

A kinetikus gázelmélet alapjai; a nyomás, a hőmérséklet és a belső energia kinetikus értelmezése

Feltételek: a részecskék kis gömbök

$d \ll \ell$ szabad úthossz: két ütközés közt megtett út
részecskeátmérő

- minden ütközés tökéletesen rugalmas
- a részecskék mozgásának nincs kitüntetett iránya

Leírás: * hat dimenziós fázistérben

\underline{r} : helyvektor (3D - hál van)
 \underline{v} : sebességvektor (3D - hál van)

* elemi térfogatot vizsgálunk

$[x, x+dx] \quad [v_x, v_x+dv_x]$
 $[y, y+dy] \quad [v_y, v_y+dv_y]$
 $[z, z+dz] \quad [v_z, v_z+dv_z]$

$$\frac{dN}{N} = f(\underline{r}, \underline{v}, t) dx dy dz \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$$

elemi térfogatban lévő részecskék száma $d\tau$ elemi fázistérfogat

normálizáltság: a rendszerre jellemző információ megvan benne
 • segítségével adott fizikai mennyiség várható értéke (átlagértéke):

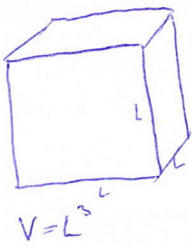
$$\int f(\underline{r}, \underline{v}, t) d\tau = 1$$

teljes térfogat

$$\bar{q} = \int q(\underline{r}, \underline{v}, t) f(\underline{r}, \underline{v}, t) d\tau$$

teljes térfogatra időfüggetlen

A nyomás kinetikus értelmezése:



m_0 tömegű részecskék ütköznek rugalmasan a kocka falával Δt idő alatt

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x} \quad \underline{v} = (v_x, v_y, v_z)$$

impulzusátadás a falnak \rightarrow egy részecskéből származó erő

$$\Delta p_x = 2m_0 \cdot v_x$$

tökéletesen rugalmas

$$F \approx \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{m_0 v_x^2}{L}$$

a falra ható összes erő

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2m_0 \cdot v_x \cdot v_x}{2L}$$

$$F = \frac{N \cdot m_0 \cdot \overline{v_x^2}}{L}$$

az összes részecske sebességének átlaga

A falra ható teljes erőből származó nyomás:

$$p = \frac{F}{L^2} = N \cdot \frac{m_0 \bar{v}_x^2}{L^3}$$

a sebességek nincs kitüntetett iránya

$$|\mathbf{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (\text{Pitagorasz-tétel})$$

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

a falra ható ~~erő~~ nyomás:

$$p = \frac{N m_0 \bar{v}^2}{3 L^3}$$

mérték
mennyiség

mikroszkopikus leírás

$$\frac{N}{L^3} = n_v = \frac{N}{V}$$

$$[n_v] = \frac{db}{m^3}$$

négyzetes sebesség

$$\bar{E}_m = \frac{1}{2} m_0 \bar{v}^2$$

a részecskék átlagos mozgási energiája

$$p = \frac{1}{3} \cdot n_v \cdot m_0 \cdot \bar{v}^2$$

$$p = \frac{2}{3} \cdot n_v \cdot \bar{E}_m$$

Gázkeverék esetében (m_0, m_1, \dots tömegű részecskék):

$$p = \sum p_i = \frac{2}{3} \sum n_{vi} \cdot \bar{E}_{mi} \quad (\text{Dalton})$$

párhuzamos gázmennyiség

A hőmérséklet kinetikus értelmezése

fenomenológia: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$

egysíttett gáztörvény

$$pV = N \cdot k_B \cdot T$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \quad (\text{Boltzmann-állandó})$$

$$V \cdot p = \frac{N}{3} m_0 \bar{v}^2$$

$$k_B T = \frac{2}{3} \bar{E}_m \rightarrow \text{a hőmérséklet kinetikus értelmezése}$$

$$\bar{E}_m = \frac{3}{2} k_B T$$

ekvipartíciós tétel:

