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:

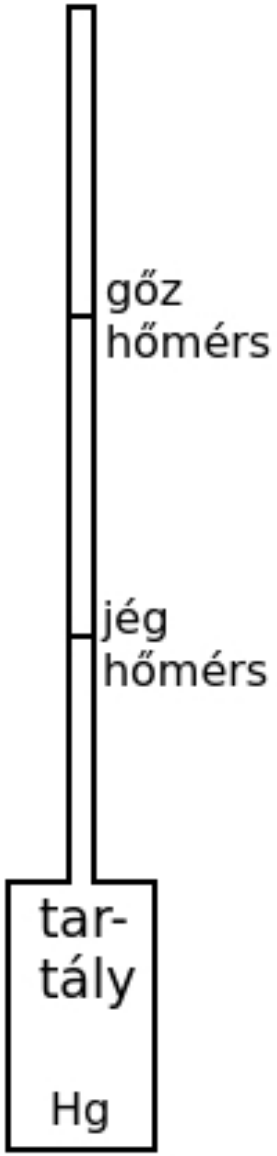
- testek tul-i ált. függnek T-től (KÍSÉRLETEK!),
- ha különböző hőmérsékletű testek érintkeznek (mostantól ált. tf. nincs se fázisátalakulás, se kémia): melegebb lehűl és hidegebb felmelegszik, beáll közös T (egyensúly, ami tranzitív, reflexív, szimmetrikus),
- előállíthatóak jól reprodukálható T-k (pl. 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 ($0^{\circ}\mathrm{C}$),
- légnyomáson forró víz gőze ($100^{\circ}\mathrm{C}$).

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 $32 \to 212$, $0 \to 80$. 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 alapmennyiség (nem egyéb kifejezhető mértékegység).

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

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

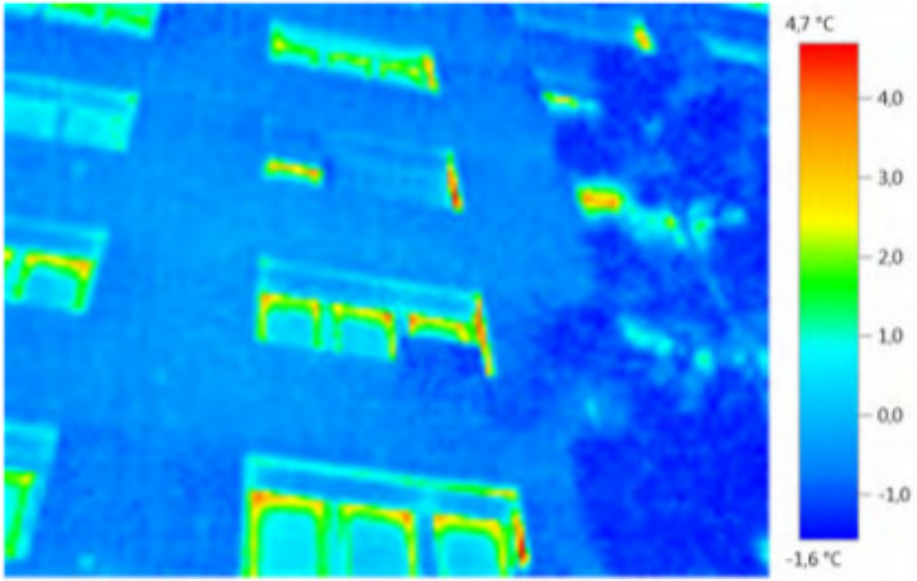
Mérőeszköz:

- 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 $0^{\circ}\mathrm{C}$-hoz tartozó alakját.
- Ellenállás hőmérő: vezető/félvezető.
- Bimetál.

1. fém
2. fém

- Gázhőmérő ($V = \mathrm{const}$, $p = ?$).
- Termoelem (Seebeck-effektus). Érzékenyen kell elektromos feszültséget mérni (bőven $\mu\mathrm{V}$ 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:

$$\Delta l \propto l_0, \qquad \Delta l \propto \Delta T. \tag{1}$$

Összesítve:

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

ahol α a lineáris/vonalas/1D-s hőtágulási együttható/tényező, csak gyengén T-függő, mértékegysége $[\alpha] = \frac{1}{^{\circ}\mathrm{C}}$. Tipikusan α értéke $10^{-5}\frac{1}{^{\circ}\mathrm{C}}$ nagyságrendű (vörösréz: 1,6, de foszfor: 12,5, gyémánt: 0,12). Érdekes: fixre befogott $1\mathrm{cm}^2$ keresztmetszetű vasrúd $100^{\circ}\mathrm{C}$-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”):

$$l = l_0(1 + \alpha\Delta T + \alpha_2(\Delta T)^2 + \dots), \qquad \alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T}\Big|_{T=T_0} \tag{3}$$

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.

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

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

$$\Delta V = V_0 \cdot \beta \cdot \Delta T, \qquad V = V_0(1 + \beta \cdot \Delta T), \tag{5}$$

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

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

Folyadékok hőtágulása

Nincs alakjuk, csak térfogatuk. Szintén:

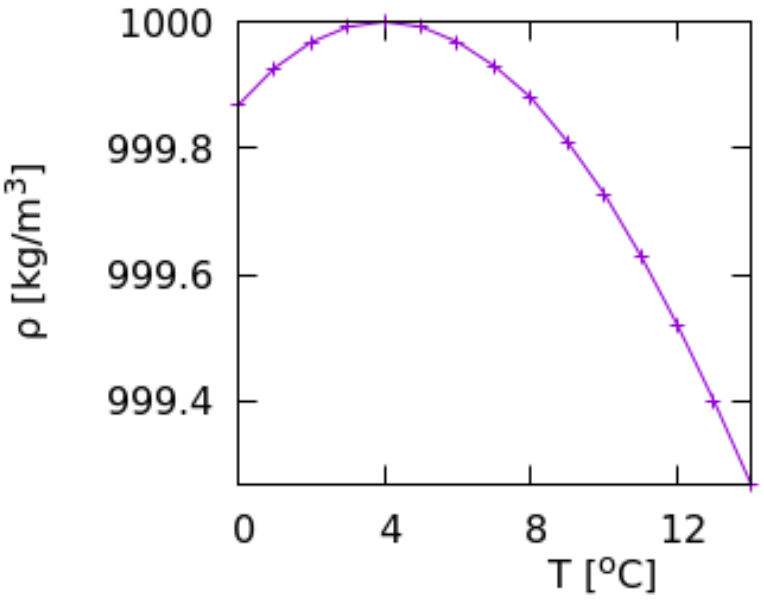
$$\Delta V = V_0 \beta \Delta T, \qquad V = V_0(1 + \beta \Delta T). \tag{6}$$

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

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

$\Downarrow$

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



Kivétel: víz. Ezért télen a tó alja $4^{\circ}\mathrm{C}$-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

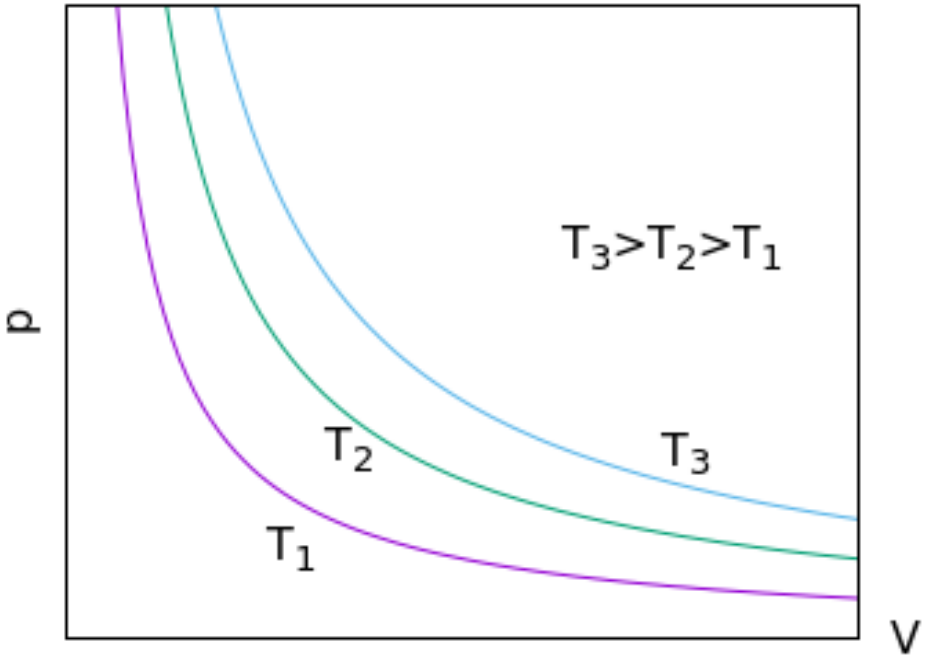
Dugattyús ($p \neq \mathrm{const}$, kvázistac folyamat) edényben $T = \mathrm{const}$ gáz esetén:

$$pV = \mathrm{const}. \qquad (7)$$

Tehát (és mivel $V = m/\rho$)

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

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



Gay-Lussac törvényei

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

$$V = V_0(1 + \beta\Delta t) = V_0\left(1 + \frac{1}{273^{\mathrm{o}}\mathrm{C} + t_0}\Delta t\right), \tag{9}$$

azaz β erősen függ T-től, szobahőmérsékleten $\beta_{\mathrm{gáz}} \approx 4\beta_{\mathrm{folyó}}$.
Ha pedig a térfogat állandó (zárt, merev falú edény):

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

és $\beta' = \beta$.
Ezen alapul a gázhőmérő (He-mal akár $-271^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$ is).

