TERMODINAMIKA

Pepp Dorottya

I a) Termodinamika tárgya, b) termodinamikai rendszer, c) Hőmérséklet, d) empirikus hőmérsékleti skálák, e) Hőtágulás

a) • fenomenológiai módszerek → a vizsgált test (makroszkopikus rendszer) belső szerkezetére vonatkozóan semmilyen ismeretet nem tételeztek fel.
tapasztalatból nyert általános érvényű megállapítást alaptörvénynek fogadjuk el
↳ ezekből mint axiómákból vezetjük le a rendszerre vonatkozó törvényszerűségeket.

• anyagra jellemző spec sajátságokat paraméterekkel ím. anyagi együtthatókkal vesszük figyelembe (ezek ált. függenek külső feltételektől pl T-től)

• ezek a módszerek tapasztalatra épülnek → később nem szorulnak módosításra (max kiderül h korlátozottan alkalmazhatók.)

• A termodinamikában olyan fizikai jelenségekkel foglalkozunk, makroszkopikus rendszer olyan tulajdonságait tanulmányozzuk melyek ált függnek a T-től hő felvétellel-leadással vannak kapcsolatban

b) mindig rengteg anyagot tartalmaz: makrorendszer 10^{23} db atommag + elektronok ha h akarjuk írni mint a mechanika a tömegpont mozgását sok minden kell!
a rendszer leírásához ismerni kell az állapotot! (a rendszer mérete nem összeegyeztethető a részecskék méretével $D >> R_a$)

↓

Egyensúlyi állapot: az az állapot ami leírható fizikai (makrofizikai) paraméterek segítségével

egyensúlyi rendszer: spec. helyzet melybe a rendszer véges időn belül eljut és külső hatás fellépéséig ebben is marad.

állapotjelzők: egyértelműen jellemzik a rendszer pillanatnyi állapotát ami állapotjelző lesz ha teljesül, hogy:

$$\oint dz = 0 \; !$$ dz teljes differenciál
(↑ tetszőleges úton változtatva 0 lesz)

$$\int_1^2 dz = z(2) - z(1)$$ fem az úttól

$$dz(x,y) = \left|\frac{\partial z}{\partial x}\right|_y dx + \left|\frac{\partial z}{\partial y}\right|_x dy$$

Egyszerű rendszerek: homogén
izotróp
elektromosan töltetlen
kémiailag semleges
Ø külső erőhatás
állandó anyagmennyiség
makrorendszerek

(adott anyagmennyiség esetén ami konstans)
3. állapotjelző függ a másik kettőtől $T(p,V)$
extenzív: a rendszer anyagmennyiségének növelésével arányosan változik (V, m, M) (összeadhatók)
intenzív: anyagmennyiségtől független (kiegyenlítődnek) (p, T, E_m)

c) Hőmérséklet: természeti érzésből fakad - csak azt érezzük h kidev v. melig 25-28 °C térfogat változására hatással van
ot nem tudjuk megkülönböztetni

d) kell keresni 2 fix pontot és azok között egyenletesen felosztjuk a (szakaszt) távolságot anyagokhoz rendelt fix pontok

1660 Galilei - Higanyos hőmérő
1730 Reammer Só-jég hőmérő
1742 Celsius → víz fagyás és forráspontja a 2 fix pont
gond → nem monoton változás
olvadáspont : 0°C
forráspont : 100°C

hőmérsékletet mérhetünk 1 rúd segítségével

$$t(°C) = 100°C \cdot \frac{x(t) - x_0}{x_f - x_0}$$

x_0 az olvadó jégben vett hossz
x_f a forró vízben vett hossz
$x(t)$ mért hossz

folyadékszál esetén ugyan ez igaz
→ Kelvin skála

~~a T mugadására~~ Fitz J. 299.o - 304

empirikus hőm skála (különböző fizikai mennyiségekkel definiált anyagi minőségtől függő)

- Celsius féle hőmérsékleti skála:

folyadékhőmérő - higannyal / alkohollal töltött üveggömb - hozzá hajszálcső csatl.

a gömbben lévő folyadék V-a lineárisan változik t(°C) fgvében
t változik - a vékony csőben jól látszik a V változása

- Ideálisgáz-skála; kelvin hőm. egys.
termodinamikai hőm. skála : flen a hőmérő anyagi minőségétől

oszkopikus - a) szerű úgy
vábbi, hogy „szabad
mel határolt testek)

makrorendszer 10^{23} db atommag + elektronok
alkotják, hogy úgy tudjuk leírni mint a
mechanikai a tömegpont mozgásait rengeteg
minden kell!

. ha a rendszert le akarjuk írni, ismerni kell az állapotot

Egyensúlyi állapot: az az állapot amit kívülről [fizikai
(makro fizikai) paraméterek segítségével]

állapotjelző: egyértelműen jellemzik a rendszer
pillanatnyi állapotát
(engem csak az adott pillanatban érdekel
se előtte se utána)

állapotjelző: $\oint dZ = 0$ ' $\Leftrightarrow$ ' az teljes differenciál

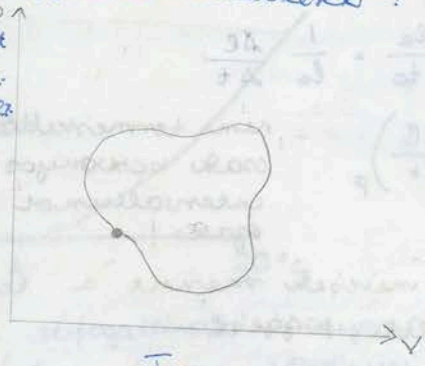
↑ tetszőleges úton változtatva 0 lesz, akk á. jelz.

$\int_1^2 dz = Z(2) - Z(1)$ független az „úttól"

$dZ(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \partial x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \partial y$ teljes differenciál

↑ y-t tekintem állandónak

Egyszerű rendszerek: homogének
izotrópok
elektromosan töltetlenek
kémiailag semlegesek
nem állnak külső erő hatása alatt
(nyugvó) makrorendszerek
anyagmennyiség állandó
3. állapotjelző függ a többi külsőtől
$T(p,V)$



extenzív áll. jelző: a rendszer anyagmennyiségének változtatásával arányosan változik (V, m, M)
(összeadhatók)
intenzív: független az anyagmennyiségtől (p, T, E_m)
(kiegyenlítődnek)

termodinamikailag nem az állapot változásait vizsgálják, hanem
rendszer fizikai sajátságait egy speciális állapotban
(termodinamikai egyensúly állapotában)

↓
itt az állapotjelzők értékei mindaddig változatlanok
maradnak amíg a külső feltételek meg nem
változnak
ha a rendszer állapotát jellemző p.meterek megváltoznak
akk a rendszer állapota is megváltozik

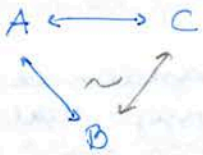
↓
termodinamikai folyamat

kvázisztatikus folyamat: a külső feltételek olyan lassan
változnak, hogy a rendszert
közben bármely időpontban
egyensúlyban levőnek tekinthetjük
(különböző egyensúlyi állapotok folytonos
egymásutánja)

d)

0. főtétel

$$\begin{tikzcd} A \arrow[rr, leftrightarrow] \arrow[dr] & & C \arrow[dl] \\ & B \arrow[u, phantom, "\sim"] & \end{tikzcd}$$



ha A egyensúlyban van B vel is és C vel is akkor B egyensúlyban lesz C vel

ez a T mérésének alapfeltétele

mérés: a mérőeszköz ne befolyásolja nagyon a mérést
kellenek szellemes eszközök
ne zavarja a mérendő r.
kellenek fix pontok (a T ebben a pontban egyértelműen meghatározott
pl.: olvadáspont, forráspont)

a hőmérsékletet anyagmennyiségnek tekintjük! [°C] [°] [°K]

Hőtágulás

- Szilárd testek hőtágulása

lineáris tapasztalat: hőm. változtatásával a szilárd testek hosszméretei megváltoznak (melegítés esetén ált. növekednek)

$t - t_0$ hőm. változásnál fellépő $l - l_0$ megnyúlás arányos az eredeti l_0 hosszúsággal és a ΔT-vel (ha az nem nagyon nagy)

$$l - l_0 = \alpha \cdot l_0 (t - t_0)$$

$$\Delta l = l_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

$$l = l_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

lineáris hőtágulási együttható

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{l - l_0}{t - t_0} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta t}$$

$$= \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial t} \right)_p$$

nem természettörvény! csak bizonyos intervallumon belül igaz!

nagyobb hőm. közben a mérések szerint a test hosszúságának hőmérsékleti függése:

$$l = l_0 (1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2)$$

állandók

térfogati

izotrop testek (minden irányban ugyanazon törvényszerűség szerint tágulnak ki)

pl téglatest $T = 0$ °C-on az élek: a_0, b_0, c_0

$T = t$ °C-on: $a_0(1+\alpha t), b_0(1+\alpha t), c_0(1+\alpha t)$

$$V = a_0 b_0 c_0 (1 + \alpha t)^3 = V_0 (1 + \alpha t)^3 \approx V_0 (1 + 3\alpha t)$$

αt ált nagyon kicsi

$m = \rho_0 \cdot V_0 = \rho \cdot V$ miatt

$$V = V_0 (1 + 3\alpha \Delta T) = V_0 (1 + \beta \Delta T)$$

térfogati hőtágulási tényező

$$\beta = 3\alpha$$

$$\rho / \rho_0 = V_0 / V$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta t} \approx \rho_0 (1 - \beta t) \quad (\beta t \ll 1)$$

- folyadékok hőtágulása
  mivel nincs meghatározott alakjuk csak térfogati hőt.
  szokás beszélni

$V - V_0 = \beta V_0 (t - t_0)$ $\quad V = V_0 (1 + \beta \Delta T)$

$\Delta V = \beta V_0 \Delta T$ folyadékoknál β nagyságr. $10^{-3}/°C$ 10-50 × nagyobb mint szilárd testeknél

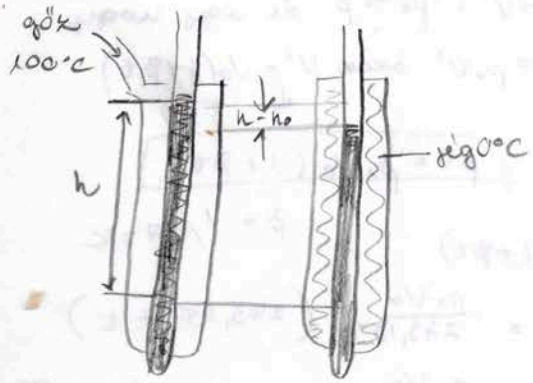
itt kisebb T-c intervallumban lesz igaz

ezért $V = V_0 (1 + \beta_1 \Delta T + \beta_2 \Delta T^2)$ alakra kell áttérni

β-t kiszámíthatjuk

$\beta = \beta_0 \frac{1}{1 + \beta t}$!

β kiszámítása

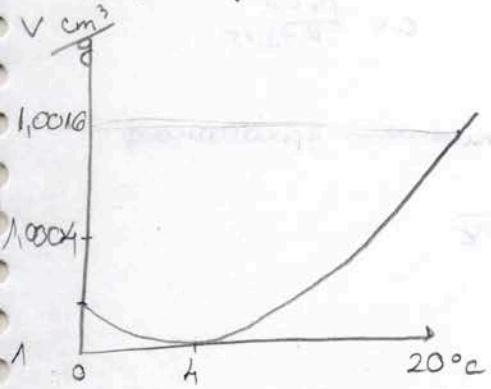


h és h_0 szintmagasságok fordítottan arányosak a β_0 és β sűrűségekkel

$\frac{h}{h_0} = \frac{\beta_0}{\beta}$

$\beta = \frac{h - h_0}{h_0 t}$

víz sajátos viselkedése: 0 - 4 °C között melegítés hatására összehúzódik
4 °C felett kitágul
$\beta_{víz}$ 4 °C-on a legnagyobb



gázok térfogatának és nyomásának változása a hőmérséklettel
(Gay-Lussac törvényei)
állandó nyomáson a gázok hőmérsékleti függésére

$V = V_0 (1 + \beta t)$ $\quad \frac{V - V_0}{V_0} = \beta t$

↑ térfogati hőt. tényező

$\beta = \frac{1}{273{,}15\,°C}$ $\left(= 0{,}003661/°C \approx \frac{1}{273\,°C}\right)$

állandó térfogaton gázok nyomásának hőmérsékleti függése

G-L II $\quad p = p_0 (1 + \beta' \Delta T)$ $\quad \frac{p - p_0}{p_0} = \beta' t$

↑ nyomási tényező

$\beta' \approx \beta \approx 1/273\,°C$

3 gázok állapotjellemzői

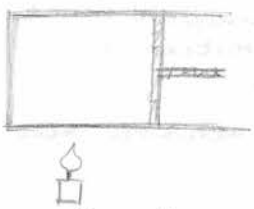
egyesített gáztörvény

adott tömegű gáz nyomásának és térfogatának növelhetjük:

majd észrevesszük hogy a nyomást

a térfogat és a hőmérséklet egyszerűen

meghatározza



legyen kezdetben a gáz p_0 V_0, $T=0°C$ -on

ha p_0 = áll $\quad t_c \to t \quad V' = V_0(1+\beta t)$

t = áll $\quad V_0 \to V$: $p_0 \to p$ de úgy hogy

B-M tv. $\quad pV = p_0 V'$ azaz $V' = V_0(1+\beta t)$

$$pV = p_0 V_0 (1+\beta t)$$

$$\beta = 1/273°C$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\vartheta_0}{\vartheta} \qquad \frac{p}{\beta} = \frac{p_0}{\vartheta_0}(1+\beta t)$$

abszolút hőm. $\to T = 273{,}15° + t$

$$pV = \frac{p_0 V_0}{273{,}15°C}(273{,}15° + t)$$

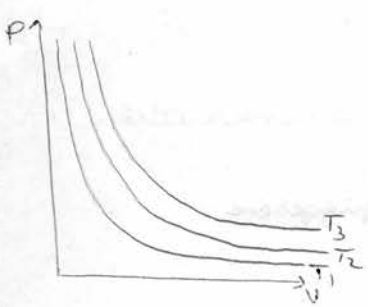
$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = C \quad \text{vagy} \quad pV = C \cdot T$$

$$C = \frac{p_0 V_0}{273{,}15}$$

ideális gázok állapotegyenlete : gázállandó

R - a gáz tömegétől nem függő állandó - univerzális gázállandó

$$pV = nRT \qquad R = 8{,}31 \frac{J}{mol \cdot K}$$



a gázt alkotó részecskék ha rézzel vannak egymásnak akkor taszítják - egymástól távolodva vonzzák egymást

ideális gázoknál:

① a részecskék tömegpontok m

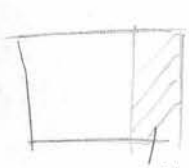
② nincs közöttük kölcsönhatás

③ v sebességűek és $\pm$ -en ütköznek az edény falával

④ rugalmasan ütköznek a fallal

⑤ adott térfogaton N részecske

$$p = \frac{F}{A} \qquad F = \frac{dI}{dt}$$



$2mv$ - egy részecske ütközésénél

dt idő alatt mennyi részecske ütközik a falnak?

annyi amennyi a $v \cdot dt$ távon belül van

TERMODINAMIKA

Pyys Rodi

II a) 0. főtétel, b) állapotjelzők fogalma, c) állapotegyenlet
d) Példa: ideális gáz

) Tranzitivitás

ha egy A rendszer egyensúlyban van egy B rendszerrel és egy C rendszerrel is, akkor B rendszer egyensúlyban van C-vel

Termikus egyensúly
ez a hőmérséklet mérésének alapfeltétele

állapotjelzők fogalma: lsd 1. tétel *1

→ Boyle-Mariotte és Gay Lussac kísérletből tudjuk, hogy egy adott rendszeren a nyomás és a hőm. kiegyenlítődik → intenzív mennyiség a térfogat (és az entrópia) pedig összeadódik → extenzív mennyiség az állapotjelzők a rendszer pillanatnyi állapotát írják le, mérhetők

Ideális gázra az állapotegyenlet
egyesített gáztörvény
adott tömegű gáz hőmérsékletét és V-át növelhetjük
(V és T egyértelműen meghatározzák p-t)

B-M $pV = áll$ ha $T = áll$

G-L I: $\frac{V}{T} = áll$ ha p áll.

