

# Termodinamika (Hötan)

# Termodinamika

A **hőtan** nagyszámú részecskéből (pl. gázmolekulából) álló makroszkópikus rendszerekkel foglalkozik. A nagy számok miatt érdemes a **mólt** bevezetni, ami egy **Avogadro-számnyi** ( $6,022 \cdot 10^{23}$  db) részecskét jelent (12-es tömegszámú szénatomok száma 12 gramm szénben).

Ennek megfelelően az atomi tömegegység a 12-es tömegszámú szénatom tömegének 1/12-ed része:  $1 \text{ ATE} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

A végbemenő folyamatok **kvázisztatikusak**, a rendszert leíró mennyiségek a folyamat során minden pillanatban ki vannak egyenlítődvé (egyensúlyi állapotokon keresztüli „lassú” változás).

A rendszert leíró makroszkópikusan mérhető mennyiségek az **állapothatározók**.

**Extenzív állapothatározók:** a rendszer egészére jellemzők, és több rendszer egyesítésekor ezek összeadódnak (pl. térfogat, részecskeszám, tömeg, energia).

**Intenzív állapothatározók:** pontról pontra mérhetőek, több rendszer egyesítésekor ezek kiegyenlítődsre törekednek (pl. nyomás, hőmérséklet, sűrűség, energiasűrűség).

**Fenomenologikus elmélet:** leírás csak az állapothatározókon keresztül.

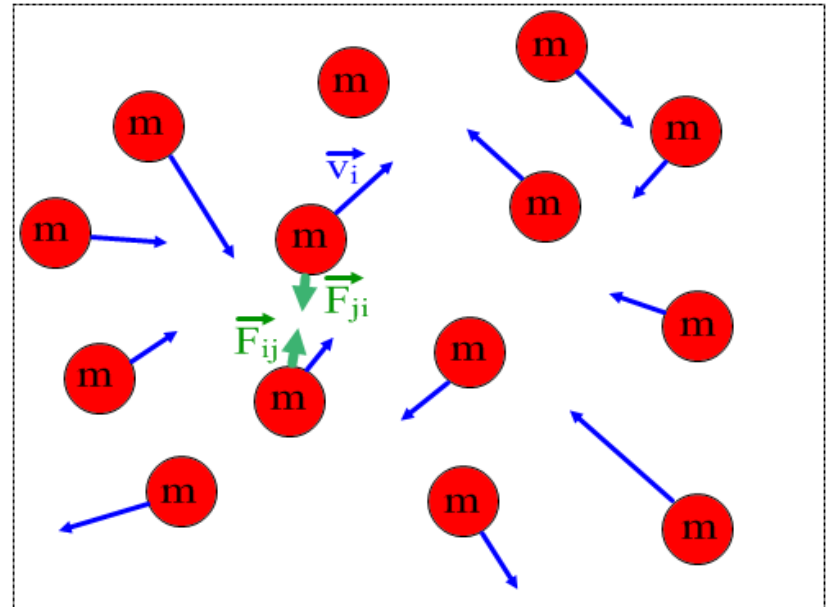
**Statisztikus elmélet:** a nagyszámú részecskére statisztikai törvényszerűségek alkalmazása.

# Belső energia

A rendszer **belső energiája** a részecskék egymáshoz (rendszer tömegközéppontjához) képesti rendezetlen mozgásából származó **kinetikus energia** és a részecskék közötti Van der Waals kölcsönhatáshoz tartozó **potenciális energia**.

$$N \text{ db részecskére: } E_b = \sum_{i=1}^N E_{Ki} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N E_{Pij}$$

Brown-mozgás: A kálium-permanganát ( $\text{KMnO}_4$ ) oldódása vízben azt mutatja, hogy a víz részecskéi nagysebességgel ütköznek a festék rögöcskéikkel. A részecskéknek tehát sebességük, és így mozgási energiájuk van. Mivel számuk igen nagy, ez az energia jelentős.



Bizonyos esetekben a részecskék közötti kölcsönhatások (rugalmas ütközéseket leszámítva) elhanyagolhatók (ideális gázok), ekkor a második tag nulla.