Barometrikus magasságformula

Nagy magasságú gáz nehézségi erőtérben, keressük: p és ρ magasságfüggését. (Folyadékban $\rho = \mathrm{const}$ és hidrosztatikus nyomás lenne, mert a folyadék összenyomhatatlan.) Tf. $T = \mathrm{const}$. Vegyünk vékony (hogy ebben már $\rho = \mathrm{const}$ 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:

$$p + \Delta p - p = -\rho(h) \cdot g \cdot \Delta h, \tag{11}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}h} = -\rho(h) \cdot g \tag{12}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}h} = -p\frac{\rho_0 g}{p_0}, \tag{13}$$

megoldása (és ugyanígy eljárva megkapható a sűrűség is):

$$p = p_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\rho_0 g}{p_0}h}, \qquad \rho = \rho_0 \cdot \mathrm{e}^{-\frac{\rho_0 g}{p_0}h}. \tag{14}$$

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 állapothatározó: értéke a rendszer mennyiségétől – ami az alkotó részecskék számával arányos – függ. Azaz az extenzív mennyiségek a részrendszerekre összeadódnak. Pl. V.
Intenzív állapothatározó: független a rendszer mennyiségétől, nagyságától. Pl. p, T. Vagy pl. V/m fajlagos térfogat.

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

$$V' = V_0 \cdot (1 + \beta t^{\mathrm{o}}\mathrm{C}), \tag{15}$$

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

$$pV = p'V' = p_0[V_0(1 + \beta t^{\mathrm{o}}\mathrm{C})], \tag{16}$$

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

$$\frac{p}{\rho} = \frac{p_0}{\rho_0}(1 + \beta t^{\mathrm{o}}\mathrm{C}), \tag{17}$$

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

Abszolút hőmérséklet, Kelvin-skála

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

$$T(\mathrm{K}) = 273 + t(^{\mathrm{o}}\mathrm{C}). \tag{18}$$

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

$$pV = p_0 V_0 (1 + \beta t^{\mathrm{o}}\mathrm{C}) = p_0 V_0 \left(1 + \frac{t\mathrm{K}}{273\mathrm{K}}\right) = p_0 V_0 \frac{(273 + t)\mathrm{K}}{273\mathrm{K}} = \\ = \mathrm{const} \cdot T(\mathrm{K}) \tag{19}$$

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:

$$pV = CT, \qquad \frac{pV}{T} = C = \mathrm{const}. \tag{20}$$

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

<u>Def:</u> 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:

$$\frac{pV}{T} = C = \mathrm{const} \tag{21}$$

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: $C = mR^{\mathrm{i}}$, ahol $R^{\mathrm{i}} = \mathrm{const}$ 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:

$$pV = nRT, \tag{22}$$

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

Tapasztalat: bármely homogén és ideális gázból 1 molnyi $0^{\circ}\mathrm{C}$-on és 1atm-án (101kPa) 22,4dm^3 térfogatú.

Valódi gázok

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

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

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 ($\mathrm{kPa} \cdot \mathrm{dm}^6/\mathrm{mol}^2$)	b ($\mathrm{dm}^3/\mathrm{mol}$)
argon	136	0,0322
hélium	3,45	0,0237
víz	557	0,031

Pl. 1 mol Ar,
$V = 22{,}4\mathrm{dm}^3$:
$v = 22{,}4\mathrm{dm}^3/\mathrm{mol}$,
$\frac{a}{v^2} = 0{,}27\mathrm{kPa} \ll 1\mathrm{atm}$,
$v \approx v - b$

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.

$$\text{hőmérséklet} \leftrightarrow \text{hőmennyiség}$$

Melyik éget jobban: pici tömegű (1mg) és $200^{\circ}\mathrm{C}$-os vas vagy 3 liter $90^{\circ}\mathrm{C}$-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

$$Q \propto m \cdot \Delta T. \tag{24}$$

Bevezetve az arányossági tényezőt:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T, \tag{25}$$

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 $1^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$-kal, mégpedig $14{,}5^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$-ról $15{,}5^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$-ra emeli. 1000cal=1kcal.
Így a korábban bevezetett fajhő definíciója:

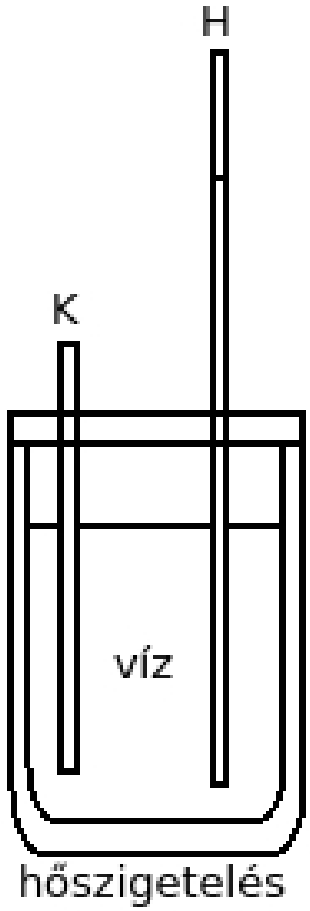
$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}. \tag{26}$$

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

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

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = cm. \tag{27}$$

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



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: hőkapacitásilag 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 ($Q_{\mathrm{kal}} > 0$), annyit ad le a beöntött víz ($Q_{\mathrm{v}} < 0$):

$$Q_{\mathrm{kal}} = |Q_{\mathrm{v}}| \qquad (Q_{T\mathrm{fel}} = |Q_{T\mathrm{le}}|). \tag{28}$$

Behelyettesítve megkapjuk a kalori hőkapacitását:

$$C_{\mathrm{kal}} \cdot \Delta T_{\mathrm{kal}} = c_{\mathrm{v}} \cdot m_{\mathrm{v}} \cdot |\Delta T_{\mathrm{v}}|. \tag{29}$$

Ha a mintát beleejtjük, a minta c_{m} fajhője megkapható:

$$C_{\mathrm{kal}} \cdot |\Delta T_{\mathrm{kal}}| + c_{\mathrm{v}} \cdot m_{\mathrm{v}} \cdot |\Delta T_{\mathrm{v}}| = c_{\mathrm{m}} \cdot m_{\mathrm{m}} \cdot |\Delta T_{\mathrm{m}}|. \tag{30}$$

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

$$C_{\mathrm{kal}} \cdot \Delta T_{\mathrm{kal}} + c_{\mathrm{v}} \cdot m_{\mathrm{v}} \cdot \Delta T_{\mathrm{v}} + c_{\mathrm{m}} \cdot m_{\mathrm{m}} \cdot \Delta T_{\mathrm{m}} = Q. \tag{31}$$

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 ($\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{g}\cdot{}^{\circ}\mathrm{C}}$-ban): alumínium: 0,21; arany: 0,031; jég: 0,5; víz: 1.
Gázoknál a fajhő függ a folyamat jellegétől. Lehet pl spec esetek $p = \mathrm{const} \to (c_p)$, $V = \mathrm{const} \to (c_v)$, 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 $\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}\cdot{}^{\circ}\mathrm{C}}$.
Dulong-Petit szabály (1829): A szilárd elemek mólhője elég magas hőmérsékleten $6\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}\cdot{}^{\circ}\mathrm{C}}$ körüli.
Fémekre már szobahőmérsékleten is: Na $6{,}7\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}\cdot{}^{\circ}\mathrm{C}}$, Al $5{,}8\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}\cdot{}^{\circ}\mathrm{C}}$, Au $6{,}1\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}\cdot{}^{\circ}\mathrm{C}}$.

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

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

egyatomos	kétatomos	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, $\frac{\mathrm{cal}}{\mathrm{mol}\cdot{}^{\mathrm{o}}\mathrm{C}}$-ban: hélium: 3,01; nitrogén: 4,96, széndioxid: 6,79.

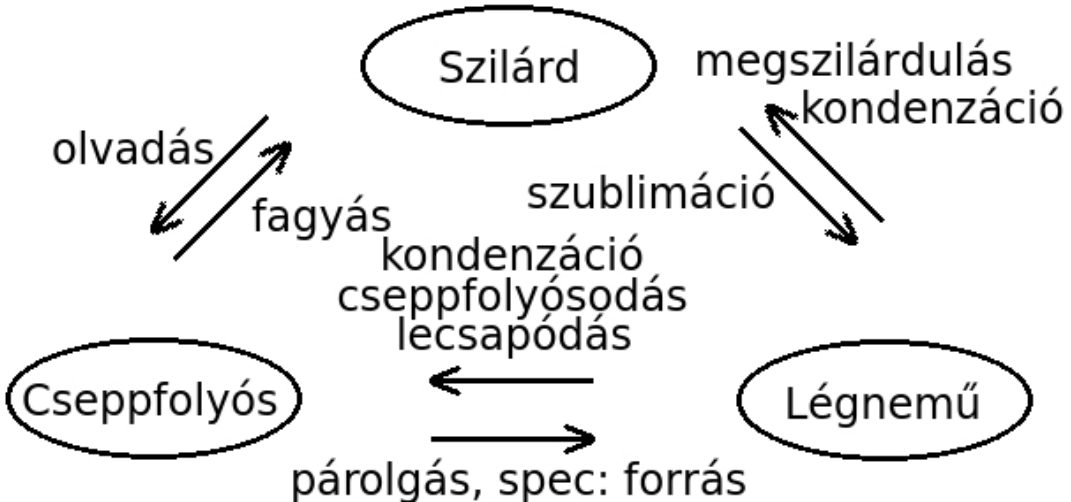
Fázisátalakulások tiszta anyagokban

<u>Fázis</u>nak nevezik a halmazállapotokat (is) a fizikában. Fázis: az anyag fizikailag és kémiailag 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.