II $\frac{p}{T} = áll$ ha V áll

ideális gáz esetén $V = V_0(1 + \beta \Delta t)$ ha $p = áll$
$p = p_0(1 + \beta \Delta t)$ ha $V = áll$ $\quad \beta = \frac{1}{\frac{273,16\,°C}{T_2}}$

először a gázokat 1 molnyit veszünk, és a következőket végezzük el vele:

p_0 V_0 $0\,°C$ } G-L II
p' V_0 t }
p V t } B-M

izochor + izoterm

ebből kifejezhető hogy ha $p' = p_0(1 + \beta \Delta T)$ akkor $p'V_0 = p_0V_0(1 + \beta \Delta T) = pV$
a harmadik
fázisba való
átmenet során: $\frac{p_0V_0}{T_2}(T_2 + t) = pV$

a gáz tömegétől nem függő
állandó, univerzális gázállandó
$R = 8,314\,\frac{J}{mol \cdot K}$

↓ ebből

$pV = nRT = \frac{N}{N_A} \cdot R \cdot T$ $\quad N_A = 6 \cdot 10^{23}$
N-darabszám n-molszám

a gáz alkotó részecskék ütköznek egymást ha távolodnak egymástól
ha közel vannak egymáshoz akkor taszítják egymást

II tétel

ideális gáz kinetikus modellje lsd 3. tétel

L.F. 304 |

*, termodinamikai pmeter: azok a fizikai mennyiségek amelyek egy anyagi rendszer egyensúlyi állapotát makroszkopiailag egyértelműen jellemzik
pl.: p, V, T, koncentráció, $E_b(U)$ S(entrópia)

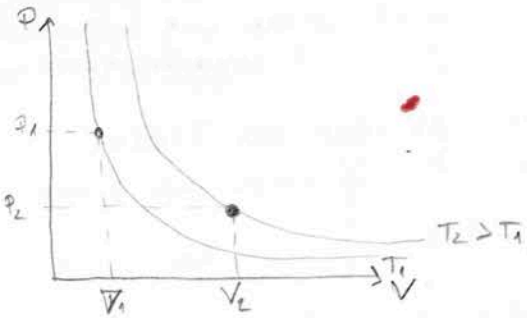
állapotjelzők: a közvetlenül mérhető termodinamikai paraméterek
p, V, T, c - koncentráció

az id.g. egyensúlyi állapotát 4 fizikai mennyiség jellemzi: p, V, T, n
és bármelyikük kif. a másik 3 fgekent $p = p(V, T, n)$

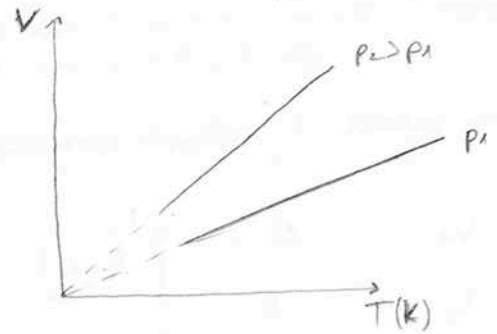
$\exists$ egy $f(p, V, T, n)$ fgv ami kapcsolatot teremt e 4 mennyiség között
↳ ideális gázok termikus állapotegyenlete 305. oldal

ideális gázok speciális állapotegyenletei:
adott gáz esetén: $\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$ ezen belül 3 áll. vált.

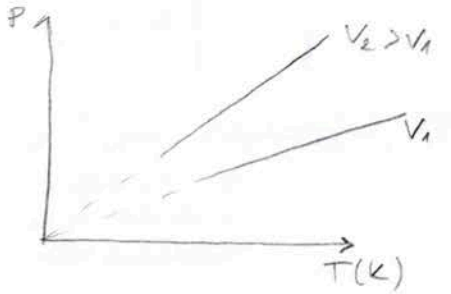
a) Izotermikus állapotváltozás n áll!
T = állandó
$p_1 V_1 = p_2 V_2$ - Boyle-Mariotte tv.
+ B-M. kís.



b) Izobár állapotváltozás n áll!
p = áll
Gay-Lussac I tv.
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



c Izochor állapotváltozás n áll!
V = állandó
Gay Lussac II tv.
$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$



TERMODINAMIKA III

Ideális gáz kinetikus modellje, fajhője ekvipartíció

2. tételben is!

ideális gázmodell:

1. a részecskék kitorjedés nélküli μ tömegű tömegpontok
2. nincs közöttük kölcsönhatás
3. minden részecske azonos v sebességgel mozog és a fallal $\perp$-esen ütköznek
4. a fallal való ütközésük tökéletesen rugalmas
5. állandó V-on N = áll.

Ekkor $p = \frac{F}{A}$ $\left(F = \frac{dI}{dt} \right)$ $p = \frac{dI}{dt \cdot A}$ p a nyomás

1 részecske impulzusváltozása az ütközés során $2\mu v$

$v\,dt$ táv

dt idő alatt annyi részecske ütközik a falnak amennyi a $v\,dt$ távolságon belül helyezkedik el amelyek $A \cdot v \cdot dt$ távon belül

$$A \cdot v \cdot dt = dV$$

egy falra egységnyi tófogatra nézve az impulzusváltozás:

$$dI = \frac{dV}{V} \cdot N \cdot \underbrace{\frac{1}{6}}_{\text{mert 1 falkell}} \cdot 2\mu v$$

ezt kombinálva az előzővel: $dI = \frac{A \cdot v\,dt}{V} \cdot \frac{N}{6} \cdot 2\mu v$

$$p = \frac{\frac{A \cdot v \cdot dt}{V} \cdot \frac{N}{6} \cdot 2\mu v}{dt \cdot A} = \frac{v \cdot N \cdot \mu \cdot v}{3V} = \frac{v^2 N \cdot \mu}{3V}$$

$$pV = \frac{v^2 N \cdot \mu}{3}$$

Legyen egy részecske kinetikus energiája $\frac{1}{2}\mu v^2 \rightarrow$

$$pV = \frac{2}{3} E_{kin} N = \frac{N}{N_A} RT$$

$$E_{kin} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

Boltzmann állandó $= 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

Ekvipartíció

1 atomos id. gáz esetén $\underline{v} = (v_x, v_y, v_z)$ nincs rotáció L. J 343. o.

$f = 3$

$$E_{kin} = \frac{1}{2}\mu (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{3}{2} k_B T = f \cdot \frac{1}{2} k_B T$$

minden szabadsági fokra $\frac{1}{2} k_B T$ energia jut

Ez az ekvipartíció tétel

+ Belső energia $U = N \cdot E_{kin} = N \frac{3}{2} k_B T = n \cdot \frac{3}{2} RT$

Ideális gáz fajhője: *

egyatomos gáz esetén $E = \frac{3}{2} k_B \cdot T$

$U = N_A \cdot E = \frac{3}{2} \underbrace{N_A k_B}_{R} T$ ahol U a belső energia

$U = n \cdot C_V \cdot T$

a

a fajlagos hőkapacitás (fajhő) megadja, hogy mennyi hőt kell közölni egységnyi tömegű anyaggal ahhoz hogy a T-ete egy fokkal megemelkedjen

↳ $c = \frac{dQ}{m\,dT}$

állandóban a belső energia nem függ se a térfogattól sem pedig a nyomástól

egyatomos ideális gáz $C_V = \frac{3}{2}R \rightarrow \frac{f}{2}R = C_V$

kétatomos esetben $f = 5$ $\frac{f+2}{2}R = C_p$

$C_V = \frac{5}{2}R$ $C_p = \frac{7}{2}R$ $C_p - C_V = \frac{R}{M}$

Entalpia, hőkapacitás, fajhő

csupán térfogati W esetén $\delta Q = dU + pdV$ a $V = áll$

$\downarrow$

$\delta Q = dU$

gyakorlatban:

szabad levegőn melegítjük a testet $p = áll$

$$\delta Q = dU + dpV = d(U + pV)$$

állapot egyértelmű fgv-e - állapotfgv

$H = U + pV$ - Entalpia

ezekkel:

$$\delta Q = dH - Vdp$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - Vdp =$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp$$

hőkapacitás: a rendszer által felvett hőmennyiség ezzel együttjáró hőm.-növekedés

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

állandó V-on vett hőkapacitás:

$\delta Q = dU$ $\quad U(V,T)$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad dV = 0$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

állandó p-on vett hőkapacitás:

$dp = 0$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp}_{0}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

1 grammnyi anyagra vonatkoztatott hőkapacitás = fajhő

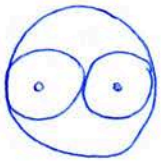
Vagy Károly 25-26.o.

TERMODINAMIKA IV

Van der Waals állapotegyenlet

Rypp Dorottya

Az ideális gáz modelljén 2 lépéses korrekciót kell végrehajtani!
~~a részecskék között van kölcsönhatás~~ nem azonos a v!



1) a részecskék nem kiterjedés nélküli tömegpontok!

$$V_{saját} = \frac{4\pi}{3} r^3 \quad \text{a saját térfogatuk}$$

$$V_{kh} = \frac{4\pi}{3}(2r)^3 = 8V_{saját} \quad \text{a kölcsönhatási térfogat}$$

$$\Rightarrow p(V - nb) = nRT$$

az innen származó kölcsönhatási térfogattényező

2) a részecskék között van kölcsönhatás!

legyen 2 részecske távolsága d
legyen a belső nyomás $p_i \sim \frac{1}{d^6} \sim \rho^2 \sim \left(\frac{N}{V}\right)^2$

$$p_i = a\frac{n^2}{V^2} \quad a, b \text{ a gáztól függő konstansok}$$

korrekciós nyomás

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - p_i$$

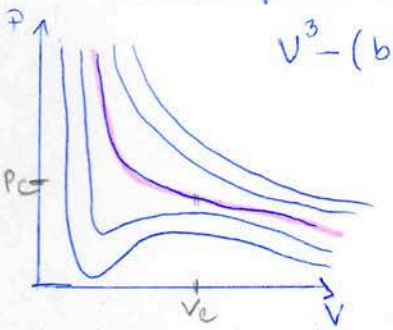
innen a VdW egyenlet:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Ha átalakítjuk egy harmadfokú polinomot kapunk

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{g}{p}V - \frac{ab}{p} = 0$$

→ a fgvnek 3 gyöke van kis T-nél 3 valós szám vagy 1 valós 2 komplex nagyobb hőmérsékleten



V_c és p_c mérhetőek

kritikus állapot: ki T-hez tartozó izotermák esetén a görbéknek helyi minimuma és maximuma is van, ami azt jelentené hogy V csökkenése adott viszonyok mellett p csökkenéssel jár ami a gyakorlatban nem fordul elő a reális gázok esetében viszont a gyakorlatban is megfigyelhető, hogy V csökkenése addig nem eredményez nyomás változást amíg a reális gáz (gőz) teljes mennyisége nem cseppfolyósodik
p-V görbéke szakasza a valóságban egyenes nem pedig 3adfokú görbe!

számoljuk ki T_c helyét 1 mólra!

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

inflexió feltételei:

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left.\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right|_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^3}, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}$$

a reális gáz anyagi minőségétől függően egy adott T-nél (T_c) a harmadfokú görbének inflexiós pontja van, ennél nagyobb T-n pedig egyre jobban közelíti a görbe menet a tökéletes gázokra vonatkozó B-M-törvényünk megfelelő hiperbolát a gáz állapota pedig a tökéletes gáz állapotát

A reális gázoknak e hőmérséklethez tartozó állapotát kritikus állapotnak - e T inflexiós ponthoz tartozó nyomást és térfogatot kritikus nyomásnak p_c és kritikus térfogatnak V_c - nevezzük

a gáz jellemzői az előzőekből kifejezhetők:

$$a = 3 p_c V_c^2 \qquad b = \frac{V_c}{3} \qquad R = \frac{8}{3} \frac{p_c V_c}{T_c}$$

a és b a Van der Waals állandók!

Redukált mennyiségeket bevezetve

$$p_r = \frac{p}{p_c} \qquad V_c = \frac{V}{V_c} \qquad T_r = \frac{T}{T_c}$$

az anyagi minőség kiküszöbölhető

$$\left(p + \frac{3 p_c V_c^2}{V^2}\right)\left(V - \frac{V_c}{3}\right) = \frac{8}{3} p_c V_c \frac{T}{T_c} \quad / \cdot \frac{3}{p_c V_c}$$

$$\left(\frac{p}{p_c} + 3 \frac{V_c^2}{V^2}\right)\left(3 \frac{V}{V_c} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_c}$$

$$\downarrow$$

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(3 V_r - 1\right) = 8 T_r$$

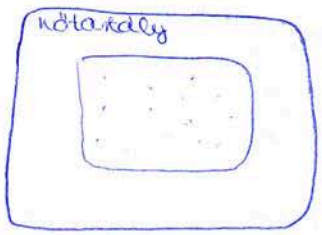
TERMODINAMIKA

Rapp Dorottya

V Egyszerű rendszerek. Kompresszibilitási, hőtágulási, feszültségi együtthatók

Egy rendszer esetében a $V(p,T)$ függést szeretnénk megtalálni. Ez csak ritka esetben ismert. Egy rendszer akkor egyszerű, ha az anyagi minősége, mennyisége nem változik

Izotermikus folyamatok / rendszer lsd 2. fitel + Nagy Károly 26.o.



$pV = áll$

$F_b = áll$ → tágulás során a gáz által végzett munkát a hőt. felvett Q hő fedezi

$Q + A = Q - \bar{A} = U_2 - U_1 = 0$

$Q = \bar{A}$

Izochor folyamatok / rendszer

a gáz állandó V-ú edénybe van bezárva

melegítéssel → p nő

hűtéssel p csökken

$\frac{p}{T} = áll$ G-L II nincs W! $Q = U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1)$

Izobár folyamat / rendszer

$p = áll$

légköri nyomáson lejátszódó folyamatok $\frac{V}{T} = áll$ G-L I környezetből felvett hő → entalpianövelés

adiabatikus állapot.

↳ $Q = áll$ $\delta Q = 0$ N. K. 280

hőszigetelt falkal körülvett rendszer

nincs összenyomás!

$$dU + pdV = 0$$

Lényeges hogy hogyan változik az anyagi rendszer V-a állandó nyomáson vagy hőmérsékleten!