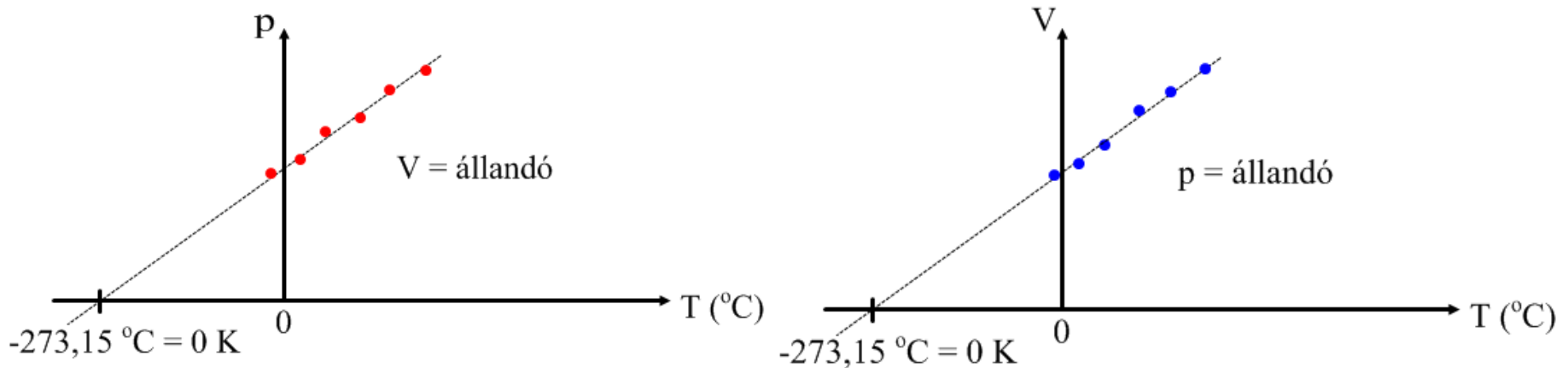
Magasabb hőmérsékleten a mozgás intenzívebb, így a belső energia nagyobb.

Rendezett mozgás mechanikai energiája disszipáció során (pl. súrlódás, közegellenállás) belső energiává alakulhat, növelve a test hőmérsékletét

# Abszolút hőmérsékleti skála

Ideális gáz térfogatát tanulmányozva állandó nyomáson, vagy nyomását tanulmányozva állandó térfogaton, mindkét esetben a hőmérsékletnek lineáris függvénye az eredmény.

A gáz térfogata illetve nyomása lineárisan nullához tart csökkenő hőmérséklet esetén.



Abszolút nulla: ahol a lineáris extrapoláció egyenese metszi a hőmérséklet tengelyt.

$T = -273,15\text{ °C} = 0\text{ K}$  (Kelvin) - A hőmérséklet SI mértékegysége.

Az olvadó jég hőmérséklete ( $0\text{ °C}$ ):  $273\text{ K}$  (kerekítve)

A forrásban lévő víz hőmérséklete ( $100\text{ °C}$ ):  $373\text{ K}$  (kerekítve)

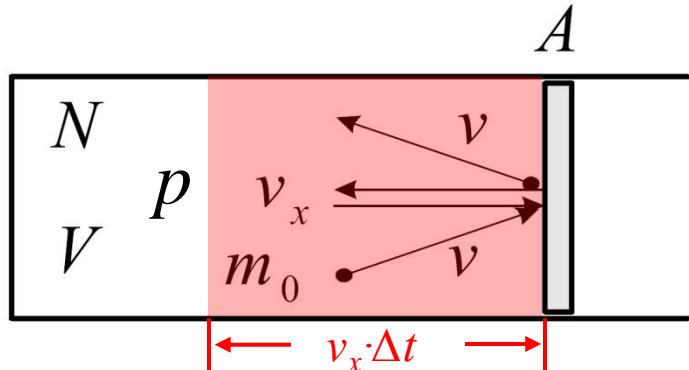
A különbség tehát kelvinben is ugyanannyi, mint Celsius fokokban!