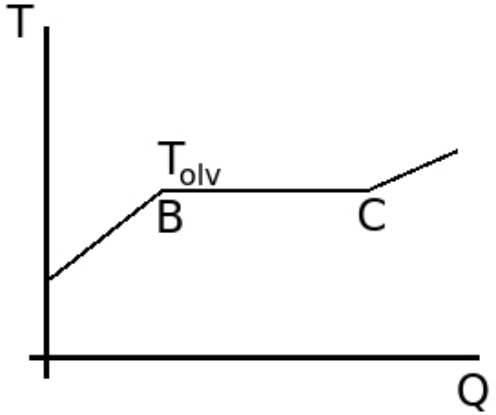
Fontos, hogy tiszta anyagokkal foglalkozunk most (ilyen pl a víz, azaz H_2O is). Azaz kémiailag egységes elem vagy vegyület. Nem ilyenek pl az oldatok.



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

Olvadás és fagyás

Melegítve kristályos szilárdat $p = \mathrm{const}$-n, az adott nyomáson létezik egy hőmérséklet, amikor olvadni kezd. Ekkor $T = \mathrm{const}$ 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 $T_{\mathrm{fagy}} = T_{\mathrm{olv}}$.



Légnyomáson olvadáspontok: etil-alkohol $-112^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$, higany $-39^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$, víz $0^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$, naftalin $80^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$, ólom $327^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$, platina $1773^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$, wolfram $3380^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$.

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 $Q_{\mathrm{olv}} = Q_{\mathrm{fagy}}$ (olvadáskor hőt vesz fel, fagyáskor hőt ad le). A felvett (leadott) hő tapasztalat szerint arányos a tömeggel, ezért definiálhatjuk a fajlagos olvadáshőt:

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

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 hőket, a $|cm\Delta T|$ leadott hőkhöz pedig a fagyás során leadott $|Lm|$ látens hőket. Azaz

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

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

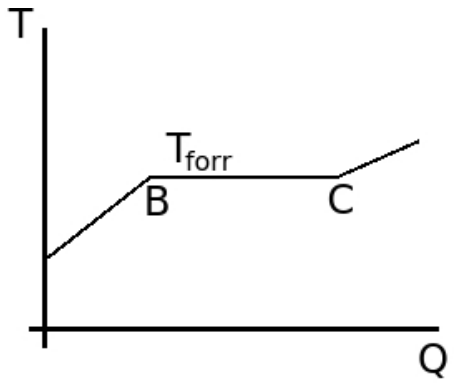
Folyadék párolog, gőze eltávozhat $\Rightarrow$ teljesen elpárolog.
Tapasztalat: ahhoz hogy $T = \mathrm{const}$ legyen, Q hőt kell közölni vele.
Ez a fajlagos párolgáshő:

$$L = \frac{Q}{m}, \quad [L] = \frac{\mathrm{kcal}}{\mathrm{kg}}. \tag{34}$$

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

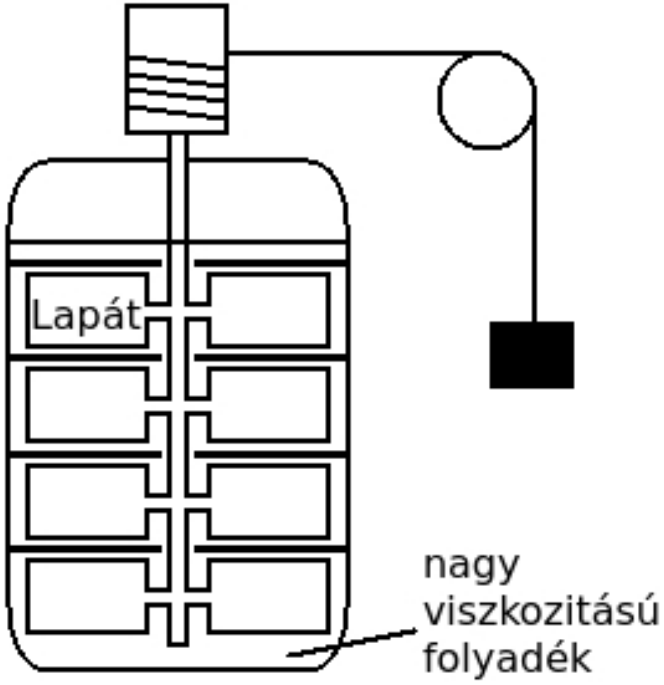
$$\sum Q_{\mathrm{fel}}^{\mathrm{eddigi}} + \sum Q_{\mathrm{pár}} = \sum |Q_{\mathrm{le}}^{\mathrm{eddigi}}| + \sum |Q_{\mathrm{lecsap}}|. \tag{35}$$

Forrás: előbbi egy változata. Folyadékot $p = \mathrm{const}$-on melegítek. Ha nincs túlhevítés (mikrosütőben lenne), akkor létezik egy hőmérséklet: $T = \mathrm{const}$ 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 ($Q_{\mathrm{fel}} = Q_{\mathrm{le}}$) (XVIII. század). De tapasztalat: súrlódásnál 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 folyadékban 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:

$$1\mathrm{cal} \approx 4{,}186\mathrm{J}. \tag{36}$$

Tehát a kalória is energiaegység (pl élelmiszerek).

További tapasztalatok (ideális) gázok fajhőjére/mólhőjére:
$c_p - c_v = R \approx 8{,}31 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol} \cdot K}$.

egyatomos	kétatomos	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 állapothatározói (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:

$$U_2 - U_1 = Q + W, \tag{37}$$

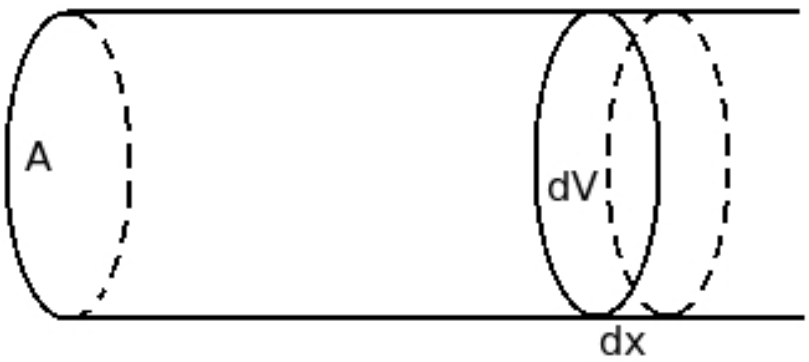
azaz a rsz belső energiájának megváltozása egyenlő a kívülről a rsz-hez vezetett hőmennyiség és munka összegével. (Clausius)
Az írásmód is utal rá: a rsz minden állapotához adott U érték tartozik, azaz az U belső energia **állapotfüggvény**. Magyarán a rsz állapotának, illetve az azt egyértelműen megadó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

$$\mathrm{d}U = \Delta Q + \Delta W. \tag{38}$$

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 $p \neq \mathrm{const}$ nyomású gáz A keresztmetszetű dugattyút x_1-ről x_2-re elmozdít:



$$W_\mathrm{t} = \int_{x_1}^{x_2} F(x)\mathrm{d}x = \int_{x_1}^{x_2} \Big(p(x)\cdot A\Big)\mathrm{d}x = \int_{V_1}^{V_2} p(V)\mathrm{d}V. \qquad (39)$$

Továbbiakban csak $\int p\mathrm{d}V$.

Ha tágul: munkát végez, $W_\mathrm{t} > 0$. Ha összenyomjuk: munkát végzünk rajta, $W_\mathrm{t} < 0$.

Kvázistacionárius folyamatban a gáz nyomása megegyezik a kinti nyomással, ezért $W = -W_\mathrm{t}$, azaz a gázon végzett munka ellentettje a gáz által végzett munkának. Tehát:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\mathrm{d}V. \qquad (40)$$

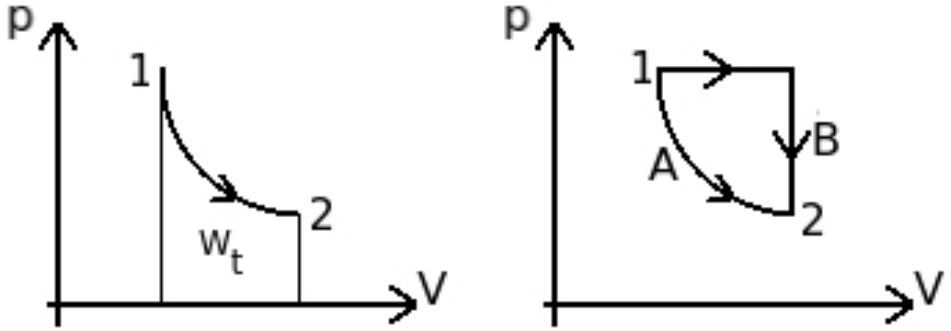
Ezzel, átírva az I. főtételt:

$$Q = U_2 - U_1 - W = U_2 - U_1 + W_\mathrm{t}, \tag{41}$$

tehát a közölt hőmennyiség

- belső energiát növel és
- munkavégzésre fordítódik.

Látható, hogy $W_\mathrm{t} = \int p \mathrm{d}V$: 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 $Q = W_\mathrm{t}$, a közölt hők előjeles összege a tágulási munka. (Figyelem! A közölt hő itt a felvett és leadott hők összegét jelenti, szintén a tágulási munka lehet pozitív vagy negatív, akár szakaszonként változhatnak.)