$f=3$: szabadsági fok: az energia kifejezésében szereplő négyzetes tagok száma

az egy szabadsági fokra jutó átlagos energiája

$$\frac{1}{2} k_B T$$

equipartíció tétel - megjegyzések

- csak magas hőmérsékleten igaz (a szabadsági fokok kiefoglalása)
- az energia egyenként oszlik el a szabadsági fokok közt

egytanús gáz:

$$f = 3, \text{ csak transzláció}$$

kétatanús gáz:

$$f = 3 + 2, \text{ transzláció és forgás (2 tengely körül)}$$

$$E_m = E_{tr} + \frac{1}{2} \Theta_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} \Theta_2 \omega_2^2$$

kétatanús gáz:

$$f = 3 + 2 + 2, \text{ transzláció, forgás, rezgés}$$

$$E_{\text{rezg}} = \frac{1}{2} \overline{Dx^2} + \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

↑
nem a transzlációs sebesség

A belső energia kinetikus értelmezése

belső energia: ideális gázban a tömegpontok összenergiája

$$U = N \cdot \bar{E}_m = N \cdot \frac{f}{2} \cdot k_B \cdot T$$

ideális gázban a belső energia csak a hőmérséklettől függ

fajhőlépcsők:

$$C \triangleq \frac{dU}{dT} \quad C - \text{mólhő}$$

↑
fajhő

állandó térfogatán vett mólhő:

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

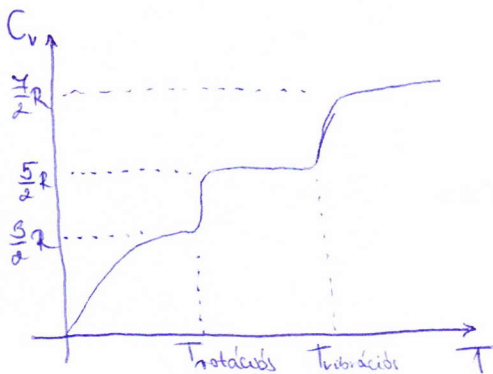
ideális gázra:

$$pV = nRT = N \cdot k_B \cdot T$$

$$U = \frac{f}{2} N k_B T$$

NR

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{f}{2} \cdot R$$



Valódi gázok állapotegyenlete és belső energiája
 Transzportfolyamatok gázokban

Reális gázok, a van der Waals-modell

- az ideális gáz modelljének megsértése pár empirikus paraméterrel
 - a részecskék hitelessége véges, nem 0
 - a részecskék közt kölcsönhatás van

• motiváció: $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$ (az ideális gáz modellje)

• rendelkezésre álló térfogat:

$V \rightarrow V - nb$ ← bizált térfogat (empirikus paraméter)
 - a részecskék véste miatt



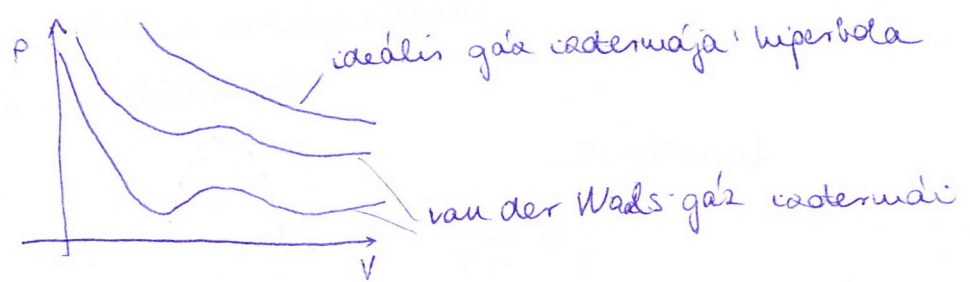
• nyomás: vonzó kölcsönhatás \rightarrow csökkenti a nyomást
kihúzó nyomás

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

a, b empirikus faktor

$$\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{N_A}\right)^2 = n_V^2 \cdot \left(\frac{1}{N_A}\right)^2$$

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

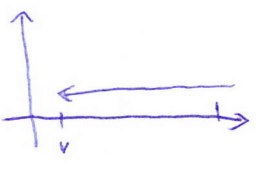
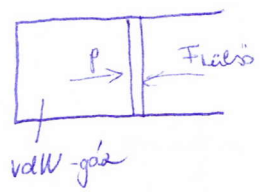


Reális gázok belső energiája

• a belső energia függ a térfogattól is

$$U_{vdW}(V) - U_{vdW}(V = \infty) = \int_{V=\infty}^V dW = \int_{V=\infty}^V F ds$$