# Egyatomos ideális gáz nyomása

## Ideális gáz:

1. az összes részecske sajátterfoga elhanyagolható a tartály térfogatához képest
2. a részecskék közötti kölcsönhatás vonzóereje elhanyagolható
3. a rendszertelen mozgás során a részecskék a fallal és egymással ütköznek, ez utóbbi igen ritka
4. a részecskék (atomok vagy molekulák) ütközését teljesen rugalmasnak tételezzük fel

Jelen esetben vizsgáljunk **egyatomos ideális gázt** (pontoszerű golyócskák):



$N$ : részecskék száma

$V$ : henger térfogata

$p$ : bezárt gáz nyomása

$m_0$ : részecskék (atomok) tömege

$A$ : dugattyú keresztmetszete

$v$ : részecske sebessége,  $v_x$ : a sebesség  $x$  komponense

- A térfogategységben lévő atomok száma:  $n = N / V$
- Egy atom falra (dugattyú) merőleges lendületváltozása:  $\Delta p_{ax} = 2m_0 \cdot v_x$
- Adott  $\Delta t$  idő alatt a  $v_x \cdot \Delta t \cdot A$  térfogattól származó golyók ütközhetnek a fallal.

Az ütköző atomok száma:  $n \cdot v_x \cdot \Delta t \cdot A$ , tehát a teljes lendületváltozás:  $\Delta p_x = 2m_0 \cdot v_x \cdot n \cdot v_x \cdot \Delta t \cdot A$

A dugattyúra kifejtett erő:  $F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = 2m_0 v_x^2 n A$       Tehát a nyomás:  $p = \frac{F}{A} = 2m_0 v_x^2 n$

# Belső energia és nyomás kapcsolata egyatomos ideális gáz esetén

A nyomásra tehát:  $p = 2m_0v_x^2n$  (ha minden atomnak ugyanaz a  $v_x$  sebessége lenne)

A valóságban azonban a részecskék  $v_x^2$  sebessége különböző, ezért vegyük az  $N$  részecskére vett átlagot:  $\overline{v_x^2}$

Továbbá csak a részecskék egyik fele megy a dugattyú felé, a másik ellentétesen, így osztanunk kell kettővel:

$$p = m_0\overline{v_x^2}n$$

Az atomok azonos valószínűséggel mozognak a tér mindhárom irányába, ezért:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

A teljes sebesség négyzetére tehát:  $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$  vagyis:  $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$

Ezt felhasználva a nyomás:  $p = m_0\overline{v_x^2}n = m_0\frac{1}{3}\overline{v^2}n = m_0\frac{1}{3}\overline{v^2}\frac{N}{V} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}2\frac{1}{2}m_0\overline{v^2}$

Egy atom átlagos mozgási energiája:  $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m_0\overline{v^2}$  Teljes belső energia:  $E_b = N\bar{\varepsilon}$

Beírva a belső energiát a nyomás kifejezésébe és a  $V$  térfogattal beszorozva:

$$pV = \frac{2}{3}N\frac{1}{2}m_0\overline{v^2} = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3}E_b$$

A belső energia:  $E_b = \frac{3}{2}pV$

# Térfogati munka

A **térfogati munka** a környezet által a gázon (rendszeren) végzett munka, miközben annak térfogata változik.

Egy könnyen mozgó dugattyún végzett elemi munka a környezet által, miközben azt  $dx$  távolsággal beljebb nyomja:  $\delta W$

A szükséges erő  $p$  nyomású gáz esetén:  $F = pA$ .