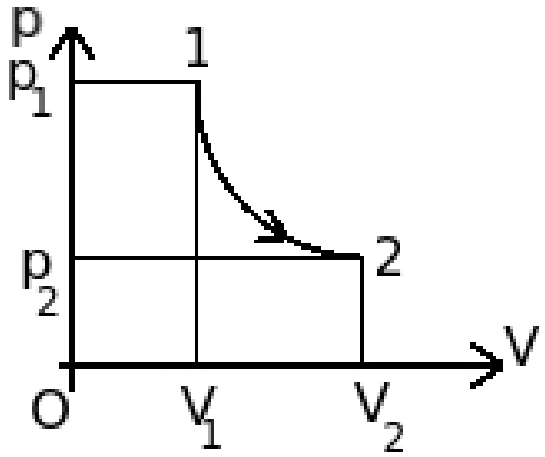
Entalpia

A görbe alatti területet kiszámíthatom így is:

$$W_\mathrm{t} = T_{\mathrm{O},V_2,2,p_2} + T_{p_1,p_2,2,1} - T_{\mathrm{O},V_1,1,p_1} =$$

$$= p_2 V_2 + \int_{p_2}^{p_1} V \mathrm{d}p - p_1 V_1 =$$

$$= p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p. \tag{42}$$



Ezt felhasználva a korábbiak:

$$Q = U_2 - U_1 + W_\mathrm{t} = U_2 - U_1 + \left(p_2 V_2 - p_1 V_1 - \int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p\right) =$$

$$= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) - \int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p = H_2 - H_1 - \int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p, \tag{43}$$

ahol $H = U + pV$ az **entalpia**. Az entalpia szintén állapotfüggvény, azaz csak az állapottól függ (a történelemtől nem).
A rsz által végzett **technikai munka:**

$$W_{\mathrm{tech}} = -\int_{p_1}^{p_2} V \mathrm{d}p. \tag{44}$$

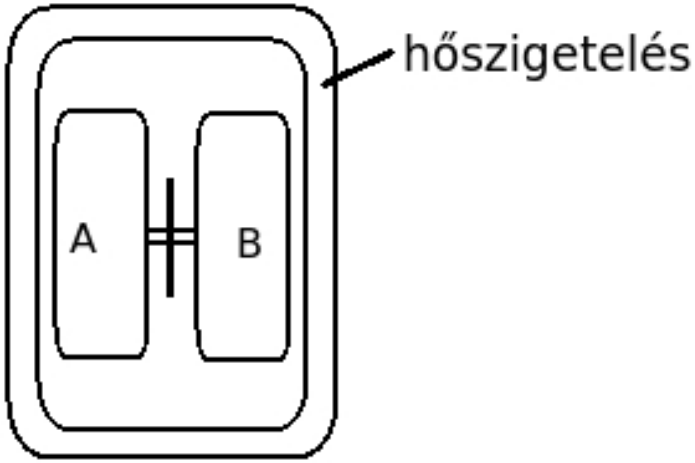
Mégis, melyik a jó mennyiség?

- Ha izochor, azaz $V = \mathrm{const} \Rightarrow \mathrm{d}V = 0 \Rightarrow Q = U_2 - U_1$, azaz a közölt hő teljes egészében a belső energia növelésére fordítódik.
- Ha izobár, azaz $p = \mathrm{const} \Rightarrow \mathrm{d}p = 0 \Rightarrow Q = H_2 - H_1$ (ez a szobában végzett kísérlet ($p = \mathrm{légnyomás}$)), 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 fejti ki, az nem mozdult el). I. főtétel:

$$U_2 - U_1 = Q + W = 0 + 0 \quad \Rightarrow \quad U_2 = U_1. \tag{45}$$

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 vehetek csak T-t. Tehát a belső energia csak a hőmérséklettől függ,

$$U = U(T). \tag{46}$$

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

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q. \tag{47}$$

Fajhő definícióját alkalmazva az előbbi:

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

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

$$U = c_v m T + U_0, \tag{49}$$

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

$$U = c_v m T. \tag{50}$$

Hasonlóan, ha állandó nyomást (izobár) vettünk volna:

$$H = c_p m T. \tag{51}$$

Mgj: gyakran haszáljuk a fajlagos értékeket:

$$u = \frac{U}{m} = c_v T, \qquad h = \frac{H}{m} = c_p T. \tag{52}$$

Ezek már intenzívek és nem extenzívek.

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

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

Tehát $c_p - c_v = R^{\mathrm{i}}$ (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:

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

ahol $v = V/m$ a fajlagos térfogat, $p_{\mathrm{k}} = a/v^2$ a kohéziós nyomás. Ha a térfogat nő, a „kohéziós nyomás ellen munkát kell végezni". $\Rightarrow$ $U(V, T)$ nő V-vel. Valódi gázra:

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

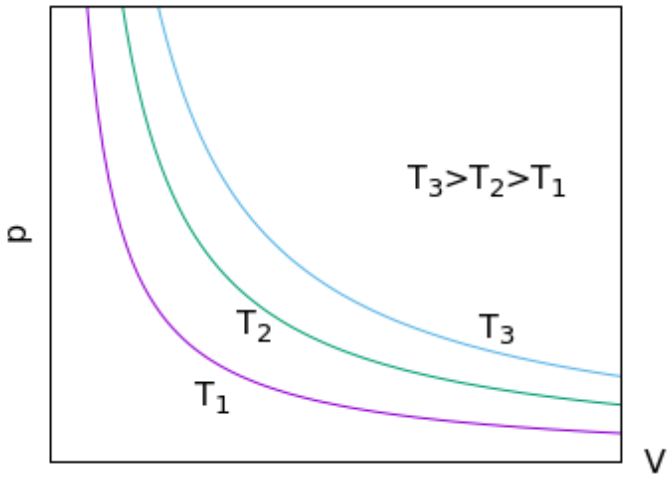
Eszerint az előbbi kísérletben a reális gáz lehűl ($u = \mathrm{const}$, v nő és a/v^2 csökken $\Rightarrow$ T csökken).

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

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

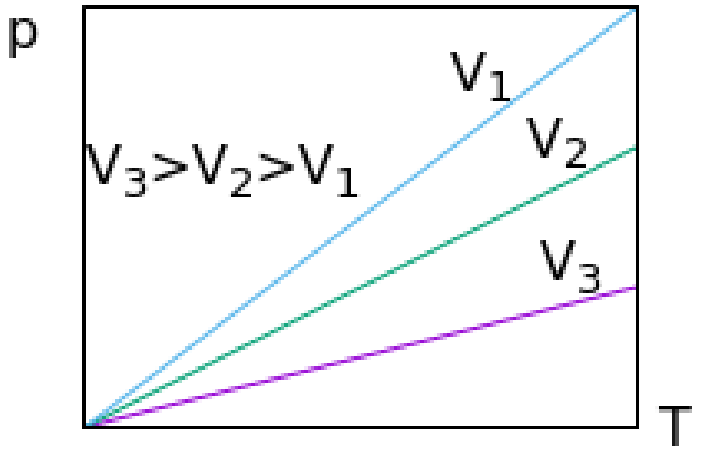


Mivel $U = U(T) \Rightarrow \Delta U = 0$, $Q = W_\mathrm{t}$, azaz a teljes közölt hő munkává alakul (a gáz munkát végez ha hőt közlünk vele).

$$Q = W_\mathrm{t} = \int_{p_1}^{p_2} p\,\mathrm{d}V = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \tag{56}$$

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

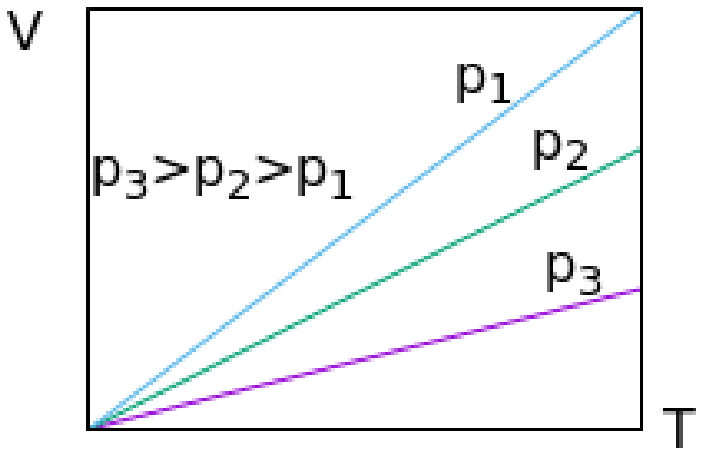
$p - T$ diagramon diagramon egyenesek. (Adott gáz esetén: görbesereg.)



