

Hőtan előadás segédanyag, fizika BSc, 2. félév

Szabó Péter Imre, SZTE Kísérleti Fizika Tanszék

<http://titan.physx.u-szeged.hu/~szabopeter>

CSAK SEGÉDANYAG!

Javasolt tankönyv:

- ▶ Budó: Kísérleti Fizika I. kötet,
- ▶ Bor Pál: Fizika III. Hőtan,
- ▶ Litz József: Általános fizika, Hőtan,
- ▶ Tichy Géza, Kojnok József: Kísérleti Fizika, Hőtan,
- ▶ Atkins P. W.: Physical Chemistry,
- ▶ Kurt Mendelssohn: Az abszolút zérus fok,
- ▶ Tom Shachtmann: Az abszolút zérus és a hideg meghódítása.

Jelölések

rsz	rendszer
kh	kölcsönhatás
eo	eloszlás
$\propto$	arányos
$\approx$	kb. egyenlő
t	hőmérséklet Celsius-skálán
T	hőmérséklet Kelvin-skálán
p	nyomás
V	térfogat
ρ	sűrűség
v	$v = V/m$, fajlagos térfogat

Emberi tapasztalat: hideg/meleg, de ez relatív (Mikor? Mihez képest?)

Fizika: objektív és számszerű.

A hőmérséklet: a testek „hőállapota”. Jele: T . Objektív megadás 3 tapasztalatból is lehetséges:

- ▶ testek tul-i ált. függnek T -tól (KÍSÉRLETEK!),
- ▶ ha különböző hőmérsékletű testek érintkeznek (mostantól ált. tf. nincs se fázisátalakulás, se kémia): melegebb lehűl és hidegebb felmelegszik, beáll közös T (egyensúly, ami tranzitív, reflexív, szimmetrikus),
- ▶ előállíthatóak jól reprodukálható T -k (pl. adott nyomáson olvadó jég).

Hőmérő (termométer): T -t mérő. Kell egy MÉRŐSKÁLA.

Nagyon gyakori hőmérő a hőtáguláson alapuló, pl. higanyos. Celsius-skála (1742): egyenletes keresztmetszetű, zárt csőben folyadék, megjelölünk két magasságot:

- ▶ légnyomáson olvadó jég (0°C),
- ▶ légnyomáson forró víz gőze (100°C).

Közte osztások egyenletesen, osztásokat folytatjuk.

Mgj: cső is tágul $\Rightarrow$ látszólagos hőtágulás (Mi lenne ha a cső ugyanúgy vagy jobban tágulna mint a higany?).

Mgj: nem tökéletes a hőtágulás (pl. alkoholos és Hg-os mást mutat).

Fahrenheit-skála, Réaumur-skála: szintén alkalmazott, ue. módszer, de $32 \rightarrow 212$, $0 \rightarrow 80$. Sok további skála. Ezek mind empirikus (tapasztalati) skálák: pl. a Hg viselkedése adja meg.



„Abszolút jellegű skála”: elvárásunk: anyagi minőségtől független, természeti törvények egyszerű alakúak (Lord Kelvin, 1852).
A T alapmenyiség (nem egyéb kifejezhető mértékegység).

T alappontok (hitelesítéshez), mind légnyomáson (1atm). Néhány:

- ▶ oxigén forráspontja: $-182,97^{\circ}\text{C}$,
- ▶ olvadó jég: 0°C ,
- ▶ víz forráspontja: 100°C ,
- ▶ kén forráspontja: $444,6^{\circ}\text{C}$,
- ▶ ezüst olvadáspontja: $960,8^{\circ}\text{C}$,
- ▶ arany olvadáspontja: $1063,0^{\circ}\text{C}$.

Mérőeszköz:

- ▶ Milyen értékek, tartomány?
- ▶ Milyen pontosan?
- ▶ Mennyi idő alatt mérek?
- ▶ Milyen a mérendő minta?
- ▶ Egyebek.

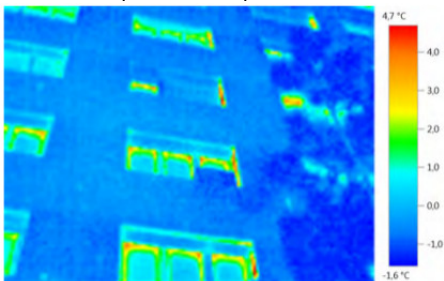
- ▶ Folyadékos: Mi van benne? Mi van a folyadék felett (ne: átpárolog és nem folytonos szál)? Edény tartsa meg alakját. Mesterséges öregítés (alappont az elején elmászik). Üveg lassan veszi fel a 0°C -hoz tartozó alakját.

- ▶ Ellenállás hőmérő: vezető/félvezető.

- ▶ Bimetál.

1. fém
2. fém

- ▶ Gázhőmérő ($V = \text{const}$, $p = ?$).
- ▶ Termoelem (Seebeck-effektus). Érzékenyen kell elektromos feszültséget mérni (bőven μV is szükséges lehet).
- ▶ Sugárzás (pirométer): nem kell hozzáérni a mérendő mintához.



Szilárd testek vonalas hőtágulása

$\Delta l = l - l_0$ hosszváltozás, $\Delta T = T - T_0$ hőmérséklet-változás.

Legyen ΔT nem nagyon nagy. Tapasztalat:

$$\Delta l \propto l_0, \quad \Delta l \propto \Delta T. \quad (1)$$

Összesítve:

$$\Delta l \propto l_0 \cdot \Delta T, \quad \Delta l = \alpha l_0 \Delta T, \quad l = l_0 + \Delta l = l_0(1 + \alpha \Delta T), \quad (2)$$

ahol α a lineáris/vonalas/1D-s hőtágulási együttható/tényező, csak gyengén T -függő, mértékegysége $[\alpha] = \frac{1}{^\circ\text{C}}$. Tipikusan α értéke $10^{-5} \frac{1}{^\circ\text{C}}$ nagyságrendű (vörösréz: 1,6, de foszfor: 12,5, gyémánt: 0,12). Érdekes: fixre befogott 1cm^2 keresztmetszetű vasrúd 100°C -kal felmelegítve tágul, ezt rugalmasan kb. 25kN erővel lehetne kompenzálni.

Tyndall-féle vastörő; hidak: görgőkre; távhő: kanyarok; fogzománc; bevonatok és bevont anyagokra α egyezzen meg, stb.

Valójában közelítés, pontosabb (ez másképpen „nemlineáris”):

$$l = l_0(1 + \alpha\Delta T + \alpha_2(\Delta T)^2 + \dots), \quad \alpha = \left. \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT} \right|_{T=T_0} \quad (3)$$

Szilárd testek térfogati hőtágulása

Vegyünk: izotróp (minden irány ekvivalens) téglatestet, oldalak kezdetben: a_0 , b_0 , c_0 , végén: a , b , c . Tudjuk: $a = a_0(1 + \alpha\Delta T)$, stb.

$$\begin{aligned} V = abc &= a_0(1 + \alpha\Delta T) \cdot b_0(1 + \alpha\Delta T) \cdot c_0(1 + \alpha\Delta T) = \\ &= V_0 \cdot (1 + \alpha\Delta T)^3 = V_0 \cdot \left(1 + 3(\alpha\Delta T) + 3(\alpha\Delta T)^2 + (\alpha\Delta T)^3\right) \approx \\ &\approx V_0 \cdot (1 + 3\alpha \cdot \Delta T), \end{aligned} \quad (4)$$

ha $\alpha\Delta T \ll 1$. Bevezetve $\beta = 3\alpha$ -t:

$$\Delta V = V_0 \cdot \beta \cdot \Delta T, \quad V = V_0(1 + \beta \cdot \Delta T), \quad (5)$$

ahol β a térfogati hőtágulási együttható, természetesen $[\beta] = 1/^\circ\text{C}$ (tulajdonságait megadja α).

kiterjedés-változás = régi * együttható * hőmérséklet-változás.

Folyadékok hőtágulása

Nincs alakjuk, csak térfogatuk. Szintén :

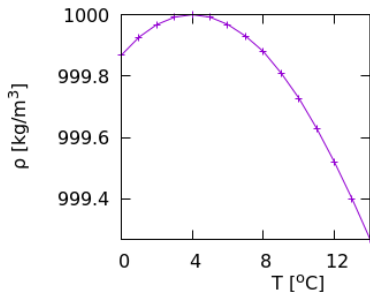
$$\Delta V = V_0 \beta \Delta T, \quad V = V_0(1 + \beta \Delta T). \quad (6)$$

Ennek megfelelően változik a $\rho(T) = \frac{m}{V(T)}$ sűrűség is. DE!

$$\beta_{\text{foly}} \gg \beta_{\text{szil}}, \quad \beta_{\text{foly}} \text{ nagyságrendileg } 10^{-3} \frac{1}{^\circ\text{C}}$$

⇓

Kisebb a lineáris közelítés érvényességi tartománya
(hőmérsékletben, azaz amikor $\beta \Delta T \ll 1$).



Kivétel: víz. Ezért télen a
tó alja 4°C-os, nem fagy
meg.

Mostantól gázokat nézünk. „Gáz”: mindig adott tömeget értünk alatta. Ebben a kurzusban, ha nem mondjuk, egyensúlyban lévő gázt. Egyensúly: időben nem változik semmi és áramok sem folynak. Lehet nagyon lassú folyamat is, melyben a gázt végig egyensúlyinak tekintjük („kvázistacionárius folyamat”).

Boyle-Mariotte-törvény

Dugattyús ($p \neq \text{const}$,
kvázistac folyamat) edényben

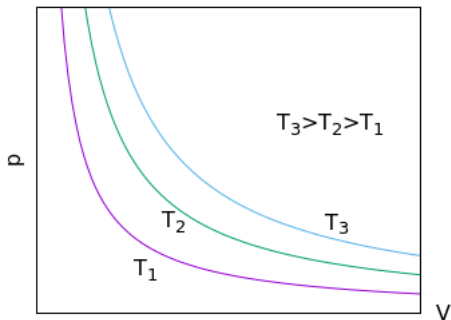
$T = \text{const}$ gáz esetén:

$$pV = \text{const.} \quad (7)$$

Tehát (és mivel $V = m/\rho$)

$$p \propto \frac{1}{V}, \quad p \propto \rho. \quad (8)$$

Ábrázolva $p - V$ diagramon:
„izoterma vonalak, izotermák”
(alak: hiperbolák).



Gay-Lussac törvényei

Nézzük $p = \text{const}$ nyomású (pl. mozgó dugattyú) gáz hőtágulását.
Ha a gáz kezdeti hőmérséklete Celsius-skálán t_0 :

$$V = V_0(1 + \beta \Delta t) = V_0 \left(1 + \frac{1}{273^\circ\text{C} + t_0} \Delta t \right), \quad (9)$$

azaz β erősen függ T -től, szobahőmérsékleten $\beta_{\text{gáz}} \approx 4\beta_{\text{foly}}$.

Ha pedig a térfogat állandó (zárt, merev falú edény):

$$p = p_0(1 + \beta' \Delta t) = p_0 \left(1 + \frac{1}{273^\circ\text{C} + t_0} \Delta t \right), \quad (10)$$

és $\beta' = \beta$.

Ezen alapul a gázhőmérő (He-mal akár -271°C is).

Barometrikus magasságformula

Nagy magasságú gáz nehézségi erőterben, keressük: p és ρ magasságfüggését. (Folyadékban $\rho = \text{const}$ és hidrosztatikus nyomás lenne, mert a folyadék összenyomhatatlan.) Tf. $T = \text{const}$. Vegyünk vékony (hogy ebben már $\rho = \text{const}$ legyen) réteget h és $h + \Delta h$ között, ebben ρ sűrűség, lent p nyomás, fent $p + \Delta p$ nyomás. A fenti és a lenti nyomás különbsége nem más mint -1-szer a réteg súlyából adódó nyomás:

$$p + \Delta p - p = -\rho(h) \cdot g \cdot \Delta h, \quad (11)$$

ebben gázoknál a sűrűség magasságfüggő (mert összenyomhatóak), azaz $\rho(h)$! Határesetben:

$$\frac{dp}{dh} = -\rho(h) \cdot g \quad (12)$$

Ha $h = 0$ -nál ρ_0 és p_0 van, a B-M-törvény miatt $\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0}$.
Behelyettesítve:

$$\frac{dp}{dh} = -\rho \frac{\rho_0 g}{p_0}, \quad (13)$$

megoldása (és ugyanígy eljárva megkapható a sűrűség is):

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 g}{p_0} h}, \quad \rho = \rho_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 g}{p_0} h}. \quad (14)$$

Kb. igaz a légkörre is.

Gázok állapotegyenlete, egyesített gáztörvény

Állapothatározó: fizikai mennyiség, mely a rendszer állapotát írja le (hőtan: p , V , T). Láttuk, hogy ezek között összefüggés van (B-M és G-L). Ez az öf. lesz az állapotegyenlet.

Extenzív állapotthározó: értéke a rendszer mennyiségétől – ami az alkotó részecskék számával arányos – függ. Azaz az extenzív mennyiségek a részrendszerekre összeadódnak. Pl. V .

Intenzív állapotthározó: független a rendszer mennyiségétől, nagyságától. Pl. p , T . Vagy pl. V/m fajlagos térfogat.

Legyen kezdetben p_0 , V_0 és 0°C . Jöjjön G-L: $p = \text{const} = p'$, $t^\circ\text{C}$ -ra (Celsius-skálán) 0°C -ról, V' -re:

$$V' = V_0 \cdot (1 + \beta t^\circ\text{C}), \quad (15)$$

ahol $\beta = 1/(273^\circ\text{C})$. Most jöjjön B-M ($T = \text{const}$) V -re és p -re:

$$pV = p'V' = p_0[V_0(1 + \beta t^\circ\text{C})], \quad (16)$$

ahol $\beta = 1/(273^\circ\text{C})$. Ugyanez a sűrűségre (haszn: $V \propto 1/\rho$):

$$\frac{p}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0}(1 + \beta t^\circ\text{C}), \quad (17)$$

melyekben p_0 , V_0 és ρ_0 tartozik 0°C -os állapothoz, p , V és ρ tartozik $t^\circ\text{C}$ -os állapothoz, valamint $\beta = 1/(273^\circ\text{C})$.

Abszolút hőmérséklet, Kelvin-skála

Állapotegyenletben: $\beta = 1/(273^\circ\text{C})$. Tehát ha -273°C -ra lehűtöm, akkor a nyomás vagy a térfogat nulla, alatta negatív?! Ez nem lehet, tehát létezik abszolút nullpont, ez kicsit pontosabban $-273,15^\circ\text{C}$, ez legyen a Kelvin-skálán a 0K. És a Kelvin-skála osztása egyezzen meg a Celsiuséval. Tehát:

$$T(\text{K}) = 273 + t(^{\circ}\text{C}). \quad (18)$$

Írjuk át az állapotegyenletet. Felhasználva, hogy abban csak hőmérséklet-változás van és a változás értéke ugyanannyi Celsius- és Kelvin-skálán, a $\beta t^{\circ}\text{C} = \frac{t^{\circ}\text{C}}{273^{\circ}\text{C}}$ -t írhatom $\frac{t\text{K}}{273\text{K}}$ -nek (a K kiesik):

$$\begin{aligned} pV &= p_0 V_0 (1 + \beta t^{\circ}\text{C}) = p_0 V_0 \left(1 + \frac{t\text{K}}{273\text{K}} \right) = p_0 V_0 \frac{(273 + t)\text{K}}{273\text{K}} = \\ &= \text{const} \cdot T(\text{K}) \end{aligned} \quad (19)$$

alakú (mivel adott gázra p_0 és V_0 is adott (azaz állandó)). A továbbiakban Kelvin-skálán fogjuk mérni a hőmérsékletet! Bevezetve C konstanst, az állapotegyenlet alakja:

$$pV = CT, \quad \frac{pV}{T} = C = \text{const}. \quad (20)$$

Ezt igaznak tapasztaljuk, ha a p kicsi és T magas.

Def: Ideális gáz az, amelyre bármely hőmérséklet, térfogat és nyomás tartományban igaz a B-M és a G-L, tehát az állapotegyenlet is. Sokszor (mi általában) a gázokat ideálisnak fogjuk tekinteni.

Gázállandó

Volt:

$$\frac{pV}{T} = C = \text{const} \quad (21)$$

Ha kétszer annyi tömegű gázt vettem volna (vagy összenyitnék két edényt), akkor csak a térfogat változna (csak ez az extenzív, ez kétszeresére), ezért C is a kétszeresére nőne. Tehát C arányos a tömeggel, ezt válasszuk le: $C = mR^i$, ahol $R^i = \text{const}$ és nem függ a tömegtől.

R^i mértékegysége: munka / (tömeg·hőmérséklet).

Tapasztalat: R^i anyagfüggő, ezt jelöli az i index (individuális). De létezik egy univerzális tömegegység, a mól (anyagmennyiség).

Ennek jele n . Definíció szerint 1mol gáz annyi gramm, amennyi a vegyület molekulasúlya (atomsúlya). Ez minden gázra ugyanazt az R -t adja, ez az univerzális gázállandó. Tehát:

$$pV = nRT, \quad (22)$$

melyben $R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ az univerzális (egyetemes) gázállandó, n az anyagmennyiség, T a hőmérséklet Kelvin-skálán mérve.

Tapasztalat: bármely homogén és ideális gázból 1 molnyi 0°C-on és 1atm-án (101kPa) 22,4dm³ térfogatú.

Valódi gázok

Pl. sűrűbb gáz. Több leírás van, van der Waals állapotegyenlet (1873):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT, \quad (23)$$

ahol $v = V/n$ a fajlagos térfogat (van V/m -es forma is), a és b pedig anyagfüggő, tapasztalati állandók.

$\frac{a}{v^2}$: nyomáskorrekció, a molekulák közti vonzó erőből származik.

b : térfogati korrekció a molekulák térfogata miatt (lásd: példa ideális gázra: meleg, híg, nem nagy nyomású gáz).

	a (kPa · dm ⁶ /mol ²)	b (dm ³ /mol)
argon	136	0,0322
hélium	3,45	0,0237
víz	557	0,031

Pl. 1 mol Ar,

$V = 22,4\text{dm}^3$:

$v = 22,4\text{dm}^3/\text{mol}$,

$\frac{a}{v^2} = 0,27\text{kPa} \ll 1\text{atm}$,

$v \approx v - b$

Hőmennyiség, fajhő, hőkapacitás

Pl. két test érintkezik, a melegebb lehűl, a hidegebb felmelegszik. Azt mondjuk hogy „hőmennyiséget adott át” (vesz fel vagy ad le). Amennyit az egyik lead, a másik annyit vesz fel. Volt kép: a hő az vmi hőfolyadék, ami elpusztíthatatlan és nem is keletkezik.

hőmérséklet $\leftrightarrow$ hőmennyiség

Melyik éget jobban : pici tömegű (1mg) és 200°C-os vas vagy 3 liter 90°C-os víz?

A hőmennyiség új fizikai mennyiség. Jele: Q . Előjeles skalár.

Mérése? Mértékegysége?

Mérésre módszer: egyenletes gázlánggal melegítsünk valamit. Tf. a melegítés ideje arányos a felvett hőmennyiséggel. Paraméterek: T_0 , ΔT , m tömeg. Tapasztalat:

- ▶ T_0 nem számít (lényegibe véve),
- ▶ ΔT -vel arányos a szükséges hőmennyiség (azaz az idő),
- ▶ m -mel arányos a szükséges hőmennyiség (azaz az idő),
- ▶ melegszik.

Tehát

$$Q \propto m \cdot \Delta T. \quad (24)$$

Bevezetve az arányossági tényezőt:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T, \quad (25)$$

ahol a c arányossági tényezőt fajhőnek nevezzük. Anyagfüggő (ugyanaz m és ΔT , de másik anyag esetén más a melegítési idő), T függése általában elhanyagolható.

Egyelőre a hőmennyiség mértékegysége: alapmennyiség (nem kifejezhető másokkal), egysége a kalória (cal). 1cal az a hőmennyiség, ami 1g víz hőmérsékletét 1°C-kal, mégpedig 14,5°C-ról 15,5°C-ra emeli. 1000cal=1kcal.

Így a korábban bevezetett fajhő definíciója:

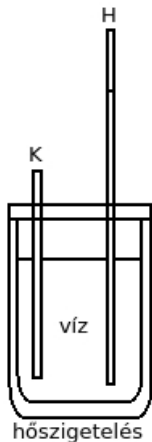
$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}. \quad (26)$$

Mértékegysége $\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$, $1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}$. Ez anyagfüggő, picit T függő is (utóbbit általában elhanyagoljuk). A víz fajhője $1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$.

Ha nem az anyagi minőség, hanem maga az adott minta érdekelt:
hőkapacitás:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = cm. \quad (27)$$

A hőkapacitás mértékegysége $\frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}}$, $1 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{K}}$.



A fajhő mérése: kalorimetria. Az eszköz a kaloriméter. H: hőmérő, K: keverő.

Pontosság: hőszigetelés; mennyire lóg ki a hőmérő; milyen változás tud mérni a hőmérő; keverő: legyen mindenütt ua. a hőmérséklet, hőkontaktus a minta és a kalori között is számíthat, ...

Tf. a kaloriméter minden részének a hőmérséklete ugyanaz. Együtt felmelegszik az edény, a hőmérő, a keverő. Ezek együtt jelentik a kaloriméter hőkapacitását, amit vízzel mérhetünk (vízérték: hőkapacitásként mennyi vízzel egyenértékű a kalori). Továbbá felmelegszik a benne lévő víz is, ha van benne.

Pl. meleg vizet öntünk a hideg (víz nélküli) kaloriba. Amennyit a kalori felvesz ($Q_{\text{kal}} > 0$), annyit ad le a beöntött víz ($Q_v < 0$):

$$Q_{\text{kal}} = |Q_v| \quad (Q_{T\text{fel}} = |Q_{T\text{le}}|). \quad (28)$$

Behelyettesítve megkapjuk a kalori hőkapacitását:

$$C_{\text{kal}} \cdot \Delta T_{\text{kal}} = c_v \cdot m_v \cdot |\Delta T_v|. \quad (29)$$

Ha a mintát beleejtjük, a minta c_m fajhője megkapható:

$$C_{\text{kal}} \cdot |\Delta T_{\text{kal}}| + c_v \cdot m_v \cdot |\Delta T_v| = c_m \cdot m_m \cdot |\Delta T_m|. \quad (30)$$

Ha a mintát együtt melegítjük a kalorigal és ismert a közölt/elvont Q hőmennyiség:

$$C_{\text{kal}} \cdot \Delta T_{\text{kal}} + c_v \cdot m_v \cdot \Delta T_v + c_m \cdot m_m \cdot \Delta T_m = Q. \quad (31)$$

A beleejtés akkor jó, ha a minta nem reagál a vízzel. Nem jó pl nátriumra, folyadékokra (elegyedés miatt hő fejlődhet). Ekkor ismert tartóba tesszük a mérendő mintát.