$V(p,T)$ ← nem mindig működik

ha a térfogatváltozásra vagyok kíváncsi vesszük a teljes deriváltat

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \dots$$

csak az elsőrendű tagokat vesszük figyelembe

ha a hőmérséklet állandó akkor az izotermikus kompresszibilitási együttható megmutatja milyen mértékben változik a térfogat

ilyenkor $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT = 0$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

hogy κ ⊕ legyen!

az izobár hőtágulási együttható azt mutatja meg, hogy ha p-állandó akkor V milyen mértékben változik

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

általánosan összefüggés esetén: $dV = V(\beta dt - \varkappa_T dp)$

$$dV = V\left(\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right)$$

ha a térfogat állandó: $dV = 0$

$$\beta dT = \varkappa_T dp$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\varkappa_T}$$

feszültségi együttható

$$\gamma = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

térfogatváltozás esetén a hőmérséklet is változik állandó p mellett

$$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\varkappa_T} \cdot \frac{1}{p}$$

az együtthatók nem lesznek egymástól függetlenek!

$$\beta = \gamma \cdot \varkappa_T \cdot p$$

TERMODINAMIKA

VI Folyamatok, Energiacserével járó folyamatok, Hőmennyiség belső energia Tanulmányok I főtétel

Termodinamikai folyamat: azok a jelenségek amelyek valamely termodinamikai paraméter megváltozásával járnak
(adott rendszer adott anyagmennyiséggel n=áll)
kvázisztatikus folyamatokat vizsgálunk (azaz a rendszer csupa egyensúlyi helyzetben van!)

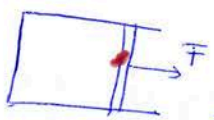
- T=áll izoterm
- p=áll izobár
- V=áll izochor
- Q=áll adiabatikus

→ reverzibilis folyamatok: olyan f. amely mindkét irányban (oda-vissza) végbemehet anélkül, hogy a környezetben maradandó változás történne

→ irreverzibilis folyamatok: minden természetben előforduló valóságos változás ilyen!
a kezdeti állapot visszaállítása csak a környezetben létrejövő változás árán lehetséges

L. J. 358.

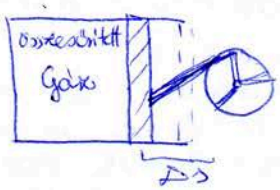
egy folyamatban: a gáz munkát végezhet vagy tőt adhat le /vehet fel →



$F = p \cdot A$
$W = \Delta x \cdot F$
$= \Delta x \cdot p \cdot A$
$= \Delta V p$
$\Delta W = -p \Delta V$

belső energia és makroszkopikus munka L. J. 360

Belső energia:



: a táguló gázok a környezet ellenében munkát végeznek → közben munkavégző képességük (energiájuk) csökken

$E = E_k + E_p + U$ → mikroszkopikus részecskékkel ö. f. energiája belső energia

E_k: $\frac{1}{2} m v^2$ makroszkopikus mozgási energia

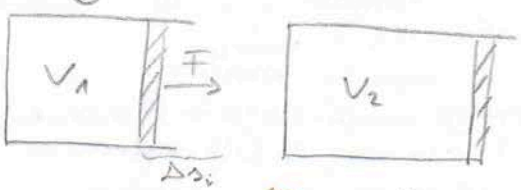
E_p: mgw makroszkopikus magassági potenciális energia

$U = E - E_k - E_p$

energiacserével járó folyamat

térfogati munka

↳ makroszkopikus munkavégzéskor F hatása a rendszer valamely része elmozdul



térfogati munkavégzés

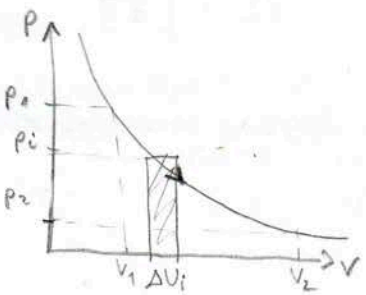
$\Delta V_i = A \cdot \Delta s_i$

$F_i \cdot \Delta s_i = p_i A$

$\Delta s_i = p_i \Delta V_i$

a rendszer által a környezet ellenében végzett munka

$W = \lim_{\Delta V_i \to 0} \sum_{i=1}^{\infty} p_i \Delta V_i = \int_{V_1}^{V_2} p dV$



a külső környezet rendszeren végzett munkája W'
kvázisztt. folyamat:

$$p_k A = F_{külső} = pA = F_b.$$

$$F_k = -F_b$$

$$W' = -W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

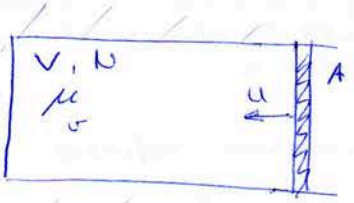
táguláskor:

$V_2 > V_1$ $W' < 0$ $W = -W' > 0$ → a rendszer végez munkát a környezeten

összenyomáskor $V_2 < V_1$ $W' > 0$ $W < 0$ → a környezet végez munkát a rendszeren

L. J. 362.o

• rendezett módon történő energiacsere adiabatikus folyamat során



L. J. 364.

belső energia növekedése
1 db részecske mozg. energiájának változása

$$\delta W_1 = \frac{1}{2}\mu(v+2u)^2 - \frac{1}{2}\mu v^2 = 2\mu(v+u)u$$

a dugattyé felé $\frac{N}{6}$ részecske mozog
ütközik: $\tau = 0$ van $(v+u)d\tau$ távra lévők

$$dV = A(v+u)\,d\tau \text{ van vannak}$$

az ütköző részecskék száma:

$$dN = \frac{N}{6}\frac{dV}{V} = \frac{1}{6}\frac{N}{V}A(v+u)\,d\tau$$

$$dU = dN \cdot \delta W_1 = \frac{1}{3}\frac{N}{V}A\mu u(v+u)^2 d\tau$$

$u \ll v$ esetén

$$dU = \frac{1}{3}\frac{N}{V}A\mu u v^2 d\tau$$

Joule-kísérlet L. J. 366.

↳ eredmény: adiabatikus folyamatban a folyadék (termodinamikai rendszer) mindig u. akkora külső munka árán jut el a kezdeti T_1 állapotról a T_2 állapotra ilyen az adiabatikus folyamat módjától

Hőmennyiség

valamely test (ill. anyagmennyiség) hőmérsékletének megváltozását annak tulajdonítjuk, hogy a test hőmennyiséget adott le/vett fel
támpontok: kísérletek Budó 379.o

eredmény $Q = mc(t_2 - t_1)$
anyagi minőségtől függő tényező

$$Q = c \cdot m\,\Delta T$$

$\Delta U = C \cdot \Delta T$ ilyenkor $\Delta U = Q$ – gázlánggal melegített f.
hőkapacitás
belső változás

Munkavégzés és mozgásmennyiség-átadás (átvétel) nélküli, rendezetlen mozgással kapcsolatos energiaátadást (átvételt) hőközlésnek a hőközlés során átadott (átvett) energiát hőmennyiségnek nevezzük! Q ! [J]

csak termikus kölcsönhatás ideje alatt beszélünk róla! (a termikus módon történő energiahőközlés mértéke)

Első főtétel L. J. 367.

természeti alaptörvény! - kísérleti tapasztalatok általánosításaként állapították meg - nem vezethető le más törvényekből

Hermann Helmholtz (1821-94) - energiamegmaradás elve

véges folyamat esetén: belső energiát hőközléssel és munkavégzéssel lehet megváltoztatni

$$\boxed{\Delta U = Q + W}$$

$0 < \Delta U$ ha a rendszer E_b-ja nő a folyamat során $\Delta U < 0$ ha a belső e. csökken

$0 <$ a rendszer hőt vesz fel a környezettől < 0 hőt ad le a körny.nek

$0 <$ ha a környezet végez munkát a rendszeren < 0 ha a rendszer végez munkát a környezeten

$\Longrightarrow$ a hőmennyiség nem egyfajta, hanem a munkával analóg mennyiség!

differenciális változás esetén Elemi kvázisztatikus folyamat során

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

extenzív mennyiség

két fen állapothat. fgve $U = U(V,T) \vee U(p,T) \vee U(p,V)$

ideális gázok esetén csak T tól függ

$$U = U(T)$$

értékét a kezdő és végállapot egyértelműen meghatározza!

állapotfgv. (teljes differenciál)

$U = U(V,T)$ megváltozása

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Q és W nem állapotfgv

hanem folyamatfgvek - útfgvek

nagyságuk függ attól h a folyamat milyen úton megy végbe

A-B közti folyamatban

$\Delta U = Q + W$ minden útra azonos Q és W más is lehet

δQ val és δW vel jelöljük

$\downarrow$

nem csak térfogati munka lehet $(-pdV)$ hanem $\delta W_{egyéb}$ (pl. elektromos áram munkája)

$$dU = \delta Q - pdV + \delta W_{egyéb}$$

csak térfogati munka esetén

$$dU = \delta Q - pdV$$

állandó V-on $dU = 0$

$$dU = \delta Q_V$$

Véges folyamatban

$$\Delta U = Q_V$$

Első főt. és az elsőfajú perpetuum mobile:

$\Delta U = 0$ és $Q = 0 \Rightarrow W = 0$

Nincs olyan periodikusan működő gép ún. elsőfajú perpetuum mobile (örökmozgó) amely hőfelvétel nélkül képes lenne munkát végezni.

Papp Dorottya

VII Fajhő, hőkapacitás, fajhőmérés, Robert Mayer egyenlet

Összefoglalt anyagok hőkap.

V=áll anyagot melegítünk

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

↑ a melegített anyagra jellemző arányossági együttható állandó V-n vett hőkapacitás

véges folyamatokra: $C_V = \frac{Q_V}{\Delta T} = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V$

differenciális változásokra: $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ - akkor használjuk ha a hőmennyiség és ΔT között nincs szigorú egyenes arányosság

C_V :
- megmutatja az egységnyi hőmérsékletváltozáshoz szükséges hőmennyiséget
- $\left[\frac{J}{K}\right]$ - $1\ \frac{J}{K}$ a hőkapacitása annak az állandó V-jű rendszernek amelynek 1 K hőmérsékletváltozásához 1 J hőmennyiség kell
- extenzív fizikai mennyiség: az eredő hőkapacitás az egyes részek hőkapacitásainak összegeként adódik

p=áll

$$C_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_p$$

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

moláris hőkapacitás (mólhő)

↳ ekkor folyamat esetén $C_{m,V} = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n}\frac{\delta Q}{dT}$

- egységnyi anyagmennyiségű rendszer hőkapacitását mutatja meg
- $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$

izobár folyamat esetén $C_{mp} = \frac{C_V}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q_p}{dT}$

fajlagos hőkapacitás - FAJHŐ

állandó V-on vett fajlagos hőkap. - egységnyi tömegű anyag hőkapacitását mutatja meg

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

$$dU = \delta Q + (\underbrace{-p dV}_{0})$$

állandó

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

Hőmennyiség kiszámítható a hőkapacitásból!

differenciális változások esetén

$$\delta Q_v = dU = C_v dT = n\, C_{m,v}\, dT = c_v m dT$$

ill

$$\delta Q_p = dH = C_p dT = n\, C_{m,p} dT = c_p m dT$$

véges változásokra - $T_1 \to T_2$

$$Q_v = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{m,v} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$$

ill

$$Q_p = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{m,p} dT = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

kondenzált anyagok állandó térfogathoz és állandó nyomáshoz tartozó hőkapacitásai között nincs lényeges eltérés $C_v \approx C_p = C$ $C_{m,v} \approx C_{m,p} = C_m$

$C_v \approx C_p = C$ értékük többnyire fen a hőmérséklettől is, ekkor:

$$Q = \Delta U = C(T_2 - T_1) = n C_m (T_2 - T_1) = c m (T_2 - T_1)$$ L. J. 378

Szilárd anyagok hőkapacitása (sz. anyagok atomonként 6 szabadsági fokkal rendelkeznek)

$E_{kin} = f \cdot \frac{1}{2} kT$

$U = N \cdot E$

$U = N \frac{f}{2} kT$ $N = n \cdot L_A = 6 \cdot 10^{23}$

$= n L_A \frac{f}{2} kT = nR \frac{f}{2} T$ $L_A \cdot k = R$

ekvipartíció tétel szerint

hőkapacitás: $C = \frac{f}{2} n R = 3nR$ az anyagi minőségtől független

molális hőkapacitás $C_m = \frac{C}{n} = 3R$

$n = \frac{m}{M}$

egyatomos gáz $C_v = \frac{3}{2} R$ $C_v = \frac{dU}{dT}$ fajlagos hőkapacitás $c = \frac{C}{m} = 3 \frac{n}{m} R = \frac{3R}{M}$

kalomos $C_v = \frac{5}{2} R$

ideális gázok hőkapacitása

a kondenzált rendszerekkel ellentétben függ a térfogattól és a nyomástól

felvett/leadott hő $dV = 0$

$$\delta Q_v = dU = f \frac{1}{2} n R dT = f \frac{1}{2} \frac{m}{M} R dT$$

$dV \neq 0$ és $W_v = -p dV$

$dU = \delta Q - p dV$ $dU + p dV = \delta Q$ emiatt $H = U + pV$ teljes diffja

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp$$

$$\Downarrow$$

$$\delta Q = dH - V dp$$

$dp = 0$

$$\delta Q_p = dH = dU + p dV = f \frac{1}{2} n R dT + n R dT$$

$$= \left(\frac{f}{2} + 1\right) n R dT = \left(\frac{f}{2} + 1\right) \frac{m}{M} R dT$$

$\downarrow$

növeli v csökkenti a belső energiát

másrészt a gáz munkát végez a környezet

ellenében vagy a környezet végez munkát a gázon

ideális gáz hőkapacitása

izochor folyamat esetén

$$C_V = \frac{\partial Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{f}{2} nR = \frac{f}{2}\frac{m}{M}R$$

izobár folyamat:

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{f}{2}+1\right)nR = \left(\frac{f}{2}+1\right)\frac{m}{M}R$$

molális hőkapacitás

izochor: $C_{m,V} = \frac{C_V}{n} = \frac{f}{2}R$

izobár: $C_{mp} = \frac{C_p}{n} = \left(\frac{f}{2}+1\right)R$

fajlagos hőkapacitás

izochor: $c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{f}{2}\frac{R}{M}$

izobár: $c_p = \frac{C_p}{m} = \left(\frac{f}{2}+1\right)\frac{R}{M}$

hőkapacitások közötti összefüggés

adiabatikus kitevő: $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{m,p}}{C_{m,V}} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{\left(\frac{f}{2}+1\right)R}{\frac{f}{2}R} = 1 + \frac{2}{f}$

egyatomos gázokra $\gamma = \frac{5}{3}$

kétatomos gázokra $\gamma = \frac{7}{5}$

Robert Mayer - egyenlet: L. T. 384.o

- $C_p - C_V = \left(\frac{f}{2}+1\right)nR - \frac{f}{2}nR = nR$
- $C_{m,p} - C_{m,V} = \left(\frac{f}{2}+1\right)R - \frac{f}{2}R = R$
- $c_p - c_V = \left(\frac{f}{2}+1\right)\frac{R}{M} - \frac{f}{2}\frac{R}{M} = \frac{R}{M}$

fajhőmérés L. T. 389.o

TERMODINAMIKA

Rapp Dorottya

VII Nyílt folyamatok ideális gázokkal

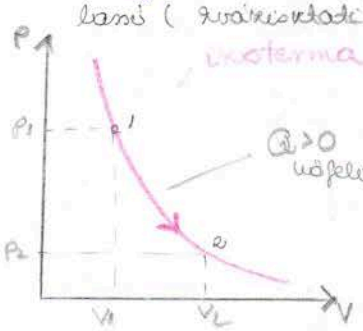
- izoterm
- izochor
- adiabatikus
- politrop folyamatok