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

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

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



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

$W_{\mathrm{t}} = p(V_2 - V_1)$ és
$Q = \Delta H = nc_p(T_2 - T_1) = \frac{c_p}{R} p(V_2 - V_1) = \frac{c_p}{R} W_{\mathrm{t}}$ (itt felhasználtuk az állapotegyenletet).
Ezzel a kettővel az η hatásfok:

$$\eta = \frac{W_{\mathrm{t}}}{Q_{\mathrm{fel}}} = \frac{W_{\mathrm{t}}}{\frac{c_p}{R} W_{\mathrm{t}}} = \frac{R}{c_p} = \frac{c_p - c_v}{c_p} = 1 - \frac{c_v}{c_p}, \tag{57}$$

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, tágulászkor lehűl. (KÍSÉRLETEK)

$$\mathrm{d}U = \Delta Q - p\Delta V = \text{adiabatikus} = -p\mathrm{d}V \Rightarrow \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = 0. \tag{58}$$

Továbbá ideális gázra:
$U = nc_v T, \qquad p = nRT/V = n(c_p - c_v)T/V$. Legyen $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$.
Tudjuk hogy $\kappa > 1$. Ezekkel:

$$0 = nc_v\mathrm{d}T + n(c_p - c_v)\frac{T}{V}\mathrm{d}V \qquad \Big/ \cdot \frac{1}{nc_v T}$$

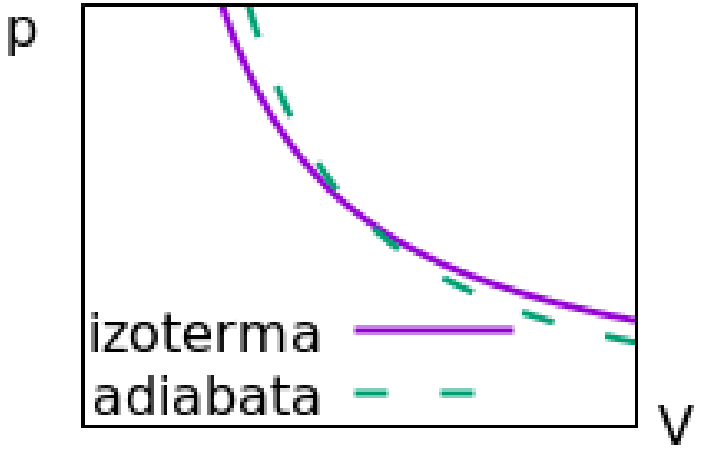
$$0 = \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1}{V}\mathrm{d}V\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) = \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{1}{V}(\kappa - 1)\mathrm{d}V$$

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

$$TV^{\kappa-1} = \mathrm{const}, \qquad \frac{p^{\kappa-1}}{T^{\kappa}} = \mathrm{const}, \qquad pV^{\kappa} = \mathrm{const} \tag{59}$$

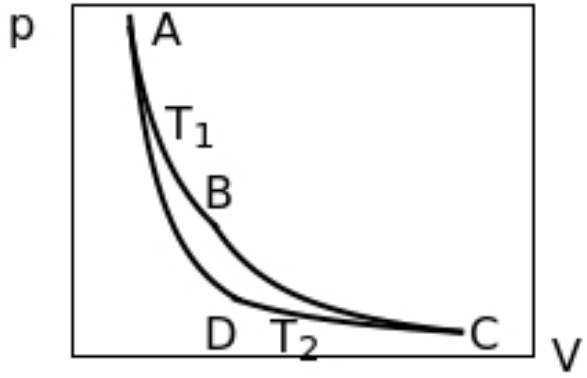
a Poisson-féle összefüggések.

Ezeket ábrázolva: adiabata. Mivel a $pV^\kappa = \mathrm{const}$ adiabata összefüggésében $\kappa = c_p/c_v > 1$, az izoterma pedig $pV^1 = \mathrm{const}$, 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→B: izoterm tágul T_1-en,

b) B→C: adibatikusan tágul és hűl,

c) C→D: izoterm összenyomjuk T_2-n,

d) D→A: adiabatikusan összenyomjuk és melegszik.

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

$$U_B - U_A = 0 = Q_1 + W_1 = Q_1 - W_{\mathrm{t}1}$$

$$Q_1 = W_{\mathrm{t}1} = \int_{V_A}^{V_B} p\,\mathrm{d}V = nRT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V}\mathrm{d}V = nRT_1 \ln\frac{V_B}{V_A} > 0.$$

b) $W_{\mathrm{t}2} = -W_2 = -(U_C - U_B) = nc_v(T_2 - T_1) > 0$ (adiab.).

c) $W_{\mathrm{t}3} = Q_3 = nRT_2 \ln\frac{V_D}{V_C} < 0$, hőt adott le és munkát végeztek rajta.

d) $W_{\mathrm{t}4} = nc_v(T_1 - T_2) < 0, \qquad W_{\mathrm{t}4} = -W_{\mathrm{t}2}.$

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).

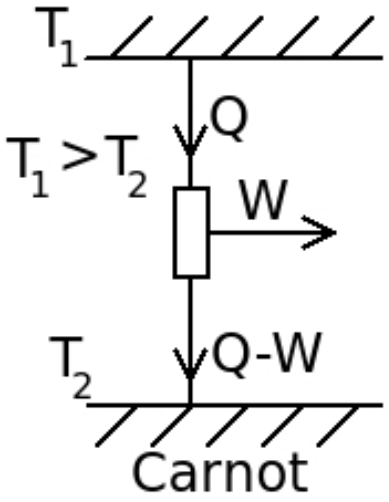
Az összes tágulási munka (ami a görbe által bezárt előjeles terület, ez könnyen belátható): $\sum W_{\mathrm{t}} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$.
De tudjuk, hogy adiabatikus folyamat miatt $TV^{\kappa-1} = \mathrm{const}$, ezért $T_1 V_A^{\kappa-1} = T_2 V_D^{\kappa-1}$ és $T_1 V_B^{\kappa-1} = T_2 V_C^{\kappa-1}$ Ezt a kettőt egymással elosztva: $\left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\kappa-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$.
Tehát $\sum W_{\mathrm{t}} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B} = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A}$
A hatásfok:

$$\eta = \frac{\sum W_{\mathrm{t}}}{Q_{\mathrm{fel}}} = \frac{nR \ln \frac{V_B}{V_A}(T_1 - T_2)}{nR \ln \frac{V_B}{V_A} T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \tag{60}$$

azaz csak a két hőmérséklet értéktől függ!
A felvett hőnek csak η%-a fordítódik munkává, a többi a „hűtőbe jut" (motor melegíti a környező levegőt). Pl. $100^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$-os kazán és $0^{\mathrm{o}}\mathrm{C}$-os hűtő esetén $\eta = 100/393 \approx 25\%$.
Később belátjuk, hogy ez a legjobb körfolyamat ($\eta = \max$). Ha valamiért nem kvázistacionárius a folyamat (pl súrlódik a dugattyú és a külső nyomás jelentősen eltér a bentitől), a hatásfok kisebb.

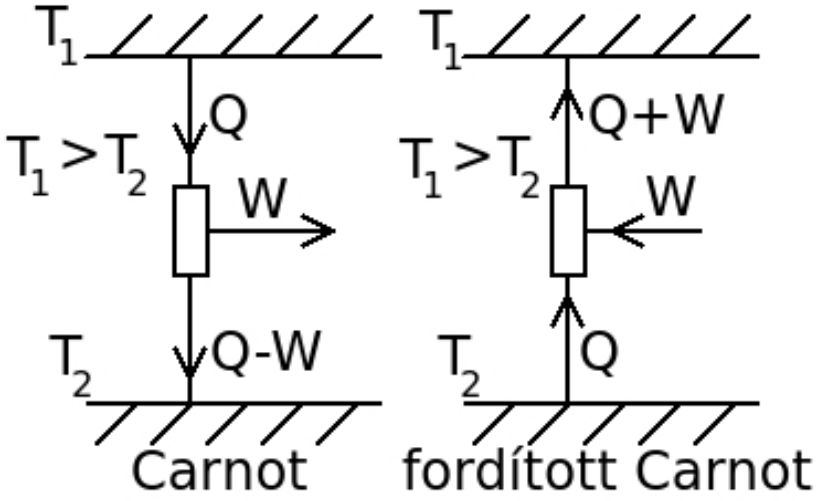
Kép: Egy T_1 hőmérsékletű kazántól felveszek Q hőt (pl gőzgép, vagy autó $80^{\circ}\mathrm{C}$-os motorja). Ebből vmennyi munkavégzésre fordítódik (W_{t}). A maradék átadódik a környezetnek (hűtőnek): gőzgép/autó motorja mellett nagyon meleg van (autóban hűtővíz).

A felvett hőnek csak η%-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.

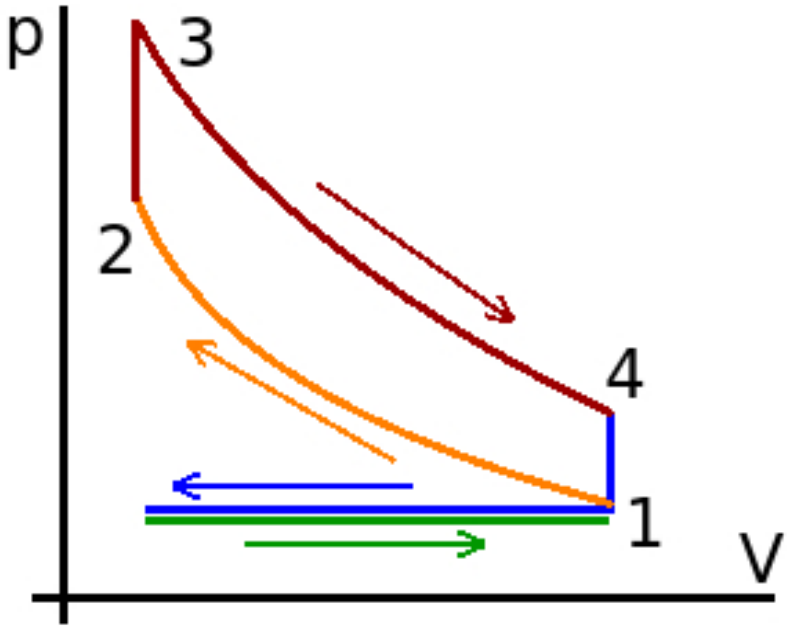
$$\frac{|Q_2|}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta_{\text{sima}}}{\eta_{\text{sima}}} \tag{61}$$

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 $20^{\circ}\mathrm{C}$-os szobát $0^{\circ}\mathrm{C}$-os levegőtől elvont hővel fűtünk, a nyert hőmennyiség kb. 15-ször nagyobb mint a befektetett munka (azaz pl. villanykályhás fűtés).