Tehát az elemi munkára:  $\delta W = pA dx$   
Mivel  $A dx = -dV$

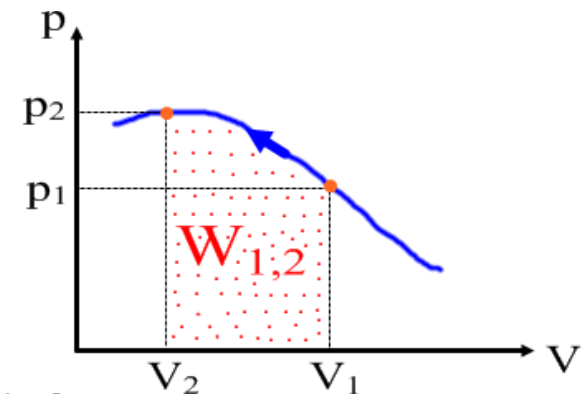
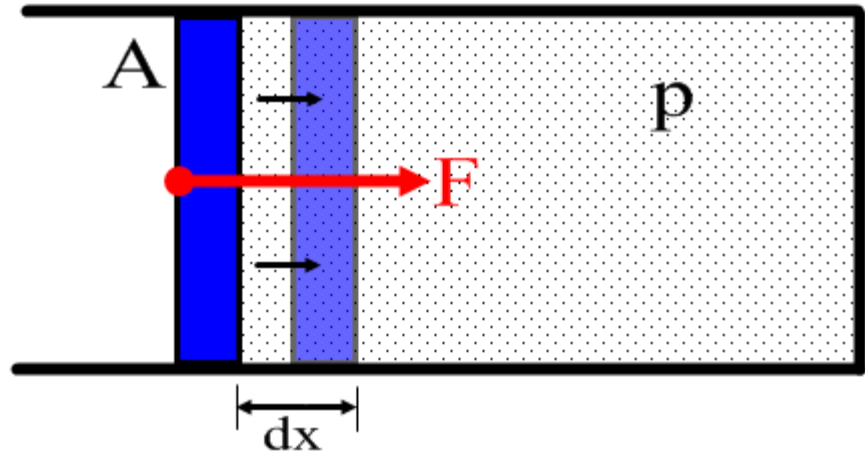
$$\delta W = -pdV$$

Eközben a gáz által végzett munka negatív, mert a gáz kifelé nyomja a dugattyút (az erő ellentétes az elmozdulás irányával):  $\delta W_g = -\delta W$

Tágulás esetén viszont:  $\delta W < 0$  és  $\delta W_g > 0$

Egy véges térfogatváltozás esetén a

nyomás általában változik, ezért integrálni kell:  $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$   
A munkát a  $p$ - $V$  diagramon a görbe alatti terület reprezentálja.



ha a nyomás állandó:  
 $W_{1,2} = -p(V_2 - V_1)$

# Hőközlés

A test belső energiája úgy is nőhet, ha egy magasabb hőmérsékletű test energiát ad neki. Ez a makroszkopikus mozgás (munkavégzés) nélkül átadott energia a **hő**.

Jele:  $Q$  (az energia amit a rendszer a környezettől kap). Mértékegysége: J (Joule)

A rendszer (test, folyadék, gáz) által a környezetnek leadott energia pedig:  $Q_{le} = -Q$

Hőközlés fajtái:

- **hővezetés** (a test anyagában vagy testek között érintkezés útján - pl. főzőlap)
- **konvekció** (a közeg áramlik és ezáltal az energiát is viszi magával - pl. központi fűtés)
- **hősugárzás** (mindenféle közeg nélkül, elektromágneses hullám formájában – pl. Nap)

**Hőkapacitás:** A rendszer hőmérsékletének 1 fokkal emeléséhez szükséges hő:

$$Q = C \cdot \Delta T \quad \text{Mértékegysége: } [C] = \text{J/K vagy J/}^\circ\text{C}$$

A hőkapacitás a rendszer egészét jellemzi, az anyagi minőségtől és mennyiségtől is függ.

**Fajhő:** a rendszer egységnyi tömegű részének hőkapacitása:

$$C = c \cdot m \quad \text{vagyis} \quad Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad \text{Mértékegysége: } [c] = \text{J/(kg} \cdot \text{K) vagy J/(kg} \cdot ^\circ\text{C)}$$

**Mólhő:** a rendszer egy mólnyi részének hőkapacitása:

$$C = c_M \cdot n \quad \text{ahol } n \text{ a mólok száma vagyis } Q = c_M \cdot n \cdot \Delta T$$

$$\text{Mértékegysége: } [c_M] = \text{J/(mol} \cdot \text{K) vagy J/(mol} \cdot ^\circ\text{C)}$$

A fajhő és mólhő már csak az anyagi minőségtől függő mennyiségek!

**A belső energia a rendszer egy állapotát jellemzi, míg a munka és a hő egy folyamatot.**



# Kalorimetria

**Kalorimetria:** A hőmennyiség és a fajhő mérésére szolgáló eljárás.

**Kaloriméter:** Egy ismert hőkapacitású hőszigetelt tartály, benne ismert hőkapacitású folyadékkal.

Eljárás alapja: A rendszerben idővel kiegyenlítődik a hőmérséklet, **termikus egyensúly** áll be.