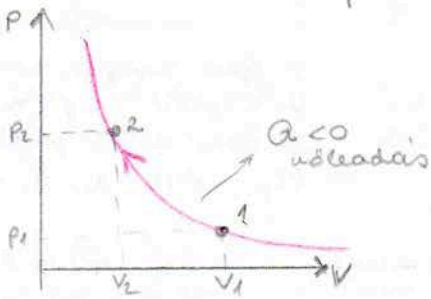
Nyílt folyamat: amelynek során a rendszer a kezdeti állapotból egy másik ún. végállapotba megy át
száma végtelen de 4 egyszerűt szokás említeni

Izotermikus nyílt folyamat:

$$dT = 0 \implies dU = 0 \quad \Delta U = 0$$

a gázt tartalmazó henger (edény) T hőmérsékletű, nagy hőkapacitású környezetben van (hőtartályban) s a henger fala jó hővezető
lassú (kvázisztatikus) V-változás alatt T = áll $\Rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$ B-M tv





a gáz térfogati munkája ekkor:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\,dV = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$\Delta U = 0$ I főtétel miatt $Q = -W$

- expanzió - izotermikus tágulás
  - a térfogat növekszik $V_2 > V_1$ a nyomás csökken $p_2 < p_1$
  tágulási munkát végez $W<0$ és hőt vesz fel $Q>0$

- kompresszió - izotermikus összenyomás
  a térfogat csökken $V_2 < V_1$ a nyomás nő $p_2 > p_1$
  a környezet végez munkát a gázon $W>0$ és hőt ad le $Q<0$

Izochor nyílt folyamat

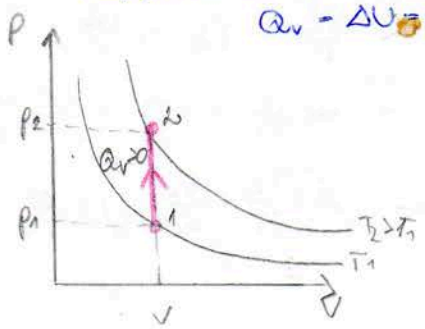
$$dV = 0 \implies W_v = 0 = -p\,dV$$

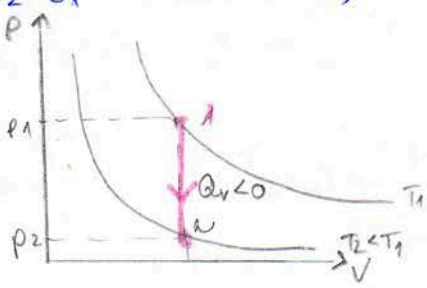
a gázt tartalmazó edénytérfogatát nem változtatjuk:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad \text{G-L II}$$

I főtétel miatt: a rendszer által felvett vagy leadott hő mindig egyenlő a gáz belsőenergia változásával

$$Q_v = \Delta U = U_2 - U_1 = n C_{mv}(T_2 - T_1)$$





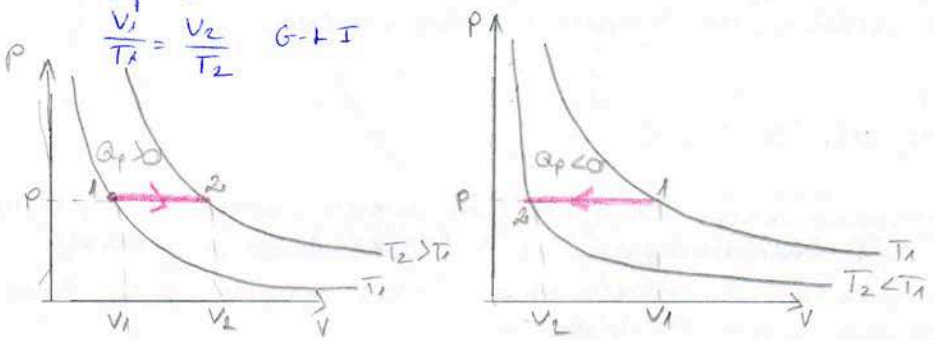
• melegítéskor – a hőmérséklet nő $T_2 > T_1$ a nyomás nő $p_2 > p_1$
a rendszer hőt vesz fel a környezetétől $Q_V > 0$ és
azt belső energiaként tárolja $\Delta U > 0$

• hűtéskor – csökken a gáz hőmérséklete $T_2 < T_1$ és nyomása $p_2 < p_1$
a gáz a belső energia rovására $\Delta U < 0$ hőt ad le a környezetnek $Q_V < 0$

Izobár nyílt folyamat

$dp = 0$

$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ G-L I



a gáz térfogati munkája

$W = -pdV = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$

a gáz által felvett/leadott hő

$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1 = n C_{m,p} (T_2 - T_1)$

• melegítéskor $T_2 > T_1$ és $V_2 > V_1$
hőt vesz fel a környezetétől $Q_p > 0$
növekszik az entalpia $\Delta H > 0$ és tágulási munkát végez $W < 0$

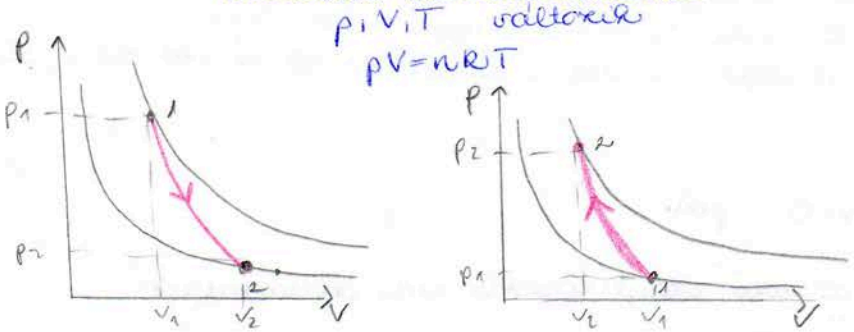
• hűtéskor $T_2 < T_1$ és $V_2 < V_1$
hőt ad le a környezetnek $Q_p < 0$
csökken az entalpia $\Delta H < 0$ és a környezet munkát végez a gázon $W > 0$

Adiabatikus nyílt folyamat

a gáz és a környezet között nincs hőcsere $Q = 0$ $\delta Q = 0$
hőszigetelő falú tartállyal valósítható meg
lehet olyan is amikor nagyon gyors a folyamat → nincs idő
termikus kölcsönhatásra

p, V, T változók

$pV = nRT$



$\delta Q = 0$ $dU = n C_{mV} dT$

$\delta W = -pdV = -nRT \frac{dV}{V}$

$\delta W = dU$

$n C_{mV} dT = -nRT \frac{dV}{V}$

$\gamma = \frac{C_{mp}}{C_{mV}}$ – adiab. kitevő

$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$

$\ln \frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1) \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} \right) = 0$

$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$

$T V^{\gamma-1} = \text{állandó}$

* $T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}$

$T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR}$

Poisson féle adiabatikus gázreszletek

$$\frac{p_1 V_1}{nR} \cdot V_1^{\gamma-1} = \frac{p_2 V_2}{nR} V_2^{\gamma-1} \Rightarrow p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$$

$pV^{\gamma} = \text{állandó}$

* $V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} \qquad V_2 = \frac{nRT_2}{p_2}$

$$T_1 \left(\frac{nRT_1}{p_1}\right)^{\gamma-1} = T_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_1^{\gamma}}{p_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^{\gamma}}{p_2^{\gamma-1}}$$

$\frac{T^{\gamma}}{p^{\gamma-1}} = \text{állandó}$

a térfogati munka = belső energia változás

$$W = U_2 - U_1 = nC_{mV}(T_2 - T_1) = nC_{m,V}\left(\frac{p_2 V_2}{nR} - \frac{p_1 V_1}{nR}\right) = \frac{C_{mV}}{C_{mp} - C_{mV}}(p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

- adiabatikus táguláskor: $V_2 > V_1$, $p_2 < p_1$, $T_2 < T_1$
  munkát végez a környezet ellenében $W < 0$
  csökken a belső energia $\Delta U < 0$
  (Wilson féle ködkamra)
- adiabatikus összenyomás $V_2 < V_1$, $p_2 > p_1$, $T_2 > T_1$
  a környezet munkát végez a gázon $W > 0$
  a belső energia nő $\Delta U > 0$
  (pneumatikus tűzszerszám)

Politrop nyelt folyamat

ilyen folyamat során a rendszer c fajlagos hőkapacitása nem változik

I főtétel szt.: $dQ = cm\,dT$ felvett hő növeli a belső energiát $dU = c_V m\,dT$

- tágulási munkára fordítódik $cm\,dT = c_V m\,dT + \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}$

$$R = M(c_p - c_V) \rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{c_p - c_V}{c_V - c}\frac{dV}{V}$$ integrálejuk a két oldalt

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = -\frac{c_p - c_V}{c_V - c} \cdot \ln\frac{V_2}{V_1}$$

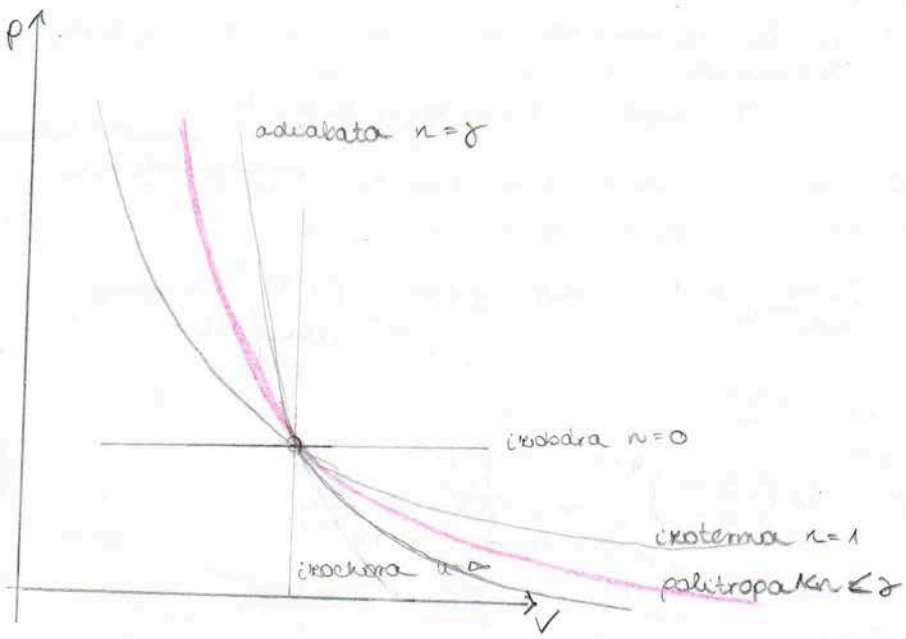
L. Z. 399.o

$$\ln\left[\frac{T_2}{T_1} \cdot \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\frac{c_p - c_V}{c_V - c}}\right] = 0 \rightarrow T_1 V_1^{\frac{c_p - c_V}{c_V - c}} = T_2 V_2^{\frac{c_p - c_V}{c_V - c}}$$

ha $T_1 = \frac{p_1 V_1}{nR}$ és $T_2 = \frac{p_2 V_2}{nR}$ és $\frac{c_p - c}{c_V - c} = n$ politrop kitevő

$$p_1 V_1^n = p_2 V_2^n \qquad pV^n = \text{állandó}$$

ha $p_1 = \frac{nRT_1}{V_1}$ és $p_2 = \frac{nRT_2}{V_2}$ $\rightarrow$ $T_1 V_1^{n-1} = T_2 V_2^{n-1}$



a gáz által végzett munkát a tartály kis időn felvett hő nem teljes fedezni
a munkavégzés részben a gáz belső energiájának ~~csök~~ csökkenése árán történik, amit a hőmérséklet-csökkenés jelez

TERMODINAMIKA

IX Gay-Lussac és Joule-Thomson kísérlet

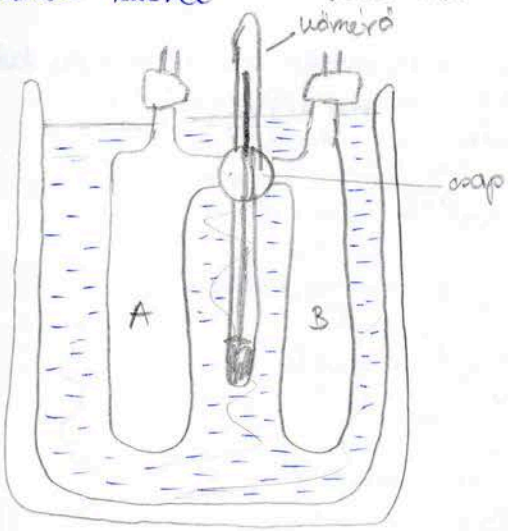
Pappp Dorottya

kérdés: hogyan függ a rendszer belső energiája az állapothatározóktól?
ennek megállapítására nem elég az 1. főtétel, szükség van kísérleti megállapításokra!

Most ideális gázok esetén vizsgáljuk a kérdést $pV = nRT$

Gay-Lussac kísérlet

Budó 390 -



A - nagy nyomású gáz
B - csappal elkárva A-tól evakuált

csapot megnyitjuk - p és V változik de T nem!
kívülről nem vett fel hőmennyiséget (hőmérő változatlan hőfokot mutat)

A leadott de B ugyan annyi hőt vett fel! nekünk most csak az a fontos U a rendszer egésze nem változott!