Néhány érték ($\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}}$ -ban): alumínium: 0,21; arany: 0,031; jég: 0,5; víz: 1.

Gázoknál a fajhő függ a folyamat jellegétől. Lehet pl spec esetek $p = \text{const} \rightarrow (c_p)$, $V = \text{const} \rightarrow (c_v)$, de lehet bármi egyéb.

Gázoknál nehézség: kicsi a sűrűségük, ezért az edény hőkapacitása sokkal nagyobb a gázénál.

Mgj: szilárdakra és folyékonyakra is van c_p és c_v , de a kettő kb. ugyanaz. Ezekre normál kísérlet c_p -t méri (miért?).

Ha nem tömegegységre (gramm) hanem anyagmennyiségre (mol) nézem: mólhő (sokszor nevezik fajhőnek ezt is). Jele c , mértékegysége $\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$.

Dulong-Petit szabály (1829): A szilárd elemek mólhője elég magas hőmérsékleten $6 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$ körüli.

Fémekre már szobahőmérsékleten is: Na $6,7 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$, Al $5,8 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$, Au $6,1 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$.

De pl. grafit szobahőmérsékleten $2,6 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$, 1170°C -on $5,4 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$.
Viszont tapasztalat, hogy 0K -hez közeledve minden anyag fajhője nullához tart.

További tapasztalatok (ideális) gázokra: $c_p - c_v \approx 2 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

egyatomos	kéttomos	három v. több atomos
$c_p/c_v = 5/3$	$c_p/c_v = 7/5$	$c_p/c_v = 4/3$

Szokásos jelölés: $\kappa = c_p/c_v$.

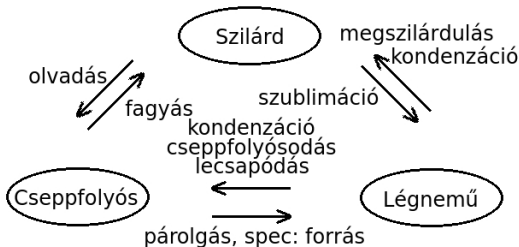
Néhány gáz c_v -je szobahőmérsékleten, $\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}}$ -ban : hélium : 3,01;
nitrogén : 4,96, széndioxid : 6,79.

Fázisátalakulások tiszta anyagokban

Fázisnak nevezik a halmazállapotokat (is) a fizikában. Fázis: az anyag fizikailag és kémiai azonos része. Pl. kénnek több szilárd formája (fázisa) van. Eszerint: fázisátalakulás, fázisátmenet, egy/többfázisú rendszer. Pl érintkező jég, víz és vízgőz: háromfázisú rsz. Alakemlékező fémek: fázisátalakulással. Szilárd lehet:

- ▶ kristályos: az atomok jól meghatározott helyeken vannak (diszkrét eltolási szimmetria), pl egyszerű réz darab,
- ▶ amorf: nincs az előbbi szabályosság, pl üveg, szurok.

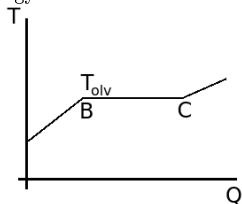
Fontos, hogy tiszta anyagokkal foglalkozunk most (ilyen pl a víz, azaz H_2O is). Azaz kémiai egységes elem vagy vegyület. Nem ilyenek pl az oldatok.



A továbbiakban tf. nincs kémiai változás (pl. égés).

Olvadás és fagyás

Melegítve kristályos szilárdat $p = \text{const}$ -n, az adott nyomáson létezik egy hőmérséklet, amikor olvadni kezd. Ekkor $T = \text{const}$ marad amíg meg nem olvad teljesen, csak ezután nőhet tovább T . Ez az olvadáspont, T_{olv} . A folyadékot visszahűtve pont az előbbi játszódik le fordítva (ha nincs túlhűlés). Ekkor fagyáspont, és $T_{\text{fagy}} = T_{\text{olv}}$.



Légnyomáson olvadáspontok:
etil-alkohol -112°C , higany
 -39°C , víz 0°C , naftalin 80°C ,
ólom 327°C , platina 1773°C ,
wolfram 3380°C .

Éles olvadáspont csak ha kristályos. Amorf fokozatosan lágyul.

A BC szakaszon hőt vett fel, a hő csak olvaszt. Ezt jelöljük Q -val vagy Q_{olv} -val. Tapasztalat, hogy $Q_{\text{olv}} = Q_{\text{fagy}}$ (olvadáskor hőt vesz fel, fagyáskor hőt ad le). A felvett (leadott) hő tapasztalat szerint arányos a tömeggel, ezért definiálhatjuk a fajlagos olvadáshőt:

$$L = \frac{Q}{m} \text{ a fajlagos olvadáshő, } [L] = \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}. \quad (32)$$

Mérhető kaloriméterrel.

Mivel T nem nő, ezért ezt (és bármely izoterm átalakulási hőt) látens (rejtett) hőnek nevezzük.

Az eddigi (felvett hő) = ($|$ leadott hő $|$) egyenletet ki kell egészíteni: a $cm\Delta T$ felvett hőkhöz hozzá kell adni az olvadás során felvett Lm látens hőt, a $|cm\Delta T|$ leadott hőkhöz pedig a fagyás során leadott $|Lm|$ látens hőt. Azaz

$$\sum Q_{\text{fel}}^{\text{eddigi}} + \sum Q_{\text{olv}} = \sum |Q_{\text{le}}^{\text{eddigi}}| + \sum |Q_{\text{fagy}}|. \quad (33)$$

Ha olvadás vagy fagyás közben megszüntetjük hőközlést, bármilyen arányban tartósan megmarad egymás mellett. (Pl. ha jég olvasztása közben elfogy a gáz.)

Párolgás nyitott edényben, forrás

Folyadék párolog, gőze eltávozik $\Rightarrow$ teljesen elpárolog.

Tapasztalat: ahhoz hogy $T = \text{const}$ legyen, Q hőt kell közölni vele.

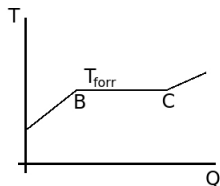
Ez a fajlagos párolgáshő:

$$L = \frac{Q}{m}, \quad [L] = \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}. \quad (34)$$

Ez szintén látens hő, hisz $T = \text{const}$. Lecsapódáskor uekkora lecsapódási hő szabadul fel. A felvett hő = leadott hő egyenletet megint ki kell egészítenünk:

$$\sum Q_{\text{fel}}^{\text{eddigi}} + \sum Q_{\text{pár}} = \sum |Q_{\text{le}}^{\text{eddigi}}| + \sum |Q_{\text{lecsap}}|. \quad (35)$$

Forrás: előbbi egy változata. Folyadékot $p = \text{const}$ -on melegíték. Ha nincs túlhevítés (mikrosütőben lenne), akkor létezik egy hőmérséklet: $T = \text{const}$ amíg el nem forr, ez a forráspont. (Lecsapódás: ue vissza.) Szintén: látens hő.



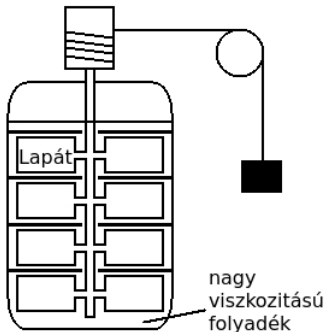
Termodinamika I. főtétele

Volt kép: a hő az vmi hőfolyadék, ami elpusztíthatatlan és nem is keletkezik ($Q_{\text{fel}} = Q_{\text{le}}$) (XVIII. század). De tapasztalat: sűrűlődnél hő fejlődik (kézdörzsölés, fúrás, fékezés). Tehát mechanikai munka árán lehet hőmennyiséget termelni.

Fordítva: gőzgép. Hő felhasználásával munkát lehet végezni.

Tehát a hő (hőmennyiség) az energia egyik formája. Hő és energia átszámítása (azaz mennyi az 1cal-ra eső munka)? Alapvetően:

Mayer (1842, gázok kétféle fajhője, számolás) és Joule (1843).



Nagy viszkozitású folyadékokban lapátokat hajt meg egy (a nagy viszkozitás miatt) lassan, egyenletesen eső test. A helyzeti energia hővé (és egy kevés mozgási energiává) alakul. A válaszfalak megakadályozzák hogy a folyadék forgásba jöjjön.

Kísérlettől függetlenül:

$$1\text{cal} \approx 4,186\text{J}. \quad (36)$$

Tehát a kalória is energiaegység (pl élelmiszerek).

További tapasztalatok (ideális) gázok fajhőjére/mólhőjére:

$$c_p - c_v = R \approx 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}.$$

egyatomos	kétagatomos	három v. több atomos
$c_v = \frac{3}{2}R$	$c_v = \frac{5}{2}R$	$c_v = \frac{6}{2}R$
$c_p = \frac{5}{2}R$	$c_p = \frac{7}{2}R$	$c_p = \frac{8}{2}R$
$c_p/c_v = 5/3$	$c_p/c_v = 7/5$	$c_p/c_v = 4/3$

Szokásos jelölés: $\kappa = c_p/c_v$.

Sok fajta energia létezik, pl. mechanikai, hőmennyiség, elektromos, mágneses, kémiai, fény, stb. Mechanikában eddig az energiamegmaradást csak a mechanikai energiára mondtuk ki.

Energiatétel: energia semmilyen folyamatnál sem keletkezik vagy semmisül meg, legfeljebb egyik energiaformából valamilyen más energiaformává alakul át. (Helmholtz, 1847)

Zárt rendszer: olyan anyagi rsz, ami a rsz-en kívüli testekkel semmilyen kölcsönhatásban sincsen. (Hőtanban óvatosan ezzel a definícióval, máshogy is szokták alkalmazni!)

Energiatétel másképp: zárt rendszer teljes energiája állandó. Nem zárt rsz teljes energiájának növekedése / csökkenése egyenlő a kívülről bármilyen formában a rsz-hez vezetett / onnan elvezetett energiák és munkák összegével.

Következmény: nincs olyan gép, amely munkát végezne anélkül, hogy a munkával egyenértékű energiát fel ne használna. Ezt a gépet (ami nincs) neveznénk elsőfajú perpetuum mobilének.

A termodinamika I. főtétele az előbbi energiatétel alkalmazása a hőmennyiség felvételével és leadásával kapcsolatos folyamatokra: Vegyünk egy termodinamikai rsz-t: adott tömegű és anyagi minőségű szilárd testek, folyadékok és gázok összessége.

Def: a rsz valamilyen (egyensúlyi) állapotának jellemzésére szükséges mennyiségek a rsz állapotváltozói (vagy állapotváltozói). Pl. gáz, minden oldalról p nyomás, V térfogatú és T hőmérsékletű. (Mgj: nem mind feltétlenül független (állapotegyenlet).) Jelölje 1 a kezdeti állapotot, 2 a végállapotot. Kívülről Q hőt közlünk a rsz-rel és W munkát végzünk rajta (mgj: ezek előjelesek), így jutunk 1-ből a 2-be. Energiatétel alapján az E teljes energia $Q + W$ -vel növekedett: $E_2 - E_1 = Q + W$.

Vegyük a rendszer teljes energiáját, és felejtsük el a helyzeti energiát, a mozgási energiát, stb. A teljes energia megmaradó részét a rsz U belső energiájának nevezzük.

Első főtétel mat-i alakja:

$$U_2 - U_1 = Q + W, \quad (37)$$

azaz a rsz belső energiájának megváltozása egyenlő a kívülről a rsz-hez vezetett hőmennyiség és munka összegével. (Clausius)
Az írásmód is utal rá: a rsz minden állapothoz adott U érték tartozik, azaz az U belső energia állapotfüggvény. Magyarán a rsz állapotának, illetve az azt egyértelműen megadó állapotváltozóknak egyértékű függvénye.

Pl. ha V és T meghatározza az állapotot: $U_1(V_1, T_1)$.

I. főtétel másképpen: ha a rsz az 1 kezdeti állapotból Q hő és W munka közlésével a 2 végállapotba jut, a $Q + W = U_2 - U_1$ összeg csak a kezdeti és végállapottól függ. Független attól, hogy milyen úton jutott oda. (Csak az összeg, külön-külön nem! Azaz magában sem Q , sem W nem állapotfüggvény!)

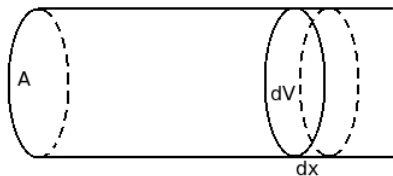
Differenciális alak:

$$dU = \Delta Q + \Delta W. \quad (38)$$

Jelölés: Δ mert „nem teljes differenciál” (hanem csak nagyon kicsi, de szokás Δ helyett d -t is írni).

A külső munka több részből lehet, pl. elektromos, mágneses, stb.

Tágulási munka: mennyi munkát végez a gáz, miközben kitágul (W_t)? Pl $p \neq \text{const}$ nyomású gáz
A keresztmetszetű dugattyút x_1 -ről x_2 -re elmozdít:



$$W_t = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} (p(x) \cdot A) dx = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (39)$$

Továbbiakban csak $\int p dV$.

Ha tágul: munkát végez, $W_t > 0$. Ha összenyomjuk: munkát végzünk rajta, $W_t < 0$.

Kvázistacionárius folyamatban a gáz nyomása megegyezik a kinti nyomással, ezért $W = -W_t$, azaz a gázon végzett munka ellentettje a gáz által végzett munkának. Tehát:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (40)$$

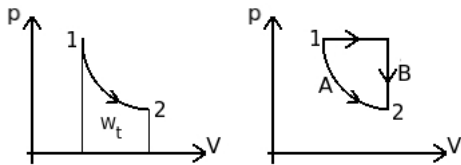
Ezzel, átírva az I. főtétele:

$$Q = U_2 - U_1 - W = U_2 - U_1 + W_t, \quad (41)$$

tehát a közölt hőmennyiség

- ▶ belső energiát növel és
- ▶ munkavégzésre fordítódik.

Látható, hogy $W_t = \int p dV$: a görbe alatti előjeles terület, és függ az úttól („A” út vagy „B” út):



Körfolyamat: a folyamat kezdő és végállapota ugyanaz az állapot (egyszerűen fogalmazva: ugyanolyan állapotban van a rsz, a kezdeti p , V , T megegyezik a végállapotival). Mivel az U belső energia állapotfüggvény, ezért $\Delta U = 0$. Tehát $Q = W_t$, a közölt hő előjeles összege a tágulási munka. (Figyelem! A közölt hő itt a felvett és leadott hő összegét jelenti, szintén a tágulási munka lehet pozitív vagy negatív, akár szakaszonként változhatnak.)

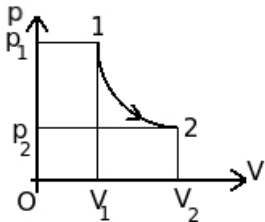
Entalpia

A görbe alatti területet kiszámíthatom így is:

$$W_t = T_{O,V_2,2,p_2} + T_{p_1,p_2,2,1} - T_{O,V_1,1,p_1} =$$

$$= p_2 V_2 + \int_{p_2}^{p_1} V dp - p_1 V_1 =$$

$$= p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_{p_1}^{p_2} V dp.$$



Ezt felhasználva a korábbiak: (42)

$$Q = U_2 - U_1 + W_t = U_2 - U_1 + \left(p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_{p_1}^{p_2} V dp \right) =$$

$$= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) - \int_{p_1}^{p_2} V dp = H_2 - H_1 - \int_{p_1}^{p_2} V dp,$$

ahol $H = U + pV$ az **entalpia**. Az entalpia szintén állapotfüggvény, azaz csak az állapottól függ (a történelemtől nem).

A rsz által végzett **technikai munka**:

$$W_{\text{tech}} = - \int_{p_1}^{p_2} V dp. \quad (44)$$

Mégis, melyik a jó mennyiség?

- ▶ Ha izochor, azaz $V = \text{const} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow Q = U_2 - U_1$, azaz a közölt hő teljes egészében a belső energia növelésére fordítódik.
- ▶ Ha izobár, azaz $p = \text{const} \Rightarrow dp = 0 \Rightarrow Q = H_2 - H_1$ (ez a szobában végzett kísérlet ($p = \text{légnyomás}$)), azaz a közölt hő teljes egészében az entalpia növelésére fordítódik.

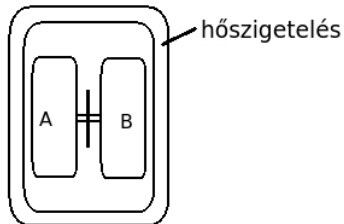
Mindkettőt meghatározza a rendszer állapota, mindkettő mértékegysége J.

És $H = U + pV$.

Ideális gáz U és H .

Módosított Gay-Lussac kísérlet (Joule):

Kezdetben az A térrészben van, a B -ben nincs gáz. Kinyitjuk a szelepet, a gáz betölti az üres részt. Hőmérő nem mutat ΔT -t.



Hőszig $\Rightarrow$ kívülről nem vett fel hőt. És munkát sem végeztünk rajta (tehát a gáz sem végzett munkát) (mert: merev edények; amire a gáz erőt fejt ki, az nem mozdult el). I. főtétele:

$$U_2 - U_1 = Q + W = 0 + 0 \quad \Rightarrow \quad U_2 = U_1. \quad (45)$$

Nézzük U -t mint a nyomás és a térfogat függvényét (állapotegy. miatt megtehetjük). $U_2 = U_1$, de $V_2 = 2V_1$ és $p_2 = p_1/2$. Ez csak akkor lehet, ha U az $p \cdot V$ -től függ, $U = U(p \cdot V)$.

Állapotegyenlet miatt $p \cdot V$ helyett vehetünk csak T -t. Tehát a belső energia csak a hőmérséklettől függ,

$$U = U(T). \quad (46)$$

Vegyünk egy izochor (azaz $\Delta V = 0$) folyamatot, kis ΔQ hőmennyiséget közlünk. I.főtétel:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q. \quad (47)$$

Fajhő definícióját alkalmazva az előbbi:

$$\Delta U = \Delta Q = c_v m \Delta T \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta U}{\Delta T} = c_v m \quad (48)$$

Ebben U és c_v is csak T -től függ $\Rightarrow$ integráljuk T szerint! Sőt, ideális gázra $c_v = \text{const}$, így:

$$U = c_v m T + U_0, \quad (49)$$

ahol U_0 a „nullponti belső energia”. Ezt vegyük 0-nak, úgyis csak ΔU kell. Tehát:

$$U = c_v m T. \quad (50)$$

Hasonlóan, ha állandó nyomást (izobár) vettünk volna:

$$H = c_p m T. \quad (51)$$

Mgj: gyakran használjuk a fajlagos értékeket:

$$u = \frac{U}{m} = c_v T, \quad h = \frac{H}{m} = c_p T. \quad (52)$$

Ezek már intenzívek és nem extenzívek.

Trükk (az előbbiekkal és hogy def. szerint $H = U + pV$, ill. állapotegyenlet):

$$\begin{aligned} H - U &= mc_p T - mc_v T = m(c_p - c_v) T \\ \text{másrészt} &= pV = mR^i T \end{aligned} \quad (53)$$

Tehát $c_p - c_v = R^i$ (Mayer).

Ha nem tömeget hanem anyagmennyiséget használtam volna, akkor fajhő helyett mólhő és R^i helyett R .

Valódi gázokra U nem csak T -től függ.

Valódi gázra az állapotegyenlet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT, \quad (54)$$

ahol $v = V/m$ a fajlagos térfogat, $p_k = a/v^2$ a kohéziós nyomás.

Ha a térfogat nő, a „kohéziós nyomás ellen munkát kell végezni”. $\Rightarrow$
 $U(V, T)$ nő V -vel. Valódi gázra:

$$u = \frac{U}{m} = c_v T - \frac{a}{v^2}. \quad (55)$$

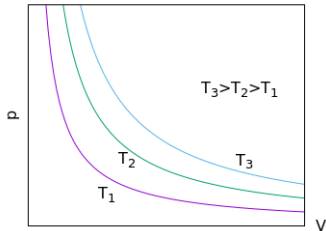
Eszerint az előbbi kísérletben a reális gáz lehűl ($u = \text{const}$, v nő és a/v^2 csökken $\Rightarrow T$ csökken).

Ideális gázok állapotváltozásai

Mindhárom állapothatározó (p , V , T) változhat, de csak kvázistacionárius folyamatokat veszünk (azaz végig egyensúlyinak tekinthető a rsz, igaz az állapotegyenlet). Van néhány jellemző folyamat.

Izoterm: $T = \text{const}$, B-M-tv: $pV = \text{const}$.

Ábrázolva: „izoterma”
vonalak, $p - V$ diagramon
hiperbolák. (Adott gáz
esetén: görbesereg.)

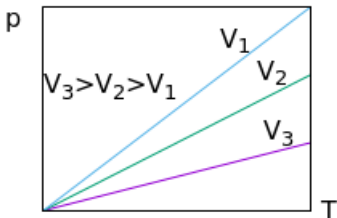


Mivel $U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0$, $Q = W_t$, azaz a teljes közölt hő munkává alakul (a gáz munkát végez ha hőt közlünk vele).

$$Q = W_t = \int_{p_1}^{p_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Izochor: $V = \text{const}$, G-L-tv: $p = \text{const} \cdot T = \frac{nR}{V} T$.

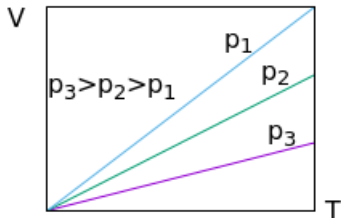
$p - T$ diagramon
diagramon
egyenesek. (Adott
gáz esetén :
görbesereg.)



$W = 0 \Rightarrow Q = U_2 - U_1$, a teljes közölt hő a belső energiát növeli.

Izobár: $p = \text{const}$, G-L-tv, $V = \text{const} \cdot T = \frac{nR}{p} T$.

$V - T$ diagramon
diagramon
egyenesek. (Adott
gáz esetén:
görbesereg.)



$W_{\text{tech}} = 0 \Rightarrow Q = H_2 - H_1$, a teljes közölt hő az entalpiát növeli.

$W_t = p(V_2 - V_1)$ és

$Q = \Delta H = nc_p(T_2 - T_1) = \frac{c_p}{R} p(V_2 - V_1) = \frac{c_p}{R} W_t$ (itt
felhasználtuk az állapotegyenletet).

Ezzel a kettővel az η hatásfok:

$$\eta = \frac{W_t}{Q_{\text{fel}}} = \frac{W_t}{\frac{c_p}{R} W_t} = \frac{R}{c_p} = \frac{c_p - c_v}{c_p} = 1 - \frac{c_v}{c_p}, \quad (57)$$

ha izobár. Pl levegőre $\eta \approx 30\%$.

