

# Termodiffúzió és hővezetés

A Ludwig–Soret-effektus

$\Delta c = c_2 - c_1 = 0$ , de  $T$  nem állandó, tehát  $\Delta T = T_2 - T_1 \neq 0$  így **a részecskék sebességkülönbségének következményeként lesz nettó anyagáram**, ugyanis a gyorsabban mozgó részecskékből ugyanannyi idő alatt több jut át az adott felületen

$$J_v = -L_T \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

## 5. Fourier törvény

Ha  $J_v = 0$ , tehát nincs nettó anyagáram, **termikus energiaáram** „diffúzió” útján még mindig lehetséges (a részecskék magukkal viszik az energiájukat):

$\Delta t$  idő alatt  $\Delta N = N_2 - N_1 = 0$  részecske lép át az  $A$  felületen, de

$$\Delta E = N_2 \frac{3}{2} k T_2 - N_1 \frac{3}{2} k T_1 \neq 0$$

$$(J_E = \frac{\Delta E}{\Delta t \Delta A})$$

$$J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

# 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.  $p$ ,  $\varphi$ ,  $\mu$ ,  $T$ )

- 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  $\mu$  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.)

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

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

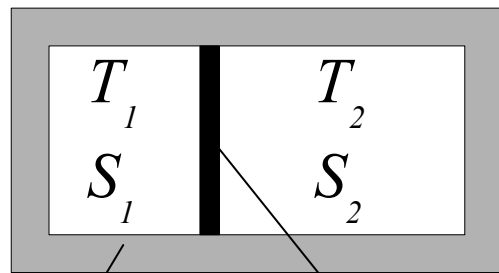
$$\text{További általánosítás:} \quad W^{(i)} = y_{int}^{(i)} \Delta x_{ext}^{(i)}$$

(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

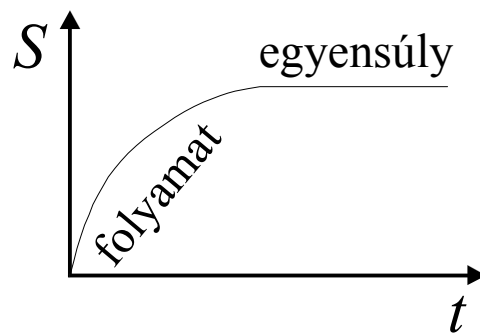
$$\Delta E = 0 \rightarrow \Delta E_1 = -\Delta E_2$$

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

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

$$\Delta S \geq 0$$

$S$  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**:  $\Omega$

Lássunk egy példát!

A termodinamikai rendszer: a tanteremben lévő levegő

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

kiegyenlítődési folyamat során növekszik, de  $\Omega$  nem additív

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

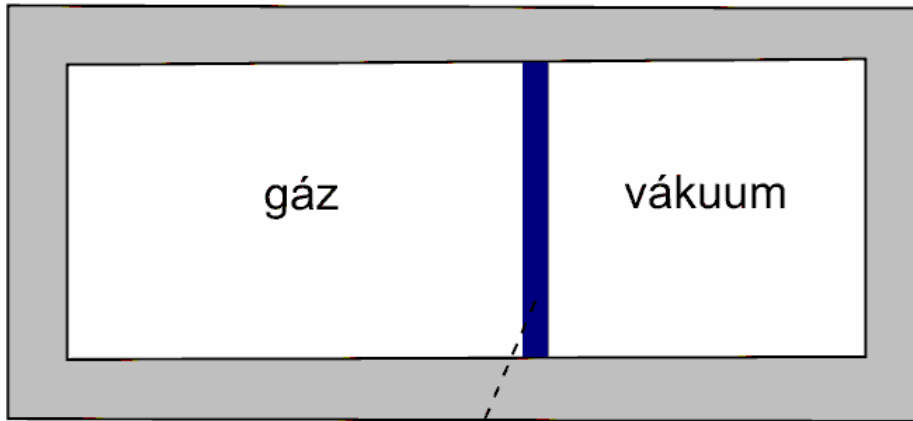
$$\mathbf{S = k \ln \Omega} \quad \left( \Omega = e^{\frac{S}{k}} \right)$$