I főt.: $U_2 - U_1 = Q + W$ → a külső erők nem végeztek munkát a merev edényen
kívülről nem vett fel hőmennyiséget

így
$U_2 = U_1$

tudjuk még hogy T=áll $2V_1 = V_2$ $\quad p_1 = 2p_2$
$V_1 = \frac{V_2}{2}$

az U nem függhet a p-től és a V-től max pV szorzattól! $\sim T$

ideális gázok belső energiája csak T-től függ
$U = U(T)$

① TFH.: n=áll, V=áll $dV = 0$
$+ dQ$

I főt.: $dQ = dU + pdV$
$dQ = dU$
$dQ = c_v \cdot n dT$ (fajhő def miatt)
$dU = c_v n dT$
$\frac{dU}{dT} = c_v n$ / $\int$ U és c_v is csak T fgve
ideális gázoknál szigorúan véve állandónak tekintjük

$U = c_v m T + U_0$
integrációs áll.
0 pontú energia (Eb T=0K-en)

① $U = c_v m T$ ~ arányos az abszolút hőmérséklettel

② n=áll p=áll $dp = 0$
$dQ = dH - Vdp$
$dQ = dH$
$dQ = c_p m dT$ p=áll melletti fajhő def miatt
$dH = c_p n dT$
$\frac{dH}{dT} = c_p n$ $\qquad H = U + pV$
$H = c_p m T + H_0$

② $H = U + pV = c_p m T$

$R-1 = pV = (c_p - c_v) m T$ $\qquad pV = nRT$

$\boxed{c_p - c_v = R}$

ideális gáz kalorikus állapotegyenletei:

$u = \frac{U}{m}$ - fajlagos belső energia

$\frac{H}{m} = h$ - fajlagos entalpia
$= u + pv$

$u = c_v T$

$h = c_p T$

homogén és izotrop testeknél: U a p, V, T állapotkat. függ az egyenlet miatt két változó fgve

pl $U = U(V,T)$

n = áll $\quad + \Delta Q$

a) $dV = 0$ $\qquad$ b) $dp = 0$

$$(\Delta Q)_V = (\Delta U)_V = nc_V \Delta T \qquad (\Delta Q)_p = (\Delta H)_p = nc_p \Delta T$$

$$nc_V = \left|\frac{\Delta U}{\Delta T}\right|_V \qquad nc_p = \left.\frac{\Delta H}{\Delta T}\right|_p$$

$$c_V = \frac{1}{n}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \qquad c_p = \frac{1}{n}\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p \qquad H = U + pV$$

$$nc_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$U(V,T)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad p\text{-áll esetben } /:dT$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$c_p - c_V = \frac{1}{n}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

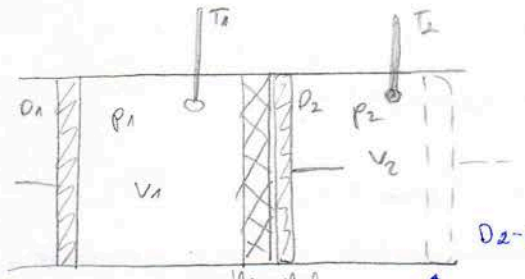
ideális gáznál $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad V = \frac{nRT}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

$$\downarrow$$

$$c_p - c_V = R$$

Joule-Thomson féle kísérlet (valódi gázok belső energiája)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \qquad \text{jobban illik mint } pV = nRT$$



Gázok tágulása során fellépő hőmérséklet változás mérése!

D_1 és D_2 mozgatható dugattyúk

D_2-ót is $\xrightarrow{\text{erre}}$ $\quad p_2$ = áll

→ ezt erre folyik

válaszfal (fojtás)

↑ vatta v posózus

↑ rossz hővezetésű anyagból készült nenger alakú cső

ha ennek nyílásai elég kicsik akkor a gáz makroszkopikus sebessége 0-nak tekinthető

L. J. 401.o $\qquad$ a változás adiabatikus! de $T_1 \neq T_2$ ö

érlelmezés:

átpréselés során a külső erők $p_1V_1 - p_2V$ munkát végeztek

$$Q = 0 \downarrow$$

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \qquad H = U + pV$$

$$H_1 = H_2$$

a gáz ~~H(p,V)~~ $H(T,V)$ entalpiája a kísérlet során nem változott!

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT = 0$$

$$\downarrow$$

$$dT = -dV \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V}$$

két oka lehet az effektusnak: a belső munka és a külső munka

- a reális gázok részecskéi között vonzóerők hatnak s ezek legyőzésére a gáznak (ami tágul) - a belső energia rovására - belső munkát kell végezni → ez T csökkenéséhez vezet!

ezt a belső munkát (ΔE_b csökkenése) - a Van der Waals egyenlet $p_b = n^2 \frac{a}{V^2}$ belső (korrekciós) nyomásának térfogat szerinti integrálja adja a gázrészecskék $nb \approx 0$ $V_{saját}$-tól a V végső térfogatig

$$W_{belső} \approx \int_0^V p_b \, dV = \int_0^V n^2 \frac{a}{V^2} dV = -\frac{n^2 a}{V} < 0$$

$$W_{külső} = p_1 V_1 - p_2 V_2$$ ← ezt a könyvet végzi a gázon

ha $W_k + W_b > 0$ a gáz felmelegszik
negatív Joule-Thomson effektus

$W_k + W_b < 0$ a gáz lehül
pozitív Joule-Thomson effektus

reális gázok

$$U = f \cdot \frac{1}{2} nRT - \frac{n^2 a}{V}$$ - belső ~~entalpia~~ energia

$$H = U + pV = \frac{f}{2} nRT - \frac{n^2 a}{V} + \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}\right) V =$$

$$= \frac{f}{2} nRT + \frac{nRTV}{V-nb} - 2\frac{n^2 a}{V}$$

- entalpia a vdW figyelembe vételével!

hogy meghatározzuk dT-t ismerni kell:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = nRT \frac{-nb}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^2} = \frac{-n^2 RTb}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_T = \frac{f}{2} nR + \frac{nRV}{V-nb} = nR\left(\frac{f}{2} + \frac{V}{V-nb}\right)$$

$$dT = \frac{\frac{-n^2 RTb}{(V-nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^2}}{nR\left(\frac{f}{2} + \frac{V}{V-nb}\right)} \cdot (-dV) = dV \frac{\frac{nTb}{(V-nb)^2} - \frac{2na}{RV^2}}{\frac{f}{2} + \frac{V}{V-nb}}$$

$V \gg nb$:

$$dT \approx dV \frac{n(RTb - 2a)}{\left(\frac{f}{2} + 1\right) RV^2}$$

véges folyamat során

D_1 - a fojtásig

$\Delta V = V_1$

$T = T_1$

ekkor $\Delta T = T_2 - T_1 = \Delta V \dfrac{n(RT_1 b - 2a)}{\left(\frac{f}{2}+1\right) R V_1^2} = \dfrac{n(RT_1 b - 2a)}{\left(\frac{f}{2}+1\right) R V_1}$

az előjelek megegyeznek!

$RT_1 b - 2a < 0 \Rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 < 0$

$RT_1 b - 2a > 0 \Rightarrow \Delta T = T_2 - T_1 > 0$

⇓ ⇓

- $T_1 = T_i$ kezdeti hőmérséklet - amikor a $\Delta T = 0$ - inverziós hőmérséklet

  ekkor $RT_i b - 2a = 0$

  $\downarrow$

  $T_i = \dfrac{2a}{Rb}$

- ha a reális gáz: $T_1 < T_i$

  $RT_1 b - 2a < 0$ - lehűlés következik be

  pozitív Joule-Thomson effektus

- $T_1 > T_i$

  $RT_1 b - 2a > 0$ - felmelegszik a gáz

  negatív Joule-Thomson effektus

ideális gázoknál $a = 0$ $b = 0$ - nincs effektus!

$T_1 = T_2$ - $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$U(T) = U$

Rapp Dorottya

TERMODINAMIKA

X Körfolyamatok, hőerőgép II főtétel, Kelvin Planck-gép Clausius-gép ekvivalencia

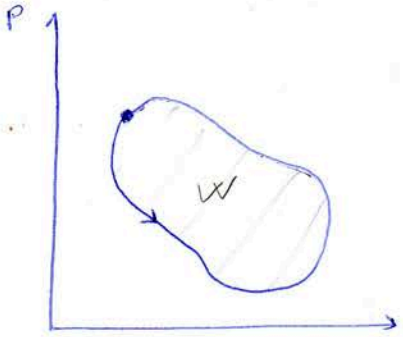
termodinamikai körfolyamat: °egy sor termodinamikai állapotváltozás melynek során a rendszer visszatér kezdeti állapotába $dU = 0$

- állapotjelző csak a r. fv-ei állapotától függenek és a ciklus végén a kezdeti értékeket veszik fel
- Q és W az áll. f. függvényei - értékük $\neq 0$
- I ft.: $Q = W_{mech}$
- a ciklus periodikus természete lehetővé teszi a folyamatos működést
  - hőerőgépek és hűtőgépek, fűtés elméletének
- kvázisztatikus folyamatok kellenek a modellezéshez

$$\oint dU = \oint \partial Q + \oint \partial W$$

$$Q = -W$$

$$Q = \sum_i Q_{i\,fel} - \sum_j Q_{j\,le}$$



$$-W_{mech} = \oint p\,dV$$

$$-W = Q = Q_{be} - Q_{ki}$$

$$\eta = \frac{-W}{Q_{fel}} = 1 - \frac{Q_{le}}{Q_{fel}}$$

- ha diagramtató járásával egy irányba megy végig a folyamat: hőerőgép működésének felel meg $W > 0$
- ha ó.m.j. ellenkező irányba - hőszivattyú működése $W_m < 0$

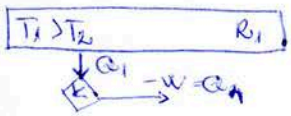
erőgép ciklusok: hőenergiát alakítanak át mechanikai munkává

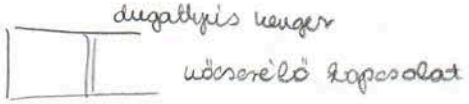
hőszivattyú ciklusok: kismértékű hőt emelnek fel magasabb hőmérsékletűre mech munka bevezetése árán

II Főtétel: Kelvin - Planck féle megfogalmazás:

A természetben minden, és egyetlen gépnek - ún. Kelvin gépnek - nem lehetséges olyan folyamat amelynek során egy test hőt vesz fel, és azt a hő - egyéb változások nélkül teljes egészében 100%-os hatásfokkal munkává alakítaná át

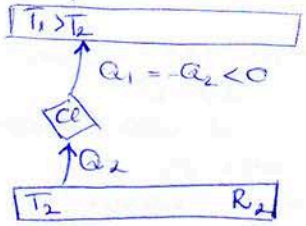
második fajú perpetuum mobile (örökmozgó) - nem létezik!





II főtétel : Clausius féle megfogalmazás

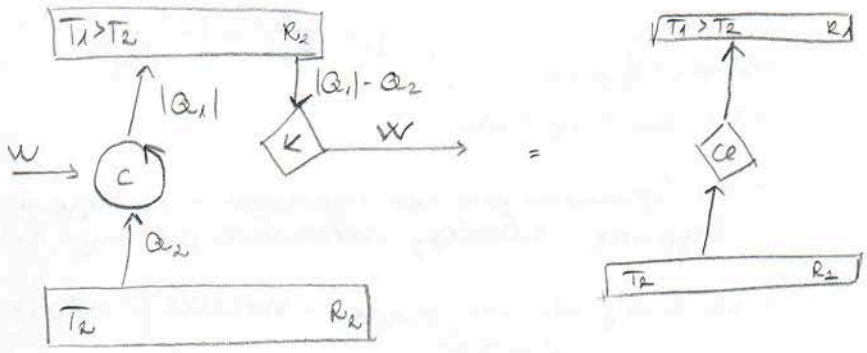
A természetben nincs és egyetlen géppel-in Clausius géppel sem hozható létre olyan folyamat amelyben hő önként, külső W végzés nélkül hidegebb testről melegebbre menne át!



a két megfogalmazás egyértékű

↓

a Clausius gép egy fordított irányban dolgozó Carnot gép és egy kelvin gép összekapcsolásának tekinthető



$\sum W_{külső} = 0$ így jó lenne de nincs kelvin gép ↯ így nincs Clausius gép se ↯

+ ált fix II 410 - 412.o. + 14. tétel

TERMODINAMIKA

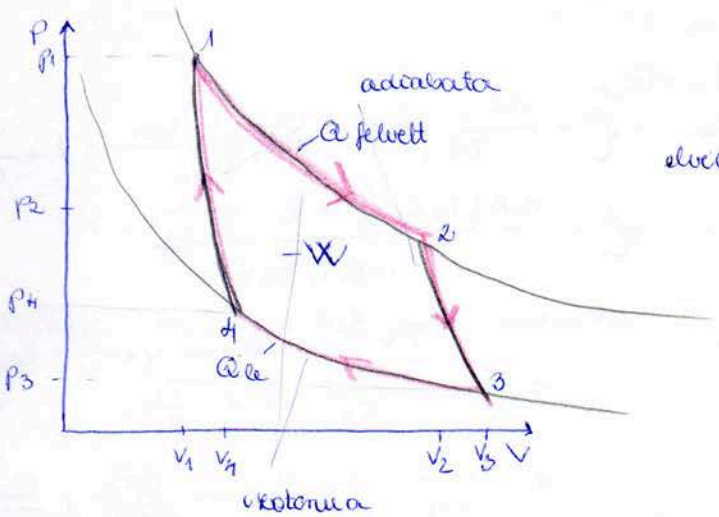
Pggs Dorottya

XI Carnot körfolyamat, hőerőgép, hűtőgép, hőszivattyú, hatásfok extremális tulajdonságai a folyamatnak

L.J. 405

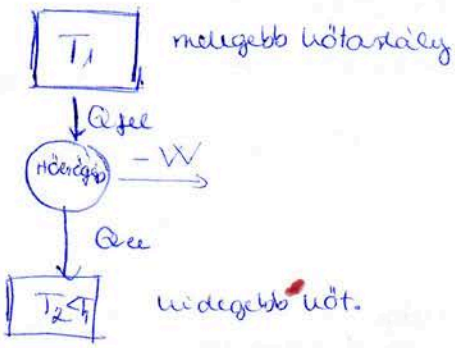
Az olyan folyamatot amelynek során a TDI-rendszer eredeti állapotába tér vissza körfolyamatnak (ciklusnak) nevezzük

(ilyenek vannak a hőerőgépekben és a hűtőgépekben is!



Carnot-hőerőgépek hatásfokát akarta javítani

elvileg megvalósítható 2 hőtartály között működő hőerőgéppel



ha V lassan változik - kvázisztatikus

rendszer zapja

a) 1-2 - izotermikus tágulás $\Delta U_{12}=0$ $Q_1>0$ $-W_{12}=Q_1=nRT_1\ln\frac{V_2}{V_1}$

b) 2-3 - adiabatus tágulás $T_2<T_1$ $-W_{23}=-\Delta U_{23}=-nC_{mv}(T_2-T_1)=nC_{mv}(T_1-T_2)$

c) 3-4 - izotermikus összenyomás $W_{34}>0$ $Q_2<0$ $-W_{34}=Q_2=nRT_2\ln\frac{V_4}{V_3}$

d) 4-1 - adiabatikus összenyomás $-W_{41}=-\Delta U_{41}=-nC_{mv}(T_1-T_2)$

$$-W_{23}+(-W_{41})=0 \qquad W=-W'$$

a munka csak az izotermikus folyamatokkal kapcsolatos

$$-W=nRT_1\ln\frac{V_2}{V_1}+nRT_2\ln\frac{V_4}{V_3}=Q_1+Q_2$$

Poisson féle egyenlet szt.

$$T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1} \quad \text{és} \quad T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_4^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_3}{V_4}=\frac{V_2}{V_1} \Rightarrow -W=nR(T_2-T_1)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$\Delta U=0$!

