



- 1 A termodinamika nulladik főtétele
- 2 A termodinamika első főtétele
Az energiamegmaradás elve
- 3 A hőkapacitás
Gázok hőkapacitása
Szilárd anyagok hőkapacitása
Nyílt folyamatok ideális gázokkal
- 4 A termodinamika második főtétele
Carnot-féle körfolyamat
Entrópia
III. főétel
- 5 Statisztikus termodinamika

Klasszikus termodinamika

- egyensúlyi rendszerek
- végtelen lassan lejátszódó folyamatok
- (általában) reverzibilis folyamatok

Irreverzibilis termodinamika

- nemegyensúlyi folyamatok
- véges idő alatt végbemenő folyamatok

Rendszer: jól definiált határfelületek

Környezet

Rendszerek felosztása:

- Nyitott: az anyag és az energia is átmehet
- Mechanikailag zárt: energiacsere lehetséges, de anyag nem megy át
- Hőtanilag zárt: nincs termikus kölcsönhatás
⇒ **adiabatikus** folyamatok
- Izolált rendszer: nincs anyag vagy energiaátvitel

A termodinamika nulladik főtétele

Tapasztalat: két különböző hőmérsékletű test

Összeérintve \Rightarrow közös T hőmérséklet (termikus egyensúly)

A termodinamika 0. főtétele: ha A és B rendszerek termikus egyensúlyban vannak egy C rendszerrel, akkor egymással is egyensúlyban vannak.

Ez általában is igaz, nem csak a hőmérsékletre.

Az egyensúly feltétele: az intenzív paraméterek (nyomás, hőmérséklet, ...) egyezzenek meg

Joule-kísérlet

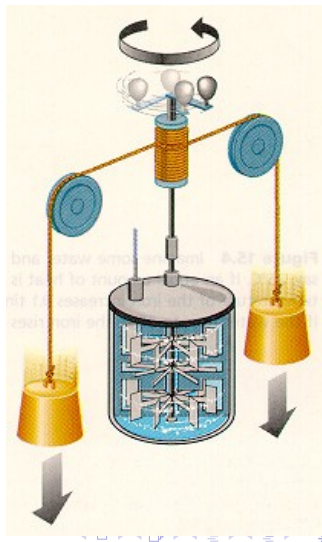
19. század eleje: hőanyagelmélet
(kalorikum)

Rumford: ágyúfúrási kísérletek:
felmelegedés hőanyag közlése
nélkül

⇒ a hő egy külön energiafajta

Joule-kísérlet: a hő mechanikai
egyenértéke meghatározható

A hő az energiaközlés mértéke



A termodinamika első főtétele

A rendszer belső energiájának változása (ΔU vagy ΔE) =
a rajta végzett munka + a vele közölt hő

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Ha $Q > 0$: a rendszer hőt vesz fel

Ha $W > 0$: a környezet munkát végez a rendszeren

Ha $\Delta U > 0$: a belső energia nő (T nő)

(Gázok esetén: $U = \frac{f}{2} NkT$)

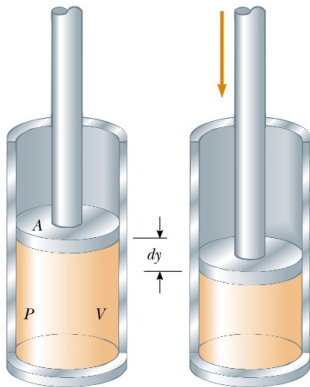
Térfogati munka

$$dW = -F dy = -pAdy = -pdV$$

$$W = \int_1^2 dW = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

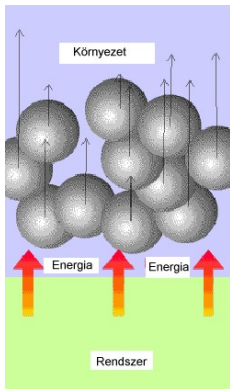
Ha $p = \text{állandó} \Rightarrow$

$$W_p = -p\Delta V$$

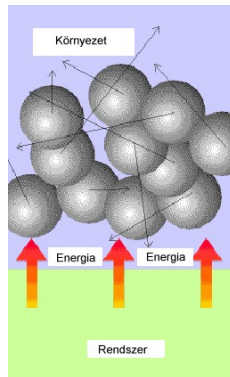


Egyéb munkavégzés, pl. elektromos, kémiai...