↑
munkatétel



$$dW = F_{belso} \cdot ds = p \cdot A \cdot ds = -pdV$$

$$dW = -pdV$$

összenyomás \rightarrow pozitív munkát végezünk
 $dV < 0$ $dW > 0$

ha a gáz tágul \rightarrow a belső munka negatív
 $dV > 0$ $dW < 0$

A kötéris nyomás munkavégzése

$$p_{\text{kon}} = -\frac{an^2}{V^2} < 0$$

$$U(V) - U(V=\infty) = -\int_{V=\infty}^V p_{\text{kon}}(V') dV' = \int_{\infty}^V \frac{an^2}{V'^2} dV' = -an^2 \left[\frac{1}{V'} \right]_{\infty}^V = -\frac{an^2}{V}$$

$$U_{\text{vdW}}(V) = U_{\text{id}} - \frac{an^2}{V} = \frac{f}{2} N k_B T - \frac{an^2}{V} \quad \text{tehát } U_{\text{vdW}} = U(V, T)$$

a van der Waals-gáz teljes belső energiája

ezért lesz fontos

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \leftarrow V \text{ állandó}$$

Transportfolyamatok gázokban

- ha a fizikai mennyiségek nem egyenletes a térbeli eloszlása, (inhomogén) a gradiensek nem 0

akkor áramlások alakulnak ki, áramok lesznek

töltés
↓
áram
↓
hő

különböző koncentráció → diffúzió
különböző elektromos pot. → töltésáramlás
különböző hőmérséklet → hőáram, hővezetés

- legáltalánosabb leírás: Boltzmann-egyenlet

Az $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ nőtérrelfüggvényt vizsgálja

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{szó}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{diffúzió}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ütközésből}}$$

általános megoldása csak spekulatív esetben csúsz

Itt csak diffúziós és ütközési tag, utóbbit szabadútközés-bizonyításban vizsgáljuk

A részecske mozgása



- két részecske ütközik, ha két részecske közepének távolsága kisebb, mint egy részecske átmérője
- olyan mozgás, mintha a sugári csőben mozogna
- a kis cső térfogata:

$$dV = \bar{v} \cdot d^2\pi dt \triangleq \bar{v} \cdot \bar{A} dt \quad \bar{A} \text{ hatáskeresztmetszet}$$

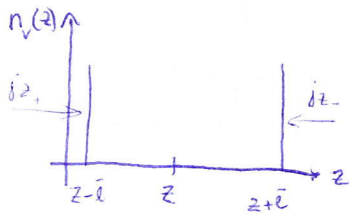
$$\bar{v} = \bar{v} dt \rightarrow dV = \bar{v} \cdot \bar{A} = \frac{V}{N} = \frac{1}{n_v} \text{ egy részecskére jutó térfogat}$$

pl: ideális gázban

$$\frac{V}{N} = \frac{k_B \cdot T}{p} \rightarrow \bar{v} = \frac{k_B T}{p \cdot \bar{A}}$$

kapcsolat makro- és mikromennyiség között

Diffúzió a szabadútkossa-közeletben



$n_v(z)$: részecskeáram - mennyiség

j_{z+} : balról és jobbról jövő részecskeáram - mennyiség
diffúziós részecskeáramlás

$$j_z^{diff} = j_{z+} - j_{z-}$$

általában tudjuk:

$$j = \frac{1}{4} n_v \bar{v}$$

$$j_z^{diff} = \frac{1}{4} \bar{v} (n_v(z-l) - n_v(z+l))$$

szabadútkossa-közeletben: $n_v(z-l) = n_v(z) - \bar{l} \frac{dn_v}{dz} + \dots$
 $n_v(z+l) = n_v(z) + \bar{l} \frac{dn_v}{dz} + \dots$

elhanyagolható tagok

$$j_z^{diff} = \frac{1}{2} \bar{l} \cdot \bar{v} \cdot \frac{dn_v}{dz}$$

megjegyzés: $\bar{l} \cdot \frac{dn_v}{dz} \approx \Delta n_v$

előjel: -

3D-ben: $j^{diff} = -\frac{1}{2} \bar{l} \bar{v} \nabla n_v$

új fizikai mennyiség:

$$j^{diff} = -D \nabla n_v$$

$$D = \frac{1}{2} \bar{l} \bar{v}$$

diffúziós állandó

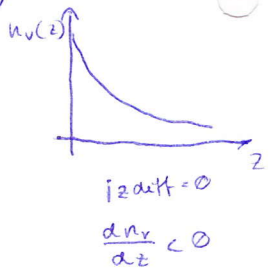
- a prefaktor pontos értéke a dimenzióktól függ