$-W=Q_1+Q_2=Q_1-|Q_2|$

Hatásfok: $\frac{\text{gép által végzett } W}{\text{környezetből felvett nő}}$ Q_1

$$\eta=\frac{-W}{Q_1}=\frac{Q_1+Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}$$ anyagi minőségtől flen!

$$\underbrace{\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}}_{\text{redukált hők}}=0$$

~~folyam~~
minden folyamatra az első főtétel

① $Q_{12} + W_{12} = 0$
② $0 + W_{23} = nc_v(T_2 - T_1)$
③ $Q_{34} + W_{34} = 0$
④ $0 + W_{41} = nc_v(T_1 - T_2)$

② + ④ = 0

$$W_{23} + W_{41} = nc_v(T_2 - T_1) + \overbrace{nc_v(T_1 - T_2)}^{-nc_v(T_2 - T_1)} = \underline{\underline{0}}$$

gép által végzett munka:

$$-W = -W_{12} - W_{34} = Q_{12} + Q_{34}$$

beírva a hatásfok definíciójába: $\eta^c = \frac{-W_{12} - W_{34}}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}}$

$$\eta^c = \frac{nR\left(T_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln\frac{V_4}{V_3}\right)}{nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}}$$

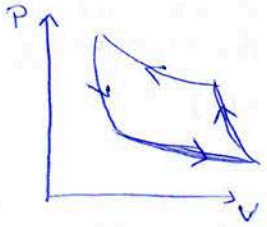
$TV^{\kappa-1}$ = áll és $\ln\frac{V_2}{V_1} = \ln\frac{V_4}{V_3}$

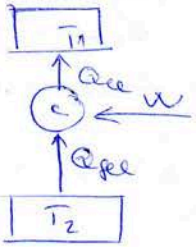
$$\Rightarrow \eta^c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_2} = 0$$

↑ elvett hő

hőszivattyú
→ fordított körfolyamat → meleg oldalon leadott hőt hasznosítjuk
→ munkavégzéssel hőmérsékletszétválasztás Q_{12}ben hőt ad le a T_1 tartálynak





$W = -\oint p\,dV > 0$

$$\eta^c_{hőszív.} = \frac{|Q_{12}|}{W} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta^c_{idg}} \geq 1$$

hűtőgép
→ Q_{34}ben hőt von el T_2-től

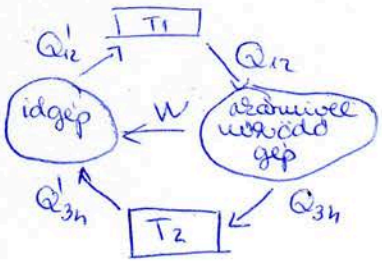
$$\eta^c_{hűtőgép} = \frac{Q_{34}}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \eta^c_{hőszív.} - 1$$

+ áltfix 2 140 o.-tól

extremális tulajdonságok:
- legkevesebb 2 hőtartály szükséges
- ha bárhol sérbódás lép fel → csökken a hatásfok

$$\eta_{valós} < \eta_{carnot}$$

- a hatásfok független az anyagi minőségtől
  ↳ ha nem így lenne akk lehetne másodfajú perpetum mobilet csinálni



$$\eta^c_{akármi} = \frac{-W}{Q_{12}} = \frac{|Q'_{12}|}{Q_{12}\eta^c_{hőszív.}} = \frac{|Q'_{12}|}{Q_{12}}\eta_{id}^c$$

$$\eta^c_{hőszív} = \frac{|Q'_{12}|}{W} = \frac{1}{\eta^c_{idg}}$$

belátható hogy ha $\frac{|Q'_{12}|}{Q_{12}} \neq 1$ akk sérül a II főtétel

$\eta_{Carnot} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ↑ csak a két hőt. hőmérsékletétől függ ↑ Kelvin

⇒ lehetőség van anyagi minőségtől független hőmérsékleti skálát definiálni

alappontjai 101,325 kPa nyomáson a jég olvadáspontja T_2 és a víz forráspontja T_1

Q_1 fel és Q_2 el - vőket mérjük

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0,26799$$

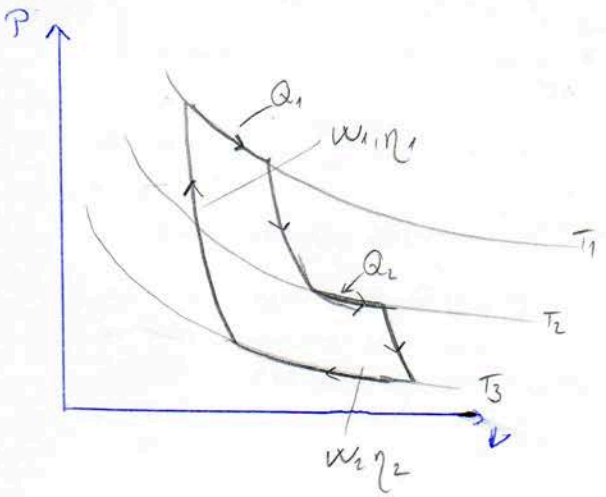
$$T_1 - T_2 = 100$$

$$T_1 = 373,15\,K$$

$$T_2 = 273,15\,K$$

Kétfokozatú Carnot gép legnagyobb hatásfoka

3. fokozatra



$$\eta_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\eta_2 = \frac{T_3 - T_2}{T_1}$$

$$\eta = \frac{-w_1 - w_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{\eta_1 Q_1 + \eta_2 Q_2}{Q_1 + Q_2}$$

$$\eta = \eta_1 - \frac{(\eta_1 - \eta_2)\, Q_2}{Q_1 + Q_2} < \eta_C$$

TERMODINAMIKA

Papp Dorottya

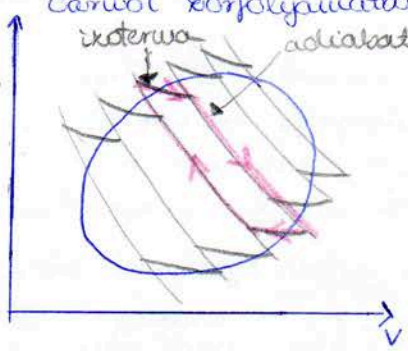
XII Entrópia, entrópiaváltozás, Clausius egyenlőtlenség főtételek egyesített alakja. Entrópiaváltozások számítása!

Reverzibilis folyamatok

a) redukált hők összege:

n számú reverzibilis folyamatra bontottuk a reverzibilist

Carnot körfolyamatban:



$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$ ← Carnot körfolyamat hatásfokából

↑ általánosítható tetszőleges körfolyamatra

a görbe belsejében futó adiabata-szakaszon a rendszer ellentétes irányban 2x halad át → nincs járuléka csak az izotermikus szakaszon van nőcsere

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

ΔQ_i – i edik carnot folyamatban felvett és leadott hők összege

T_i ↑ nőcsere során állandónak tekinthető hőm.

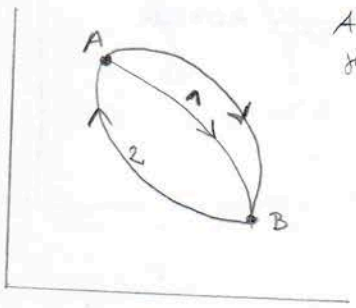
pontosabban: izoterma-adiabata hálózatot minden határon túl sűrítve:

$$\lim_{\Delta Q_i \to 0} \sum_{i=1}^{n} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$ } Clausius egyenlőség

↑ bármely reverzibilis körfolyamatban a $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$ elemi redukált hők összege zérus!

Következtetések:

- Ha egy TD-i rendszer tetszőleges reverzibilis körfolyamat során A állapotból (1) úton jut el B állapotba majd Bből (2) úton jut el A ba akkor:



$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = (1)\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} + (2)\int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$

$$(1)\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = -(2)\int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

ha (3) úton B-be és (2) esen A ba:

$$(3)\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = -(2)\int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$(3)\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = (1)\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

integrál értéke független lesz az úttól

b) entrópia fogalma

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$ integrál úttól való függetlensége lehetőséget ad új S állapotfgv bevezetésére

A kezdőállapot ~~tetszőle~~ rögzített B végállapot tetszőleges

$$S_B = S_A + \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

önkényesen előírt S állapotfgv S_A értéke

S állapotfgv mert az integrálás útja nem számít

S - entrópia $[S] = \frac{J}{K}$ skalár, extenzív fizikai mennyiség

TD-i folyamatok lejátszódásakor csak ΔS (számít) játszik szerepet

$$\Delta S = S_B - S_A = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$: ha a rendszer hőt fesz fel a környezettől $\delta Q_{rev} > 0$ akkor nő az entrópiája
ha hőt ad le csökken az entrópiája
hőtanilag zárt : $\delta Q = 0$ $\Delta S = 0$

$$\Delta S_{körf} = \oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0$$ reverzibilis körf. entrópiája állandó

elemi reverzibilis folyamatra: $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

c) ideális gáz entrópiájának kiszámítása
n - anyagmennyiség

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \qquad dU = nc_v dT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

V, T vel kifejezett entrópia $[T_0 T]$ és $[V_0 V]$ határok között

$$S(V,T) = S_0(V_0 T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{nc_v}{T} dT + \int_{V_0}^{V} \frac{nR}{V} dV =$$

$$= S_0(V_0 T_0) + nc_v \ln\frac{T}{T_0} + nR \ln\frac{V}{V_0}$$

önkényesen előírt

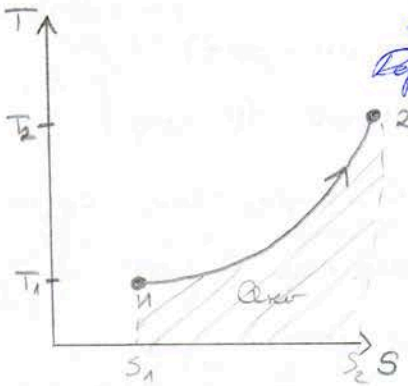
Robert Mayer egyenlet
c_p és p, T- vel kifejezve: $S(pT) = S_0(p_0 T_0) + n(c_p - R)\ln\frac{T}{T_0} + nR\ln\frac{p_0 T}{p T_0} =$

$$= S_0(p_0 T_0) + nc_p \ln\frac{T}{T_0} - nR\ln\frac{p}{p_0}$$

általánosan: $\Delta S = S_2 - S_1 = nc_v \ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nc_p \ln\frac{T_2}{T_1} - nR\ln\frac{p_2}{p_1}$$

termodinamika
XII
2. lap
Rapp Dorottya



a görbe egy szakasza alatti T megadja Q_{rev} hőt amit a rendszer felvesz v. lead

izochor állapotváltozásra:

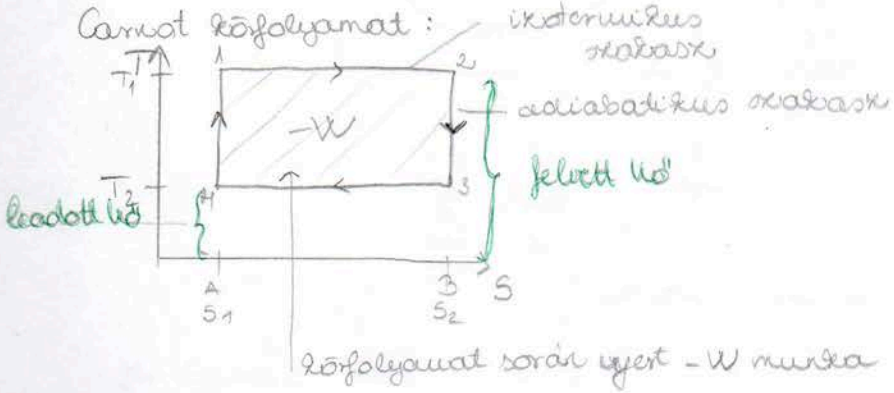
$V =$ állandó

$$S - S_0 = n c_v \ln \frac{T}{T_0} \rightarrow T = T_0 e^{(S-S_0)/n c_v}$$

izobár állapotváltozásra: $p =$ áll

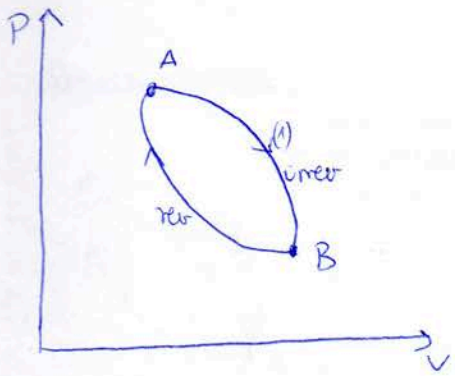
$$S - S_0 = n c_p \ln \frac{T}{T_0}$$ Ezek szemléltetése

Carnot körfolyamat:



irreverzibilis folyamatok

$$\frac{Q_{1irr}}{T_1} + \frac{Q_{2irrev}}{T_2} < 0 \rightarrow \oint \frac{\delta Q_{irrev}}{T} < 0$$



$$\oint \frac{\delta Q_{irrev}}{T} = \underbrace{\int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T}}_{0} + \underbrace{\int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}}_{S(1)-S(2)} < 0$$

irrev. nyílt folyamat entrópiaváltozása

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_A^B \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

$$dS > \frac{\delta Q_{irr}}{T}$$

zárt rendszerben $S =$ áll $\rightarrow$ reverzibilis

$S \uparrow \rightarrow$ irreverzibilis

Clausius féle egyenlőtlenség:

$$dS = dS_{külső} + dS_{saját}$$

környezettel való hőkicserélődés következménye

$$dS_{\text{k}} = \frac{\delta Q}{T}$$

$dS_{\text{külső}} \gtrless 0$ és $dS \geq 0$ így

$dS_{saját} \geq 0$

hőtanilag zárt rendszer entrópiája irr. folyamat során mindig nő

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_0$$

$dU = \delta Q + \delta W$ I. f. t.

$\delta Q \leq T dS$

$dW = -p dV$

állandó összetételű rendszer belsőenergia változása

$dU \leq T dS - p dV$ } TD alapvető egyenlete!

reverzibilis folyamatok esetében

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$
$$dU + pdV = dH - Vdp$$
$$\Big\} \quad dS = \frac{1}{T}(dH - Vdp)$$

$$dU = TdS - pdV$$
$$H = U + pV$$
$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$n = 1$ mól anyag esetén c_p és c_v ismeretében

$$dS = \frac{1}{T}\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT + \frac{1}{T}\left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right]dV = \frac{1}{T}c_v dT + \frac{1}{T}\left[\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T + p\right]dV =$$

$$= \frac{1}{T}\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_p dT + \frac{1}{T}\left[\left.\frac{\partial H}{\partial p}\right|_T - V\right]dp$$

TERMODINAMIKA

Pipp Dorottya

XIII Reverzibilitás, irreverzibilitás II főtétel

elő főt.: természetben lejátszódó folyamatoknál a teljes E változatlan marad de arról nem mond semmit arról, hogy vmely folyamat a valóságban egy meghatározott irányban vagy a megfordított irányban megy e végbe

pl.: h magasból, m tömegű test } leesik ⇒ a talajba való ütközésnél a kő és környezete felmelegszik
mgh értékű E fejlődik → energiatétel ✓

↳ ezt megfordítva – a talajon nyugvó kő lehűlés árán a magasba emelkedne de ilyen nincs

ehhez hasonló példákban a valóságban elő nem forduló folyamatok közös vonása:

vmilyen berendezés egy hőtartálytól hőmennyiséget von el és ezzel egyenértékű munkát termel – egyéb változás nincs

↑ ilyen gép ha periodikusan működne – az óceánok vagy a talaj (légkör) kimeríthetetlen hőkészletét munkává alakítaná

↳ ingyen munka → másodfajú perpetum mobile
Thomson, Planck, Clausius X tétel

a folyamatokat feloszthatjuk megfordítható és nem megfordítható folyamatokra

reverzibilis folyamat: A ból B be vezető folyamat esetén a rendszert B állapotából A ba vissza lehet úgy vezetni, hogy végeredményben a rendszeren kívüli testeken semmiféle változás nem marad vissza

irreverzibilis folyamat: ha a reverzibilisség valamely tulajdonsága nem lép fel példák!

a valóságban a súrlódást és az ehhez hasonló hatásokat nem lehet figyelmen kívül hagyni ezért a természetben lejátszódó folyamatok szigorúan véve MIND irreverzibilisek!