A munka és a hő molekuláris értelmezése



Munka: rendezett energiaközlés



Hő: rendezetlen energiaközlés

Az energiamegmaradás elve

Energia: munkavégző képesség

Jele: E , mértékegység: Joule (J)

(Belső energia: U)

Régi mértékegységek: cal (hő), erg (mechanikai), atm (térfogati), eV (elektromos)

Az energiamegmaradás elve:

az energia semmiből nem keletkezik és nem is tűnik el.

Következmények:

Izolált rendszer energiája állandó.

Elsőfajú örökmozgó (perpetuum mobile) nem létezik

Elsőfajú örökmozgó: olyan gép, ami több munkát végez, mint amennyi energiát fölvesz a környezetéből.

Az entalpia

Ha egy test felmelegszik \Rightarrow kitágul \Rightarrow térfogati munkát végez

A térfogati munka: $W = -p\Delta V$

I. főtétele: $\Delta U = Q + W$

Entalpia:

$$H = U + pV$$

Kis mértékű változás esetén:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Állandó nyomáson: $dp = 0$

$$dH = \delta Q_p$$

$$\Delta H = Q_p$$

Állandó nyomáson a közölt hő megegyezik az entalpiaváltozással.

A hőkapacitás

Hőkapacitás: megadja, hogy mennyi hőt kell közölni a rendszerrel, hogy hőmérséklete egységnivel megemelkedjen

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

Egysége: J/K vagy J/°C

Állandó térfogaton vett hőkapacitás

A gáz által végzett munka 0

$$Q_V = \Delta U = C_V \Delta T$$

Állandó nyomáson vett hőkapacitás

A gáz által végzett munka: $W = p \Delta V$

$$Q_p = \Delta H = C_p \Delta T$$

$$C_p > C_V$$

Fajhő: fajlagos hőkapacitás (az anyagtól függ)

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

$$c_p = \frac{C_p}{m}$$

Egysége:

$$\frac{\text{J}}{\text{kgK}} = \frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{C}}$$

A test által felvett hő ΔT hőmérsékletváltozás esetén:

$$Q = cm\Delta T$$

Gázok hőkapacitása

A gáztörvény:

$$pV = NkT$$

A gáz belső energiája:

$$U = \frac{1}{2}NkT$$

Állandó térfogat:

$$Q_V = \Delta U = C_V \Delta T$$

$$C_V = \frac{f}{2}Nk$$

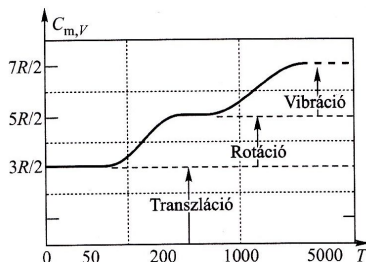
Állandó nyomáson:

$$Q_p = \Delta H = C_p \Delta T$$

$$p\Delta V = Nk\Delta T \Rightarrow$$

$$W = Nk\Delta T$$

$$C_p = \frac{f+2}{2}Nk$$



Szilárd anyagok hőkapacitása

Az ekvipartíció tétele:

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}kT$$

A szilárd anyag belső energiája:

$$U = \frac{f}{2}NkT$$

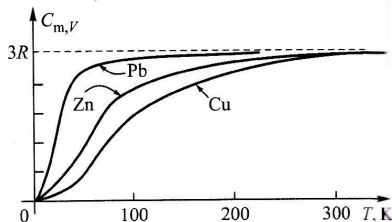
$$f = 6$$

A hőkapacitás

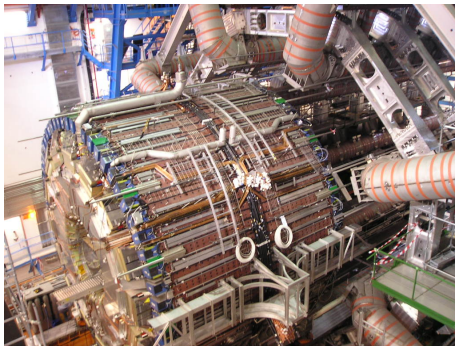
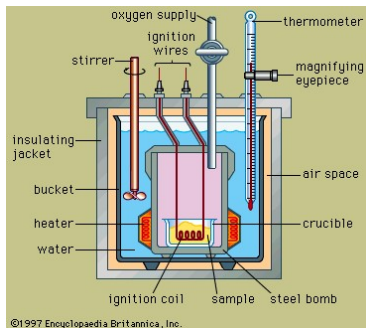
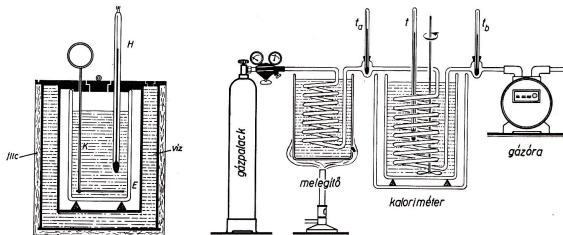
$$C = 3nR$$