- általában D függ: p, T, μ

$$D \sim \frac{1}{\mu}$$

- p : urándúsítás: $^{235}U \rightarrow ^{238}U$

D-ben 0,63% különbség



Hővezetés:

$$\bar{E} = \frac{f}{2} k_B T$$

$$j_z^{hő} = j \cdot \frac{dE}{dz}$$

$$j_z^{hő} = \frac{f \cdot k_B}{8} n_v \bar{v} (T_+ - T_-)$$

$$[j_z^{hő}] = \frac{J}{m^2 s}$$

innen: $j_z^{hő} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dz}$

λ hővezetési együttható

3D-ben $j_z^{hő} = -\lambda \cdot \nabla T$

$$\lambda = \frac{f k_B}{8} n_v \bar{v}$$

Fourier-törvény

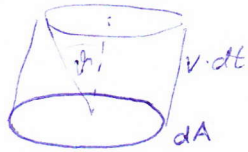
2. Részecskeáram - sűrűség

$f(r)$: a részecsek sűrűségfüggvénye

$dN_r = N \cdot f(r) dr$ azon részecsek száma, melyekre $[r, r+dr]$ intervallumban van a részecsek

$$dN_{dv, \vartheta, \varphi} = dN_r \cdot \frac{d\Omega_{\vartheta, \varphi}}{4\pi} \cdot \frac{dV}{V}$$

azon részecsek száma, melyek dV -ben vannak, r sebességgel, ϑ, φ irányban mozognak ($d\Omega$ elemi térszögben van)



Hány részecske érkezik dt idő alatt a dA felületre?
lyukba

Azok fognak beérkezni, melyek a megadott térfogatumban vannak, és jó irányba mozognak

$$dV = v dt \cdot \cos \vartheta \cdot dA$$

$$dN_{dA, dt} = \int dN_{dv, r, \vartheta, \varphi} = \int \frac{N}{V} v f(v) dv \cdot \frac{1}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot dt \cdot dA =$$

feltértelezve
és minden lehetséges
sebességre

 $= dA \cdot dt \cdot \frac{1}{4} n_v \cdot \bar{v}$

Bevetjük: j : részecskeáram - sűrűség

egységnyi idő alatt egységnyi

~~területen~~ átáramló részecsek száma felületen

$$dN_{dA, dt} = j \cdot dA \cdot dt$$

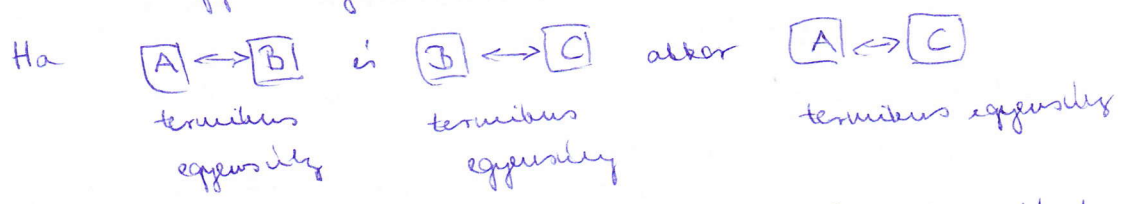
$$j = \frac{1}{4} n_v \cdot \bar{v} \quad \left[[j] = \frac{1}{m^3} \right] \cdot \frac{1}{m^2 s} \quad ; \quad \frac{m}{s}$$