**Zárt rendszer belső energiája állandó**

Ha  $Q_i$  az  $i$ -edik test által kapott hőmennyiség:

$$\sum_{i=1}^N Q_i = 0$$

$Q$  lehet:

$cm\Delta T$  (melegedés vagy hűlés)

$-mL_e$  (égés során leadott hő)

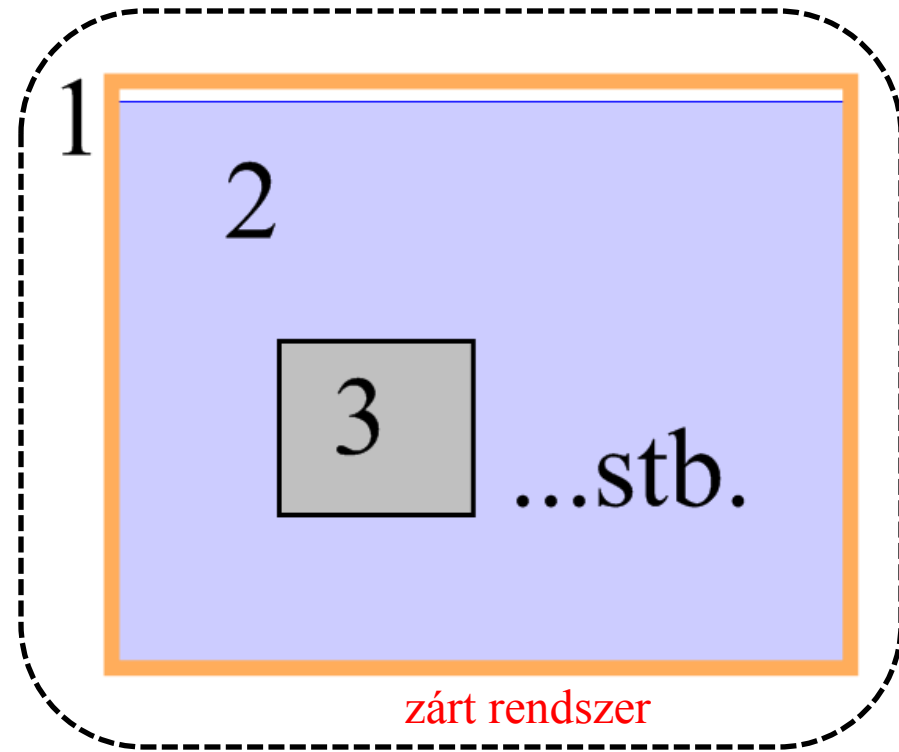
$mL_o$  (olvadás során felvett hő)

$-mL_o$  (fagyás során leadott hő)

$mL_f$  (forrás során felvett hő)

$-mL_f$  (lecsapódás során leadott hő)

**fázisátalakulás során a hőmérséklet nem változik amíg az anyag egésze át nem alakul (olvadás- és forráspont).**



Például három test esetén:  $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 0$

ha nincs fázisátalakulás:

$$c_1 m_1 (T_k - T_1) + c_2 m_2 (T_k - T_2) + c_3 m_3 (T_k - T_3) = 0$$

Ha az egyik mennyiség (pl.  $c_3$ ) ismeretlen, akkor az az egyenletből meghatározható.

# A hőtan első főtétele

A **hőtan első főtétele** kimondja, hogy egy rendszer belső energiájának megváltozása egyenlő a **rendszerrel közölt hő** és a **rendszeren végzett munka** összegével:

$$\Delta E_b = Q + W$$

A munka a környezet által végzett térfogati munka.

A hő a környezettől kapott hő (lehet például súrlódás által disszipált mechanikai energia).

Mivel a belső energia a rendszer állapotára jellemző mennyiség, annak megváltozása egy  $A$  és  $B$  állapotok között nem függ attól, hogy milyen folyamat során történt a változás:

$$\Delta E_b = E_b(B) - E_b(A)$$

Bármilyen körfolyamat ( $A$ -ból kezdve és  $A$ -ban végződve) során természetesen:

$$\Delta E_b = E_b(A) - E_b(A) = 0$$

A tétel differenciális alakja:  $dE_b = \delta Q + \delta W$