Adiabatikus: $\Delta Q = 0$, azaz sosincs hőcsere. Vagy hőszigetelt vagy a folyamat túl gyors a hőcseréhez (pl. pumpálás).

I.főtétel: $U_2 - U_1 = Q + W = 0 + W = W \Rightarrow$ a gázon végzett munka teljes egészében a belső energia növelésére fordítódik.

$W = U_2 - U_1 = (\text{id. gáz}) = nc_v(T_2 - T_1)$. Összenyomáskor felmelegszik, táguláskor lehűl. (KÍSÉRLETEK)

$$dU = \Delta Q - p\Delta V = \text{adiabatikus} = -pdV \Rightarrow dU + pdV = 0. \quad (58)$$

Továbbá ideális gázra:

$$U = nc_v T, \quad p = nRT/V = n(c_p - c_v)T/V. \text{ Legyen } \kappa = \frac{c_p}{c_v}.$$

Tudjuk hogy $\kappa > 1$. Ezekkel:

$$0 = nc_v dT + n(c_p - c_v) \frac{T}{V} dV \quad \Bigg/ \cdot \frac{1}{nc_v T}$$

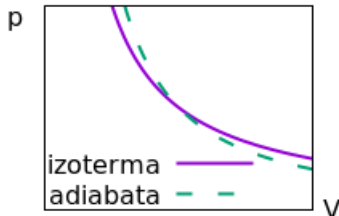
$$0 = \frac{dT}{T} + \frac{1}{V} dV \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) = \frac{dT}{T} + \frac{1}{V} (\kappa - 1) dV$$

Integrálva, és felhasználva hogy $V = \text{const} \cdot \frac{T}{p}$ és $T = \text{const} \cdot pV$:

$$TV^{\kappa-1} = \text{const}, \quad \frac{p^{\kappa-1}}{T^{\kappa}} = \text{const}, \quad pV^{\kappa} = \text{const} \quad (59)$$

a Poisson-féle összefüggések.

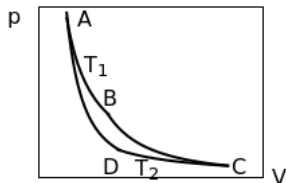
Ezeket ábrázolva: adiabata. Mivel a $pV^\kappa = \text{const}$ adiabata összefüggésében $\kappa = c_p/c_v > 1$, az izoterma pedig $pV^1 = \text{const}$, az adibata mindig meredekebb az izotermánál (hogy meredekebb ez igaz nem ideális gázra is). Ezt lehet használni: adiabatikus hűtés. Vagy pl. motorok hengereiben adiabatikus folyamat is lejátszódik.



Körfolyamat: visszatér eredeti állapotába a gáz.

Carnot-féle körfolyamat, hőerőgép η : Carnot a gőzgép η hatásfokát akarta vizsgálni (1824). 4 kvázistacionárius részből áll:

- a) $A \rightarrow B$: izoterm tágul T_1 -en,
- b) $B \rightarrow C$: adiabatikusan tágul és hűl,
- c) $C \rightarrow D$: izoterm összenyomjuk T_2 -n,
- d) $D \rightarrow A$: adiabatikusan összenyomjuk és melegszik.



- a) $V_A < V_B$, $p_A > p_B$, hőt vett fel és munkát végzett:

$$U_B - U_A = 0 = Q_1 + W_1 = Q_1 - W_{t1}$$

$$Q_1 = W_{t1} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0.$$

- b) $W_{t2} = -W_2 = -(U_C - U_B) = nc_v(T_2 - T_1) > 0$ (adiab.).
- c) $W_{t3} = Q_3 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$, hőt adott le és munkát végeztek rajta.
- d) $W_{t4} = nc_v(T_1 - T_2) < 0$, $W_{t4} = -W_{t2}$.

Mgj: izoterm táguláskor az állandó T -t egy hőtartály biztosítja (ez olyan ideális test, melynek óriási hőkapacitása miatt bármennyi hőt adunk át / vonunk el tőle, hőmérséklete változatlan).

Az összes tágulási munka (ami a görbe által bezárt előjeles terület, ez könnyen belátható): $\sum W_t = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$.

De tudjuk, hogy adiabatikus folyamat miatt $TV^{\kappa-1} = \text{const}$, ezért $T_1 V_A^{\kappa-1} = T_2 V_D^{\kappa-1}$ és $T_1 V_B^{\kappa-1} = T_2 V_C^{\kappa-1}$. Ezt a kettőt egymással

elosztva: $\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\kappa-1} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$.

Tehát $\sum W_t = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B} = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A}$

A hatásfok:

$$\eta = \frac{\sum W_t}{Q_{\text{fel}}} = \frac{nR \ln \frac{V_B}{V_A} (T_1 - T_2)}{nR \ln \frac{V_B}{V_A} T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (60)$$

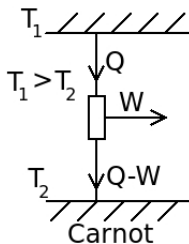
azaz csak a két hőmérséklet értéktől függ!

A felvett hőnek csak $\eta\%$ -a fordítódik munkává, a többi a „hűtőbe jut” (motor melegíti a környező levegőt). Pl. 100°C -os kazán és 0°C -os hűtő esetén $\eta = 100/393 \approx 25\%$.

Később belátjuk, hogy ez a legjobb körfolyamat ($\eta = \text{max}$). Ha valamiért nem kvázisztacionárius a folyamat (pl. súrlódik a dugattyú és a külső nyomás jelentősen eltér a bentitől), a hatásfok kisebb.

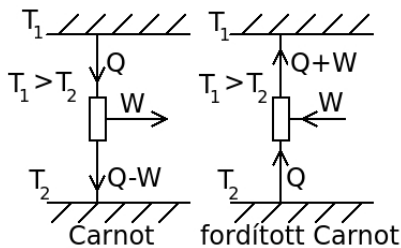
Kép: Egy T_1 hőmérsékletű kazántól felveszek Q hőt (pl gőzgép, vagy autó 80°C-os motorja). Ebből vmennyi munkavégzésre fordítódik (W_t). A maradék átadódik a környezetnek (hűtőnek): gőzgép/autó motorja mellett nagyon meleg van (autóban hűtővíz).

A felvett hőnek csak $\eta\%$ -a fordítódik munkává, a többi a „hűtőbe jut”.



Fordított (irányú) körfolyamat: az állapotok időbeli sorrendje fordított. Ekkor mindennek az előjele megváltozik (de csak az előjele), azaz a nyilak iránya is. Az előbbit megfordítva összességében a gázon végzünk munkát (a gázon végzett munkák összege nagyobb a gáz által végzett munkák összegénél).

Fordított Carnot: hűtőből (ami a hidegebb) vesz fel, kazánnak (ami a melegebb) ad le hőt, a gázon végzünk pozitív munkát. Hőszivattyú, hűtőgép.



Hűtőgép: Gázon való munkavégzéssel cél: Q_2 hőt von el egy hidegebb (T_2) testtől és átadja a melegebb (T_1) környezetnek.

$$\frac{|Q_2|}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta_{\text{sima}}}{\eta_{\text{sima}}} \quad (61)$$

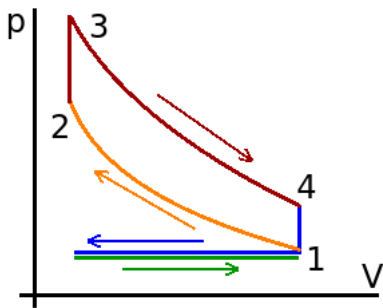
Hőszivattyú: Gázon való munkavégzés és a hőnek a hidegebb (T_2) környezettől (tartálytól) való elvonásával cél: Q_1 hőt juttat egy magasabb hőmérsékletű helyre. Kiválóan használható fűtésre! Pl. ideális géppel ha 20°C-os szobát 0°C-os levegőtől elvont hővel fűtünk, a nyert hőmennyiség kb. 15-ször nagyobb mint a befektetett munka (azaz pl. villanykályhás fűtés).

$$\frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta_{\text{sima}}} \quad (62)$$

Egyéb ciklusok

Körülbelüli modelleket nézünk.

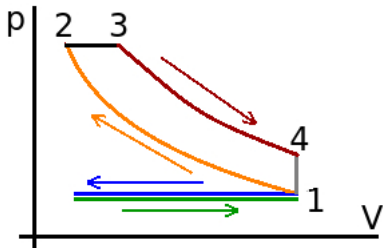
Otto-ciklus: Benzinmotor



Általában a hatásfoka: 25-30%

- ▶ 0-1: Beszív.
- ▶ 1-2: Adiabatikus összenyomás (sűrít, üzemanyaggal).
- ▶ 2-3: Robban, dugattyú a felső holtpontra (ezért $V = \text{const}$), „ez a hőfelvétel”.
- ▶ 3-4: Adiabatikusan tágul.
- ▶ 4-1: Izochor hűl.

Diesel-ciklus:



Általában a hatásfoka: 35-40%.

- ▶ 1-2: Adiabatikus összenyomás (levegőt).
- ▶ 2: Befecskendezés (üzemanyagot).
- ▶ 2-3: Mozgó dugattyúval, nem pillanatszerűen robban, „ez a hőfelvétel”.
- ▶ 3: Vége a befecskendezésnek, robbanásnak.
- ▶ 3-4: Adiabatikusan tágul.
- ▶ 4-1: Izochor hűl.

Második főtétele

I. főtétele szerint a teljes energia változatlan. De a folyamat iránya? Pl Joule-kísérlet végbemehet-e fordítva (a folyadék lehűl és felhúzza a súlyt)? Tapasztalat, hogy soha sem!

A nem előfordulók közös vonása: hőtartályból hőt von el, ezzel egyenértékű munkát végez, de egyéb változás nincs. Ez a hőtan II. főtétele. Másképp: nincs másodfajú perpetuum mobile.

II. főtétele: nincs olyan gép, amely egy hőtartályból hőt von el, és azt egyéb változások nélkül munkává alakítja át (Thomson 1851, Planck). Ebben fontos, hogy „egyéb változások nélkül”, mert lehet pl. izoterm tágulás: hőt egyenértékű munkává, de van egyéb változás (ΔV).

Másképp: Hő nem juthat hidegebb testről melegebbre magától, azaz anélkül, hogy egyidejűleg más változások ne történnének (Clausius, 1850). (Nem pl. hőszivattyú, mert a külső erő munkát végez.)

Def: Reverzibilisnek nevezzük azokat a folyamatokat, amelyekben fennáll annak a lehetősége, hogy a rendszer visszatérjen kiindulási állapotába anélkül, hogy környezete emiatt megváltoztana. Pl. inga lengése; pattogó rugalmas golyó; súrlódás mentes mechanika; hőtan: kvázistacionárius állapotváltozások reverzibilisek és visszafelé is igaz. Carnot is (mert kvázistac).

Def: Irreverzibilisnek nevezzük azokat a folyamatokat, amelyekben nem áll fenn annak a lehetősége, hogy a rendszer visszatérjen kiindulási állapotába anélkül, hogy környezete emiatt megváltoztana. Pl. adiabatikus tágulás vákuumba (szelepes Gay-Lussac), hővezetés, diffúzió, súrlódásos mechanika.

A természetben lejátszódó folyamatok alapvetően irreverzibilisek. A reverzibilis az ideális határeset.

Világ = rendszer + környezet

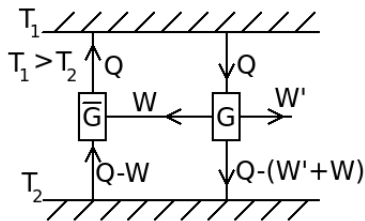
II. főtétele köv: A reverzibilis Carnot-folyamat hatásfoka független az anyagi minőségtől.

Biz: Tí. van két gép. A G gép η hatásfokkal és $\overline{G}$ gép $\overline{\eta}$ hatásfokkal, más-más anyaggal, $\eta > \overline{\eta}$.

Láttuk, ha rossz hatásfokú Carnot-gépet fordítva működtetünk, jó hőszivattyút kapunk.

Működjön a nagyobb hatásfokú simán, hogy sok hasznos munkánk legyen. Ez működtesse a kisebb hatásfokút (a jó hőszivattyút) fordítva (hogy az visszavigye a hőt), és még marad hasznosítható munka (mert a simán működőnek jobb a hatásfoka).

Tehát hasznosítható munkát kaptunk, a meleg tartálytól összességében nem vontunk el hőt, csak a hidegtől.

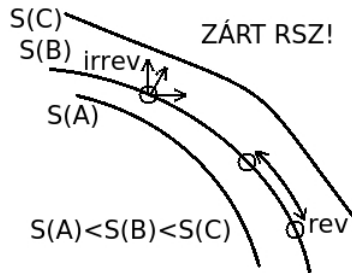


Összegezve, úgy végezne munkát a gép (egyéb változások nélkül), hogy csak az egyik tartálytól vont el hőt, egyéb változás nem volt. Ez ellentmond a II. főtételeknek. (Thomson: nincs olyan gép, amely egy hőtartályból hőt von el, és azt egyéb változások nélkül munkává alakítja át).

További köv, hogy az ideális (reverzibilis) Carnot-gép hatásfoka maximális. A bizonyítása az előzővel analóg (tf. van nagyobb hatásfokú, ez végez hasznos munkát és visszafelé működik a rev. Carnot). (Szintén igaz, hogy irreverzibilis Carnot (pl. van súrlódás) hatásfoka kisebb.)

Ha olyan gépet üzemeltetünk, amely nem állandó hőmérsékletű hőtartályok között dolgozik, könnyen beláthatjuk, hogy ennek hatásfoka kisebb.

Csak erre a gondolatra vegyünk zárt rendszert. Az irreverzibilitás tranzitív (ha $A \rightarrow B$ irrev és $B \rightarrow C$ irrev, akkor $A \rightarrow C$ is irrev). Az ábra az állapotok terét mutatja. Egy vonal köti össze azokat, melyek között reverzibilis folyamat van. Ez felszabdálja a teret. Tehát bevezethető egy S függvény (amit az állapotokon értelmezek), ami ezt meghatározza. Pl. ha $A \rightarrow B$ lehetséges és irreverzibilis, akkor S nő. Lehetséges folyamat tehát hogy S nő (irrev), $S = \text{const}$ (rev), nem lehetséges hogy S csökken.



Clausius-egyenlőtlenség: Carnot folyamatra már tudjuk, hogy a hatásfok független az anyagi minőségtől, és

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (63)$$

ahol a felvett hő $Q_1 > 0$, a leadott hő $Q_2 < 0$, és $T_1 > T_2$.

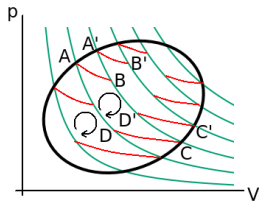
Egyenlőség pedig akkor áll fenn, ha a folyamat reverzibilis.

Egyenlőtlenség pedig ha irreverzibilis. Tehát:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0 \quad (64)$$

a Clausius-féle egyenlőtlenség. A Q/T hányadost nevezem **redukált hőmennyiségnek**. Tehát a redukált hőmennyiségek összege nem lehet pozitív egy Carnot-körfolyamatban. Egyenlőség: ha reverzibilis.

Ez bármely körfolyamatra általánosítható (reverzibilitás is). Biz: felbontom végtelen sok izoterma-adiabata kombinációra (azaz Carnot-folyamatra): $ABCD$, $A'B'C'D'$, stb. Belső szakaszok kiesnek, felosztást finomítom.



Tehát n lépéses körfolyamatra (egyenlőség ha rev. körfolyamat):

$$\text{!} \quad \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0, \text{ határesetben } \oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (65)$$

Alkalmazzuk ezt n lépéses körfolyamatra. Jelölje $\Delta Q_j^{(1)}$ a T_j hőmérsékletű hőtartályokból felvett hőt, $\Delta Q_k^{(2)} > 0$ a T_k hőmérsékletű hőtartályoknak leadott hőt, jelöljön mindegyik pozitív mennyiséget. Ezekkel a Clausius-egyenlőtlenség:

$$\sum_{j=1}^m \frac{\Delta Q_j^{(1)}}{T_j} - \sum_{k=1}^n \frac{\Delta Q_k^{(2)}}{T_k} \leq 0. \quad (66)$$

Kérdés: a körfolyamat hatásfoka. Legyen a legmelegebb tartály hőmérséklete T_1 , a leghidegebb tartály hőmérséklete T_2 . Ezekkel módosíthatjuk az előbbi egyenlőtlenséget:

$$\frac{\sum_{j=1}^m \Delta Q_j^{(1)}}{T_1} - \frac{\sum_{k=1}^n \Delta Q_k^{(2)}}{T_2} \leq 0. \quad (67)$$

Legyen $Q^{(1)} = \sum_{j=1}^m \Delta Q_j^{(1)}$ és $Q^{(2)} = \sum_{k=1}^n \Delta Q_k^{(n)}$ (az összes felvett hő összege és az összes leadott hő összege), az előbbi egyenlőtlenség alakja:

$$\frac{Q^{(1)}}{T_1} - \frac{Q^{(2)}}{T_2} \leq 0, \quad \Rightarrow \quad -\frac{Q^{(2)}}{Q^{(1)}} \leq -\frac{T^{(2)}}{T^{(1)}}. \quad (68)$$

Mivel körfolyamatnál (az I. főtétel miatt) a tágulási munkák előjeles összege $= Q_{\text{fel}} - Q_{\text{le}}$, a hatásfok:

$$\eta = \frac{W_t}{Q^{(1)}} = \frac{Q^{(1)} - Q^{(2)}}{Q^{(1)}} = 1 + \left(-\frac{Q^{(2)}}{Q^{(1)}} \right) \leq 1 + \left(-\frac{T^{(2)}}{T^{(1)}} \right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (69)$$

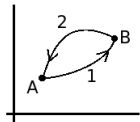
Tehát azt kaptuk, hogy a hatásfok (emlék: reverzibilis Carnot):

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1. \quad (70)$$

Ez azt mondja, hogy körfolyamattal (avagy periodikusan működő géppel) hő nem alakítható át teljes egészében munkává, mert $\eta < 1$. (Nemperiodikusnál igen, lásd izoterm hőtágulás.) És emlék: reverzibilis Carnot hatásfoka.

Entrópia

Most nem kell, hogy zárt legyen a rendszer (tehát lehet $dQ \neq 0$)!



Jelölje az ⁽¹⁾ index az 1-es görbét, a ⁽²⁾ index pedig a 2-eset. Legyen mindkettő reverzibilis. Reverzibilisre a Clausius-egyenlőség:

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}^{(1)}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}^{(2)}}{T}, \quad (71)$$

melyben minden dQ mennyiség előjeles, a „rev” index pedig jelöli hogy reverzibilis folyamat. Átrendezve és az összeg második tagjában megfordítva az integrálási határokat:

$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}^{(1)}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}^{(2)}}{T}. \quad (72)$$

Tehát ha A -ból B -be megyek reverzibilisen, akkor a redukált hőmennyiségek összege (integrálja) csak az A és B állapotoktól függ, az úttól független.

Ezért definiáljunk egy függvényt, ami csak a rendszer állapotától (azaz: állapothatározóitól) függ, így: létezik S állapotfüggvény, az entrópia, amelyre fennáll hogy a rsz A és B állapotaihoz tartozó entrópiaérték különbsége:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (73)$$

Ez a definíció az értékben megenged egy additív konstanst: a nullpont önkényes!

$$S(P) = \int_{\text{nullpont}}^P \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (74)$$

Az előbbi def-val egyenértékű def: az S entrópia teljes differenciálja $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$.

Azaz (régébbről) $dU = dQ + dW$ és $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ is teljes differenciál (dQ és dW nem).

Formailag megfelel a tömegpont potenciális energiája

definíciójának: $E_{\text{pot}}(P) = - \int_{\text{nullpont}}^P F ds$, azaz $dE_{\text{pot}} = -F ds$ teljes differenciál.

Köv: Körfolyamat során az entrópia állandó marad.

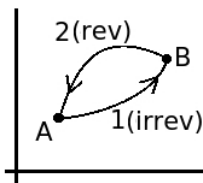
Az integrál definícióval egyenértékű: Ha egy infinitizimális, megfordítható állapotváltozásnál T hőmérsékleten a rsz dQ_{rev} hőt vesz fel, akkor a $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ az S entrópia teljes differenciálja.

Összegezve:

- ▶ I. főtétel: $dU = \Delta Q + \Delta W$ teljes differenciál,
- ▶ II. főtétel: $dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$ teljes differenciál.

Az entrópia mértékegysége: $[S] = \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Az entrópia növekedésének elve



Legyen a 2-es görbe reverzibilis és az 1-es irreverzibilis (nem zárt a rsz!), jelölje az irreverzibilist az $_{\text{irrev}}$ index. (Hogy lehetséges: rsz = nem rugalmas test; környezet = kvázistac működő gép + egyebek; test irrev. leesik, majd rev. gép (a környezet) visszaemeli; test kezdeti állapotban, de volt irrev folyamat.)

A Clausius-egyenlőtlenség:

$$0 > \oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + S(A) - S(B). \quad (75)$$

Ezt átrendezve kapjuk:

$$S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}, \quad (76)$$

tehát irreverzibilis folyamat esetén az entrópia növekedése mindig nagyobb mint a redukált hőmennyiségek összege (integrálja).

Tf. zárt a rendszer (vagy: egészítsük ki zárttá). Ekkor definíció szerint nincs a környezettel hőcsere:

$$dQ = 0 \quad \Rightarrow \quad S_B - S_A > 0. \quad (77)$$

Entrópia növekedésének elve / entrópiatétel: Zárt rsz-ben irreverzibilis folyamatoknál a rsz entrópiája nő. Ez a II. főtétele egyik alakja. (Ideális határeset a reverzibilis, akkor az entrópia állandó. A valódi folyamatok irreverzibilisek. Nem lehetséges amikor S csökken, pl. lehűlés Joule-kísérletben.) (Reverzibilis folyamatokra csak akkor nőhet az entrópia, ha hőfelvétel történt.)

Köv: Zárt rsz egyensúlya: $S = \max$ (ugyanis ekkor már nem lehetségesek állapotváltozások).