A hőmérséklet fogalma, gázhőmérséklet. A barometrikus magasságformula

Empirikus hőmérséklet

- hőmérséklet: kétféle nap fogalom
hőmérséklet \neq hőmennyiség
- tapasztalatok:
 - adott környezetben a testek hőmérséklete állandó
 - az érintkező testek hőmérséklete egyes lesz
 - a testek fizikai tulajdonsága (kossa, sűrűség, kémiai állapot, mások) függ a hőmérséklettől
- a termikus egyensúly tranzitív

pl: lény melegbb, mint vasdarab
a vasdarab jobban elfogadja a vizet



Ezért meg lehet adni egy empirikus hőmérséklet-skálát

- a hőmérséklet-skálához kell:
 - mérhető tulajdonság
 - skálátörvény
 - egység
 - nullpont
- Celsius-skála:
 - pl: Celsius-skála:
 - higany kossa
 - lineáris skálátörvény
 - víz és jég kosskülönbségeinek $\frac{1}{100}$ része
 - olvadó víz-jég keverék
 - adott nyomás

$x(t)$ higany kossa adott hőmérsékleten

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

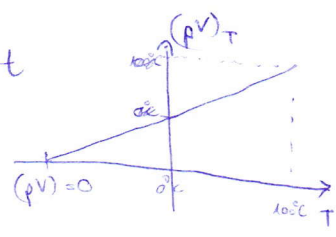
x_0 : higany kossa 0°C -on
 x_f : higany kossa 100°C -on

ideális gázhőmérsékleti skála

$$pV = nRT \text{ (egyszerűített gáztörvény)}$$

pV : mérhető mennyiség, mérjük $(pV)_f$ -t és $(pV)_0$ -t

$$R = \frac{(pV)_f - (pV)_0}{n \cdot 100} \text{ mérhető}$$



a skála nullpontja:

$$T_0 = \frac{(pV)_0}{nR} = \frac{100(pV)_0}{(pV)_f - (pV)_0} \text{ extrapoláljuk}$$

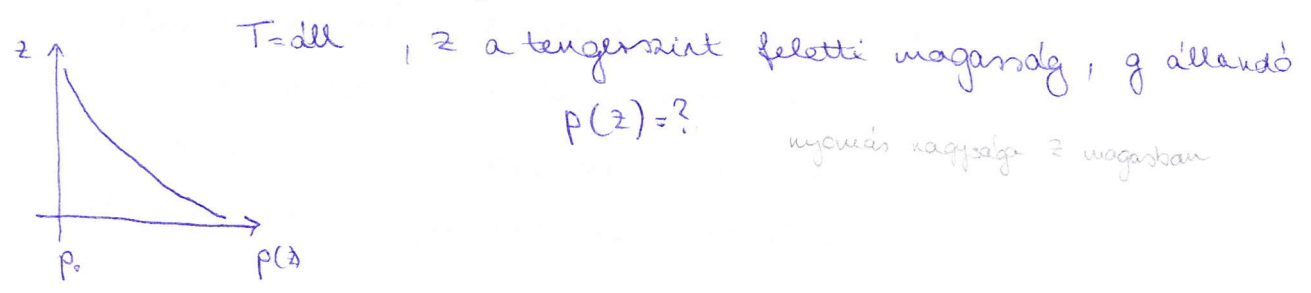
$$T_0 = 273,15\text{K} = 0^{\circ}\text{C}$$

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15\text{K}$$

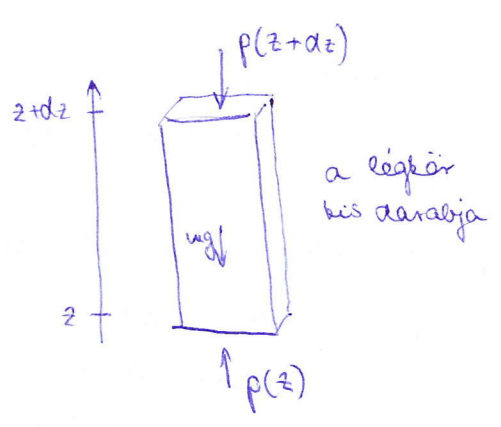
ideális gázkönsékleti skála - megjegyzés:

- az ideális gáztörvény csak légköri nyomás és szobakönséklet körül jó közelítés
- OK nem érhető el