A Dulong-Petit-szabály:
szilárd testek moláris
hőkapacitása:

$$C_{\text{mol}} = 3R \approx 25 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$$



Hőkapacitás mérése: kaloriméterek



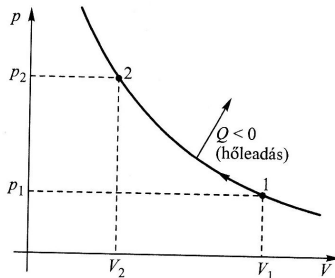
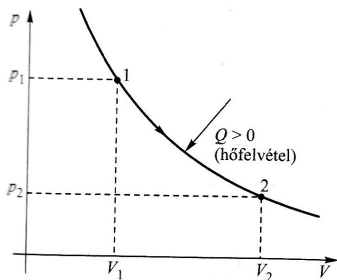
Izotermikus folyamat

Nyílt folyamat: kezdeti állapot \rightarrow végállapot

Izotermikus folyamat: $T = \text{állandó}$

$$W = -NkT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q = -W$$

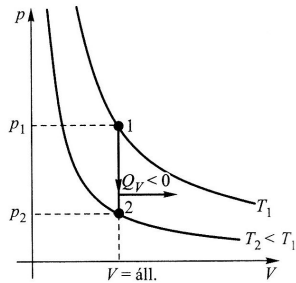
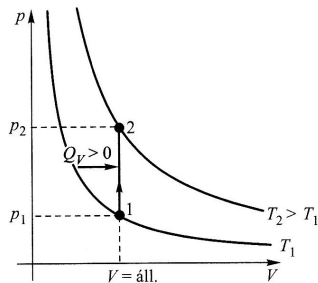


Izochor folyamat

$$V = \text{állandó}$$

$$W = 0$$

$$Q_V = \Delta U = \frac{f}{2} Nk \Delta T$$

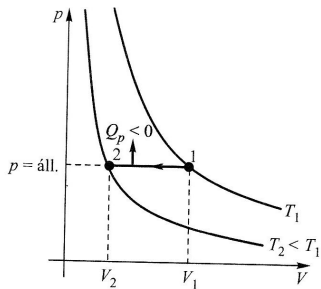
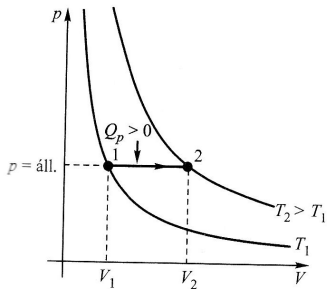


Izobár folyamat

$p = \text{állandó}$

$$W = p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta H = \frac{f+2}{2} Nk\Delta T$$



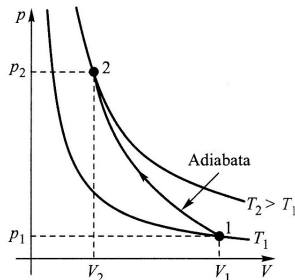
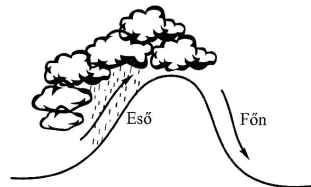
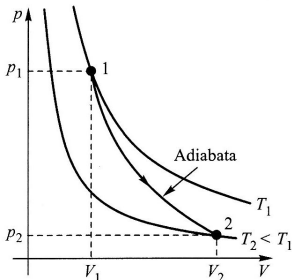
Adiabatikus folyamat

$$Q = 0$$

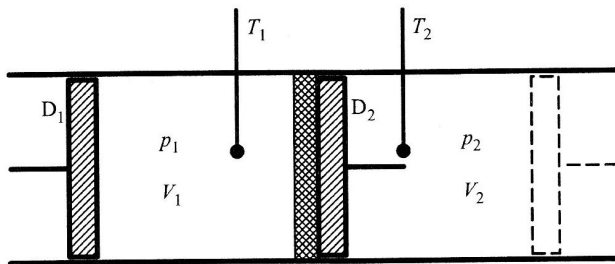
$$W = \Delta U = \frac{f}{2} Nk\Delta T$$

$$\text{Adiabatikus kitevő: } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$