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

Egyéb ciklusok

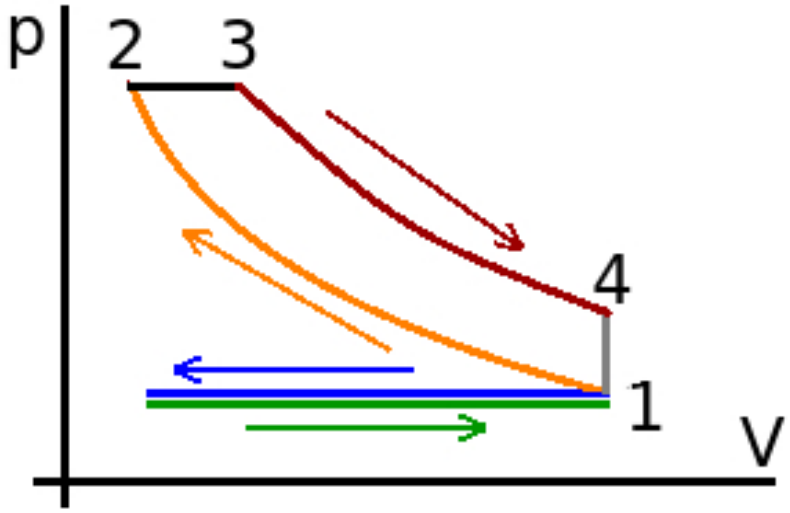
Körülbelüli modelleket nézünk.
Otto-ciklus: Benzinmotor



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

Általában a hatásfoka: 25-30%

Diesel-ciklus:



- 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.

Általában a hatásfoka: 35-40%.

Második főtétel

I. főtétel 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. főtétel: 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 megváltoztna. 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 megváltoztna. Pl. adiabatikus tágulás vákuumba (szelepes Gay-Lussac), hővezetés, diffúzió, súrlódásos mechanika.

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

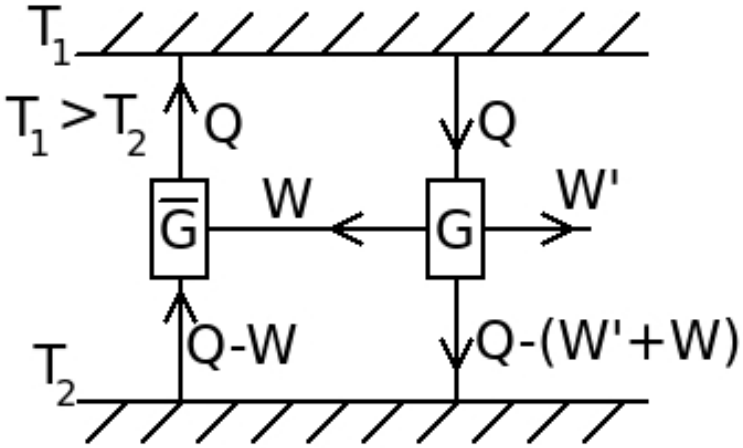
Világ = rendszer + környezet

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

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

Láttuk, ha <u>rossz</u> hatásfokú Carnot-gépet fordítva működtetünk, <u>jó</u> 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).

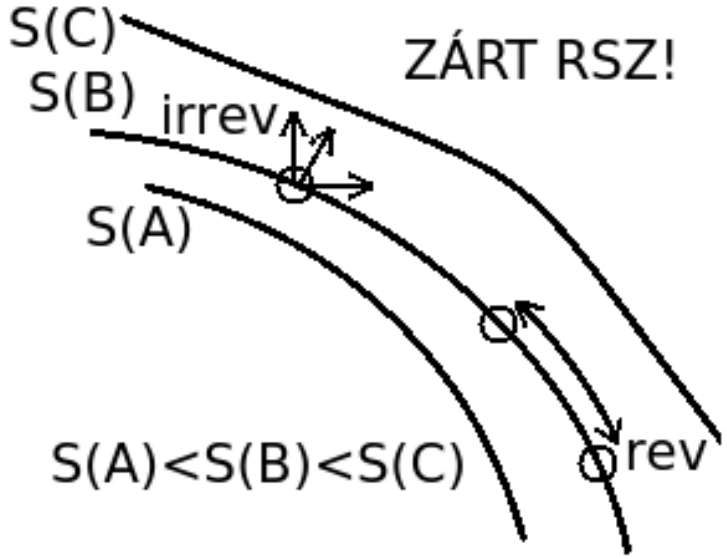


Tehát hasznosítható munkát kaptunk, a meleg tartálytól összességében nem vontunk el hőt, csak a hidegtől.

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



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

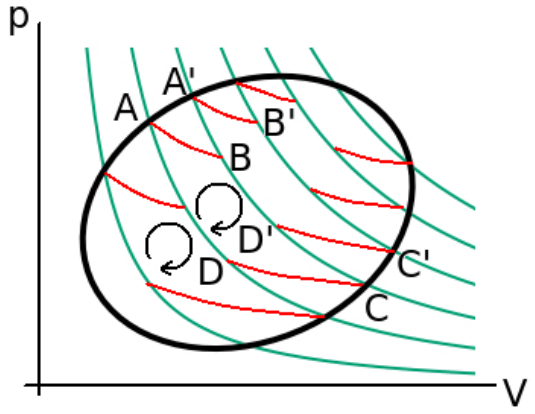
$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \tag{63}$$

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:

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

a Clausius-féle egyenlőtlenség. A Q/T hányadost nevezem **redukált hőmennyiség**nek. 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):

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0, \text{ határesetben } \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0. \tag{65}$$

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:

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

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

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

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

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

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

$$\eta = \frac{W_{\mathrm{t}}}{Q^{(1)}} = \frac{Q^{(1)} - Q^{(2)}}{Q^{(1)}} = 1 + \left(-\frac{Q^{(2)}}{Q^{(1)}}\right) \leq 1 + \left(-\frac{T^{(2)}}{T^{(1)}}\right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{69}$$

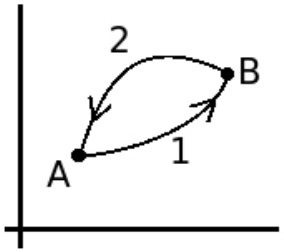
Tehát azt kaptuk, hogy a hatásfok (emlék: reverzibilis Carnot):

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1. \tag{70}$$

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 $\mathrm{d}Q \neq 0$)!



Jelölje az $^{(1)}$ index az 1-es görbét, a $^{(2)}$ index pedig a 2-eset. Legyen mindkettő reverzibilis. Reverzibilsre a Clausius-egyenlőség:

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T} = 0 = \int_A^B \frac{Q_{\mathrm{rev}}^{(1)}}{T} + \int_B^A \frac{Q_{\mathrm{rev}}^{(2)}}{T}, \tag{71}$$

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

$$\int_A^B \frac{Q_{\mathrm{rev}}^{(1)}}{T} = \int_A^B \frac{Q_{\mathrm{rev}}^{(2)}}{T}. \tag{72}$$

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:

$$S(\mathrm{B}) - S(\mathrm{A}) = \int_{\mathrm{A}}^{\mathrm{B}} \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T}. \tag{73}$$

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

$$S(\mathrm{P}) = \int_{\mathrm{nullpont}}^{\mathrm{P}} \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T}. \tag{74}$$

Az előbbi def-val egyenértékű def: az S entrópia teljes differenciálja $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T}$.

Azaz (régebbről) $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W$ és $\mathrm{d}S = \dfrac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T}$ is teljes differenciál ($\mathrm{d}Q$ és $\mathrm{d}W$ nem).

Formailag megfelel a tömegpont potenciális energiája definíciójának: $E_{\mathrm{pot}}(\mathrm{P}) = -\int\limits_{\mathrm{nullpont}}^{\mathrm{P}} F\mathrm{d}s$, azaz $\mathrm{d}E_{\mathrm{pot}} = -F\mathrm{d}s$ teljes differenciál.

Köv: Körfolyamat során az entrópia állandó marad.

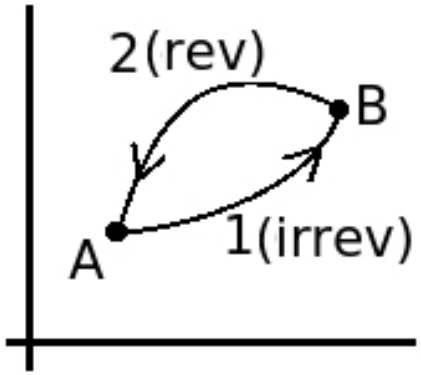
Az integrál definícióval egyenértékű: Ha egy infinitizimális, megfordítható állapotváltozásnál T hőmérsékleten a rsz $\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}$ hőt vesz fel, akkor a $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T}$ az S entrópia teljes differenciálja.

Összegezve:

- I. főtétel: $\mathrm{d}U = \Delta Q + \Delta W$ teljes differenciál,
- II. főtétel: $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T}$ teljes differenciál.

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

Az entrópia növekedésének elve



Legyen a 2-es görbe reverzibilis és az 1-es irreverzibilis (nem zárt a rsz!), jelölje az irreverzibilist az ^{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:

$$0 > \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q^{\mathrm{irrev}}}{T} + \int_B^A \frac{\mathrm{d}Q^{\mathrm{rev}}}{T} = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q^{\mathrm{irrev}}}{T} + S(A) - S(B). \tag{75}$$

Ezt átrendezve kapjuk:

$$S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q^{\mathrm{irrev}}}{T}, \tag{76}$$

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:

$$\mathrm{d}Q = 0 \quad \Rightarrow \quad S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}} > 0. \tag{77}$$

Entrópia növekedésének elve / entrópiatétel: Zárt rsz-ben irreverzibilis folyamatoknál a rsz entrópiája nő. Ez a II. főtétel egy másik 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: <u>Zárt rsz egyensúlya:</u> $S = \max$ (ugyanis ekkor már nem lehetségesek állapotváltozások).