Ideális gázok entrópiája: Tf. egy reverzibilis állapotváltozás során a rsz T hőmérsékleten kicsiny dQ_{rev} hőt vesz fel. I. főtétele:

$$dQ_{\text{rev}} = dU + pdV \Rightarrow dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + pdV}{T}. \quad (78)$$

Tudjuk:

$$dU = nc_v dT, \quad \text{és} \quad p = \frac{nRT}{V}. \quad (79)$$

Ezekkel:

$$dS = n \left(\frac{c_v dT}{T} + \frac{R dV}{V} \right). \quad (80)$$

Legyen 1 a kezdőállapot (V_1, T_1) és 2 a végállapot (V_2, T_2) . Ekkor $S_2 - S_1 = \int_1^2 dS$, ahol az integrál tetszőleges reverzibilis folyamatra vehető. Legyen ez a folyamat két, egymás utáni kvázistacionárius állapotváltozás, az első a) izochor (azaz $dV = 0$), a második b) izoterm (azaz $dT = 0$). Ekkor a 80. egyenletben:

- a) első tagot integráljuk T_1 -től T_2 -ig, a második tag nulla,
- b) első tag nulla, második tagot integráljuk V_1 -től V_2 -ig.

$$\Rightarrow S_2 - S_1 = n \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (81)$$

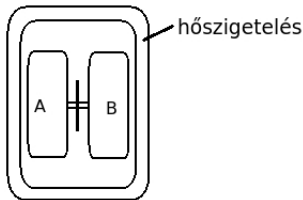
Kifejezhető nem csak (T, V) -vel hanem (T, p) -vel vagy (V, p) -vel is (haszn: áll.egy.). Pl.

$$S_2 - S_1 = n \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2 p_1}{T_1 p_2} \right) = n \left((c_v + R) \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right). \quad (82)$$

Ha n anyagmennyiség helyett m tömeget vettem volna, akkor mólhő helyett fajhő és R helyett R^i .

Itt is csak a különbséget tudjuk értelmezni (egyelőre), a nullpontja a skálának nincs meghatározva.

Pl. módosított G-L: izoterm (azaz T nem változik), $V_2 > V_1$, tehát $S_2 > S_1$, nő az entrópia. Fordítva nem mehet végbe, mert S csökkenne. (Figyelem, csapda!)



Hőtan III. főtétele

XIX. és XX. század fordulója: kísérletek szerint 0K-hez közeledve az anyag viselkedése megváltozik. Nernst a kémiai reakciók affinitásának (ezt később fogjuk tudni értelmezni, F szabadenergia) és a reakcióhő (U belső energia) csökkenését hasonlította össze.

Eredmény: $T\Delta S$ a T -nél gyorsabban tart nullához $\Rightarrow$ a ΔS entrópiaváltozás is nullához tart, ha $T \rightarrow 0\text{K}$.

A II. főtétele csak S megváltozásáról szól. Planck (Nernst alapján), ami a III. főtétele: $T = 0\text{K}$ -en, termikus egyensúlyban a kémiaileg egységes szilárd vagy cseppfolyós test entrópiája nullához tart:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad (83)$$

nyomástól vagy térfogattól függetlenül. Gázokra nem igaz! De gázt nem sikerül megfelelően lehűteni.

Köv: $T = 0\text{K}$ semmilyen folyamattal nem érhető el.

Köv: Szilárddal hőt közlünk rev folyamattal. Az entrópia megváltozása a nullponthoz képest:

$$S(T, V) = S(T, V) - S(0, V) = \int_0^T \frac{dQ}{T'} = \int_0^T \frac{c_v(T') \cdot m \cdot dT'}{T'}. \quad (84)$$

Mivel véges hőmérsékleten az entrópia véges, az integrandus is. $\Rightarrow$ a fajhőnek elég gyorsan (legalább T -vel arányosan) nullához kell tartania (különben az integrandus végtelenné válna nullában).

A statisztikus gázelmélet alapjai

„Klasszikus” termodinamika: nem használja az anyag szerkezetét. Ezzel ellentétben a „molekuláris hőelmélet” figyelembe veszi az atomok v. molekulák mozgását, kölcsönhatását. Mostantól: molekula jelenthet atomot is.

Dalton, 1808: kémia, atomok.

Avogadro, 1811: Minden ideális gáz egyenlő térfogatában ugyanazon a T -n és p -n egyenlő számú molekula van. Tehát hogyha M jelöli a molekulatömeget, a sűrűségekre fennáll:

$$\frac{\rho_{N_2}}{\rho_{O_2}} = \frac{M_{N_2}}{M_{O_2}}. \quad (85)$$

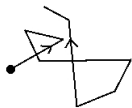
Ebből meghatározható az M molekulatömeg (vagy az A atomsúly). M és A csak viszonyszám, tömegegység: ${}^6_{12}\text{C}$ tömegének $1/12$ -e, ami kb. a proton vagy a neutron tömege.

Továbbá: 1 mol az M vagy A gramm.

Avogadro- (avagy kb mint Loschmidt-)szám: 1 molban

$N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$ db molekula van.

Brown-mozgás: 1827. Folyadékban nem oldódó por (pl. vízben virágpor). A porszemcsék állandóan szabálytalan, zezzugos mozgást végeznek, ami nagyobb T -tel élénkebb. Ugyanez gázoknál (pl. füst). Ez idővel nem áll le és nem élet (szervetlen is).
Magyarázat: a közeg molekulái rendezetlen mozgást, hőmozgást végeznek, ütközésekkel a jóval nagyobb többi részecskét is mozgásba hozzák.



Kinetikus gázelmélet alapvetései

- ▶ a gáz rendkívül sok molekulából áll,
- ▶ rendezetlenül, igen nagy sebességgel repülnek ide-oda $\Rightarrow$ saját térfogatához képest jóval nagyobb edényt betölti a gáz,
- ▶ kölcsönhatás (kh.) csak ha elég közel kerülnek (id. gáz az híg),
- ▶ kh: mintha kicsi golyók ütköznének egymással és a fallal rugalmasan (ha rugalmatlan lenne, idővel leállna),
- ▶ kis idő alatt sok ütközés a falon $\Rightarrow$ makroszkopikusan állandó nyomás a nyomóerő által.

Id. gáz: határeset, molekulák kiterjedése és egyéb kh-a teljesen elhanyagolható.

Sok atom $\Rightarrow$ nem lehet mindet külön-külön leírni. Nem is kell, a makroszkopikus tulajdonságokat az „átlagos viselkedés” adja meg.
 $\Rightarrow$ Valószínűségi, statisztikai megfontolások.

A gáz ρ , áll. egy, T statisztikai értelmezése

Legyen V térf-ú edényben N db, egyenként μ tömegű molekula. Tehát $m = N\mu$, és a sűrűség $\rho = m/V = N\mu/V = n\mu$, ahol $n = N/V$ a molekulakonzentráció. Egyéb erőhatás nincs $\Rightarrow$ két ütközés között e.v.e.m. És nincs kitüntetett irány, minden irány előfordulhat. Modell:

- ▶ minden molekula sebességére $|v| = \text{const}$,
- ▶ kocka (oldallapja: A) edényben a molekulák $1/3$ -a vmely oldalélel párh. mozog, ezek fele mozog egyik irányba.

Kis τ idő alatt N' molekulák ütköznek a falnak, ami: A alapú és $v\tau$ magasságú hasában lévő molekulák számának hatoda:

$$N' = \frac{1}{6} n A v \tau. \quad (86)$$

Rug, merőleges ütk. $\Rightarrow$ egy molekuláé impulzusa $2\mu v$ -vel változik (mert $v \rightarrow -v$). τ idő alatti impulzusváltozás (ami $= F\tau$):

$$N'2\mu v = \frac{1}{6}nAv\tau 2\mu v = F\tau \quad \Rightarrow \quad p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\mu v^2. \quad (87)$$

Ez a kinetikus gázelmélet alapegyenlete.

Trükk: Ezt térfogattal beszorozva: mint az áll.egy:

$$pV = \frac{1}{3}N\mu v^2 \quad \text{és} \quad pV = mR^i T = N\mu R^i T. \quad (88)$$

Ezért az atomonkénti (átlagos) mozgási energia

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{3}{2}\mu R^i T =: \frac{3}{2}k_B T, \quad (89)$$

ahol $k_B = \mu R^i = \frac{R}{N_A}$ a Boltzmann-állandó. Értéke

$$k_B = \frac{R}{N_A} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}. \quad (90)$$

Azaz ideális gáz molekuláinak átlagos mozgási energiája arányos a hőmérséklettel és független a gáz anyagi minőségétől.

Ezzel értelmeztem a hőmérsékletet. Még egyszer:

$$\frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (91)$$

Dalton-törvény (1807)

Már:

$$pV = Nk_B T \quad (92)$$

alak is van. Ez anyagfüggetlen. Nyomás a fallal való ütközéstől.

Keverékre igaz-e?

Dalton-tv: Egy ideális gázkeverék p nyomása azoknak a p_i „parciális nyomásoknak” az összege, amelyeket az adott T -n és V -n az egyes alkotórészek egyedül fejtenének ki. Tehát

$$p = \sum_i p_i = \sum_i \frac{N_i k_B T}{V}. \quad (93)$$

$$pV = (N_1 + N_2 + \dots + N_n) k_B T. \quad (94)$$

Pl. levegő = 78% N_2 + 21% O_2 + 1% egyéb.

Maxwell-féle seb.eo

Volt:

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \mu v^2 = \frac{1}{3} \rho v^2 \text{ és } p = \frac{N k_B T}{V}. \quad (95)$$

Ezekből a molekulák átlagos sebessége (ami a modell szerint minden molekulának van):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3 k_B T}{\mu}}. \quad (96)$$

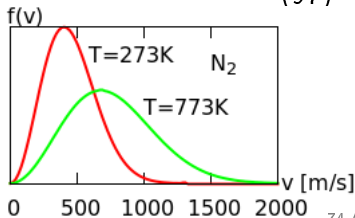
Ez több száz m/s.

Valóság: eloszlás. Bármely nagyság és irány lehet. **Maxwell-tv:**

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{\mu}{2 k_B T} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp \left(- \frac{\mu v^2}{2 k_B T} \right) \cdot \Delta v = f(v) \cdot \Delta v, \quad (97)$$

melyben $f(v) \cdot \Delta v$: a molekulák hányad részének van a sebessége v és $v + \Delta v$ között.

Szokásos: $\exp \left(- \frac{E_{\text{mozg}}}{k_B T} \right)$

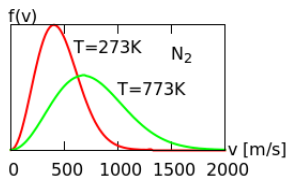


Legvalószínűbb sebesség: v_0 , ahol $f(v_0) = \max$.

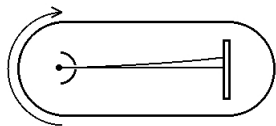
Átlagos v. közepes sebesség:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv = 0,92 v_0.$$

Mgj: ha x -nek eo-a van, ált $\langle x \rangle^2 \neq \langle x^2 \rangle$



Mérés: Stern, 1920. Forrásból részecskék lépnek ki. A berendezést forgatjuk, a részecskék eltérülése és sebessége összefügg. Adott helyen lerakódás vastagsága: hány részecske rendelkezett azzal a sebességgel.



Ha v ilyen nagy, akkor a parfüm miért olyan lassan tölti be a szobát? Az ütközések gyakoriak, zezugos pálya, standard állapotban az átlagos szabad úthossz 10^{-7} m nagyságrendű.

Ekvipartíció

Ekvipartíció tétele = Az energia egyenletes eloszlásának tétele.

Volt: molekulák átl. kinet. energ:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} \mu \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (98)$$

Itt minden molekulát szabad tömegpontnak vettünk, ezért helyzetét 3 fgt-len adat (x, y, z koord-k) adja meg egyértelműen, és

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \mu (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (99)$$

is 3 adat. A 3 adat „egyértelműen megadja”: 3 szabadsági foka van, $f = 3$. Mivel az irányok egyenértékűek, mindegyik szabadsági fokra a teljes harmada, azaz

$$\frac{1}{2} k_B T \quad (100)$$

energia jut ÁTLAGOSAN.

Ha merev test: lehet forgása, ezért + 3 rotációs szabadsági fok:

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2}(\theta_1\omega_1^2 + \theta_2\omega_2^2 + \theta_3\omega_3^2) \quad (101)$$

szintén 3 négyzetes tag.

Ált hőtán: szabadsági fokok száma = energiában előforduló független, négyzetes tagok száma. (Vagy: hány adattal adható meg egyértelműen a molekulák helye.) Pl: sok atomos molek, mozgási energia (3 négyzetes tag) + forgási energia (rotáció) (még 3 négyzetes tag). $E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}\mu(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}(\theta_1\omega_1^2 + \theta_2\omega_2^2 + \theta_3\omega_3^2)$

Boltzmann: minden szabadsági fokra ÁTLAGOSAN $\frac{1}{2}k_B T$ „termikus energia” esik (tér- és időátlag). Ez az ekvipartíció elve.

Fajhő, mólhő

Ha N molek-ból álló rsz, egyenként f szab-i fokkal, energiája

$$U = Nf \frac{1}{2} k_B T = \frac{f}{2} n R T. \quad (102)$$

Ebből az állandó térfogat melletti mólhő:

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{f}{2} R \quad (103)$$

(Gázok: fgt-len molekulák, ezért az előbbi alkalmazható.)

Volt: $c_p = c_v + R$, ezért

$$c_v = \frac{f}{2}R, \quad c_p = \frac{f+2}{2}R, \quad \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f}. \quad (104)$$

Egyatomos molekulákra $f = 3$ (3 transzláció, avagy 3 helykoordináta elég).

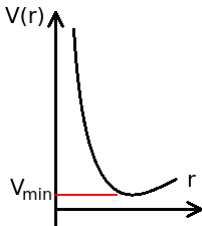
Kéttatomos: $f = 5$ (3 transzláció + 2 rotáció; vagy egyik atom helye és tőle milyen irányban (egységvektor) a harmadik).

Három v. több atomos: $f = 6$ (3 transzláció + 3 rotáció).

Harmonikus oszcillátor (pl rugón rezgő test), egydimenzió:

$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}Dx^2$ (test mozgási energiája + rugó energiája). Két négyzetes tag, ezért $f = 2$. Szilárd anyagban az atomok kb egy adott helyen vannak (egyensúlyi helyzet), de akörül rezegnek.

Atomok közti erő: potenciállal leírható.
Mechanikából tudjuk: egyensúlyban
potenciálnak minimuma van. A minimum körül
parabolával közelíthető a potenciál.



Parabola alakú a potenciál: mint a harmonikus oszcillátor ($f = 2$).
De háromdimenziós térben élünk, ezért három harmonikus
oszcillátor, $f = 3 \cdot 2 = 6$. Ez a korábbi Dulong-Petit-szabály:
 $c = \frac{f}{2} R = \frac{6}{2} R = 3R$.

Egész jó, de van hogy c nagyobb. És valójában c függ T -től, pl H_2
gáz 40K-en: $\frac{5}{2} R$ helyett $\frac{3}{2} R$. És ha $T \rightarrow 0$, akkor $c \rightarrow 0$. Ez a
kvantumfizika, és befagynak a szabadsági fokok.

Hőtágulás létezik, mert a parabola csak közelítés.

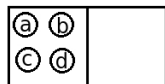
Termodinamikai valószínűség

Mikro- és makroállapotok

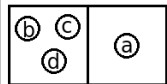
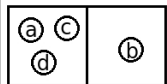
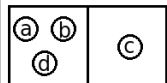
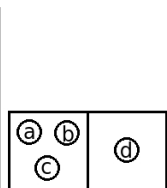
Gondolnánk, hogy a levegőben a koncentráció mindenütt uaz. De ez nem kötelező a rendszertelen mozgás miatt. Csak az egyenletes eo-hoz tartozó rendezetlen állapotot sokkal vszínűbbnek gondoljuk a rendezettnél (pl szoba egyik felében minden atom).

Tf. gáz = 4db egyforma részecske (a, b, c, d). Edény = I + II cella.

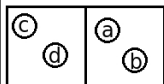
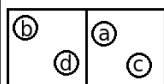
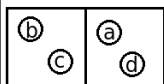
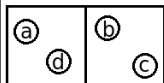
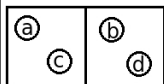
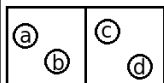
Lehet:



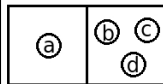
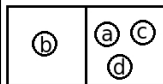
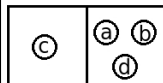
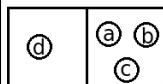
Lehetséges
A-típusú
mikroállapotok



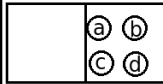
Lehetséges
B-típusú
mikroállapotok



Lehetséges
C-típusú
mikroállapotok



Lehetséges
D-típusú
mikroállapotok



Lehetséges
E-típusú
mikroállapotok

Azaz:

Makroáll	l-ben számuk	l-ben nevük	Mikroáll-ok száma
A	4	abcd	$\binom{4}{4} = 1$
B	3	abc, abd, acd, bcd	$\binom{4}{3} = 4$
C	2	ab, ac, ad, bc, bd, cd	$\binom{4}{2} = 6$
D	1	a, b, c, d	$\binom{4}{1} = 4$
E	0	-	$\binom{4}{0} = 1$

Makroállapot: hányan vannak ott. Pl gáz sűrűségét mérem. Össz 5 makroáll lehetséges.

Mikroállapot: pontosan kik vannak ott. Össz 16 mikroáll lehetséges.

Kérdés: melyik a rendezett, melyik a rendezetlen?

Def: Egy makroállapot termodinamikai valószínűsége a hozzá tartozó mikroállapotok száma. Mgj: $\text{mat-i vsz} = \frac{\text{kedv}}{\text{mind}}$.

Legvalószínűbb az egyenletes eo.

Ált ha az 1., 2., 3., ..., m-edik (egyenlő térfogatú) cellában rendre $N_1, N_2, \dots, N_m$ db részecske van ($N_1 + N_2 + \dots + N_m = N$), ez egy adott állapot, ennek termodin-i vsz-e:

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_m!} \quad (105)$$

Szemléletes kijelentés volt: „a részecske az i -edik cellában van”. Ez általános esetben: koordinátái és impulzusának komponensei az $(x^i, y^i, z^i, p_x^i, p_y^i, p_z^i)$ és $(x^i + \Delta x^i, y^i + \Delta y^i, \dots, p_z^i + \Delta p_z^i)$ értékek között vannak. Ezek: fázistér, fáziscella.

Entrópia statisztikus értelmezése

Pl. módosított (szelepes) Gay-Lussac: egy kisebb vsz-ű (rendezettebb) áll-ból egy nagyobb vsz-ű (rendezetlenebb) áll-ba megy át, a termodin. vsz. nő. (És tudjuk hogy S is nő.)

$\Rightarrow S$ és W valószínűség között öf. van. Boltzmann (sírjára írva):

$$S = k_B \cdot \ln W, \quad (106)$$

melyben $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ -t már bevezettük. Ezért

$$S_2 - S_1 = k_B \ln \frac{W_2}{W_1} \quad \left(= k_B \ln \frac{w_2}{w_1} \right), \quad (107)$$

ahol w a mat-i vsz. Pl id. gáz izoterm, $V_1 < V_2$, m tömeg esetén régebből tudjuk:

$$S_2 - S_1 = mR^i \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (108)$$

Összehasonlítva a mostanival, ha $w_2 = 1$ (azaz V_2 az egész rsz térfogata, és erről V_1 -re összehúzódik) és

- ▶ 1 részecske $\Rightarrow w_1 = \frac{V_1}{V_2}$,
- ▶ 2 részecske $\Rightarrow w_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^2$,
- ▶ N db részecske $\Rightarrow w_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$.

$\frac{w_2}{w_1} = \frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$, azaz $\ln \frac{W_2}{W_1} = N \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow S_2 - S_1 = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1}$,
ami az előbbi.

Emlék: $T = 0\text{K}$ -en $S = 0$, tehát $W = 1$.

Tehát II. főtétele: Zárt rsz irrev. folyamatainál a rsz egyre valószínűbb, rendezetlenebb állapotba jut, egyensúly a legnagyobb vsz-ű, legrendezetlenebb állapot, $S = \max$. Entrópia: „rendezetlenséget méri”.

$\Rightarrow$ a II. főtétele statisztikai jellegű tv, értelme csak akkor van, ha nagyon sok részecske van. Eltérések a statisztikai tv-től előfordulhatnak, de rendkívül ritkák. Pl. ha csak $V_1 = \frac{V_2}{x}$ részt tölt csak ki:

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = x^N. \quad (109)$$

Pl. $V_2 = 1\text{cm}^3$, standard áll-ú gáz (ekkor $N \approx 3 \cdot 10^{19}$), $x = 2$: $\frac{W_2}{W_1} = 2^N$, ami roppant kevés. Tehát „sosem történik meg”, ez irreverzibilis folyamat.

Más megközelítés:

Hőtan, irrev, stat. tv-k

$\leftrightarrow$

Súrl. nélküli mech, rev.

Statisztikai ingadozások: hasonló áll-ok (pl. egyenletes eo: bal és jobb oldalon is 10000 részecske; hasonló: bal oldalon 9999, jobb oldalon 10001 részecske) vsz-e alig kisebb, tehát előfordulhat. Meg is lehet ezeket figyelni, pl levegő $\rho \Rightarrow$ Nap fényének szórása. Vagy Brown-mozgás: nyomásingadozás, kisebb részecske $\Rightarrow$ nagyobb vsz-gel mások az ütközések a bal és jobb oldalán. Brown-mozgásra Einstein, Smoluchowski:

$$\langle x \rangle = 0, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} t. \quad (110)$$

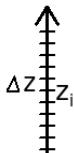
Boltzmann-féle eo, barometrikus magasságformula

Legyen $n = N/V$ molek-koncentráció, régről (14 egyenlet) tudjuk a magasságformulát (vmilyen magasan mekkora a levegő sűrűsége):

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\rho_0}{p_0}gz\right), \quad (111)$$

ahol n_0 a molek-koncentráció (kb ugyanaz mint a sűrűség) vmely magasságban, és efölött z magasságban a molek-koncentráció n .

Osszuk fel a teret függőlegesen (ábra). Sok cella egymás fölött, az i -edik cella z_i magasan van, a cellák függőleges kiterjedése Δz . Tehát ha az i -edik cellában van egy részecske, annak helyzeti energiája $\mu g z_i$ (pontosabban $\mu g z_i$ és $\mu g(z_i + \Delta z)$ között van, de Δz legyen kicsi).



Mivel $pV = mR^i T$ és $k_B = \mu R^i$ (ahol μ egy molek tömege), így átalakíthatjuk az előbbi exponenciális tagot:

$$\frac{\rho_0}{p_0}gz = \frac{m_0/V}{m_0 R^i T/V}gz = \frac{1}{R^i T}gz = \frac{\mu g z}{k_B T}. \quad (112)$$

Tehát

$$n = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{\mu g z}{k_B T} \right) = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{E_z}{k_B T} \right), \quad (113)$$

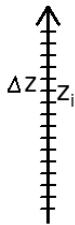
ahol E_z a z magasságban lévő részecske helyzeti energiája.