Joule-Thomson effektus



$$W = 0$$

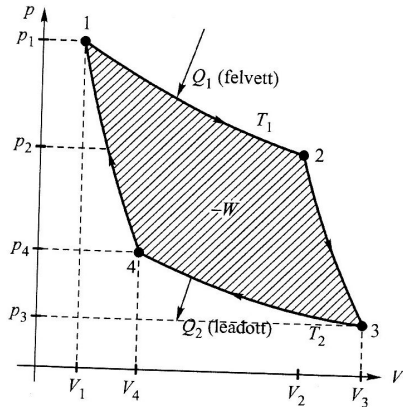
Ideális gáz esetén: $\Delta T = 0$

Valóságos gáz: lehűl vagy felmelegszik

Reális gáz esetén: a részecskék között vonzóerő van

táguló gáz: a belső energia rovására munkavégzés történik

A Carnot-féle körfolyamat



A körfolyamat részei:

Izotermikus tágulás

Adiabatikus tágulás

Izotermikus összenyomás

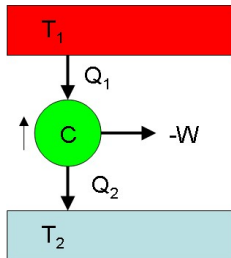
Adiabatikus összenyomás

A körfolyamat során végzett munka:

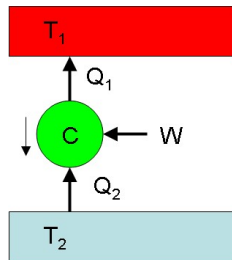
$$-W = Nk(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

A Carnot-féle körfolyamat

Hőerőgép



Hűtőgép



A Carnot-féle körfolyamat hatásfoka

A végzett munka:

$$-W = Q_1 + Q_2$$

Ideális, reverzibilis körfolyamat esetén:

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

A **redukált hő**k összege 0

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Az I. főtétele számos folyamatot megenged

Reverzibilis folyamatok: mindkét irányba lejátszódnak

Valóság: számos folyamat csak egy irányba valósul meg önként:

- súrlódási munka \rightarrow hő
- környezetnél melegebb testek lehűlése
- víz + só \rightarrow feloldódás

Számos folyamat **irreverzibilis**

- külső beavatkozás nélkül végbemennek
- egyensúly (intenzív paraméterek kiegyenlítődése)
- fordított irányba nem játszódik le

A termodinamika második főtétele

Clausius-féle megfogalmazás:

nem létezhet olyan folyamat (gép), amelyben a hő önként, munkavégzés nélkül egy hidegebb testről egy melegebb testbe menne át

Kelvin-Planck-féle megfogalmazás:

nem létezhet olyan folyamat (gép), melyben egy test hőt veszít, és az teljes egészében (100 % hatásfokkal) munkává alakulna át

Nem létezik **másodfajú örökmozgó:**

olyan gép, amely a környezetből felvett hőenergiát veszteségek nélkül munkavégzésre fordítja

Reverzibilis és irreverzibilis Carnot-féle körfolyamat

Reverzibilis Carnot-féle körfolyamat esetén:

A hatásfok független az anyagi minőségtől.

A redukált hő összege 0.

Clausius-féle egyenlőség:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Irreverzibilis Carnot-féle körfolyamat:

veszteségek lépnek fel

$$\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}$$

$$\frac{Q_{1,\text{irrev}}}{T_1} + \frac{Q_{2,\text{irrev}}}{T_2} < 0$$

Clausius-féle egyenlőség:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Nyílt folyamat esetén: $\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \text{állandó, független az úttól}$

\Rightarrow állapotfüggvény

Entrópia:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Körfolyamatok esetén:

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Irreverzibilis folyamatok esetén:

$$\Delta S > \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irrev}}}{T}$$

Hőtanilag zárt rendszerek esetén: $\delta Q = 0$

$$\Delta S > 0$$

Az entrópiánövekedés elve: zárt rendszerben a valóságban végbemenő, irreverzibilis folyamatoknál a rendszer entrópiája növekszik (míg eléri a maximális értékét: egyensúly)

I. főtétel:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q < TdS ; \delta W = -pdV$$

Termodinamika alapvető egyenlete (Gibbs-féle összefüggés)

$$dU \leq TdS - pdV$$

Szabadenergia és szabadentalpia

A **szabadenergia**:

$$F = U - TS$$

Ha $T = \text{állandó} \Rightarrow \Delta F \geq W'$.