Ideális gázok entrópiája: Tf. egy reverzibilis állapotváltozás során a rsz T hőmérsékleten kicsiny $\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}$ hőt vesz fel. I. főtétel:

$$\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}} = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\mathrm{rev}}}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p\mathrm{d}V}{T}. \tag{78}$$

Tudjuk:

$$\mathrm{d}U = nc_v\mathrm{d}T, \quad \text{és} \quad p = \frac{nRT}{V}. \tag{79}$$

Ezekkel:

$$\mathrm{d}S = n\left(\frac{c_v\mathrm{d}T}{T} + \frac{R\mathrm{d}V}{V}\right). \tag{80}$$

Legyen 1 a kezdőállapot (V_1, T_1) és 2 a végállapot (V_2, T_2). Ekkor $S_2 - S_1 = \int_1^2 \mathrm{d}S$, ahol az integrál <u>tetszőleges reverzibilis folyamatra</u> vehető. Legyen ez a folyamat két, egymás utáni kvázistacionárius állapotváltozás, az első a) izochor (azaz $\mathrm{d}V = 0$), a második b) izoterm (azaz $\mathrm{d}T = 0$). 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.

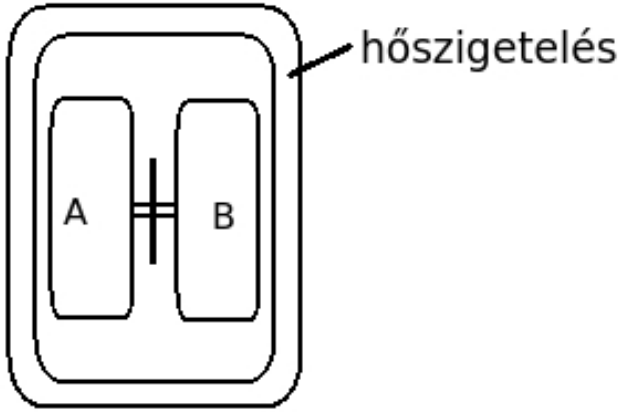
$$\Rightarrow \quad S_2 - S_1 = n\left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}\right) \tag{81}$$

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

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

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

$$\lim_{T \to 0} S = 0 \tag{83}$$

nyomástól vagy térfogattól függetlenül. Gázokra nem igaz! De gázt nem sikerül megfelelően lehűteni.
Köv: $T = 0\mathrm{K}$ semmilyen folyamattal nem érhető el.

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

$$S(T,V) = S(T,V) - S(0,V) = \int_0^T \frac{\mathrm{d}Q}{T'} = \int_0^T \frac{c_V(T') \cdot m \cdot \mathrm{d}T'}{T'}. \tag{84}$$

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).

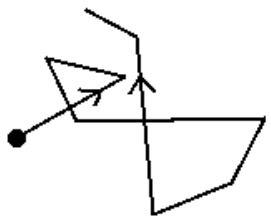
A statisztikus gázelmélet alapjai

„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:

$$\frac{\rho_{N_2}}{\rho_{O_2}} = \frac{M_{N_2}}{M_{O_2}}. \tag{85}$$

Ebből meghatározható az M molekulatömeg (vagy az A atomsúly). M és A csak viszonyszám, tömegegység: ${}^{6}_{12}C$ 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 $N_{\mathrm{A}} \approx 6{,}022 \cdot 10^{23}$ db molekula van.

Brown-mozgás: 1827. Folyadékban nem oldódó por (pl. vízben virágpor). A porszemcsék állandóan szabálytalan, zegzugos 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 p, 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 molekulakoncentráció. Egyéb erőhatás nincs $\Rightarrow$ két ütközés között e.v.e.m. És nincs kitüntetett irány, minden irány előfordulhat. Modell:

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

Kis τ idő alatt N' molek. ütközik a falnak, ami: A alapú és $v\tau$ magasságú hasábban lévő molek. számának hatoda:

$$N' = \frac{1}{6} nAv\tau. \tag{86}$$

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

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

Ez a kinetikus gázelmélet alapegyenlete.

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

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

Ezért az atomonkénti (átlagos) mozgási energia

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{3}{2}\mu R^{\mathrm{i}} T =: \frac{3}{2} k_{\mathrm{B}} T, \tag{89}$$

ahol $k_{\mathrm{B}} = \mu R^{\mathrm{i}} = \frac{R}{N_{\mathrm{A}}}$ a Boltzmann-állandó. Értéke

$$k_{\mathrm{B}} = \frac{R}{N_{\mathrm{A}}} \approx 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}. \tag{90}$$

Azaz ideális gáz molekuláinak átlagos mozgási energiája arányos a hőmérséklettel és független a gáz anyagi minőségétől.
Ezzel értelmeztem a hőmérsékletet. Még egyszer:

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T, \tag{91}$$

Dalton-törvény (1807)
Már:

$$pV = Nk_{\mathrm{B}}T \tag{92}$$

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

$$p = \sum_{\mathrm{i}} p_{\mathrm{i}} = \sum_{\mathrm{i}} \frac{N_{\mathrm{i}}k_{\mathrm{B}}T}{V}. \tag{93}$$

$$pV = (N_1 + N_2 + \cdots + N_n)k_{\mathrm{B}}T. \tag{94}$$

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

Maxwell-féle seb.eo

Volt:

$$p = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\mu v^2 = \frac{1}{3}\rho v^2 \text{ és } p = \frac{N k_\mathrm{B} T}{V}. \tag{95}$$

Ezekből a molek-k átlagos sebessége (ami a modell szerint minden molek. seb-e):

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{3 k_\mathrm{B} T}{\mu}}. \tag{96}$$

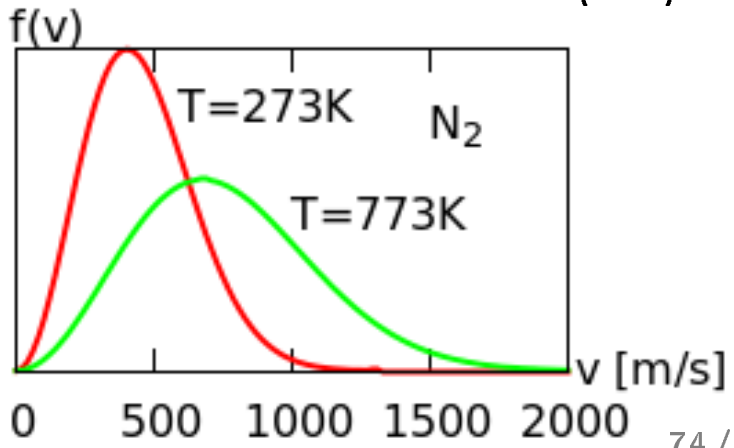
Ez több száz m/s.

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

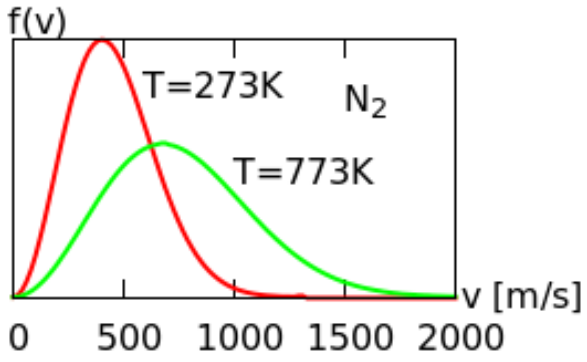
$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{\mu}{2 k_\mathrm{B} T}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2 k_\mathrm{B} T}\right) \cdot \Delta v = f(v) \cdot \Delta v, \tag{97}$$

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

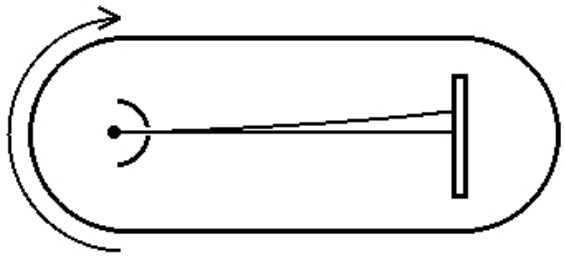
Szokásos: $\exp\left(-\frac{E_\mathrm{mozg}}{k_\mathrm{B} T}\right)$



Legvalószínűbb sebesség: v_0, ahol $f(v_0) = \max$.
Átlagos v. közepes sebesség:
$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot f(v) \mathrm{d}v = 0{,}92 v_0$.
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, zegzugos pálya, standard állapotban az átlagos szabad úthossz $10^{-7}\mathrm{m}$ nagyságrendű.

Ekvipartíció

Ekvipartíció tétele = Az energia egyenletes eloszlásának tétele.
Volt: molek-k átl. kinet. energ:

$$\langle E_{\mathrm{kin}} \rangle = \frac{1}{2}\mu\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T. \tag{98}$$

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

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

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

$$\frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T \tag{100}$$

energia jut <u>ÁTLAGOSAN</u>.

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

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{1}{2}\left(\theta_1\omega_1^2 + \theta_2\omega_2^2 + \theta_3\omega_3^2\right) \tag{101}$$

szintén 3 négyzetes tag.
Ált hőtan: szabadsági fokok száma = energiában előforduló független, négyzetes tagok száma. (Vagy: hány adattal adható meg egyértelműen a molek. helye.) Pl: sok atomos molek, mozgási energ (3 négyzetes tag) + forgási energia (rotáció) (még 3 négyzetes tag). $E_{\mathrm{tot}} = \frac{1}{2}\mu(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2}(\theta_1\omega_1^2 + \theta_2\omega_2^2 + \theta_3\omega_3^2)$
Boltzmann: minden szabadsági fokra ÁTLAGOSAN $\frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T$ „termikus energia" esik (tér- és időátlag). Ez az ekvipartíció elve.