Ismét vegyük az előbbi cellákat: ha egy részecskéről tudjuk, hogy milyen magasan van, meg tudjuk mondani, melyik cellában van (értelemszerűen).

Mivel a helyzeti energia csak a z magasság függvénye, így is modhatjuk az előbbit: ha egy részecskéről tudjuk, hogy mennyi a helyzeti energiája, meg tudjuk mondani, melyik cellában van.

Fordítva is igaz: ha egy részecskéről tudjuk, hogy melyik cellában van, meg tudjuk mondani, hogy mennyi a helyzeti energiája: $\mu g z_i$ (pontosabban $\mu g z_i$ és $\mu g(z_i + \Delta z)$ között van, de Δz legyen kicsi).

Tehát a fenti egyenletben az E_z helyzeti energiájú részecske helyett mondhatjuk: a z magasságban lévő cellához tartozó (helyzeti) energia. Később: nem csak helyzeti energiára igaz.



Ismét :

$$n_z = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{\mu g z}{k_B T} \right) = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{E_z}{k_B T} \right), \quad (114)$$

ahol E_z a z magasságban lévő részecske helyzeti energiája, n_0 a molek-koncentráció (kb ugyanaz mint a sűrűség) vmely magasságban, és efölött z magasságban n_z a molek-koncentráció. Avagy: az E_z helyzeti energiájú részecskék molek-koncentrációja arányos $\exp \left(- \frac{E_z}{k_B T} \right)$ -vel.

Avagy: az E_z helyzeti energiához tartozó cellában lévő részecskék molek-koncentrációja arányos $\exp \left(- \frac{E_z}{k_B T} \right)$ -vel.

Ugyanígy vmely z^* magasságban a molek-koncentráció:

$$n_{z^*} = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{\mu g z^*}{k_B T} \right) = n_0 \cdot \exp \left(- \frac{E_{z^*}}{k_B T} \right). \quad (115)$$

A kettő hányadosa:

$$\begin{aligned}\frac{n_z}{n_{z^*}} &= \frac{n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_z}{k_B T}\right)}{n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{z^*}}{k_B T}\right)} = \exp\left(-\frac{E_z - E_{z^*}}{k_B T}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{\mu g(z - z^*)}{k_B T}\right)\end{aligned}\quad (116)$$

Perrin, 1909: Kísérlet, folyadékban ülepedő kolloid (azaz nagy) részecskék felhajtóerővel. Megszámolta: adott magasságban hány darab található (ehhez, mint az előbb, cellákra kell osztani). Előbbivel megegyező eredmény:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\mu g(z_2 - z_1)}{k_B T}\right), \quad (117)$$

ahol μ a felhajtóerővel korrigált tömeg, $\mu = \frac{4}{3}r^3\pi(\rho_k - \rho_f)$. Ezzel mérhető k_B .

Tehát elmélet és kísérlet: az E energiájú részecskék molekulakonzentrációja arányos $\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ -vel (eddig csak helyzeti energiát néztünk, de más energiára is igaz). Ez sokkal általánosabb rsz-re is érvényes. Ez a Maxwell-Boltzmann-féle eloszlási törvény, 1875. Pl a barometrikus magasságformula egy spec eset, melyben

- ▶ grav. tér: rendez, mindet alulra,
- ▶ hőmozgás $\Rightarrow$ rendezetlen, egyenletes eo, „felrugdossa a molekulákat”.

A kettő együtt az előbbi Maxwell-Boltzmann-eo. Ekkor ha E_i nő, N_i csökken. Viszonyítás: $k_B T$ termikus energiához képest.

De: ez egyszerű, 1D-s rsz. Ha van mozgási energia és több dimenzió is: lehetnek különböző fáziscellák, amikhez ugyanaz az energia tartozik. Emlék: fáziscellánál nem csak hely (azaz pot. energ), hanem impulzus (kinetikus energ) is benne volt a cellában.

Kérdés: emlék: Maxwell-féle seb-eo (97 egyenlet) alakja

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{\mu}{2k_B T}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{mozg}}}{k_B T}\right) \cdot \Delta v. \quad (118)$$

Ebben az exponenciális ugyanaz, de konstansok, v^2 és cella?

Válasz: emlék termodinamikai valószínűségről (105 egyenlet). Volt: „Szemléletes kijelentés volt: »a részecske az i -edik cellában van«. Ez általános esetben: koordinátái és impulzusának komponensei az $(x^i, y^i, z^i, p_x^i, p_y^i, p_z^i)$ és $(x^i + \Delta x^i, y^i + \Delta y^i, \dots, p_z^i + \Delta p_z^i)$ értékek között vannak. Ezek: fázistér, fáziscella.” Tehát: vmely (fázis)cellához tartozik vmekkora impulzus, ezáltal sebesség, ezáltal mozgási energia, $E_{\text{mozg}} = \frac{p^2}{2m}$ (és most mozgási energia, nem pedig helyzeti energia mint a Perrin-kísérletben).

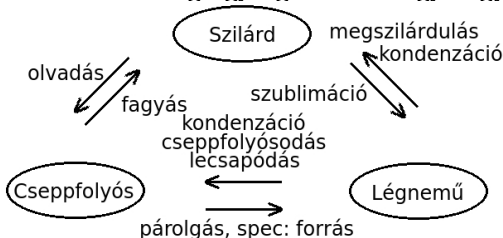
Fázisátalakulások tiszta anyagokban

Fázisnak nevezik a halmazállapotokat (is) a fizikában. Fázis: az anyag fizikailag és kémiai azonos része. Pl. kénnek több szilárd formája (fázisa) van. Eszerint: fázisátalakulás, fázisátmenet, egy/többfázisú rendszer. Pl érintkező jég, víz és vízgőz: háromfázisú rsz. Alakemlékező fémek: fázisátalakulással.

Szilárd lehet:

- ▶ kristályos: az atomok jól meghatározott helyeken vannak (diszkrét eltolási szimmetria), pl egyszerű réz darab,
- ▶ amorf: nincs az előbbi szabályosság, pl üveg, szurok.

Fontos, hogy tiszta anyagokkal foglalkozunk most (ilyen pl a víz, azaz H_2O is). Azaz kémiai egységes elem vagy vegyület. Nem pl oldat.

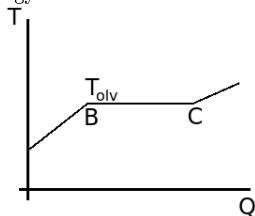


A továbbiakban tf. nincs kémiai változás (pl. égés).

Olvadás és fagyás

Melegítve kristályos szilárdat $p = \text{const}$ -n, az adott nyomáson létezik egy hőmérséklet, amikor olvadni kezd. Ekkor $T = \text{const}$ marad amíg meg nem olvad teljesen, csak ezután nőhet tovább T . Ez az olvadáspont, T_{olv} . A folyadékot visszahűtve pont az előbbi játszódik le fordítva (ha nincs túlhűlés). Ekkor fagyáspont, és

$$T_{\text{fagy}} = T_{\text{olv}}.$$



Légnyomáson olvadáspontok:
etil-alkohol -112°C , higany
 -39°C , víz 0°C , naftalin 80°C ,
ólom 327°C , platina 1773°C ,
wolfram 3380°C .

Éles olvadáspont csak ha kristályos. Amorf fokozatosan lágyul.

A BC szakaszon hőt vett fel, a hő csak olvaszt. Ezt jelöljük Q -val vagy Q_{olv} -val. Tapasztalat, hogy $Q_{\text{olv}} = Q_{\text{fagy}}$ (olvadáskor hőt vesz fel, fagyáskor hőt ad le). Tapasztalat szerint arányos a tömeggel, így definiáljuk a fajlagos olvadáshőt:

$$L = \frac{Q}{m} \text{ a fajlagos olvadáshő, } [L] = \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}. \quad (119)$$

Mérhető kaloriméterrel. Néhány anyagra: víz: $333 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, etil-alkohol: $107 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, vas: $272 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, kén: $39 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$.

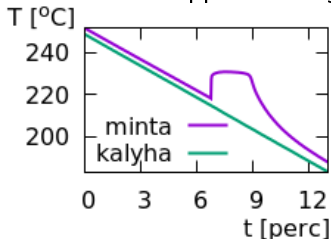
Mivel T nem nő, ezért ezt (és bármely izoterm átalakulási hőt) látens (rejtett) hőnek nevezzük. Ez egyrészt a belső energiára fordítódik (munka a molekuláris vonzóerők ellen, hogy a molekulák elhagyják a kristályszerkezetet). Tehát ez potenciális energia $\Rightarrow$ fagyáskor ugyanakkora hő szabadul fel: $L_{\text{olv}} = L_{\text{fagy}}$. Másrészt tágulási munkára fordítódik (ez általában elhanyagolható a másikhöz képest). A $v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$ fajlagos térfogat olvadáskor általában nő, fagyáskor csökken. Kivétel a víz, víznél ráadásul 9% a változás $\Rightarrow$ repeszt.

Az olvadás tulajdonságait használják ki a jégkaloriméterben. Ebben a jég hőmérséklete $0^\circ\text{C} = \text{const} = T_{\text{kalori}}$, tehát nem kell a kalori hőkapacitását mérni. Elég hogy mennyi jég olvadt meg.

Az eddigi (felvett hő) = ($|Q_{\text{leadott hő}}|$) egyenletet ki kell egészíteni: a $cm\Delta T$ felvett hőkhöz hozzá kell adni az olvadás során felvett Lm látens hőket, a $|cm\Delta T|$ leadott hőkhöz pedig a fagyás során leadott $|Lm|$ látens hőket. Azaz

$$\sum Q_{\text{fel}}^{\text{eddigi}} + \sum Q_{\text{olv}} = \sum |Q_{\text{le}}^{\text{eddigi}}| + \sum |Q_{\text{fagy}}|. \quad (120)$$

Túlhűlés: lassú hűtésnél T_{olv} alá megy a folyadék T -e több fokkal (akár 20°C). Ez alig stabil állapot: rázkódásra / kis kristály bedobására gyorsan megfagy. Tudjuk hogy fagyáskor hő szabadul fel (a fagyáshő), ami nagy a $c\Delta T$ -hez képest $\Rightarrow$ visszaugrik T_{olv} -ra. Pl. vízre -10°C lehet, apró vízcseppekre -70°C is. Repülő szárnya túlhűtött vízcseppek miatt jegesedik.



Őn túlhűlése. Zöld: a mintát hűtő kályha, lila: a mintatartó (ami kb. megfelel a mintának). VIDEO!

Olvadáspont nyomásfüggése, Clausius-Clapeyron egyenlet

Tapasztalat: $T_{\text{olv}}(p)$, azaz nyomásfüggő. Mégpedig:

- ▶ olvadáskor $v = V/m$ nő $\Rightarrow T_{\text{olv}}$ nő a nyomással,
- ▶ olvadáskor $v = V/m$ csökken $\Rightarrow T_{\text{olv}}$ csökken a nyomással.



A zsineg átmegy a jégen (a jég egyben marad, mert fölötte egyből visszafagy). Akkor is ha $T < 0^\circ\text{C}$! Uez: gleccser.

Olvadási görbe: a $T(p)$ vagy $p(T)$ függvény. Elég lassan változik: jégre 0°C : 1atm, -10°C : 1090atm, -20°C : 1910atm. Az olvadási görbén a szilárd és folyadék fázis egyensúlyban van. Azaz ha nincs hőközlés vagy hőelvonás, bármilyen arányban tartósan megmarad egymás mellett. (Pl. mi van ha jég olvasztása közben elfogy a gáz?)

Legkisebb kényszer elve (Le Chatelier, 1884): a rsz állapota külső hatásra olyan irányban változik, amely a külső hatás csökkentésének felel meg. Pl. H_2O : olvadás esetén a fajlagos térfogat csökken, a jég enged a nagy nyomásnak (igyekszik csökkenteni), megolvad és v csökken.
Clausius-Clapeyron-egyenlet:

$$\frac{dT_{\text{olv}}}{dp} = \frac{T_{\text{olv}} \cdot (v_2 - v_1)}{L_{\text{olv}}}, \quad (121)$$

tehát a változás előjelét $v_2 - v_1$ előjele szabja meg. Az összefüggés igaz más izoterm fázisátalakulásokra is.

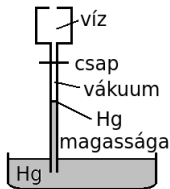
Párolgás zárt edényben, telített és telítetlen gőzök

Továbbra is tiszta anyagot vegyünk.

Párolgás: folyadék $\rightarrow$ légnemű (ezt nev. gőznek) a szabad felszínen.

Párolgás bármely T -n végbemegy.

Az egész a hőmozgás következménye: ha felszínhez közeli részecske sebessége elég nagy, a kohéziós erők (befelé vonzása) ellenére elhagyja a folyadékot.



Kezdetben a szelep alatt vákuum, Hg magasság a légnyomás miatt. Szelepen vizet adagolunk a vákuumba és mérjük a Hg magasságának változását (azaz a csőben megjelenő anyag nyomását).

Bele kevés víz: az egész egyből elpárolog és Hg magassága csökken ($\Rightarrow$ gőznek nyomása van). Újra.

Majd egyszer megjelenik a folyadék. Ezután (ha elhanyagolom a bent megjelenő folyadék hidrosztatikus nyomását) a Hg oszlop magassága nem változik $\Rightarrow$ a gőz nyomása állandó marad. Azaz a **TELÍTETLEN** gőz **TELÍTETTÉ** vált.

Telített gőz: saját folyadékjával egyensúlyban van (vagy ha nem érintkezik vele, éppen a telítés (hogyan megjelenne folyadék) határán van).

Telítetlen (túlhevített) gőz: a másik eset.

Ált. gőz: olyan légnemű, ami nincs nagyon messze a telítődéstől vagy cseppfolyósodástól.

Telítetlen gőzre:

- ▶ V csökken és $T = \text{const} \Rightarrow p$ nő,
- ▶ $V = \text{const}$ és T nő $\Rightarrow p$ nő.

Tehát kb mint ideális gáz (annál inkább minél távolabb van a telítődéstől). Sőt, a gőz molekulásúlya mérhető (levegőéhez képest viszonyítható):

$$\frac{\rho_g}{\rho_{\text{lev}}} = \frac{M_g}{M_{\text{lev}}} \quad (122)$$

Telített gőzre:

- ▶ V -t csökkentjük és $T = \text{const} \Rightarrow p = \text{const}$, lecsapódás,
- ▶ $V = \text{const}$ és T nő $\Rightarrow p$ nagyon nő (maradjon telített).

Tehát a telített gőz nem hasonlít az ideális gázra.

Telített gőzök nyomása („telítési nyomás” v. „gőznyomás”) független V -től, de erősen függ, nő T -vel. Anyagi minőségtől is függ. Pl:

$T (^{\circ}\text{C})$	higany	víz	etilalkohol	etiléter
0	0,025Pa	610Pa	1,7kPa	25kPa
20	0,16Pa	2,3kPa	5,9kPa	59kPa
40	0,82Pa	7,4kPa	18kPa	120kPa
60	3,4Pa	20kPa	47kPa	230kPa
80	12Pa	47kPa	110kPa	400kPa
100	36Pa	100kPa	230kPa	650kPa
Normál forráspont	357 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	78 $^{\circ}\text{C}$	35 $^{\circ}\text{C}$

Mgj: látjuk az adatokból a normál forráspontot.

Általános szabály nyomásra, hogy

$$p_{t-tt} > p_{t-len}. \quad (123)$$

Tehát a telítési nyomás az a max. nyomás, amellyel az adott anyag gőze az adott T -n rendelkezhet.

Ha a telített gőz nem érintkezik folyadékjával és

- ▶ $V = \text{const}$ és T nő, vagy
- ▶ $T = \text{const}$ és V nő, vagy
- ▶ $p = \text{const}$ és T nő,

akkor telítetlen lesz. Ezért telítetlen gőz $\equiv$ túlhevített gőz.

Fordítva: $T = \text{const}$ -n összenyomjuk: cseppfolyósodik, de CSAK akkor ha $T < T_{\text{krit}}$.

Ebből: $p(T)$ gőznyomás-görbe: e mentén a légnemű és cseppfolyós fázis egymással egyensúlyban van (analóg az olvadási görbe). De ez nem sztatikai, hanem dinamikai egyensúly: a felszínről kilépők és oda visszakerülők száma egyenlő (időegység alatt).

Ha más gázok is vannak az edényben, a párolgás lassúbb, de a telített gőz parciális nyomása (Dalton-tv) első közelítésben ugyanakkora, mintha a többi nem lenne ott.

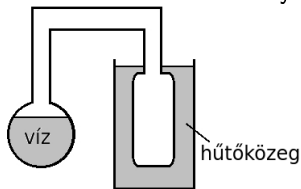
Párolgás nyitott edényben, forrás

A gőz eltávozik (szél, diffúzió) $\Rightarrow$ nem alakul ki egyensúly $\Rightarrow$ teljesen elpárolog.

Párolgási sebesség ($\Delta m / \Delta t$) nő, ha

- ▶ nagyobb a felszín,
- ▶ nagyobb T ,
- ▶ kisebb külső nyomás,
- ▶ hamarabb elvezetődik a gőz,
- ▶ anyagi minőség függő.

Mivel a nagy sebességű atomok távoznak el, ezért T csökken (ekvipartíció). Pl nedves szövet nyitott edényben, víz agyagkorsóban, öntözött úttest, fürdés (főleg szélben): kisebb a hőmérséklete mint a környezetnek.



Kriofor: evakuált edényben csak víz és vízgőz. Jobb felét megfelelően hideggel lehűtöm $\Rightarrow$ ott lecsapódik $\Rightarrow$ bal nagyon gyorsan párolog $\Rightarrow$ hűl, megfagy.

Ezért hogy $T = \text{const}$ legyen, Q hőt kell közölni vele. Ez a fajlagos párolgáshő:

$$L = \frac{Q}{m}, \quad [L] = \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}. \quad (124)$$

Ez szintén látens hő, hisz $T = \text{const}$. Lecsapódáskor uekkora lecsapódási hő szabadul fel. A felvett hő = leadott hő egyenletet megint ki kell egészítenünk:

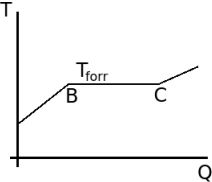
$$\sum Q_{\text{fel}}^{\text{eddigi}} + \sum Q_{\text{par}} = \sum |Q_{\text{le}}^{\text{eddigi}}| + \sum |Q_{\text{lecsap}}|. \quad (125)$$

A párolgás nagy térfogatnövekedéssel jár ($v_f \ll v_g$). Ezért a párolgáshő két részre fordítódik:

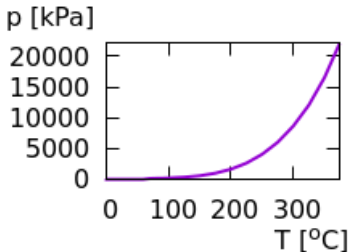
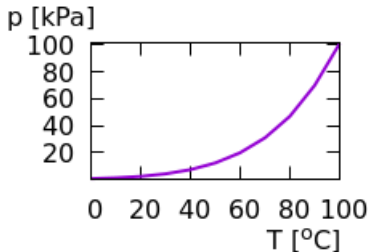
- ▶ W_t (külső párolgáshő), pl 100°C -os víznél kb $170 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$,
- ▶ kohéziós erők legyőzése, pl 100°C -os víznél kb $2100 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$.

A párolgáshő függ T -től: T csökken, L nő. Pl víz 0°C és 100°C között kb lineárisan változik $2500 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ -ről $2256 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ -ra.

Folyadékot melegíték. Ha nincs túlhevítés (mikrosütőben lenne), akkor létezik egy hőmérséklet: $T = \text{const}$ amíg el nem forr, ez a forráspont. (Lecsapódás: ue vissza.) De $T_{\text{forr}}(p)$, azaz nyomásfüggő.



Forrás folyamata: a folyadék belsejében lévő apró (szabad szemmel nem látható) gőzbuborékok párolgás miatt megnőnek, felszállnak. De ez csak akkor lehet, ha a buborékban lévő telített gőz nyomása eléri a külső nyomást, különben a buborék összenyomódna, lecsapódna. Akkor forr, ha a telített gőz nyomása = külső nyomás (elhanyagolható a hidrosztatikai nyomás). Ez adja $T_{\text{forr}}(p)$ -t. Ez a $T_{\text{forr}}(p)$ a gőznyomás-görbe. Víze:



Itt is fennáll a Clausius-Clapeyron-egyenlet (mert ez is izoterm):

$$\frac{dT_{\text{forr}}}{dp} = \frac{T_{\text{forr}}(v_g - v_f)}{L}. \quad (126)$$

Nagyon tiszta (porszem nélküli) folyadék lehet túlhevített. Ez nagyon kevésbé stabil (pl kanál a kávéba, mikrosütő).

A folyadék T -e normál esetben is ingadozik, ezért a forráspontot mindig a gőzben kell mérni.

Néhány anyag forráshője (forrásponton): argon $166 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$; hidrogén $460 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, oxigén: $213 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$; víz $2256 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$; etil-alkohol $906 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$; alumínium $10900 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, kén $735 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, ón $2600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$.

Szublimáció

Zárt, üres (evakuált) térben nézzük. Szilárdból légnemű lesz.

Addig megy a folyamat, amíg a keletkező gőzök nyomása el nem ér egy anyagi minőség és T -függő értéket. Az eddigiekkel analóg módon most szublimációs görbét kapunk. Pl. jég: -40°C -on 12Pa, -20°C -on 102Pa, -0°C -on 610Pa,

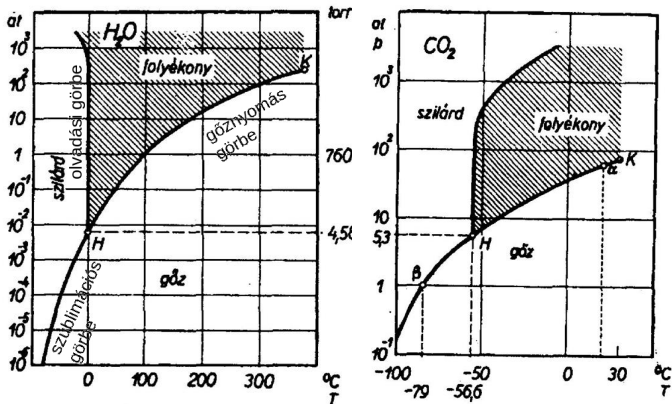
Itt is megjelenik egy Q fajlagos (anyagfüggő) szublimációs hő (ami: 1kg szilárd anyag olyan T -ű gőzzé alakításához kell).

Általában igen lassú, de nem mindig: kámfor, naftalin, jód. Jód zárt edényben: látható jódgőz (gyorsabban kepződik ha T nő vagy vákuum). Ha az edény falát lehűtjük, ott közvetlenül szilárd jód keletkezik (megszilárdulás). Szintén: dér.

