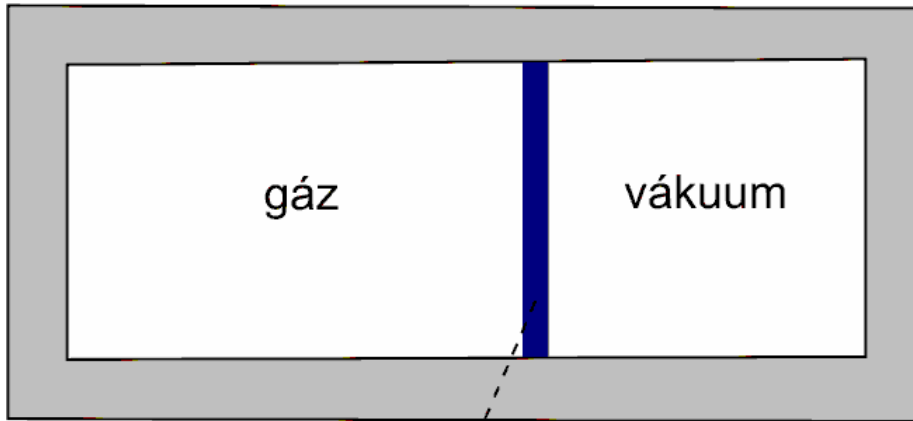
$$\mathbf{S = k \ln \Omega} \quad \left(\Omega = e^{\frac{S}{k}} \right)$$

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

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

Egy fontos példa: gáz „szabad” tágulása

$$\Delta S > 0 \quad W = 0 \quad Q = 0$$



A mozgatható falat eleresztjük

$\Delta E = Q + W$ igaz összefüggés

$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V$ igaz összefüggés, **de**

$$T\Delta S \neq Q \quad \text{és} \quad -p\Delta V \neq W$$

$$\Delta E = 0 \quad \text{és} \quad T\Delta S = p\Delta V$$

nincs munkavégzés, nincs hőcsere, de a térfogat és az entrópia növekszik

A rendszer entrópiája a környezettől felvett hő következtében és a rendszerben lejátszódó megfordíthatatlan (irreverzibilis) folyamatok révén változik meg.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \sigma, \quad \text{ahol } \sigma > 0$$

Termodinamikai potenciálok

Hess tétele:

adott kezdeti és végállapot közötti átalakulásnak megfelelő átalakulási hőök összege független az átalakulás közbeni állomásaitól, csakis a kezdeti és végállapottól függ

Kitérő: a szorzat (pl. xy) kis megváltozásáról

$$\Delta xy = (x + \Delta x)(y + \Delta y) - xy = x\Delta y + y\Delta x$$

mert $\Delta x \Delta y$ ezek mellett elhanyagolhatóan kicsi

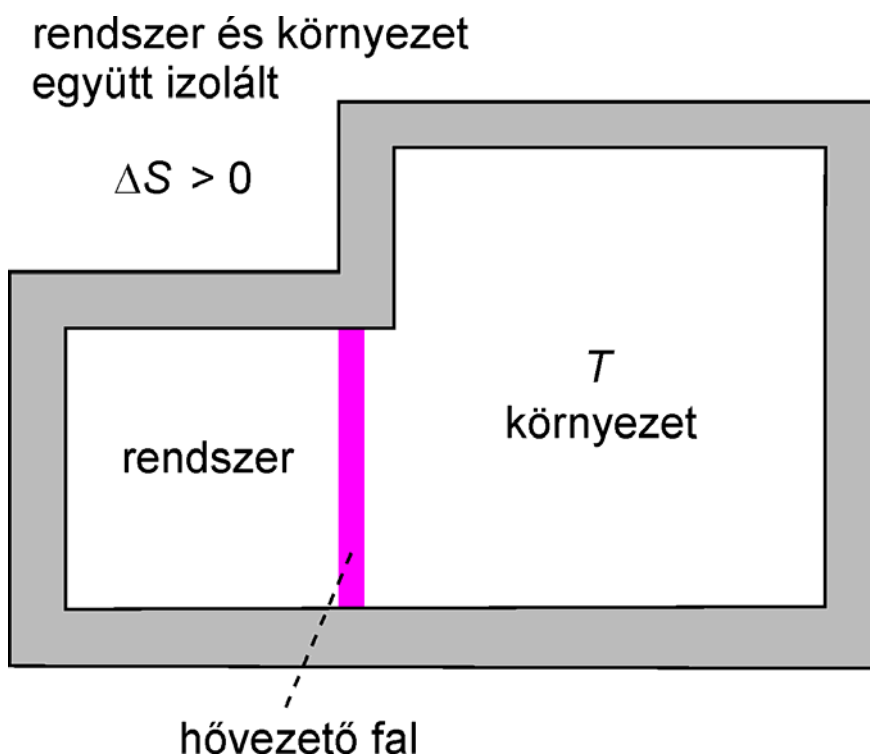
A kémiai reakciók többsége állandó nyomáson zajlik ($\Delta p = 0$)