+ Budó I 402. o. tél

- a reverzibilis Carnot körfolyamat termikus hatásfoka független a körfolyamatot végző anyag minőségétől

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

- ha a Carnot k.f irreverzibilis, a termikus hatásfok $< \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ + XI tétel + ált fiz II 414. o.

Papp Dorottya

XIV Kémiai potenciál. Fundamentális egyenlet
Két rendszer egyensúlyának feltétele
energia és entrópia reprezentáció

eddig U-t mindig állapotnak tekintettük, most azonban figyelembe vesszük a változását

↳ a termodinamikai állapotfüggvények így a mólszámtól is függeni fognak

$$U = U(S, V, n)$$

I.f.t. $dU = \delta Q + \delta W$

δW: a $-pdV$ térfogati munka mellett most tartalmazza azt a munkát is amely az anyagmennyiség dn-el történő megnövelésához szükséges

↳ $\delta W = -pdV + \mu dn$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

μ: az anyag kémiai potenciálja

az az energia amellyel a rendszer belső energiája megnövekszik, ha az anyagmennyiségét állandó entrópia és térfogat mellett 1 mólnyi növelik

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$$

irreverzibilis esetben: $dU \leq TdS - pdV + \mu dn$

"sima" de többkomponensű rendszer esetén

az anyagátmeneti munka $\delta W_k = \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i$

$$dU \leq TdS - pdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \quad \leftarrow \text{Gibbs reláció}$$

legyen $U(S, V, n)$ ekkor: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Vn} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{Sn} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{SV} dn$

$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Vn} = T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{Sn} = -p$, $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{SV} = \mu$

Fundamentális egyenlet

S-t kifejezve: $S(U, V, n)$

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dn)$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U}\Big|_{Vn} dU + \frac{\partial S}{\partial V}\Big|_{Un} dV + \frac{\partial S}{\partial n}\Big|_{UV} dn$$

$$dS \geq \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn$$

két TD-i rendszer egyensúlyának feltétele

kiindulópont:

$$dU - TdS - \delta W \leq 0$$

két r.: U=áll., V=áll., n=áll. $\Rightarrow dS \geq 0$ (irreverzibilis / reverzibilis) → a rendszer entrópiája nem csökkenhet

U reprezentáció $U(S, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

S reprezentáció *

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

állítás: amikor S-nek maximuma van akkor U-nak minimuma

bizt: T.F.H.: nincs így, ekkor $U = U_{min} + \Delta U_0$

Vegyünk el $\partial W^{kv} = \Delta U_0$ energiát olyan folyamat során melyben $dS = 0$

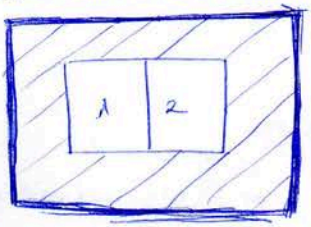
Ekkor $\Delta U_0 = \partial W = \partial Q + \partial W$ de $\partial Q = \partial W$ mivel U már ekkor minimális

↯ ellentmondás → eredeti állítás igaz!

T.F.H., hogy $U = U_{min}$ de $S \neq S_{max}$ ekkor

$S = S_{max} - \Delta S_0$ nyilvánvaló végiggondolva vezető ellentmondásra jutunk

* Vegyük az alábbi rendszert



$V_1 + V_2 = áll$
$U_1 + U_2 = áll$
$dU_1 + dU_2 = 0$

egyensúly feltétele $dS = 0$

$dS = dS_1 + dS_2$

$$\Longrightarrow 0 = dS = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \cdot dU_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \cdot dU_2 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2$$

Mivel $dU_1 = -dU_2 \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$

$dV_1 = -dV_2 \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$

egyensúlyban teljesül továbbá: $dU = 0$

$dU = dU_1 + dU_2 = 0$

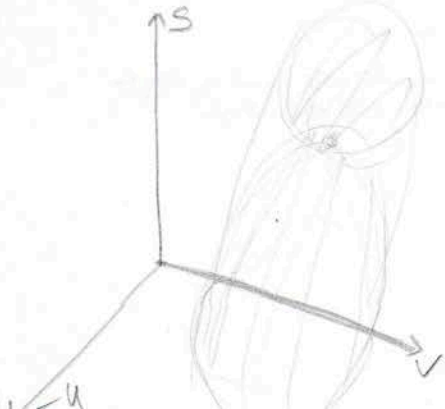
$dS_1 = -dS_2$, $dV_1 = -dV_2$

$$dU = \frac{\partial U_1}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial U_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial U_2}{\partial S_2} dS + \frac{\partial U_2}{\partial V_2} \cdot dV_2$$

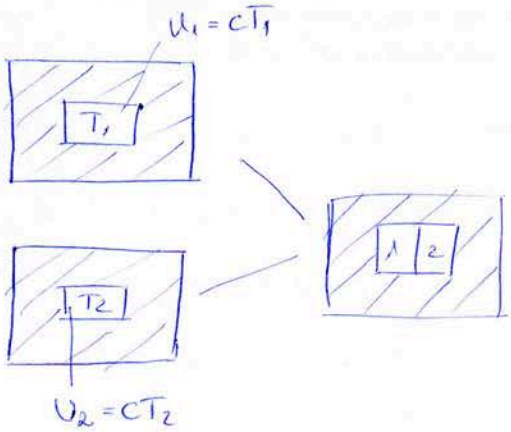
vagyis azt kapjuk: $T_1 = T_2$

$p_1 = p_2$

Tehát ha S_{max}, akk U_{min}



minimális terület adott T esetén
maximális T adott K esetén



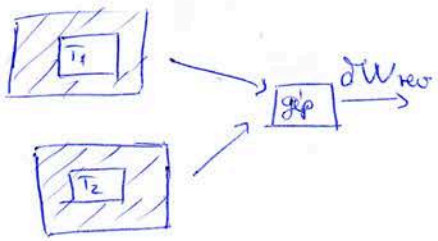
legyen $U = \text{áll.} \Rightarrow S_{max}$

$$dU = 0$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0$$

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

2) legyen $S = \text{áll.} \Rightarrow U$ max



$$dS = dS_1 + dS_2 = 0$$

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

$$\frac{c\,dT_1'}{T_1'} + \frac{c\,dT_2'}{T_2'} = 0$$

$$\ln\frac{T}{T_1'} + \ln\frac{T}{T_2'} = 0$$

$$T = \sqrt{T_1' T_2'}$$

3) ha $\mu_1 \neq \mu_2$ de $U = \text{áll.}$ akkor

$$dS = \left(\frac{\mu_2 - \mu_1}{T}\right) \cancel{dU} dn_1$$

TERMODINAMIKA

XV Euler és Gibbs-Duhem relációk Id. gáz fundamentális egy.

Az $x = x(x_1, x_2, \dots x_n)$ homogén fgv-ekre érvényes:

Euler tétel szerint $$x = \left(\frac{\partial x}{\partial x_1}\right)_{\substack{x_i \\ i\neq 1}} x_1 + \left(\frac{\partial x}{\partial x_2}\right)_{\substack{x_i \\ i\neq 2}} x_2 + \dots + \left(\frac{\partial x}{\partial x_n}\right)_{\substack{x_i \\ i\neq n}} x_n$$

$U(S,V,n)$ és $S(U,V,n)$ homogén elsőrendű fgv-ei a változóknak

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S,V,n)$$

$$\frac{dU}{d\lambda} = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda S}}_{T} \cdot \underbrace{\frac{\partial \lambda S}{\partial \lambda}}_{S} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda V}}_{-p} \cdot \underbrace{\frac{\partial \lambda V}{\partial \lambda}}_{V} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial \lambda n}}_{\mu} \cdot \underbrace{\frac{\partial \lambda n}{\partial \lambda}}_{n} = U(S,V,n)$$

Gibbs Duhem

$$U = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n}}_{T} S + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}}_{-p} V + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V}}_{\mu} \sum n_i$$

ha ennek vesszük a teljes differenciálját:

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dn + nd\mu$$

mivel $dU = TdS - pdV + \mu dn$

ebből következik, hogy $\boxed{SdT - Vdp + nd\mu = 0}$ G-D

Sre is felírható a G-D.r.

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$

Ez teremt kapcsolatot a T, p, μ intenzív állapot jelzők között. → kölcsönhatásokhoz tartozó f-len intenzív áll. jelzők száma mindig 1 el kevesebb mint az összes intenzív áll. jelző összege egy komponensű rendszer esetén T és p vagy T és μ vagy p és μ

Ideális gáz fundamentális egyenlete (a teljes rendszerre vonatkozólag írja le)

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad U(S,V,n)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum \mu_i \frac{1}{T} dn_i \qquad S(U,V,n)$$

$$U = TS - pV + \mu n$$

$$S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}n$$

ideális gáz esetén $\left.\begin{array}{l} pV = nRT \\ U = c_v n T \end{array}\right\}$ ① $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} = \frac{R}{v}$ $\quad \frac{n}{V} = v$

② $\frac{U}{T} = c_v \cdot n \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{c_v}{u}$ $\quad \frac{U}{n} = u$

moláris redukáltak

$$U\, d\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0 \qquad \text{G-D}$$

$$\rightarrow u\, d\left(\frac{1}{T}\right) + v\, d\left(\frac{p}{T}\right) - d\left(\frac{\mu}{T}\right)$$

① $d\left(\frac{p}{T}\right) = -\frac{R}{v^2} \cdot dv$

② $d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{c_v}{u^2} du$

обратная:

$$d\left(\frac{u}{T}\right) = -u\frac{c_v}{u^2}du - v\frac{R}{v^2}dv = -\frac{c_v}{u}du - \frac{R}{v}dv$$

$$\frac{u}{T} - \frac{u_0}{T_0} = -\int_{u_0}^{u}\frac{c_v}{u}du - \int_{v_0}^{v}\frac{R}{v}dv = -c_v\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0}$$

$\frac{u}{T}$ $\quad$ $\frac{p}{T}v$

$$S = c_v n + nR - n\left[\frac{u_0}{T} - c_v\ln\frac{u}{u_0} - R\ln\frac{v}{v_0}\right] = S(U, V, n)$$

$$S = \frac{S_0 n}{n_0} + nR\ln\left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^{\frac{c_v}{R}}\left(\frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{n_0}{n}\right)^{\frac{c_v+R}{R}}\right]$$

TERMODINAMIKA

Rapp Dorottya

XVI Termodinamikai potenciálok, Maxwell-relációk $c_p - c_v$

a fundamentális egyenletet olyan módon kellene leírni, hogy intenzív állapotjelzők szerepeljenek benne, azokat ugyanis jóval könnyebb mérni!

- a fizikai és kémiai folyamatok többnyire nyitott rendszerek között mennek végbe
  ↳ a korábbi rendszerekre vonatkozó entrópiatételt nem tudjuk alkalmazni

↓

be kell vezetni olyan termodinamikai függvényeket (potenciálokat) melyek alkalmasak nyitott rendszer leírására!

előtte: áll. határok

mechanikai : p, V
termikus : S, T
kémiai : n, μ

a termodinamikai rendszerek teljes állapotának leírására az anyagmennyiségen kívül 2 fajta áll. határ szükséges → ezek jogosultjai az állapotfgv-ek

a független á.h.-kat célszerű úgy megválasztani, hogy az n mellett az egyik mechanikai a másik termikus áll. határ legyen

így exportosított határ: S, V, n; S, p, n; T, V, n; T, p, n } HTD-i fgv

belső E: $U(S,V,n)$
entalpia $H(S,p,n)$
szabad E $F(V,T,n)$
szabadent $G(p,T,n)$

konjugált áll. határok:
a belső energiának a fenn extenzív változók (S,V,n) szerinti parciális deriváltjai megadják az intenzív (konjugált) áll. határokat

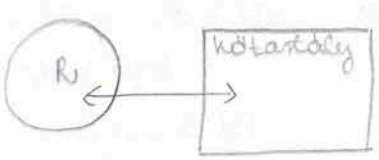
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \leq T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} \leq -p \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \leq \mu_i$$

termodinamikai áll. fgvek definíciói

belső energia U
entalpia $H = U + pV$
szabadenergia $F = U - TS$
szabadentalpia $G = H - TS = U + pV - TS = F + pV$

Szabadenergia

vegyünk egy rendszert amely termikus kapcsolatban áll egy hőtartállyal



T=áll $\quad U(S,V,n)$ átalakítjuk transzformálni $\quad F(T,V,n)$ fgv-é!

F repr

fizikai oldalról közelítve:

$dU(S,V,n)$ T=áll $T(S,V,n)$

egyensúlyban a két belső energia összege állandó

$$d(U + U^t) = 0$$

hogyan változhat a tartály belső energiája?

$$dU^t = T dS^t$$
$$d(S + S^t) = 0$$
$$dV = 0 \quad \text{nincs mechanikai munkakapcsolat}$$
$$dn = 0$$

$-dS = dS^t$

rendszer + tartály belső energiája - változásuk

$dU + TdS^t = dU - TdS = 0$

$d(U-TS) = 0$ mert $T = áll \rightarrow dT = 0$

$U - TS = F \qquad dF = 0$

$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dn$

F megváltozását S helyett T változása befolyásolja!

$\Downarrow$

$F(T, V, n)$

$d^2F = d^2(U-TS) = d^2U - d^2(TS)$

$$d^2(TS) = \underbrace{\frac{\partial^2(TS)}{\partial T^2}}_{0} dT^2 + \frac{\partial^2(TS)}{\partial S^2} dS^2 + 2\underbrace{\frac{\partial^2(TS)}{\partial T \partial S}}_{0} dT dS$$

Szabadenergia: F (Helmholtz potenciál)

$dF = -pdV$ ha $dT, dn = 0$ állandó anyagmennyiség

$-\partial W$ - reverzibilis folyamatoknál a max mechanikai munka megegyezik a szabadenergiával

$dF \leq -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$ állandó T-en anyagmennyiség nélkül

Véges folyamatban $\Delta F \leq W$

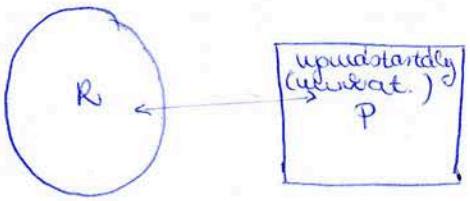
a rendszer által végzett munka $W' = -W \Rightarrow$

$\Delta F \leq -W'$ ill. $\Delta F \geq W'$

Ha a rendszer végez munkát a környezet ellenében ($W' > 0$) akkor ez mindig a szabadenergia rovására történik!

izoterm reverzibilis folyamat: $\Delta F = \Delta(U-TS)$ ezek a munka ebből jön a sz.e. csökkenés!