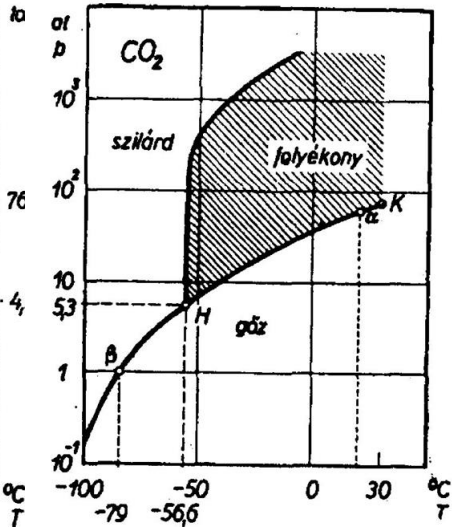
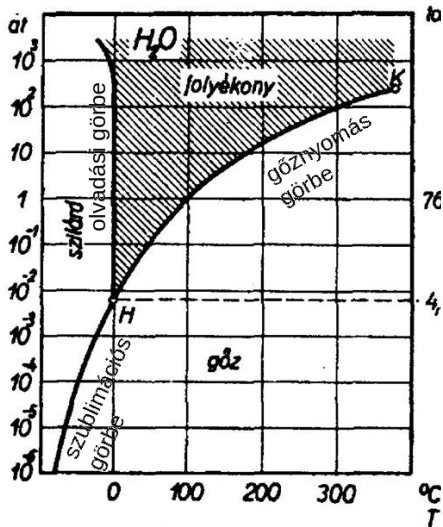
Később: olvadás vagy szublimáció következik be?

Fázisátmenetek áttekintése, fázisszabály

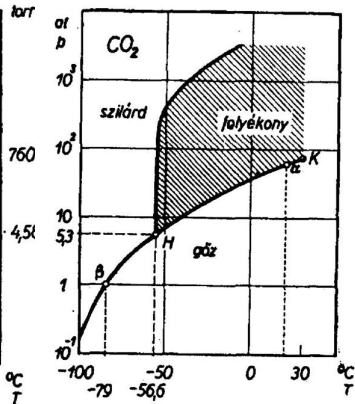
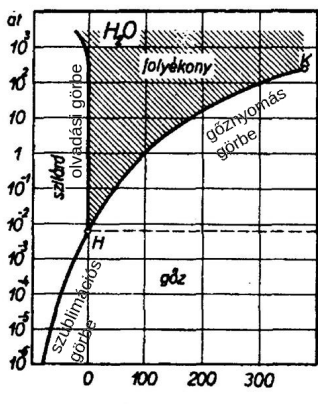
Ábrázoljuk egy $(p - T)$ diagramon a gőznyomás, olvadási és szublimációs görbét. E görbéken a két megfelelő fázis egyensúlyban van (azaz bármely arányban megmaradnak egymás mellett). Metszéspontjuk a H hármaspont, ahol mindhárom fázisnak egyensúlyban kell lennie (szil-gőz és foly-gőz is $\Rightarrow$ szil-foly is, azaz mindhárom görbének metszéspontja).



Forrás:
tankonyvtar.hu



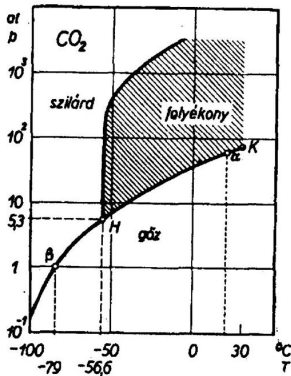
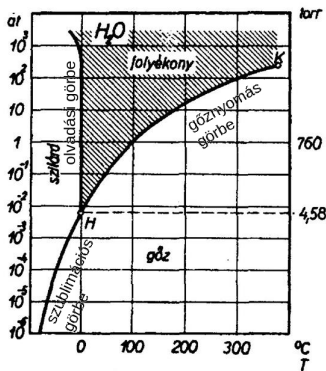
Forrás: tankonyvtar.hu



Forrás:
tankonyvtar.hu

Hármaspontra pl széndioxid: $-56,6^{\circ}C$ és $5,3at$, víz: $0,01^{\circ}C$ és kb $600Pa$. Víz: nem $0^{\circ}C$, hisz $0^{\circ}C$ -on a szublimációs és gőznyomás is kb $600Pa$, az olvadási nyomás viszont $1atm=10^5Pa$; T -vel viszont igen gyorsan csökken az olvadási nyomás (előbb úgy mondtuk hogy a nyomással nagyon lassan változik az olvadási hőmérséklet). A 3 görbe a diagramot 3 részre osztja: a stabil szilárd, stabil folyadék és stabil légnemű tartományok (határukon a szomszédos fázisok egyensúlyban vannak).

Figyelem, a NYOMÁS és HŐMÉRSÉKLET a két paraméter

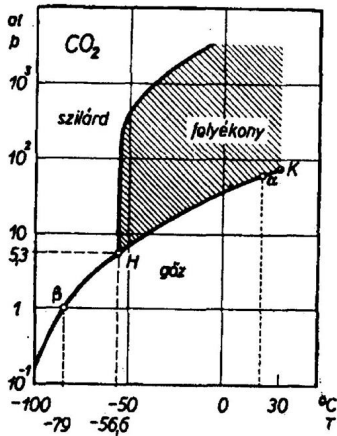
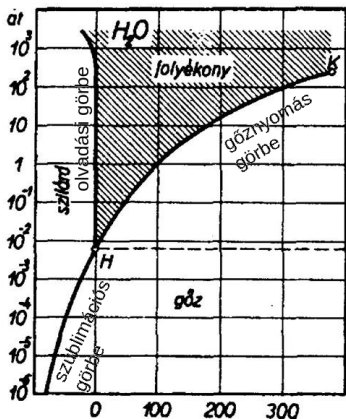


Forrás:
tankonyvtar.hu

Az olvadási görbe nagyon meredek, általában jobbra hajlik: olv pont nyomással nő (kivétel: víz és néhány más).

Gőznyomás görbének van vége: K kritikus pont. Efeletti T -n a folyadék és legnemű nem különböztethető meg. Érdekesség: megkerülöm a kritikus pontot. Később még tárgyaljuk ezt a pontot.

Víz: nem létezhet stabil folyadékja 600 Pa alatt. Tehát az ez alatt melegített jég szublimál, szublimációs hőmérsékletet megadja a szublimációs görbe. Felette viszont olvad.



Forrás:
tankonyvtar.hu

Széndioxid: nem lehet stabil folyadékja $-56,5^{\circ}\text{C}$ alatt és $5,3\text{at}$ alatt sem (vízre nem igaz, mert olvadási görbéje balra hajlik).

Szódatron: kb. 60atm , folyékony + légnemű (gőznyomás görbén). A kiáramló széndioxid gyorsan tágul, hűl. Ha felfogjuk, szilárdat kapunk. Ha ezen szilárd feletti széndioxid nyomása 1atm , akkor szublimációs görbe lehet csak -79°C -kal. Ez gyorsan elszublimál (hűtésre is jó).

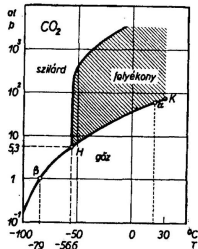
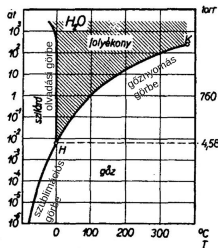
Gibbs-féle fázisszabály

Legyen egyensúlyi rsz-ben F különböző fázis (pl ha foly és légnemű akkor $F = 2$), álljon a rsz K komponensből (anyagból, pl H_2O az egyetlen anyag). Jelölje SZ a szabadsági fokok számát (pl $SZ = 1$ esetén egyetlen paramétert választhatok szabadon, pl a hőmérs-t).

A fázisszabály:

$$F + SZ = K + 2. \quad (127)$$

Egykomponensű rsz (pl tiszta H_2O) esetén $K + 2 = 3$, ezért $F + SZ = 3$. Ha $F = 2$ fázisom van (víz és vízgőz), csak egyetlen paramétert választhatok szabadon: gőznyomás görbe, azaz ha T -t választom, adott p , és fordítva. Vagy egyetlen fázis: csak vízgőz, két szabadsági fok (pl p és T).

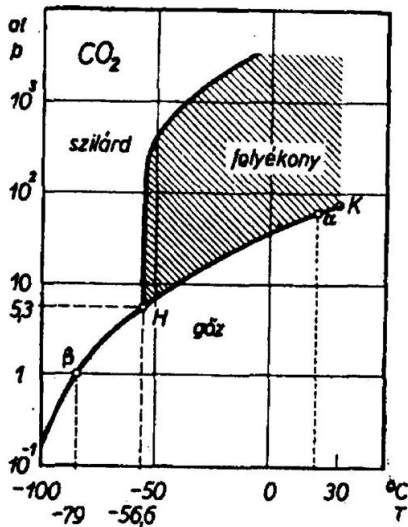


Forrás:
tankonyvtar.hu

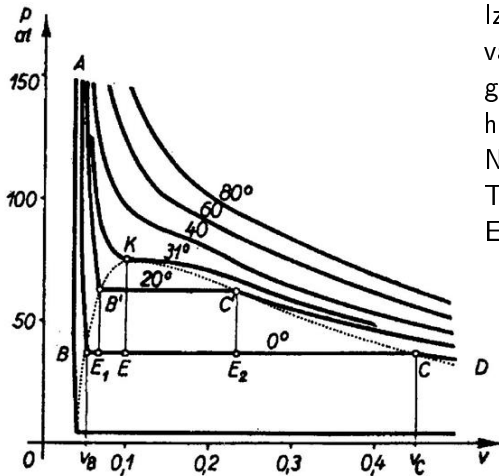
Cseppfolyósodás, kritikus állapot

Telítetlen gőz telíthető: hűtés (pl áll.
 p - n vagy V - n) vagy pl összenyomás
 $T = \text{const}$ - n .

Vizsgáljuk az állandó hőmérsékleten
történő (azaz izoterm)
cseppfolyósítást. Összenyomás
 $T = \text{const}$ = szobahőm-en jó pl: víz,
széndioxid, ammónia, nem jó pl:
nitrogén, hidrogén, oxigén (ezeknél
túl magas a T). Andrews 1869:
minden gázra működik, de csak ha T
kisebb egy anyagfüggő értéknél
(kritikus hőmérséklet). Tehát előző
téma: H pont és környéke, mostani
téma: K pont és környéke. Jelölés:
 $v = V/m = 1/\rho$ fajlagos térfogat
(EZ számít).



Forrás: tankonyvtar.hu

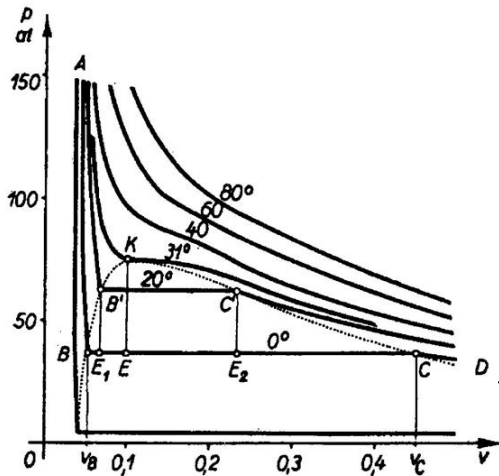


Forrás: tankonyvtar.hu

- $CB, C'B'$ szakaszok: $p = \text{const}$, telített gőz nyomásán lecsapódik (ezért vízszintes). Határok: folyadék és telített gőz fajlagos térfogata (anyagi jellemző). Folyadék-gőz keverék. Tehát előző ábrán egy adott pontban vagyok (izoterma és telítési nyomás).

Izoterm összenyomás: $p - V$
 vagy $p - v$ diagramon valamilyen
 görbén mozgunk (id. gáz:
 hiperbola). Figyelem, most a
 NYOMÁS és a FAJLAGOS
 TÉRFOGAT a két változó.
 Egy izotermán:

- $DC, D'C'$ szakaszok:
 telítődik a gőz (csak gőz
 van).
- $BA, B'A'$ szakaszok: csak
 folyadék van. Meredek
 (folyadék alig
 összenyomható).

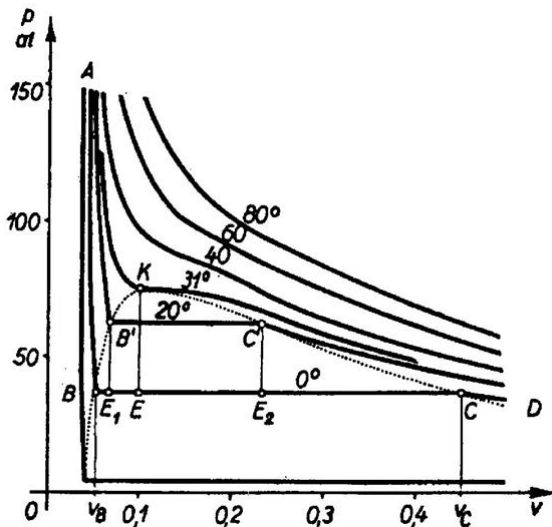


Ahogy T nő, a CB szakasz hossza nullához tart (v_B és v_C egyre közelebb vannak).
 Határeset: szakaszból egyetlen pont lesz (K inflexiós pont),
 $v_B = v_C$. Széndioxid:
 $T_k = 31^\circ\text{C}$, ehhez tartozik kritikus nyomás, kritikus fajlagos térfogat (és kritikus sűrűség).

Forrás: tankonyvtar.hu

T_k fölött: megszűnik a vízszintes szakasz, a K pont nyoma egyre gyengébb a T -tel.

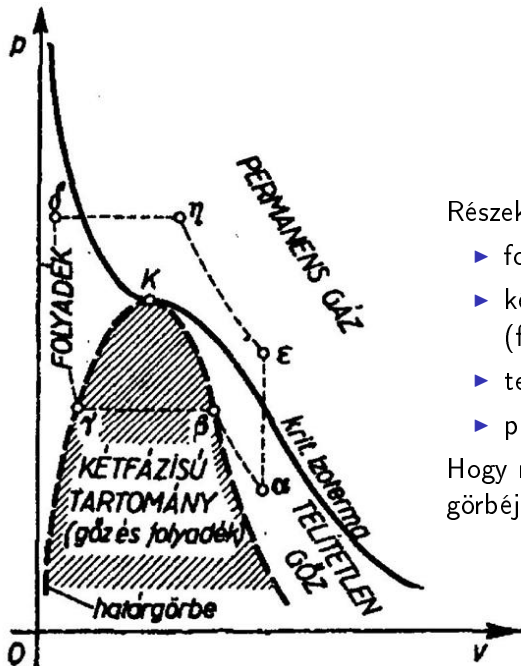
Id. gáz: hiperbola, híg és meleg gáz. (Ez csak modell, nem létezik minden körülmények között ideális gáz, de bizonyos tartományon viselkedhet vmi ideális gázként. (Előző ábrán hiperbola?))



T_k alatti szakaszok végpontjai (B, B', B'', stb, C, C', C'', stb):
határgörbe. Ezen belüli tartomány: folyadék és gőz érintkezik, egyensúlyban vannak egymással. Tehát $T < T_k$ -ra cseppfolyósítható, egyébként nem (IZOTERMÁN megyek, nem egyenes szakaszon).

Forrás: tankonyvtar.hu

Kritikus értékek: víz: 374°C és 226at és $3,07 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, széndioxid: 31°C és 75at . Régen: ha nem tudtak elegendően alacsony T -t, cseppfolyósíthatatlannak vélték: permanens gáz.



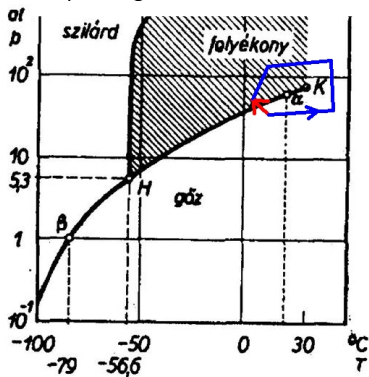
Részek:

- ▶ folyadék,
- ▶ kétfázisú tartomány (folyadék + gőz),
- ▶ telítetlen gőz,
- ▶ permanens gáz.

Hogy menne az ideális gáz görbéje?

Kritikus állapot: gőz és folyadék $v = V/m$ fajlagos térfogata (tehát $\rho = m/V$ sűrűsége is) megegyezik. Sőt, semmi különbség sincs köztük! Azaz felületi feszültség, párolgási hő nulla.

Pl: zárt csőben széndioxid, összetétel (foly + gőz) pont hogy kritikus állapotba kerüljön. 31°C alatt folyadék + gőz, jól látható határ. Melegítjük, eltűnik. Visszahűtjük: ködképződés, opaleszkálás (opaleszkálás a krit állapot közelében lévő erős sűrűség-ingadozás miatt), megjelenik a határ. KÍSÉRLET.



Ha átmegyek a gőznyomás görbén (piros): lesz vmi ugrásszerű változás. Ha megkerülöm a kritikus pontot (kék): folytonos átmenet.

Értelmezés van der Waals-egyenlettel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) = RT, \quad (128)$$

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + v\frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (129)$$

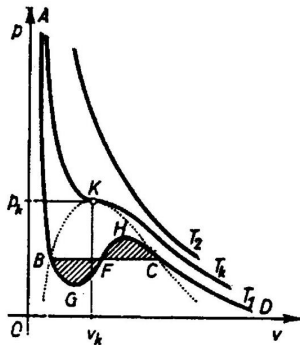
harmadfokú egyenlet v -re. Pl adott T és p esetén megoldjuk ezt a harmadfokú egyenletet, megkapjuk v értékét. Tudjuk: harmadfokú egyenletnek három vagy egy valós gyöke lehet.

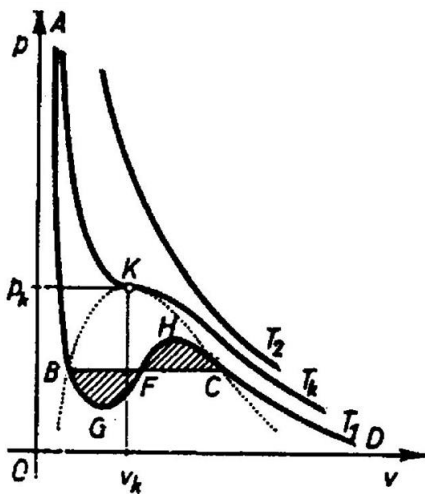
Előbbi egyenletet ábrázoljuk.

Izoterma: mely v és p értékek adják ua T -t.

$T > T_k$ esetén adott T -hez és p -hez csak egyetlen v érték tartozhat. Szintén: $T = T_k$.

$T < T_k$ esetén adott T -hez és p -hez egy vagy három v érték is tartozhat.

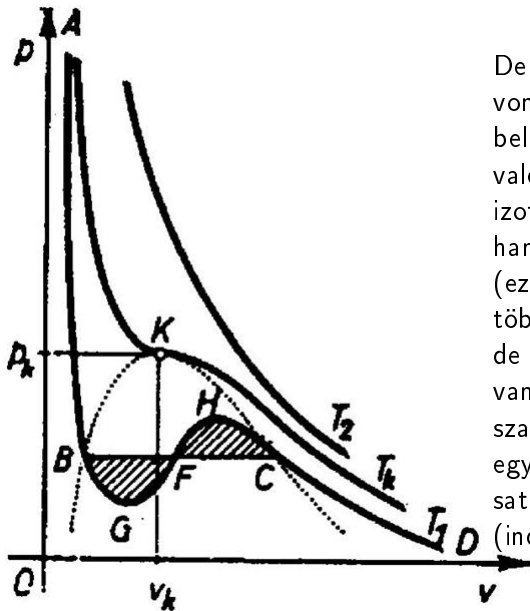




Tudjuk: harmadfokú egyenletnek három vagy egy valós gyöke lehet. Ennek megfelelője az ábrán: adott p -hez hány darab v érték adható meg, hogy ez a (p, v) adotpár rajta legyen egy adott izotermán. Avagy: egy adott izoterma görbe (azaz T adott), vmely p érték mellett egyszer vagy háromszor halad el (azaz hány darab v érték esetén tartozhat az adott p az adott T -hez). Vagy, ha felcserélném a két tengelyt: egy adott izoterma görbe (azaz T adott), vmely p érték fölött egyszer vagy háromszor halad el.

Forrás: tankonyvtar.hu

- ▶ Ha $T > T_k$, egy valós gyök lehet csak.
- ▶ Ha $T < T_k$, egy vagy három különböző valós gyök lehet.
- ▶ Ha kritikus állapot (nyomás és hőmérséklet is), a három gyök egybe esik.



De láttuk: a szaggatott vonallal jelölt határgörbén belül (tehát alatta) valóságos $T < T_k$ izoterma képe nem görbe, hanem vízszintes egyenes (ezen a szakaszon: egyre több folyadék csapódik ki, de gáz-folyadék keverék van). Ez az izoterma szakasz is megkapható az egyenletből: legyen a két satírozott terület egyenlő (indokolható).

Tudjuk: minden harmadfokú egyenlet felírható a gyökökkel (gyökök: v_1, v_2, v_3):

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0 \quad (130)$$

Tehát kritikus állapotban (azaz amikor mindhárom gyök értéke ugyanaz, azaz $v_1 = v_2 = v_3 = v_k$) a van der Waals-egyenlet

$$(v - v_k)^3 = 0 = v^3 - v^2 \cdot 3v_k + v \cdot 3v_k^2 - v_k^3. \quad (131)$$

Másrészt a van der Waals-egyenlet

$$v^3 - v^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + v \frac{a}{p} - \frac{ab}{p} = 0. \quad (132)$$

És ha kritikus állapotban van: k index v -re, p -re és T -re.

A kettőt összehasonlítva kapunk összefüggést a kritikus adatok és a van der Waals-állandók között:

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_k = \frac{a}{27b^2}, \quad v_k = 3b. \quad (133)$$

Emiatt

$$p_k v_k = \frac{3}{8} R T_k \quad \Rightarrow \quad \frac{R T_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} \quad (134)$$

lenne anyagfüggetlenül. Viszont hélium: 3,13, nitrogén: 3,42, víz: 4,46. Tehát csak közelítés a van der Waals-egyenlet.