$$\Delta E = Q + W \quad \rightarrow \quad \Delta E = Q - p\Delta V,$$

$$\text{de } p\Delta V = \Delta p V, \text{ mivel } V\Delta p = 0$$

ezért $\Delta E + \Delta p V \equiv \Delta(E + pV) \equiv \Delta H = Q$ **entalpia** változás

A folyamatok iránya nem izolált rendszerekben



$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_k > 0$$

$$\Delta S_k = \frac{-Q}{T}$$

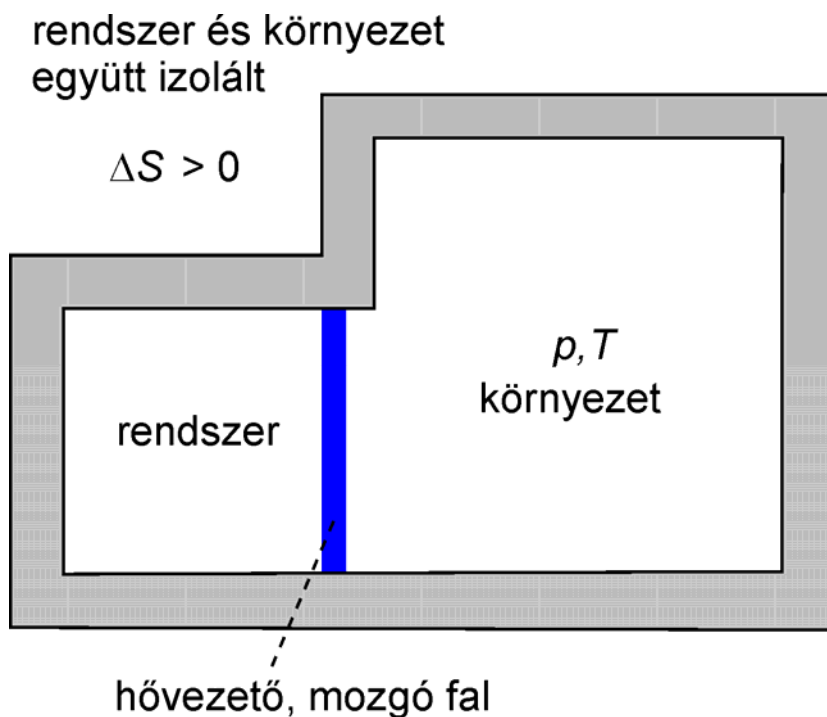
$$\Delta S_r - \frac{Q}{T} > 0$$

$$T\Delta S_r > Q = \Delta E_r$$

$$0 > \Delta E - T\Delta S, \text{ de } \Delta T = 0$$

$$\Delta(E - TS) \equiv \Delta F < 0$$

szabadenergia változás



$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_k > 0$$

$$\Delta S_k = \frac{-Q}{T}$$

$$\Delta S_r - \frac{Q}{T} > 0$$

$$T\Delta S_r > Q = \Delta E_r + p\Delta V$$

$$0 > \Delta E - T\Delta S + p\Delta V,$$

$$\text{de } \Delta T = 0 \text{ és } \Delta p = 0$$

$$\Delta(E - TS + pV) = \Delta(H - TS) \equiv \Delta G < 0$$

szabadentalpia változás

Mennyi energia fordítható munkavégzésre?

Példa: akkumulátor (állandó hőmérsékleten, $T = \text{állandó}$)

$$\Delta E = Q + W, \quad \text{módosítás} \quad \Delta E = Q - W_{le},$$

ahol W_{le} az akkumulátor által végzett munka

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \sigma = \frac{\Delta E + W_{le}}{T} + \sigma > \frac{\Delta E + W_{le}}{T}$$

$$W_{le} < -\Delta(E - TS) = -\Delta F$$

Elnevezés: „szabad” energia.

A belső energia sohasem fordítható teljes mértékben munkára.