

# Termodinamika

## (hőtan)

**Előzmények:** a mechanikai energia megmaradás (munkatétel)

$$mgh = \frac{1}{2} m v^2$$

$$W = \frac{1}{2} m v_2^2 - \frac{1}{2} m v_1^2 = \Delta E_{\text{mozg.}}$$

Hová lesz az energia rugalmatlan ütközés (vagy súrlódás) esetén?

„Felmelegíti a testet” (emelkedik a hőmérséklete)

„Hővé alakul”

$$W = \Delta E_{\text{belső}}$$

A témakör kulcsfontosságú fizikai mennyisége a

**belső energia** ( $E_{\text{belső}}$ )

az atomi **részecskék** rendszertelen **hőmozgásával** és az egymás közötti **kölcsönhatásaikkal** kapcsolatos.

## Termikus kölcsönhatás

Új makroszkopikusan kölcsönhatás (a mechanikai mellett), ami **hőközlés** formájában valósul meg

$$Q = \Delta E_{\text{belső}}$$

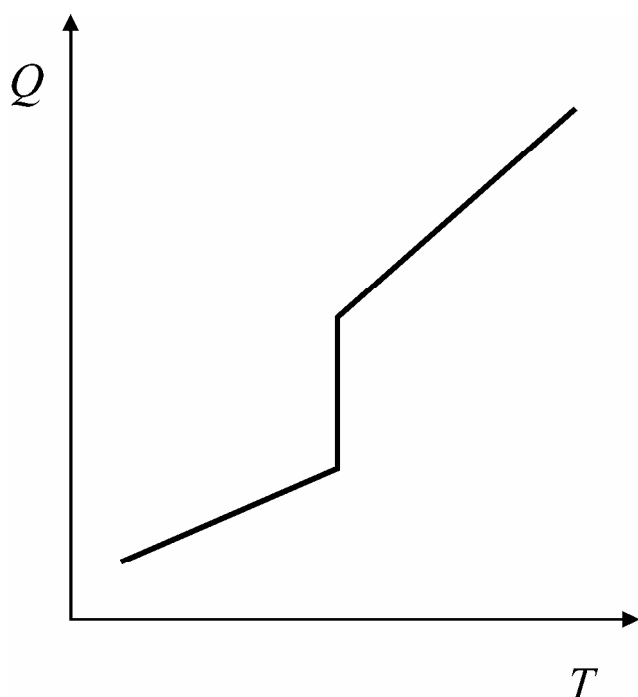
Két újabb mennyiség: **hő** ( $Q$ ) és **hőmérséklet** ( $T$ )

\*\*\*

Hőközlés hatására mi történhet?

A test **felmelegszik**, azaz nő a hőmérséklete (de nem mindig),  
**kitágul**, azaz nő a térfogata (de nem mindig)

Mennyire melegszik?



**Hőkapacitás** (egy testé):

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

**Fajhő** vagy fajlagos hőkapacitás  
 (egy anyagé):

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}$$

**Mólhő** vagy moláris hőkapacitás  
 (egy anyagé):

$$C_v = \frac{\Delta Q}{\nu \Delta T}$$

**Olvadáshő, forráshő**  $Q = L m$

\*\*\*

**Hőtágulás** (szabadon), kis változások  
hőtágulási együtthatók

Szilárd anyagokra (lineáris):  $\alpha = \frac{\Delta l}{l \Delta T}$

Folyadékokra (térfogati):  $\beta = \frac{\Delta V}{V \Delta T}$

**Gázok:** összenyomhatók ( $\kappa \approx 10^4 \text{ GPa}^{-1}$ )

$$pV = NkT, \quad \text{vagy} \quad pV = \nu RT$$

$$kN_A = R$$

$$N/N_A = \nu$$

\*\*\*

**Ideális gáz** (modell)

- **nagyszámú** (Avogadro szám  $\sim 10^{23}$ ), **azonos tömegű,**  
**gömbalakú** részecske rendszertelen mozgást végez
- egymással és az edény falával **rugalmasan ütközhetnek**
- egyéb **kölcsönhatások** (pl. vonzás, taszítás) nincsenek
- a **részecskék össztérfogata elhanyagolható**

Gázkeverékek

**parciális nyomás**

A **hőmérséklet** és a **nyomás** értelmezése (a modell alapján):