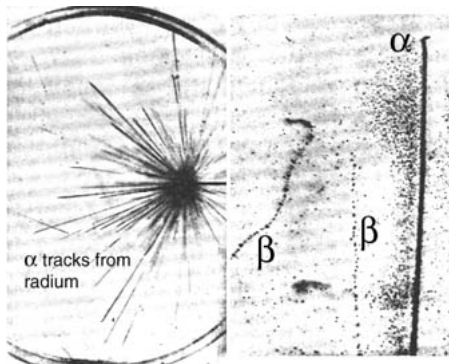
Dimenziótlanítás: Normáljuk a gáz nyomását, fajlagos térfogatát és hőmérsékletét a gázhoz tartozó kritikus értékekkel: $p^* = p/p_k$, $v^* = v/v_k$ és $T^* = T/T_k$. Azaz ha adott gázra a nyomást, a fajlagos térfogatot és hőmérsékletet is egy új skálán mérem, melyen az adott gázhoz tartozó kritikus nyomás, kritikus fajlagos térfogat és kritikus hőmérséklet az egység, akkor:

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right) \cdot (3v^* - 1) = 8T^*, \quad (135)$$

dimenziótlan, anyagfüggetlen.

Ködképződés: gőzmolekulák apró cseppekké kondenzálódnak (állnak össze) legalább telítési nyomáson. De csak ha vannak kondenzációs magvak (pl idegen részecskék). Ezek (pl elektromos töltéssel) vonzó erőt fejtenek ki a gőz molekulákra. Pl városi köd. Pl vizet forralunk, csövön vezetjük ki a gőzt, cső végéhez gyufát tartunk.

Ha nincsenek ködmagvak, túltelítődik a gőz. Ha ebbe ionizáló hatású radioaktív sugárzás jut, a keletkező ionokon a túltelített gőz lecsapódik, láthatóvá válik a részecske pályája (Wilson-ködkamra).
VIDEO Mgj: a telítési nyomás erősen változik a hőmérséklettel, T -t csökkentve többszörös túltelítés lehet.



Forrás:

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>

Levegő nedvessége

Mennyi vízgőz van adott térfogatú levegőben.

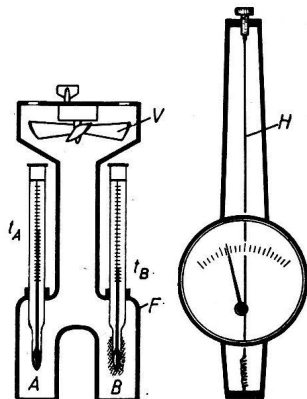
Abszolút nedvesség: $f = m/V$. Létezik ennek maximális értéke ($f_{\max}(T)$): telítődés.

Relatív nedvesség: Az előbbi kettőnek az aránya. Alapvetően megegyezik a parciális nyomások arányával.

Ember tüdejének 40%-75% relatív páratartalom kell.

Assmann-féle szellőző pszichrométer: Két egyforma hőmérő, egyik nedves, párolgó környezetben. Minél kisebb a páratartalom, annál gyorsabban párolog, ezáltal hűti a hőmérőt. T különbségből empirikusan meghatározható a páratartalom.

Hajszálhigrométer (pl otthoni barométer): hajszál a relatív páratartalom függvényében megnyúlik. Hétköznapi hőmérsékleten T -től független. Hitelesítés: telített vízgőzzel.



Forrás: tankonyvtar.hu

A termodinamika fundamentális egyenlete, termodinamikai potenciálok

Cseppfolyósításból tudjuk: nem mindegy hogy p adott és T csökken, vagy p csökken és T adott.

Tapasztalat: nem mindegy hogy mely változók adottak. Pl három változó: évfolyam, szak, évfolyamátlag. Ezek közül egyet fixen tartok, másikat változtatok, és ez a kettő meghatározza a harmadikat (hőtan analógia: p , V , T , állapotegyenlet).

- ▶ Adott évfolyam és változó (de általam beállított) szak: adott évben felvételt nyert, különböző szakos hallgatók évfolyamátlaga.
- ▶ Adott szak és változó (de általam beállított) évfolyam: mindig az első éves fizikusok évfolyamátlaga.

Hasonlóan, a hőtanban sem mindegy, hogy egy termodinamikai rendszer (például egy rézdarab) egyensúlyi állapotát

- ▶ adott nyomáson és adott hőmérsékleten (pl légnyomás és szobahőmérséklet, ekkor van hőtágulás)
- ▶ adott térfogaton és adott hőmérsékleten (fix prés gépbe helyezem, ezért akadályozott a hőtágulás; szobahőmérséklet),
- ▶ adott entrópián és nyomáson

nézem.

Legyen $f(x)$ egy egyváltozós függvény. Tudjuk, ennek deriváltja $\frac{df}{dx}$; kis megváltozása, ha x nő Δx -nyit: $\frac{df}{dx} \cdot \Delta x$.

Legyen $g(x, y, z)$ egy többváltozós függvény. Ennek kis megváltozása, ha:

- ▶ x irányban haladok dx -et: $\left. \frac{\partial g}{\partial x} \right|_{y,z} \cdot dx$,
- ▶ y irányban haladok dy -t: $\left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_{x,z} \cdot dy$,
- ▶ z irányban haladok dz -t: $\left. \frac{\partial g}{\partial z} \right|_{x,y} \cdot dz$.

Ha mindhárom irányban haladok, akkor megváltozása

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x} dx + \frac{\partial g}{\partial y} dy + \frac{\partial g}{\partial z} dz. \quad (136)$$

Ismét: $g(x, y, z)$ háromváltozós fv kis megváltozása

$$dg = \frac{\partial g}{\partial x}dx + \frac{\partial g}{\partial y}dy + \frac{\partial g}{\partial z}dz. \quad (137)$$

Tehát első változó szerinti parciális derivált szorozva első változó megváltozása + második változó szerinti parciális derivált szorozva második változó megváltozása +

Termodinamika fundamentális egyenlete

Tudjuk hogy rev (azaz kvázistac) folyamat esetén az entrópiaváltozás és a gázon végzett munka:

$$dS = \frac{dQ}{T} \text{ és } dW = -pdV. \quad (138)$$

Ezekkel az I. főtételel:

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV. \quad (139)$$

A fenti egyenlet mintájára ebből azt gondolhatjuk, hogy U változója S és V (ezek állnak d után), azaz $U = U(S, V)$, és

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad \text{és} \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p. \quad (140)$$

Ismét :

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV. \quad (141)$$

Továbbá sejthetjük, hogy az entrópia additív, extenzív (mint V és U) (extenzív-intenzív párok).

Álljon a rsz több összetevőből (pl levegő: $N_2 + O_2 + \dots$, vagy folyékony és szilárd víz keveréke). Engedjük meg, hogy megváltozzon az összetevők anyagmennyisége (pl hozzáadok még 1 molekula oxigént, vagy vmennyi folyékony víz megfagy). Ekkor: kémiai munkát végzünk a rsz-en (analógia: összenyomjuk a gázt, $-pdV$ munkát végzünk rajta). Az gázon végzett összes munka: ezt a kémiai munkát hozzá kell adnunk a tágulási munkához. Csak a kémiai munka során nem a térfogat változik, hanem az egyes összetevők anyagmennyisége, tehát nem dV , hanem dN_i . Az előtte lévő arányossági tényezőt (ami tágulási munkánál a nyomás, hiszen a gázon végzett munka $W = -pdV$) pedig nevezzük el μ kémiai potenciálnak. Tehát ha az i -edik összetevő anyagmennyisége megváltozik, az általunk végzett kémiai munka $\mu_i dN_i$. Tehát

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i. \quad (142)$$

Természetesen $\frac{\partial U}{\partial N_i} = \mu_i$, neve az i -edik összetevő (komponens) **kémiai potenciálja**. És U harmadik változója (változói) az egyes összetevők anyagmennyisége, tehát $U = U(S, V, N_i)$

Termodinamikai potenciálok

Ismerjük ezeket az állapotfüggvényeket: U belső energia, H entalpia ($H = U + pV$), S entrópia.

Azt is beláttuk, hogy zárt rendszerben az entrópia mindig nő, és az az egyensúlyi állapot: ha S elérte a maximumot (77).

A következőket nem egyszerű rendszerekre (melyek leírására elég lenne p , V és T), hanem összetett rendszerekre szokás alkalmazni, pl víz és vízgőz. Az I. főtétele (immár kiegészítve a kémiai munkával) és az entrópiára ismert összefüggés:

$$dQ = dU + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \quad \text{és} \quad dQ \leq TdS. \quad (143)$$

Ezt a kettőt összerakva:

$$dU - TdS + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0. \quad (144)$$

Tehát ha $dS = 0$, $dV = 0$, $dN_i = 0$, akkor $dU \leq 0$, U csak csökkenhet.

Magyarán: Ha S , V és N_i állandó (azaz $dS = 0$, $dV = 0$, $dN_i = 0$) (izentropikus-izochor körülmények, és nincs anyagmennyiség változás), akkor lehetséges folyamatokra U csökken. Egyensúly: nincs lehetséges folyamat, mert minden folyamat U -t növelné $\Rightarrow U = \min$.

Analógia mechanikából: a potenciál csak az állapottól függ, és egyensúlyban a potenciálnak minimuma van. Ezért: termodinamikai potenciál.

U -ból meghatározható az egyensúly: $dU = 0$, $U = \min$, ha ismerem U -t, mint V és S függvényét. $U = \min$ akkor és csak akkor jelent egyensúlyt, ha a rendszer térfogata és entrópiája állandó.

Ezzel ellentétben pl

- ▶ hővezető, zárt edényben gáz: V és T állandó,
- ▶ asztalon lévő fémdarab: T és p állandó (szobahőm, légnyomás).

Ezekhez olyan termodinamikai potenciál szükséges, aminek a változója

- ▶ V és T ,
- ▶ p és T .

A továbbiakban is tegyük fel, hogy nincs anyagmennyiség változás, azaz $N_i = \text{const}$, $dN_i = 0$.

Nézzük meg az izobár (azaz $p = \text{const}$, $dp = 0$) és izentropikus (azaz $S = \text{const}$, $dS = 0$) esetet (szintén anyagátadás nélkül, azaz $dN_i = \text{const}$, $dN_i = 0$). Bevezetve a már ismert $H = U + pV$ entalpiát, jól látszik, hogy izobár esetben (azaz $p = \text{const}$, $dp = 0$)

$$pdV = pdV + 0 = pdV + Vdp = d(pV), \quad (145)$$

tehát $dH = d(U + pV) = dU + d(pV) = dU + pdV$. Ezt beírva a 144 egyenletbe (azaz $dU - TdS + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0$ -be),

$$\underbrace{dU + pdV}_{dH} - TdS - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dH - TdS - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0 \quad (146)$$

tehát izobár-izentropikus esetben ($dp = 0$ kellett az átalakításhoz, és $dS = 0$)

$$dH \leq 0 \quad (147)$$

Tehát az előzőekhez hasonlóan, de most **ha S , p és N_i állandó (izentropikus-izobár), akkor egyensúlyban $H = \min$ (érv: ua).**

Most legyenek izoterm-izochor körülmények (pl. jó hővezető edénybe zárt gáz). Bevezetve az $F = U - TS$ szabadenergiát, az előbbihez hasonlóan, de most izoterm esetben (azaz $T = \text{const}$, $dT = 0$)

$$TdS = TdS + 0 = TdS + SdT = d(TS), \quad (148)$$

tehát $dF = d(U - TS) = dU - d(TS) = dU - TdS$. Ezt beírva a 144 egyenletbe (azaz $dU - TdS + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0$ -be)

$$\underbrace{dU - TdS}_{dF} + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dF + pdV - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0, \quad (149)$$

tehát most izoterm-izochor (izoterm kellett az átalakításhoz, és $dV = 0$) esetben

$$dF \leq 0 \quad (150)$$

Tehát az előzőekhez hasonlóan, de most **ha** T , V és N_i **állandó (izoterm-izochor)**, **akkor egyensúlyban** $F = \min$ (érvelés: ismét ugyanaz mint U -nál).

Most legyen izoterm-izobár állapot (normál körülmények, $T = \text{const}$ szobahőm $\Rightarrow dT = 0$, $p = \text{const}$ légnyomás $\Rightarrow dp = 0$). Bevezetve az $G = U - TS + pV$ szabadentalpiát, most mindkét átalakítást elvégezhetjük, azaz

$$TdS = d(TS) \quad \text{és} \quad pdV = d(pV), \quad (151)$$

tehát

$$dG = d(U - TS + pV) = dU - d(TS) + d(pV) = dU - TdS + pdV.$$

Hasonlóan járunk el:

$$\underbrace{dU + pdV - TdS}_{dG} - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dG - \sum_i \mu_i dN_i \leq 0. \quad (152)$$

Tehát izoterm-izobár folyamatban (mindkettő kellett az átalakításhoz, és továbbra is tegyük fel hogy nincs anyagmennyiség változás)

$$dG \leq 0 \quad (153)$$

Tehát az előzőekhez hasonlóan, de most **ha** T , p és N_i **állandó** (izoterm-izobár), akkor egyensúlyban $G = \min$.

Ismét: tehát az előzőekhez hasonlóan, de most **ha** T , p és N_i **állandó (izoterm-izobár), akkor egyensúlyban** $G = \min$. Ezt kerestük: ez megadja az állandó T -n (pl. szobahőmérséklet) és állandó p -n (pl légnyomás), azaz egyszerű körülmények között az egyensúlyt.

Pl ha adott nyomáson (pl 1 atm) és hőmérsékleten (5°C) van H_2O . Ekkor a folyékony víz szabadentalpiája alacsonyabb a jégénél, tehát a rsz egyensúlyi állapota a folyékony víz, és az összes jég meg fog olvadni. Fordított esetben, azaz ha a jég szabadentalpiája lenne az alacsonyabb, az összes víz megfagyna (pl -5°C). Ha a szabadentalpiájuk megegyezik, akkor bármilyen arányban egyensúlyban vannak egymással (pl légnyomáson ez 0°C -on lehet csak). Erre példa: homogén nukleáció.

Homogén nukleáció

Homogén: térben ugyanolyan. Nukleáció: magképződés.

Megszilárdulás egyszerű modellje: külső határok nélküli folyadékokban kicsi, gömb alakú szilárd magvak (csírák) jelennek meg. Ha energetikailag kedvező, megnőnek.

Adott p és T , tehát a G -t kell alk. Inkább $g = G/V$

szabadentalpia-sűrűséget. Folyadék: $g_{\text{foly}}(T)$, szilárd mag $g_{\text{sz}}(T)$,

mindkettő T -függő. Előbbiek szerint olvadáspont alatt $g_{\text{sz}}(T)$ a

kisebb (mert a szilárd az egyensúlyi állapot), olvadáspont fölött

$g_{\text{foly}}(T)$ a kisebb (mert a folyadék az egyensúlyi állapot),

olvadásponton egyenlőek (mgj: mi volt ebben a feltevés?). És még

a mag határán fellépő felületi $g_{\text{fel}} > 0$ tag (felületi feszültség)

(felületi tag miatt: korábbi ködmagvak; forraláskor az edény falán

keletkeznek gőzbuborékok, fagyáskor szilárd csírák).

Kb: ha kialakul r sugarú csíra, a szabadentalpia változás:

$$\frac{4}{3}r^3\pi g_{\text{sz}}(T) - \frac{4}{3}r^3\pi g_{\text{foly}}(T) + 4r^2\pi g_{\text{fel}}. \quad (154)$$

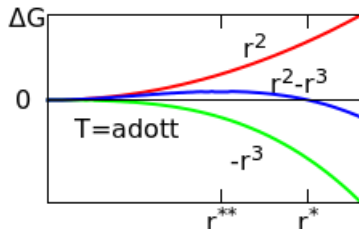
Tehát a szabadentalpia változás egy r^3 -ös és egy r^2 -es tag összege:

$$-A \cdot r^3 + B \cdot r^2. \quad (155)$$

Akkor stabil a csíra, ha a teljes g csökken (hiszen $g = \min$).

- ▶ Olvadáspont fölött $g_{sz} > g_{foly}$, tehát megszilárdulásnál a teljes G csak nőne.
- ▶ Olvadásponton $g_{sz} = g_{foly}$, tehát megszilárdulásnál a teljes G csak nőne (felületi tag miatt).
- ▶ Olvadáspont alatt $g_{sz} < g_{foly}$, tehát megszilárdulásnál a teljes G csökkenhet („hajtóerő”: olvadáspont alatti T , azaz túlhűtés). De:

Ha kicsi a csíra: sok a külső atom, de kevés a belső atom. Ezért a felületi veszteség nagyobb a térfogati nyereségnél. Tehát kedvezőtlen. Tehát kell további hajtóerő: túlhűtés.



Tehát kell túlhűtés (felületi tag miatt).

Adott T -n csírasugár ami fölött már a további növekedés kedvező (azaz ΔG elkezd csökkenni, $\frac{d\Delta G}{dr}=0$): r^{**} .

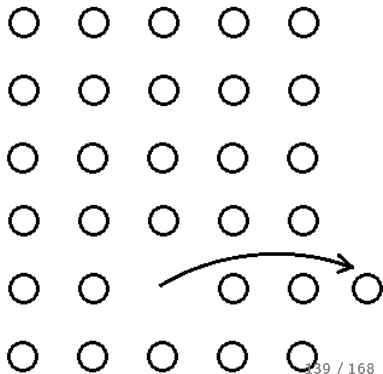
Adott T -n csírasugár ami felett már kedvező a csíra kialakulása (azaz $\Delta G < 0$): r^* .

Vakanciák

Másik alkalmazási példa (5. félév Kondenzált anyagok fizikája).
Keressük egy anyag egyensúly állapotát. Legyen az anyag szobahőm-n, légnyomáson, tehát T és p adott. Már tudjuk, hogy ekkor nem az U belső energia minimális, a rsz nem belső energia minimumra törekszik, hanem a $G = U - TS + pV$ szabadentalpia minimumra törekszik. Tehát a rsz haladhat az egyensúly felé úgy is, hogy az energiája növekszik, de a TS jobban növekszik, ezáltal $G = U - TS + pV$ csökken.

Középiskolából: kristályos anyagban az atomok rendezetten helyezkednek el. Hasonló: az előadóban a székek (sorok, oszlopok).

Vakancia: vmelyik hely(ek)ről hiányzik atom. Tf. kimegy, kidiffundál a szélére.



Vakancia: vmelyik hely(ek)ről hiányzik atom. Tf. kimegy, kidiffundál a szélére. Ha egy belső atom kimegy a szélére:

- ▶ fel kell szakítani a kötéseket (középisk. kémia), ezzel nő a rsz energiája,
- ▶ de erősen nőhet az entrópiája,

tehát $G = U - TS + pV$ csökkenhet. És egyensúly: a lehető legkisebbre csökkent, $G = \min$.

Entrópia számítása: tudjuk, hogy az entrópia a lehetséges mikroállapotok számából számítható ki, $S = k_B \ln W$ (106 egyenlet). Mikroállapotok száma: hány féle képpen rakhatom le az atomokat. Tf. van N db atom, n db vakancia (azaz üres hely, avagy előadóban üres szék a hallgatóság közepén). Tehát összesen van $N + n$ db hely, ahová vagy atomot, vagy vakanciát tesztek. Ekkor a lehetséges elrendeződések száma:

$$W = \binom{N+n}{N}, \quad (156)$$

tehát az entrópia

$$S = k_B \cdot \ln W = k_B \cdot \ln \binom{N+n}{N}. \quad (157)$$

És: ha egy atom kötéseit felszakítom, E energiát kell befektetnem, ennyivel nő a rsz U -ja. Ha n db vakancia van, akkor n db atom kötéseit szakítottam fel, tehát a rsz U -ja nE -vel nőtt.

Egyensúly: G -nek minimuma van, tehát a deriváltjai nullák:

$$G = \min \Rightarrow \frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial(nE - k_B \cdot \ln(N^{+n}_N))}{\partial n} = 0 \quad (158)$$

Mgj: elhanyagoltuk, hogy az atomnak az anyag szélére való kihelyezésével nőtt az anyag térfogata.

Visszatérve, összegezve: az egyensúly feltétele különböző esetekben:

- ▶ $S = \text{const}$, $V = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $U = \min$,
- ▶ $S = \text{const}$, $p = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $H = \min$,
- ▶ $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $F = \min$,
- ▶ $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $G = \min$ (tipikus kísérlet, $T = T_{\text{szoba}}$, $p = 1\text{atm}$).

Pl: ha egy hallgató figyel órán, termikus egyensúlyban van az előadással (T adott, T az egyik változó); a fejében változik a rendezettség, tehát változik az entrópiája (S nem adott, nem állandó, ezért sem S az egyik változó); légnyomáson van, tehát p adott, p a másik változó. Tehát az ő G szabadentalpiája minimális. Ezzel ellentétben, ha jól megszorította az övét, akkor állandó térfogaton van, tehát T és V a két változó. Neki az F szabadenergiája minimális.

Ha pedig valaki nem figyel, akkor nem változik a fejében a rendezettség, tehát $S = \text{const}$, S az egyik változó. És ha még meg is szorította az övét, V a másik változó. Tehát neki az U belső energiája minimális.

A negyedik esetet az Olvasóra bízunk.

Visszatérve, összegezve: az egyensúly feltétele különböző esetekben:

- ▶ $S = \text{const}$, $V = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $U = \min$,
- ▶ $S = \text{const}$, $p = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $H = \min$,
- ▶ $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $F = \min$,
- ▶ $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ (azaz adottak) esetén $G = \min$
(egyszerű körülmények, $T = T_{\text{szoba}}$, $p = 1\text{atm}$).

Egyensúlyban U -nak, H -nak, F -nek vagy G -nek minimuma van és csak az állapottól függenek, ezért (mechanikai analógia) termodinamikai potenciáloknak nevezzük ezeket. És az egyensúly meghatározása egy szélsőérték-feladat (minimum meghatározása). Persze ezeket nem egyszerű rendszereknél alkalmazzuk, mert azoknál egyszerű az egész (állapotegyenlet). Hanem összetett rendszerekre, pl. megfagyás egy modellje a homogén nukleáció.

Egyensúlyban pedig az egyes függvények differenciálja (U -ra a 142 egyenlet):

- ▶ $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i,$
- ▶ $dH = d(U + pV) = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + pdV + Vdp =$
 $= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i,$
- ▶ $dF = d(U - TS) = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i - TdS - SdT =$
 $= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i,$
- ▶ $dG = d(U + pV - TS) = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i + pdV +$
 $+ Vdp - TdS - SdT = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i.$

Ez azt sugallja, mindegyiknek más a „természetes változója” (mindig az ami d után áll). Ez a változó csere a

Legendre-transzformáció: ha egy függvény differenciálja

$df = Xdx + \dots$, akkor bevezetjük a $g = f - Xx$ függvényt, aminek differenciálja $dg = d(f - Xx) = df - d(Xx) = Xdx + \dots - Xdx - x dX = -x dX + \dots$, azaz míg f az x -nek volt a függvénye, g az X függvénye (mi áll a d után).