Fajhő, mólhő

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

$$U = Nf\frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T = \frac{f}{2}nRT. \tag{102}$$

Ebből az állandó térfogat melletti mólhő:

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

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

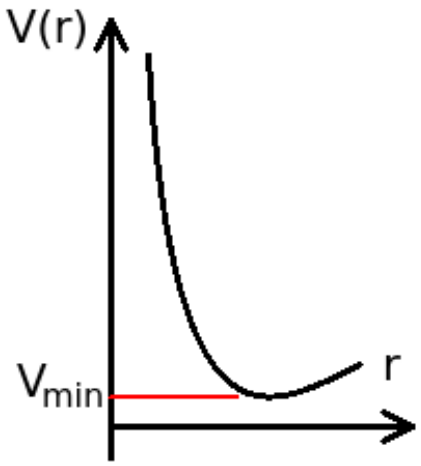
Volt: $c_p = c_v + R$, ezért

$$c_v = \frac{f}{2}R, \qquad c_p = \frac{f+2}{2}R, \qquad \frac{c_p}{c_v} = \frac{f+2}{f}. \tag{104}$$

Egyatomos molek-ra $f = 3$ (3 transzlációs, avagy 3 helykoordináta elég).
Kétatomos: $f = 5$ (3 transzlációs + 2 rotációs; vagy egyik atom helye és tőle milyen irányban (egységvektor) a harmadik).
Három v. több atomos: $f = 6$ (3 transzlációs + 3 rotációs).

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 $T \to 0$, akkor $c \to 0$. Ez a kvantumfizika, és befagynak a szabadsági fokok.

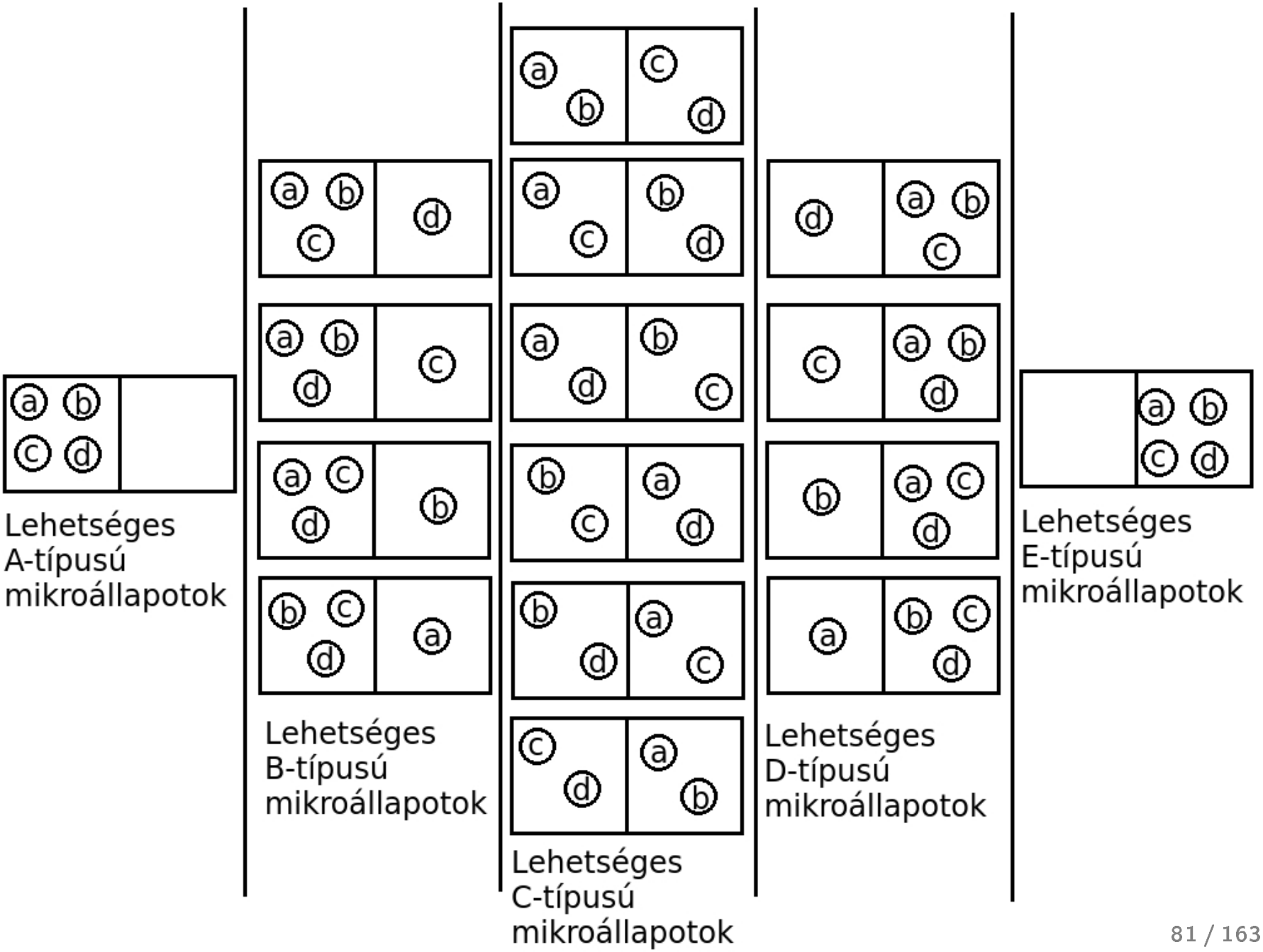
Hőtágulás létezik, mert a parabola csak közelítés.

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:



Azaz:

Makroáll	I-ben számuk	I-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: 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, ..., N_m db részecske van ($N_1 + N_2 + \cdots + N_m = N$), ez egy adott állapot, ennek termodin-i vsz-e:

$$W = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \ldots \cdot N_m!} \tag{105}$$

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 $(x^i + \Delta x^i, y^i + \Delta y^i, \ldots, p_z^i + \Delta p_z^i)$ 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):

$$S = k_{\mathrm{B}} \cdot \ln W, \tag{106}$$

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

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

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

$$S_2 - S_1 = mR^{\mathrm{i}} \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk_{\mathrm{B}} \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{108}$$

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 $\Rightarrow$ $w_1 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^N$.

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

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

Tehát II. főtétel: 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. főtétel 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:

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

Pl. $V_2 = 1\mathrm{cm}^3$, 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:

$$\langle x \rangle = 0, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{k_\mathrm{B} T}{3\pi\eta r} t. \tag{110}$$

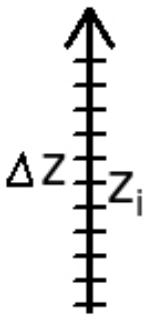
Boltzmann-féle eo, barometrikus magasságformula

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

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

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 $pV = mR^{\mathrm{i}}T$ és $k_{\mathrm{B}} = \mu R^{\mathrm{i}}$ (ahol μ egy molek tömege), így átalakíthatjuk az előbbi exponenciális tagot:

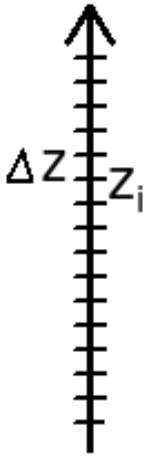
$$\frac{\rho_o}{p_o} gz = \frac{m_0/V}{m_0 R^{\mathrm{i}} T/V} gz = \frac{1}{R^{\mathrm{i}} T} gz = \frac{\mu g z}{k_{\mathrm{B}} T}. \tag{112}$$

Tehát

$$n = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu g z}{k_\mathrm{B} T}\right) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_z}{k_\mathrm{B} T}\right), \tag{113}$$

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 energiájű részecske helyett mondhatjuk: a z magasságban lévő cellához tartozó (helyzeti) energia. Később: nem csak helyzeti energiára igaz.

Ismét:

$$n_z = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu g z}{k_\mathrm{B} T}\right) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_z}{k_\mathrm{B} T}\right), \tag{114}$$

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 $\exp\left(-\frac{E_z}{k_\mathrm{B} T}\right)$-vel.
Avagy: az E_z helyzeti energiához tartozó cellában lévő részecskék molek-koncentrációja arányos $\exp\left(-\frac{E_z}{k_\mathrm{B} T}\right)$-vel.
Ugyanígy vmely z^* magasságban a molek-koncentráció:

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

A kettő hányadosa:

$$\frac{n_z}{n_{z^*}} = \frac{n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_z}{k_\mathrm{B}T}\right)}{n_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{z^*}}{k_\mathrm{B}T}\right)} = \exp\left(-\frac{E_z - E_{z^*}}{k_\mathrm{B}T}\right) = \tag{116}$$

$$= \exp\left(-\frac{\mu g(z - z^*)}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

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:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\mu g(z_2 - z_1)}{k_\mathrm{B}T}\right), \tag{117}$$

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

Tehát elmélet és kísérlet: az E energiájú részecskék molek-koncentrációja arányos $\exp\left(-\frac{E}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$-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 molek-kat".

A kettő együtt az előbbi Maxwell-Boltzmann-eo. Ekkor ha E_i nő, N_i csökken. Viszonyítás: $k_{\mathrm{B}}T$ 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

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

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

Válasz: emlék termodinamikai valósznűségről (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 $(x^i + \Delta x^i, y^i + \Delta y^i, \ldots, p_z^i + \Delta p_z^i)$ értékek között vannak. Ezek: fázistér, fáziscella." Tehát: vmely (fázis)cellához tartozik vmekkora impulzus, ezáltal sebesség, ezáltal mozgási energia, $E_{\mathrm{mozg}} = \frac{p^2}{2m}$ (és most mozgási energia, nem pedig helyzeti energia mint a Perrin-kísérletben).