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT$$

**ekvipartíció**

A részecskék fallal való ütközésekor **impulzusváltozás** ( $\Delta m v = 2m v_x$ ) történik,

ami Newton II. törvénye szerint rövid idejű ( $\Delta t$ ) erőlkéseket eredményez:

$$\Delta m v = F \Delta t$$

Figyelembe véve az ütközések nagy számát ( $N$  nagyon nagy), a falra ható **átlagos** erő és a fal felületének hányadosa megadja a nyomást.

$$p = \frac{F}{A}$$

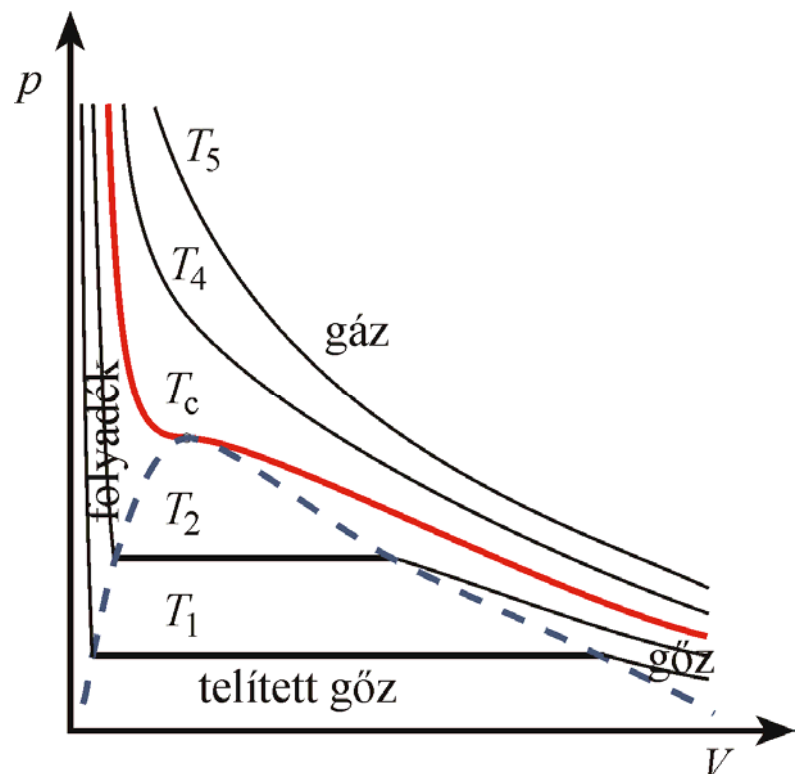
\*\*\*

## Reális gáz

gőz, telített gőz,  
**telített gőznyomás**

Az új modellben  
figyelembe kell venni

- a **kölcsönhatásokat**, és
- a **részecskék térfogatát**



\*\*\*

## Termodinamikai rendszer (és környezet):

„sok” ( $\sim 10^{23}$ ) (egymással kölcsönható) részecske (makroszkopikus)

Felosztás:

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

## Jellemző mennyiségek:

**extenzív:** (pl.  $V$ ,  $q$ ,  $N$ ,  $E$ )

- arányosak a rendszer méretével,  
(a részrendszerekre vonatkozó mennyiségek összege  
megegyezik a teljes rendszerre vonatkozó mennyiséggel:  
 $V_1 + V_2 = V_{\text{teljes}}$ )
- összeadódnak
- (áramlanak)

**intenzív:** (pl.  $p$ ,  $\varphi$ ,  $\mu$ ,  $T$ )

- függetlenek a rendszer méretétől
- kiegyenlítődnak
- (különbségük áramot hajt)

\*\*\*

## A termodinamika főtételei

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

**I.**  $\Delta E = Q + W$  termikus és mechanikai kölcsönhatás

$$W = -p\Delta V \quad (\text{de nem mindig})$$

További lehetséges kölcsönhatás

$$W_N = \mu_N \Delta N \quad \text{vagy} \quad W_v = \mu_v \Delta v$$

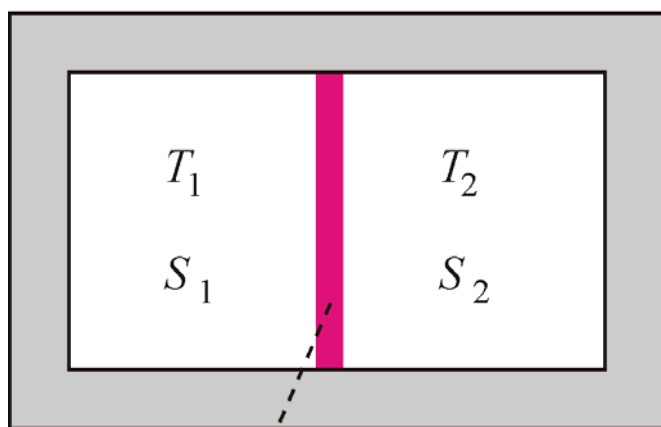
A  $\mu$  **kémiai potenciál** fizikai jelentése (energiaváltozás): új részecske megjelenése növeli a rendszer mozgási energiáját, továbbá a többi részecskével való kölcsönhatások miatt a helyzeti energia is megváltozik.