Egyensúlystabilizációs kapcsolat



a rendszer nem cserél hőt vagy anyagot

$d(U+U^t) = 0$

$dU - pdV^t = 0$

Ha a tartály V-a nő a rendszeré csökken

$d(V+V^t) = 0$

$d(U+pV) = 0$ ha a $dp = 0$

H - entalpia

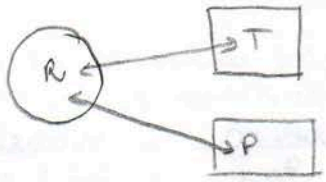
$dH = 0 \qquad dH = dU + pdV + Vdp =$

$= TdS + Vdp + \mu dn$

$H(S, p, n)$

az extenzív V helyett behozzuk a p-t

a leghasznosabb:
a rendszer egyidejűleg van kapcsolatban T és p stabilizáló környezettel



állandó nyomáson végbemenő folyamatok számítására a szabadenergia helyett a Gibbs által bevezetett szabadentalpia szolgál!

$$G(T,p,n) \qquad H(S,p,n)$$

$$d(U + U^{t_1} + U^{t_2}) = 0$$

$$G = U - TS + pV$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

ha nem változik p és n $dH = TdS$
mert $dH = TdS + Vdp + \mu dn$

Gibbs potenciál: szabadentalpia $G = U - TS + pV = \mu n$ $\quad \frac{G}{n} = \mu$ moláris Gibbs potenciál a rendszer kémiai potenciálja

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{pn}}_{-S} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}}_{V} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}}_{\mu} dn$$

+ L. J. 430.o

ha ismernénk $G(T,p)$ fgvt akk teljes leírást kaphatnánk

annélkül, hogy ismernénk az eredeti fgv-t, sokmindent le tudunk írni

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{pn} = \left(-\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{Tn}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial n} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial T}$$ bármely kettőt kiválasztva igaz

termikus kölcsönh. — kémiai

$$U = TS - pV + \sum \mu_i n_i + Uq + \int \underline{H}\,\underline{M}\,dV$$

mechanikus tag — elektr. — ha mágneses térben is van

$$= \sum_k y_k \cdot x_k$$ – extenzív p. méter

intenzív p. méter

y_j - elő van írva a rendszer számára ekkor keressük azt a potenciált ami: $p[y_j] = U - y_j x_j$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{Vn}$$ olyan minth. 1 változós fgv minden pontjában megadjuk az érintőt és abból kell felírni a fgv-t Legendre-transzf.

a legegyszerűbb TD-i rendszer egykomponensű és változatlan a mennyiségű
Ekk. reverzibilis folyamatban az $U = U(S,V)$ a $H(S,p)$ az $F(V,T)$ és a $G(p,T)$ TD-i függvények teljes differenciáljából:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

ebből megadható a parc. deriváltak közti teljes kapcs. rendszer →

Maxwell relációk

képezzük az $U(S,V)$ V és S szerinti parc. deriváltját

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

Termodinamikai pot.	Független változók	Konjugált változók $\partial_1 f$	Konjugált változók $\partial_2 f$	Maxwell reláció $\partial_{12}^2 f = \partial_{21}^2 f$
U - belső energia	S, V $dU = TdS - pdV$	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$
H entalpia	S, p $dH = TdS + Vdp$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
F szabadenergia	T, V $dF = -SdT - pdV$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$	$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
G szabadentalpia	T, p $dG = -SdT + Vdp$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

β - térfogati hőt. együttható $\quad \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

$\varkappa_T$ - izotermikus kompresszibilitás $\quad = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$$c_p = T\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_p \qquad \frac{f+2}{2}R$$

$$c_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Joule-Thomson potenciál

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{nc_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$dH = TdS + Vdp$

$$\frac{\partial H}{\partial p}\Big|_T = T\frac{\partial S}{\partial p}\Big|_T + V$$

I. főtétel: állandó nyomáson közölt hő

$$\delta Q_p = c_p dT = dU + pdV$$

fedezi a belső energia változását és a mechanikai munkavégzést

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{c_V} dT$$

$$c_p dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + c_V dT$$

$$c_p - c_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$dU = TdS - pdV \Rightarrow$

$$\frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T = -p + T\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T$$

$$c_p - c_V = T\frac{\partial S}{\partial V}\Big|_T \cdot \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_p = T\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{V\cdot\beta}$$

Maxwell

$$\frac{\partial p}{\partial T}\Big|_V = p\cdot\beta = \frac{\beta}{\varkappa_T}$$

feszültségi együttható

$$\boxed{c_p - c_V = \frac{T\cdot V\cdot\beta^2}{\varkappa_T}}$$

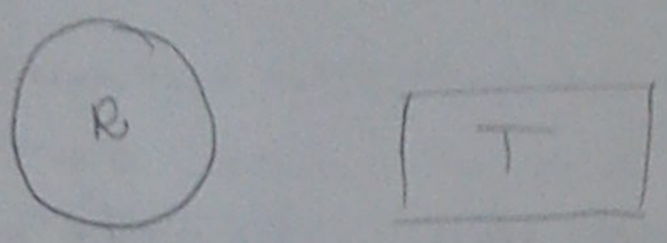
TERMODINAMIKA

Papp Dorottya

XIX III. főtétel Nernst - Berthelot szabály
Nernst - tétel, Planck - tétel következései.

Thomsen - Berthelot szabály

ha vesszük egy reakciót melyet adott T és p viszonyok között végzünk el



T-B szerint reakciókat figyeltek meg →

a kívánt irányok megvalósítása után az előzőleg végbement reakciók során a egzotermnek fog megvalósulni !

$dp = 0$ esetben H változása adja meg a hőleadást

$H = U + pV$

$dH = TdS + Vdp = dQ_p$

$Q_p = H_{kezd} - H_{vég}$ → entalpiaminimum irányába fog mozdulni

Nernst tétel

megfigyelések: alacsony T-n és állandó p-n mérte különbségű reverzibilisen működő galvánelemek max hasznos munkáját azt tapasztalta hogy T csökkenésével ΔG és ΔH egyre inkább megegyezett

$H = U + pV$

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

$\Delta G = G_{kezd} - G_{vég} = H_{kezd} - H_{vég} - T(S_{kezd} - S_{vég})$

$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$

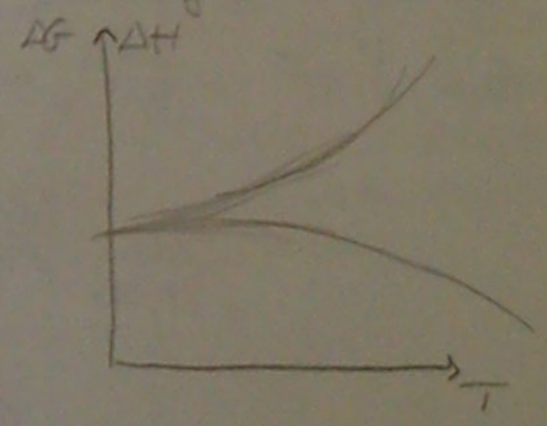
Nernst megfigyelései alapján:

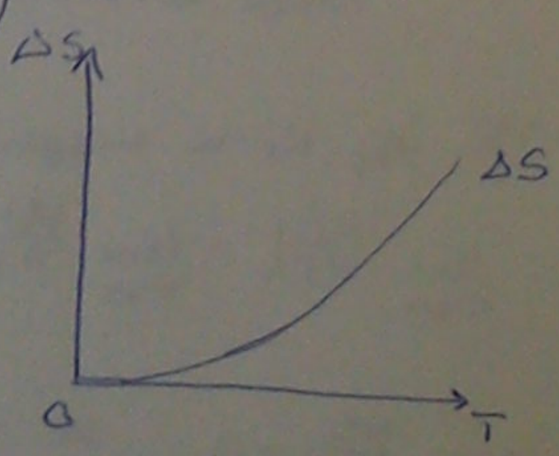
$\lim_{T \to 0} \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \overset{l'Hopital}{=} \lim \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\Big|_p - \frac{\partial \Delta G}{\partial T}\Big|_p \right) = 0$

$T \to 0 \qquad T \to 0$

$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0$

Nem csak T=0 ar érvényes a összefüggés





Nernst bármely autópárolgásos bármely izotermikus folyamatban 0-hoz tart ha |T| 0-hoz tart (1920 - Nobel díj)

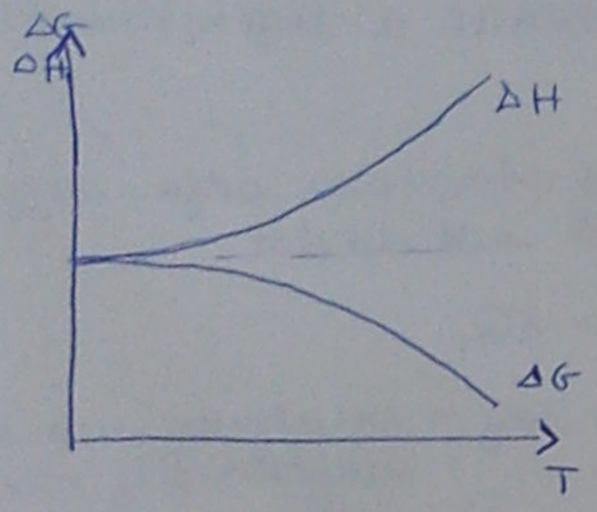
Planck tétel:

Nernst-t. kiegészítése, szigorúbb következménye következménye

Planck: T — H ↔ G bármely homogén anyagra H és G egymáshoz tart ha $T \to 0$

↓

$G_{rend} \to H_{rend}$
$G_{rac} \to H_{rac}$ } $\Delta G = \Delta H$



amiből érdekesebb következmény: a deriváltak értékei is egymáshoz tartanak

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \lim\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \qquad G = U - TS + pV$$

$$S = \frac{H-G}{T} \quad \text{márpedig} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \lim_{T\to 0}\frac{G-H}{T} \overset{L'H}{=} \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

bármely homogén anyagi rendszer entrópiája 0-hoz tart ha $T \to 0$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = 0 \Rightarrow \lim\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = 0$$

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

P - tétel

III főtétel: A 0 hőmérséklet nem érhető el, mivel ekkor az entrópia véges lenne

A tétel következményei:

az szilárd és folyékony anyagok hőkapacitása 0K-en véges

$$S = \frac{H-G}{T} \qquad \frac{\partial G}{\partial T}\Big|_p = -S \longrightarrow \text{Nernst miatt} \lim_{T\to 0}\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_p = 0 \to \lim_{T\to 0} S = 0$$

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_p = \lim_{T\to 0}\frac{G-H}{T} = \lim_{T\to 0}\frac{\partial G}{\partial T}\Big|_p - \lim_{T\to 0}\frac{\partial H}{\partial T}\Big|_p$$

$T=0$ $\qquad$ $T=0$

Ebből következik: $\lim_{T\to 0}\frac{\partial H}{\partial T}\Big|_p = 0 \qquad \lim_{T\to 0} C_p = 0$

$T=0$

$F = U - TS$ így C_V-re nagyon így jó

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_V - \lim_{T\to 0}\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V \to \lim_{T\to 0} C_V = 0 \qquad \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_V = \frac{C_V}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial T}\Big|_p = \frac{C_p}{T}$$

$\lim \frac{\partial S}{\partial x_i} = 0$ $\quad$ ahol x_i általánosított állapotjelző

$$S(T,V) = S(0,V) + \int_0^T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \int_0^T \frac{mC_V}{T} dT \Rightarrow \lim_{T\to 0} mC_V \text{ véges}$$

$$C_V \sim T^\alpha \qquad \alpha \geq 1$$

termodinamika
XX
2. cap
Bpp Zardbg

$$\left.\frac{\partial S}{\partial p}\right|_T = -\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right|_p = V\cdot\beta \Rightarrow \begin{matrix} T \\ \beta \to 0 \\ \downarrow \\ 0 \end{matrix}$$

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_p = -\left.\frac{\partial p}{\partial T}\right|_V = p\cdot\gamma \Rightarrow \begin{matrix} T \\ \gamma \to 0 \\ \downarrow \\ 0 \end{matrix}$$

$\lim_{T\to 0} \Delta S = 0$ esetben

c) 0 K hőmérséklet tetszőlegesen megközelíthető, de nem érhető el

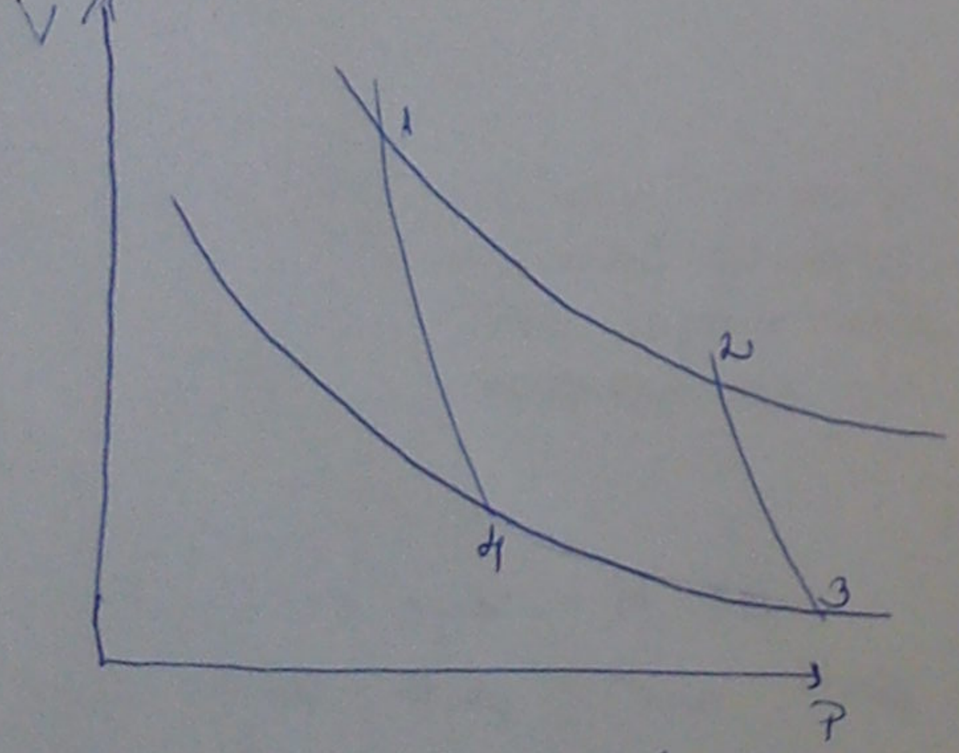
$T \to 0$ esetén c_p és c_V nagyon kicsi és a nem tökéletes hőszigetelés miatt bármilyen kicsi δQ hő is jelentős felmelegedést okoz

↓

nem lehet készíteni olyan periodikusan dolgozó gépet (harmadfajú perpetuum mobile-t) amely 1 hő forrásra állítana 0 K-t

d) mivel $T=0$ nem érhető el

Carnot körfolyamat



nincs olyan Carnot k.f. amelynek hatásfoka 1 lenne

axiomás értékkel de ellentétes előjellel

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_{12}}{T_1} + \Delta S^{23} + \underbrace{\Delta S_{34}(T=0)}_{0} + \Delta S_{41}$$

$$\eta^C = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_1 - 0}{T_1} = 1$$

nincs ilyen ↯

Ha a k.f. $T_2 = 0$ K hőmérsékletű hőtartállyal működne akkor nem lenne hőleadás ($Q_2 = 0$) és a hőerőgép a felvett Q_1 hőt teljes egészében munkává alakítaná át megsértve a 2. főtételt