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

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

## Egy fontos példa: gáz „szabad” tágulása

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



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

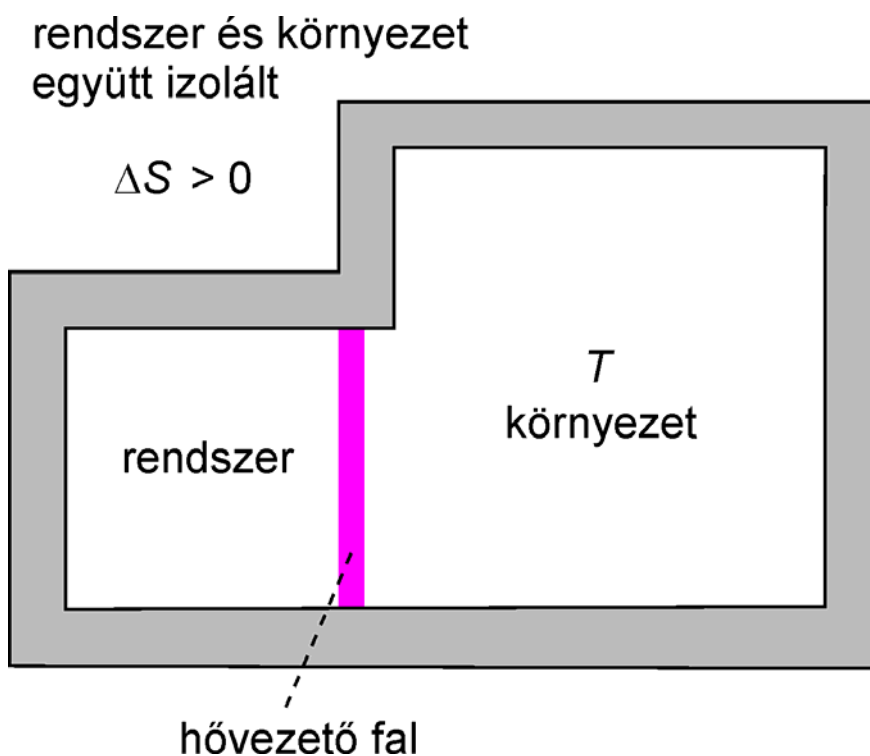
A kémiai reakciók többsége állandó nyomáson zajlik ( $\Delta p = 0$ )

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

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

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

A folyamatok iránya nem izolált rendszerekben



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

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

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

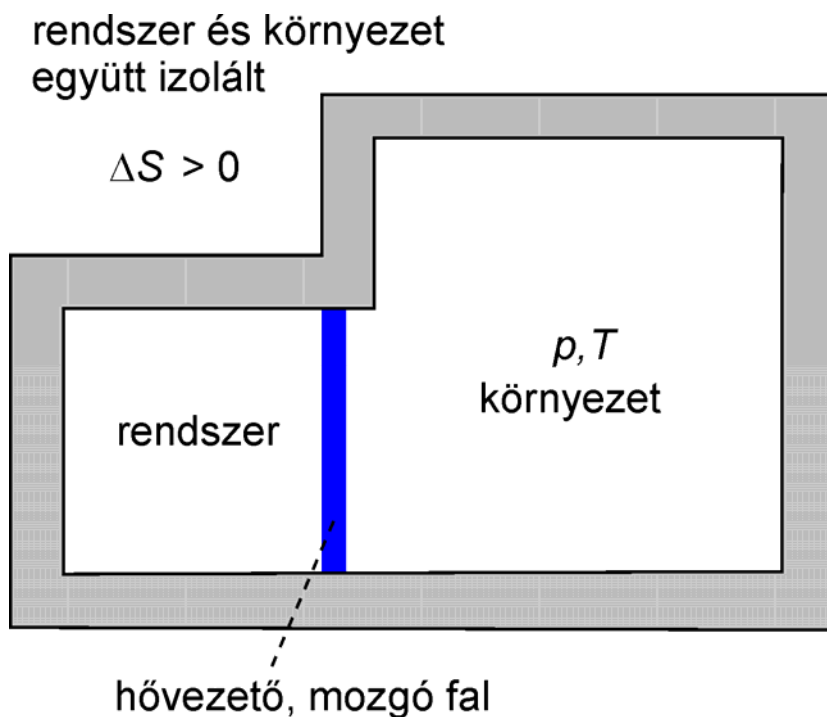
$$T\Delta S_r > Q = \Delta E_r$$

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

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

**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.