**II.** A **spontán folyamatok irányára** vonatkozó kvalitatív megállapítás; termikus kölcsönhatások során  $T$  mindig kiegyenlítődik, a folyamat **irreverzibilis**

A kvantitatív megfogalmazáshoz szükséges az **entrópia** ( $S$ ) bevezetése; formálisan, ha  $\Delta E = Q$  akkor  $Q = T\Delta S$

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

izolált rendszer,  $\Delta E = 0$



hővezető fal

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta E_1}{T_1} + \frac{\Delta E_2}{T_2} = \\ &= \Delta E_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \Delta S \geq 0 \end{aligned}$$

$S$  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 valószínűek)

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

Egy makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma a makroállapot **termodinamikai valószínűsége**:  $\Omega$

Lássunk egy példát!

A termodinamikai rendszer: a tanteremben lévő levegő

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

kiegyenlítődési folyamat során növekszik, de  $\Omega$  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

\*\*\*

## Termodinamikai potenciálok

### Hess tétele:

adott kezdeti és végállapot közötti átalakulási hőök összege csakis a kezdeti és végállapottól függ

**Kitérő:** a szorzat (pl.  $xy$ ) kis megváltozásáról

$$\Delta xy = x\Delta y + y\Delta x$$

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

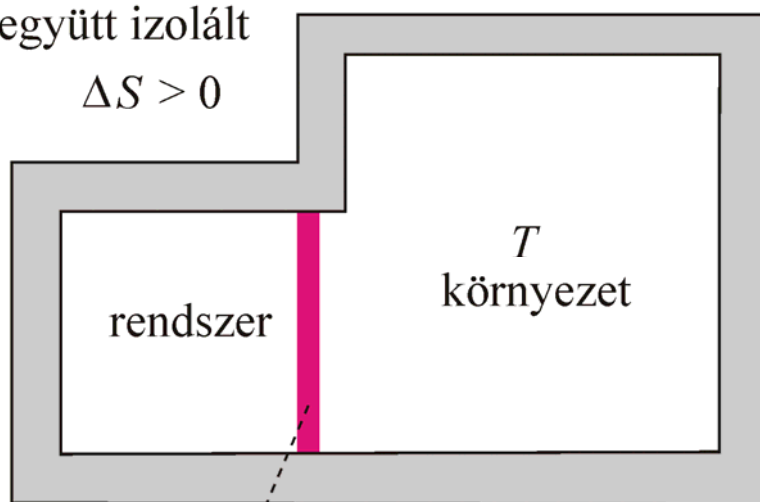
$$\Delta E = Q + W \quad \rightarrow \quad \Delta E = Q - p\Delta V, \quad \text{de } p\Delta V = \Delta pV$$

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

A folyamatok **iránya** nem izolált rendszerekben

rendszer és környezet  
együtt izolált

$$\Delta S > 0$$



hővezető fal

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

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

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

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

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

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

**szabadenergia** változás

Ha  $p$  is állandó (mozgó fal), akkor

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

$$0 > \Delta E - T\Delta S + p\Delta V, \quad \text{de } \Delta T = 0 \text{ és } \Delta p = 0$$

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

**szabadentalpia** változás

\*\*\*



## Boltzmann-eloszlás

**Előzmények:** ekvipartíció **termikus egyensúlyban** ( $T = \text{állandó}$ )

Két fontos paraméter:

$\varepsilon_i$  a részecskék lehetséges energiái,  $n_i$  betöltési számok

További feltételek:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

$$N = \sum_i n_i$$

Két makroállapot ( $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ ,  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ )

termodinamikai **valószínűségének** ( $\Omega_2 < \Omega_1$ ) aránya:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{e^{\frac{S_2}{k}}}{e^{\frac{S_1}{k}}} = e^{\frac{S_2 - S_1}{k}}$$

Entrópia csökkenés (a magasabb energiájú állapotba kisebb valószínűséggel lehet eljutni):

$$\Delta S = -\frac{\Delta\varepsilon}{T}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (kN_A = R)$$

Pl. barometrikus magasságformula, kémiai reakciósebességek