Megadja a gáz által végezhető maximális munkát.

A **szabadentalpia** (Gibbs-féle szabadenergia):

$$G = H - TS = F + pV$$

Ha $T = \text{állandó}$ és $p = \text{állandó} \Rightarrow \Delta G \geq W'_{\text{chem}}$.

Megadja a maximálisan végezhető kémiai munkát.

A termodinamika harmadik főtétele

Folyékony és szilárd homogén anyagok entrópiája nulla Kelvinen nulla

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

(Általában: minimuma van)

0 K-en a hőkapacitás is nulla

Következmények: a 0 K nem érhető el

Harmadfajú örökmozgó: olyan gép, ami eléri a 0 K-t

Ha el tudnánk érni a 0 K-t, 100 % hatásfokú Carnot-féle körfolyamatot tudnánk létrehozni

Makroszkópikus anyag: $> 10^{24}$ részecske

Leírás: statisztikus fizika

Boltzmann-féle klasszikus statisztika

- a részecskék egymástól megkülönböztethetők
- a részecskék helye és sebessége meghatározható
- érvényes az ekvipartíció tétele

Fázistér:

Egy részecskét 6 adat határoz meg:

- 3 helybeli koordináta
- 3 sebességbeli koordináta

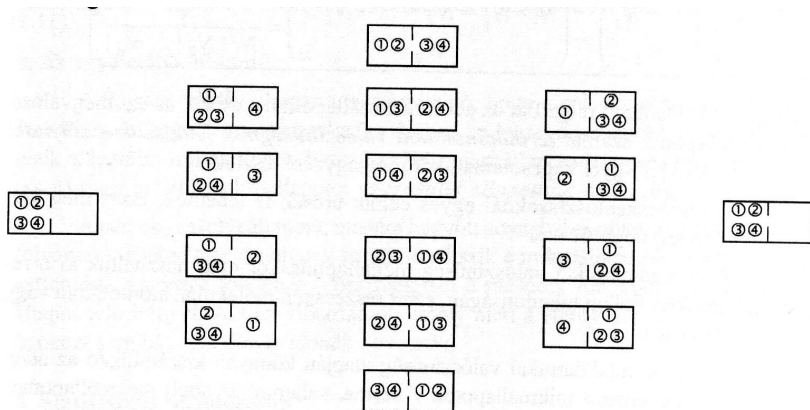
N részecske: $6N$ adat

$6N$ dimenziós tér: fázistér

Makro- és mikroállapotok

$N = 4$ egymástól megkülönböztethető részecske

$g = 2$ térrész



Makro- és mikroállapotok

$$N = 10, g = 2$$

Makroállapot (N_1, N_2)	Cellák száma g	Mikroállapotok száma Y	Megtalálási valószínűség $P, \%$
10,0	2	1	0,098
9,1	2	10	0,977
8,2	2	45	4,394
7,3	2	120	11,719
6,4	2	210	20,508
5,5	2	252	24,610
4,6	2	210	20,508
3,7	2	120	11,719
2,8	2	45	4,394
1,9	2	10	0,977
0,10	2	1	0,098
Összesen:		1024	100,002

Az egyensúlyi állapot

Egyensúlyi állapot: a legtöbb mikroállapotot megvalósító makroállapot.

Statisztikus ingadozások:
véletlenszerű eltérések az egyensúlyi állapottól

- sörétzaj
- Brown-mozgás
- hőmérsékletingadozás
- sűrűségingadozás

Boltzmann-képlet: az entrópia és a termodinamikai valószínűség (Y : mikroállapotok száma) kapcsolata:

$$S = k \ln Y$$

Boltzmann-eloszlás: az ϵ_i energiával rendelkező részecskék száma:

$$N_i = B \cdot e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}$$