Nevezéktan oka : szabadenergia ? Ne legyen anyagátadás. Ekkor izoterm folyamatban :

$$dF + SdT + pdV \leq 0 \quad \Rightarrow \quad -dF \geq pdV = dW_t. \quad (159)$$

Egyenlőség csak ha reverzibilis a folyamat. Azaz a rsz legfeljebb $-dF$ munkát végezhet. Másszóval a szabadenergia csökkenése azt a maximális munkát jelenti, amely izoterm változásnál egyáltalán (azaz reverzibilis határesetben) végezhető. Pl. ideális gázra :

$$F = U - TS = n \left[c_v T - \left(c_v T \ln \frac{T_2}{T_1} + RT \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \right]. \quad (160)$$

Ha $T = \text{const}$, akkor

$$F_2 - F_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (161)$$

amiről korábban (56 egyenlet) beláttuk, hogy egyenlő a kvázistacionáriusan, reverzibilisen és izotermikusan táguló gáz munkája szorozva -1 -gyel. (Ezzel előbbi mondás megerősítve.)

Nevezéktan oka: kémiai potenciál? Rsz két alrészből álljon, nyomásuk és hőmérsékletük állandó és közös, tehát G a vizsgálendő. Anyagátadás lehet a kettő között (kifelé nem). Ekkor $dN_i^{(1)} = -dN_i^{(2)}$. Ezzel:

$$dG = dG^{(1)} + dG^{(2)} = \sum_i (\mu_i^{(2)} - \mu_i^{(1)}) dN_i^{(2)} \leq 0. \quad (162)$$

Tehát akkor megy át egy részecske az (1) részből a (2)-be (azaz $dN_i^{(2)} > 0$), ha $\mu_i^{(2)} < \mu_i^{(1)}$. Tehát az anyag a kémiai potenciál esésének irányába áramlik (mech. analógia: potenciál minimumra törekszik).

Egyéb ötletek

Tudjuk, hogy ha $f(a, b, c)$ egy többváltozós függvény, akkor

$$df = \frac{\partial f}{\partial a} da + \frac{\partial f}{\partial b} db + \frac{\partial f}{\partial c} dc, \quad (163)$$

Mivel

$$\blacktriangleright dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i,$$

$$\text{ezért } \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p \quad \text{és} \quad \frac{\partial U}{\partial N_i} = \mu_i.$$

$$\blacktriangleright dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i,$$

$$\text{ezért } \frac{\partial H}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial H}{\partial p} = V \quad \text{és} \quad \frac{\partial H}{\partial N_i} = \mu_i.$$

$$\blacktriangleright dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i,$$

$$\text{ezért } \frac{\partial F}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial F}{\partial V} = -p \quad \text{és} \quad \frac{\partial F}{\partial N_i} = \mu_i.$$

$$\blacktriangleright dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i,$$

$$\text{ezért } \frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial p} = V \quad \text{és} \quad \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i.$$

Young-tétel:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \quad (164)$$

tehát

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (165)$$

Alkalmazva a $G(T, p)$ szabadentalpiára: az első deriváltakat az előbb láttuk,

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial p} = V. \quad (166)$$

Ezeket tovább deriválva, de a másik változó szerint:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}, \text{ azaz } \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (167)$$

ebben az utolsó nem más, mint a térfogati hőtágulás (körülbelül)!

Hőterjedés

Emlék: hőmérséklet gázban : részecskék mozgása. Szilárd test : részecskék rezgése adott hely körül (Dulong-Petit-szabály: fajhő három harmonikus oszcillátor alapján). Hőmozgás.

Hő három módon juthat egyik helyről (testről) a másikra :

- ▶ hővezetés: forró vízbe tett kanál kiálló vége,
- ▶ hőáramlás (hőkonvekció): alulról melegített víz felső rétege,
- ▶ hőszugárzás: napsugár, izzólámpa fénye.

Mint: vizet távolra eljuttatni lehet:

- ▶ egymás mellé állunk, mi nem mozdulunk, egymásnak adjuk a vödröket (hővezetés),
- ▶ mindenki visz egy vödör vizet (hőáramlás).

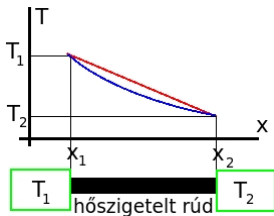
Lehet egyszerre nem csak az egyik.

Hővezetés

Hőmozgás miatt a részecskék ütköznek. Emiatt a hidegebb helyen lévő (tehát lassabb) részecskék felgyorsulnak (melegedés), a melegebb helyen lévők (tehát gyorsabbak) lelassulnak (hűlés). Csak az energia áramlik, az anyag nem.

Kísérlet: l hosszú, q keresztmetszetű homogén rúd, végei $T_1 > T_2$ állandó hőmérsékleten (hőtartályok által), hőszigetelve.

Be fog állni az időtől független (stacionárius) T -profil. $T(x)$ tökéletes szigeteléssel lineáris (piros), hőveszteséggel nem (kék).



Hogy a hidegebb vége ne melegedjen, azt hűteni kell. Az elvitt hő: mennyi hő áramlott át a rúdon (ha tökéletes a hőszigetelés, azaz nincs oldalsó veszteség, akkor a rúd bármely keresztmetszetén; egyébként lehet helyfüggő, $Q(x)$). A Φ hőáram vagy hőáram-erősség:

$$\Phi = \frac{Q}{t} = \lambda q \frac{T_1 - T_2}{l}, \quad (168)$$

ahol Q a t idő alatt átáramlott hő, λ az anyagfüggő fajlagos hővezetési tényező vagy képesség, q a rúd keresztmetszete, l a hossza, T_1 és T_2 a végpontjainak hőmérséklete. $j = \Phi/q = \lambda \frac{T_1 - T_2}{l}$ pedig a hőáram-sűrűség.

Differenciális alakban :

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = -\lambda q \frac{dT}{dx}. \quad (169)$$

Háromdimenzióban a hőáram :

$$\vec{\Phi} = -\lambda q \vec{\nabla} T, \quad (170)$$

a hőáramsűrűség

$$\vec{j} = -\lambda \vec{\nabla} T, \quad (171)$$

Negatív előjel: a hő a melegebb felől áramlik a hidegebb felé.

Ez a hővezetés alaptv-e.

Jó hővezető: nagy λ , pl fémek. Rossz hővezető (jó hőszigetelő): kis λ , pl üveg, vatta, üveggyapot, gázok, legjobb a vákuum. Pl

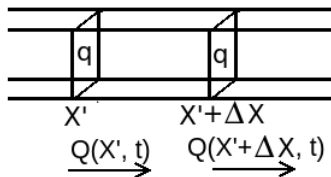
$\frac{W}{m \cdot K}$ -ben réz: 401, cink: 110, beton: 2,1, üveg: 1,0, víz: 0,6, fa: 0,13 – 0,18, hidrogén: 0,18 üveggyapot: 0,04 – 0,05, levegő: 0,024.

Pl: fém nyárs végén fa fogó, égő gyufa, vízzel telt papírpohár lánggal óvatosan melegíthető, bányászlámpa (drótháló másik végére nem jut át a láng), hótakaró védi a növényeket, kristályok: anizotrópia lehet, felülről melegített vízben az alul tartott jégdarab alig gyorsabban olvad (ekkor nincs hőáramlás sem).

Gázok λ -ja nyomástól tág intervallumban független, csekély. Legjobb hővezető gáz a hidrogén (levegőének 7-szerese). Lásd: szálon elektromos áram folyik, a levegővel töltött búra alatt a szál izzik (nem tud elvezetődni róla a hő), hidrogénnel töltött búra alatt nem izzik (elvezetődik róla a hő).



Nem stacionárius eset: átáramlott hő $Q(x', t)$. Kicsi Δx hosszú szakasz, benne felhalmozódik: befolyó - kifolyó, azaz a két végén lévő hőáram különbsége:



$$\begin{aligned}
 \Delta Q &= \Delta Q(x', t) - \Delta Q(x' + \Delta x, t) = \\
 &= -\lambda \cdot q \cdot \Delta t \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x'} - \left(-\lambda \cdot q \cdot \Delta t \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x'+\Delta x} \right) = \\
 &= \lambda \cdot q \cdot \Delta t \cdot \left(\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x'+\Delta x} - \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=x'} \right) \cdot \frac{\Delta x}{\Delta x} = \\
 &= \lambda \cdot q \cdot \Delta t \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \cdot \Delta x
 \end{aligned}$$

Ez a hőmennyiség az $m = \rho \cdot q \cdot \Delta x$ tömegű, c fajhőjű hasáb hőmérsékletét növeli: $\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$. Tehát:

$$\lambda \cdot q \cdot \Delta t \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \cdot \Delta x = c \cdot \rho \cdot q \cdot \Delta x \cdot \Delta T \quad (173)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (174)$$

Háromdimenzióban:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = \frac{\lambda}{c\rho} \Delta T \quad (175)$$

Mgj: kontinuitás-egyenlet formán ($\hat{\rho}$ vmi sűrűség, j vmi áramsűrűség):

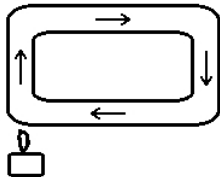
$$\partial_t \hat{\rho} = -\operatorname{div} \vec{j} = -\operatorname{div}(-\vec{\nabla}(\lambda T)) = \lambda \Delta T. \quad (176)$$

Látszik: az időbeli lefolyást a $\frac{\lambda}{c\rho}$ határozza meg, nem csupán λ . Ezért lehet az, hogy a rossz hővezető gázokban ugyanolyan gyorsan egyenlítődnék ki a hőmérséklet viszonyok, mint a jó hővezető fémekben.

Hőáramlás (azaz hőkonvekció)

Folyadékban és gázban. Ekkor a részecskék magukkal viszik a hőt. Tehát van anyagáramlás. Pl alulról melegített folyadék felső rétegei. KÍSÉRLET. Hasonló a fűtés, kályha melletti felfelé áramlás KÍSÉRLET. Szél, tengeráramlat: rendkívül nagy hőmennyiség.

Porózus anyagok (vatta, üveggyapot) jók hőszigetelésre, mert nem tud bennük kialakulni légáramlás. Hasonló: vékony, dupla ablak, vagy akár ruha.



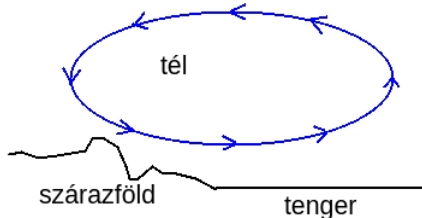
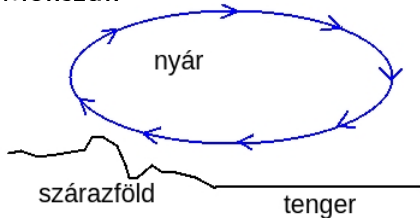
Hőszugárzás

Hő juthat egyik testről a másikra a közvetítő közeg megváltozása vagy jelenléte nélkül. Pl Nap.

A kisugárzott energia erősen nő T -vel.

A hőszugárzás elektromágneses sugárzás (fény).

Monszun



Keveredési entrópia

Az entrópia additivitása: Már sejtettük a fundamentális egyenletnél (139): az entrópia additív, azaz részsze-ekre összeadódik, arányos az n anyagmennyiséggel, extenzív. Hiszen :

$$dU = TdS - pdV \quad (177)$$

A bal oldal extenzív, azaz arányos n -nel $\Rightarrow$ jobb oldal is. A jobb oldal második tagja szintén extenzív, azaz arányos n -nel, hiszen $V \propto n$, de p nem (p intenzív). Tehát a jobb oldal első tagja is $\propto n$. Ebben T intenzív, nem függ n -től. Tehát S arányos n -nel, extenzív. Jól látható: intenzív-extenzív párok.

Mint a térfogat, S is összeadódik a részsze-ekre, azaz additív (két darab 1m^3 -es edény, mindegyikben 30°C , együttesen 2m^3 , de marad 30°C).

Másik bizonyítás: legyen egy rsz két részből (mindkettő T hőmérsékletű). Az egész rsz egy hőtartályból $Q = Q_1 + Q_2$ hőt vesz fel T hőmérsékleten, reverzibilisen (Q_1 -et az első rész, Q_2 -t a második rész). Az egész rsz entrópiaváltozása:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int dS = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ_1}{T} + \int \frac{dQ_2}{T} = \\ &= \Delta S_1 + \Delta S_2.\end{aligned}\tag{178}$$

Tehát az egész rsz entrópiájának megváltozása egyenlő a két rsz entrópia változásának összegével. Tehát az egész rsz entrópiája az egyes részsrsz-ekhez tartozó entrópiák összege.

Tehát homogén, adott hőmérsékletű, nyomású és összetevőjű (koncentrációjú) anyag entrópiája, belső energiája arányos a teljes anyagmennyiséggel. Két egységnyi anyag (gáz vagy bármi) belső energiája kétszer annyi, mint egy egységnyié. Gondoljunk bele, gondot okozhat:

- ▶ felületi tag (felületi feszültség),
- ▶ hosszútávú erők, amik nem árnyékolódnak le.

Vagy az entrópiára: keveredés (pl két különböző gázt összeeresztek) az irreverzibilis, azaz az összes S nő, $S_v > S_k = S_1 + S_2$.

De ha azonos gázok voltak (nem keveredés?), akkor az additivitás miatt $S_v = S_1 + S_2$. Megoldja a kvantummechanika.

Keveredési entrópia hasznos mennyiség: keverékek, oldatok sok fizikai, kémiai tulajdonságát megadja.

Gázok vagy folyadékok keverednek: az atomok már az egész térfogatból választhatnak helyet, szabadságuk megnő (rendezetlenség nő). Ebből van keveredési entrópia. Pl két ideális gázt összeengedek, kezdetben mindegyik p és T , anyagmennyiségek: n_A , n_B , térfogatok: V_A és V_B . A keverék is p és T , ha $V = V_A + V_B$ lesz (Dalton-tv).

Célszerű a moláris koncentrációkkal számolni: $x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$,

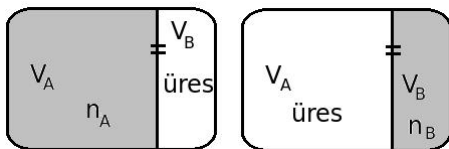
$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$, láthatóan $x_A + x_B = 1$, és $V_A/V = x_A$,

$V_B/V = x_B$. És jelölje a teljes anyagmennyiséget $n = n_A + n_B$.

Legyen a keveredés két lépésben :

1. Kezdetben a két rész külön edényben. Módosított Gay-Lussac kísérlettel (azaz akadály, munkavégzés nélkül) táguljon mindkettő V -re. Tudjuk, hogy T nem változik, S nő. Az id gáz entrópia-változását ismerjük ($S = S(V, T)$), most

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B}.$$



2. Toljuk össze a két gázt úgy, hogy mindkettőt féligáteresztő falak tartják a helyükön (mindkettőt olyan fal, ami a saját atomját nem engedi át, de a másikat igen). Ez reverzibilis (szét is tudnánk húzni). Munkavégzés nincs (mert saját tartályuk térfogata nem változik). T sem változik. Tehát nincs hőátadás. Összegezve: nincs hőátadás és reverzibilis, tehát nincs entrópia-változás.

Tehát

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{V}{V_A} + n_B R \ln \frac{V}{V_B} = -nR(x_A \cdot \ln x_A + x_B \cdot \ln x_B), \quad (179)$$

ahol n a két gáz anyagmennyiségének összege, x_A és x_B pedig hogy az össz anyagmennyiség hányad része az A és B gáz.

Csak a koncentrációktól függ, de nemlineáris módon (és persze arányos az össz anyagmennyiséggel)! Alkalmazzák pl szilárdoldatokra.

Érdekes, hogy ennek deriváltja a szélsőséges esetekben (tiszta A és tiszta B anyag) végtelen. Magyarán: tiszta anyagba egy szennyező bejut, óriási az entrópia-növekedés. Mivel adott hőmérsékleten és nyomáson (közönséges körülmények) $G = U - TS + pV = \min$, nehéz előállítani nagyon tiszta anyagot.

Keverési entrópia független az anyagtól, ezért keverjünk össze azonosakat (A és B ugyanazon anyagú gáz). Eszerint lenne entrópia változás, de valóság: nem történik semmi, az entrópia se nő. Gibbs-paradoxon. Megoldás a kvantummechanika: azonos részecskék megkülönböztethetetlenek, felcserélésükkel nem kapok új mikroállapotot (már láttuk). Mgj: gondolat kísérlet hol bukik meg?

Gibbs-Duhem reláció

A belső energia extenzív, és tudjuk, hogy mindegyik változója is az, $U = U(S, V, N_i)$. Vegyünk λ -szor annyi rendszert. Ekkor a belső energia λ -szorosára nő, és az összes változója is (a többi potenciálnál NEM az összes változó lenne)

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) = \lambda U(S, V, N_i). \quad (180)$$

Euler: ha $f(x)$ függvényre igaz, hogy $f(\lambda x) = \lambda f(x)$ (homogén elsőfokú), akkor $f(x) = \frac{df}{dx} \cdot x$. Biz: deriváljuk az előbbit λ szerint, majd vegyük a $\lambda = 1$ helyen (gyakorlat). Alkalmazva $U(S, V, N_i)$ háromváltozós fv-re:

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_i \frac{\partial U}{\partial N_i} N_i = U(S, V, N) \quad (181)$$

Az ebben szereplő parciális deriváltakat már tudjuk (sorrendben T , $-p$, μ_i). Ezeket beírva megkapjuk, hogy a belső energia:

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i. \quad (182)$$

Tehát $U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$. És a termodin potenciálokat így definiáltuk:

$$H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad G = U - TS + pV. \quad (183)$$

Tehát ezeknek is tudjuk az összefüggéseit. Pl a $G = U - TS + pV$ szabadenergia

$$G = \sum_i \mu_i N_i. \quad (184)$$

Ennek kis megváltozása egyenlő G ismert kis megváltozásával:

$$\sum_i (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i) = dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (185)$$

egyszerűsítve a Gibbs-Duhem reláció

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + Vdp. \quad (186)$$

Egykomponensű rsz-re ($s = S/N$ moláris entrópia, $v = V/N$ moláris térfogat):

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (187)$$

Ismét: $U = TS - pV + \sum_i \mu_i N_i$. És a termodin potenciálokat így definiáltuk:

$$H = U + pV, \quad F = U - TS, \quad G = U - TS + pV. \quad (188)$$

Vagy pedig ha U -ban a harmadik változót is kicseréltük volna (azaz még kivontunk volna belőle $\sum_i \mu_i N_i$ -t, lásd termodin. potenciálok), az így kapott P potenciál: $P = U + pV - TS - \sum_i \mu_i N_i = 0$ lenne definíció szerint. Tehát nem alkalmazható (mert olyan potenciál, ami a rsz minden állapotában ugyanaz, nulla). Változói pedig T , p és μ_i lennének (mindhárom pont a másik mint $U(S, V, N_i)$ -nek), ez mind intenzív. Magyarán: csak intenzív jellemzőkkel nem írható le egy termodin rsz.

Előbb láttuk:

$$d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dp \quad (189)$$

Tudjuk: az anyag a kémiai potenciál esésének irányába áramlik.

Tehát szilárd és folyadék egyensúlyban van egymással, ha kémiai potenciáljuk megegyezik ($T - p$ síkon ez megadja az olvadási görbét, $T_{\text{olv}}(p)$ -t). Olvadásponton szilárd és folyadék egyensúlyban van,

$$\mu_{\text{sz}} = \mu_{\text{foly}} \quad (190)$$

Ez az olvadásponton igaz, tehát $T = T_{\text{olv}}$ -on. És az olvadáspont nyomásfüggő, azaz $T(p) = T_{\text{olv}}(p)$. Tehát

$$\mu_{\text{sz}}(T_{\text{olv}}(p)) = \mu_{\text{foly}}(T_{\text{olv}}(p)), \quad (191)$$

melyben zárójelek függést jelölnek! Ezt differenciálegyenletté alakítva levezethető a Clausius-Clapeyron-egyenlet.

$$-s_{\text{sz}} \cdot dT_{\text{olv}} + v_{\text{sz}} \cdot dp = -s_{\text{foly}} \cdot dT_{\text{olv}} + v_{\text{foly}} \cdot dp, \quad (192)$$

átrendezve

$$dT_{\text{olv}} \cdot (s_{\text{foly}} - s_{\text{sz}}) = dp \cdot (v_{\text{foly}} - v_{\text{sz}}). \quad (193)$$

A q moláris olvadáshő

$$q_{\text{olv}} = T_{\text{olv}} \cdot (s_{\text{foly}} - s_{\text{sz}}). \quad (194)$$

Ezt a kettőt összerakva:

$$\frac{dT_{\text{olv}}}{dp} = \frac{T_{\text{olv}} \cdot (v_{\text{foly}} - v_{\text{sz}})}{q_{\text{olv}}} \quad (195)$$

egyenletet már láttuk (csak nem moláris mennyiségekkel).

Az egyensúly stabilitása

Tudjuk, hogy egyensúlyban $S = \max$ vagy vmelyik termodin potenciál minimális. Vegyük pl $U(S, V, N_i)$ -t. Minimum: első

parciális deriváltak $\left(\frac{\partial U}{\partial S}, \text{ stb.} \right)$ nullák, második parciális

deriváltak $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, \text{ stb.} \right)$ pozitívak. Ennek következménye, hogy a fajhők és a kompresszibilitások pozitívak, és a kémiai potenciál a koncentrációval nő:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} &= \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_v} > 0, & \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} &= \frac{\partial(-p)}{\partial V} = \frac{1}{V\kappa_s} > 0, \\ \frac{\partial^2 U}{\partial N_i^2} &= \frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} > 0 \end{aligned} \quad (196)$$

Fázisszéttválás: termodinamikailag nem stabil rendszer, pl:

- ▶ Ha a fajhő (hőkapacitás) negatív, a T véletlen, kis inhomogenitásai felerősödnek: a hideg rész hőfelvétellel lehűl, a meleg rész hőleadással felmelegszik.

- ▶ Ha a kompresszibilitás negatív, a sűrűség véletlen, kis inhomogenitásai felerősödnek: ha kialakul egy ritkább rész, a nyomása nagyobb lesz, tehát kitágul, még ritkább lesz.
- ▶ Ha a kémiai potenciál csökken a koncentráció növekedésével, akkor kis koncentrációjú helyről a nagy koncentrációjú felé áramlik az anyag. A kezdetben homogén oldat szétesik nagy és kis koncentrációjú részekre.

Le Chatelier-elv: Stabil rendszernek időben állandó környezettől érkező hatásra adott intenzív válasza csökkenti a hatást.

PI fajhő pozitív, ezért a beáramló hőtől a test felmelegszik, ami csökkenti a hőbeáramlást a hőtartályból. Állandó, nagy nyomás hatására összenyomódik az anyag, kompresszibilitása pozitív, ezért nyomása megnő, ami gátolja a további összenyomást.