Barometrikus magasságformula:



mozgásegyenlet: erők egyensúlya



$$m = \rho \cdot A \cdot dz$$

$$p(z+dz) \cdot A - p(z) \cdot A + \rho g A dz = 0$$

$$p(z+dz) = p(z) + \frac{d(p(z))}{dz} \cdot dz + \mathcal{O}(dz^2)$$

elhanyagolható

$$\frac{d p(z)}{dz} \cdot dz \cdot A = -\rho \cdot g \cdot A \cdot dz$$

$$\frac{d p(z)}{dz} = -\rho(z) \cdot g \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{N m_0}{V} = n_v m_0$$

m_0 : egy részecske tömege

$$p = n_v k_B \cdot T$$

$$n_v = \frac{p}{k_B T}$$

$$\frac{d p(z)}{dz} = - \frac{m_0 \rho \cdot p}{k_B T}$$

Termodinamikai állapotjellemzők, kölcsönhatások és állapotjellemzők. Belső energia, hő, a hőtan 1. főtétele

Leíró hőtan:

• fizikai mennyiségek:

• extenzív: V, n, N, S
 a rendszer mérettől függ
 alrendszerre additív

• intenzív: p, μ, T
 a rendszer mérettől független
 alrendszerben azonos
 különböző rendszerek kölcsönhatásakor kiegyenlítődik

állapotjellemzők: az egyensúlyt jellemző fizikai mennyiségek

• egyensúly: a rendszerre jellemző fizikai mennyiségek térfékben és időben állandóak

0. főtétele: a rendszer magára hagyva eléri az egyensúlyt

• kölcsönhatás: az intenzív mennyiség (termodinamikai erő) különbözőség miatt az extenzív mennyiség megváltozását

kölcsönhatás	intenzív	extenzív	szigetelés
mechanikai	p nyomás	V térfogat	merev fal
termikus	T hőmérséklet	S entrópia	hőszigetelő fal
anyag	μ kémiai potenciál	n anyagmenny.	anyagáramlást akadályozó fal
elektrosztatikus	φ elektromos potenciál	q töltés	elektromosan szigetelő fal
elektromos dipól - kölcsönhatás	E elektromos tér	p dipólmomentum $p = q \cdot d$	
mágneses	B mágneses indukció	m mágneses dipólmomentum	mágnesesen áteresztő fal

• fogalmak

zárt rendszer: nincs kölcsönhatás a környezettel

folyamat: állapotjellemző megváltozása

közelítés
 tökéletes
 egyábról
 más

kvázistatikus folyamat: lassú folyamat, mely egyensúlyi állapotban keresztül zajlik
 reverzibilis folyamat: a külső hatást megfordítva a rendszer a kiindulási állapotra jut vissza

- állapotjelzők - állítás: ahány fajta kölcsönhatásban vesz részt a rendszer, annyi szor 2 db állapotjelzője lehet

tapasztalat: → nem kell ennyi állapotjelző

- elég ismerni az egyik darab extenzív állapotjelzőt, ahány kölcsönhatásban vesz részt a rendszer, plusz a rendszer egy darab intenzív paraméterét

tulakodóval rendszer: több paraméter van, mint szükséges

lesznek összefüggések az állapotjelzők közt

összefüggések:

$$f(p, V, T, S, \mu, n, \dots) = 0 \quad \text{pl. ideális gáza}$$

hőnyereség

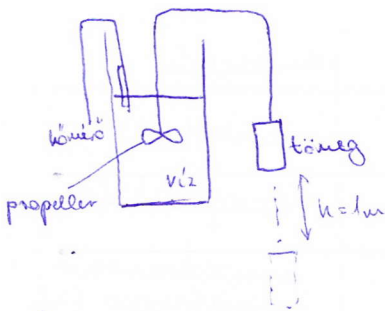
$$pV = nRT = 0$$

A kötélen első főtétel

tapasztalat: a mechanikai munka hővé alakul
 energamegmaradás tétel: I. főtétel

Joule: kvantitatív kísérlet

- a mechanikai munka megváltoztatja a testek termikus állapotát
- a rendszer két állapota között átmenetkor mindig ugyanannyi mechanikai munkát kell végezni



pl: $m = 1 \text{ kg}$

$$W_{\text{mech}} = \Delta E_{\text{pot}} \approx 10 \text{ J}$$

$$1 \text{ kg víz } c_{\text{víz}} = 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T = 2 \text{ mK} \\ \text{?} \\ \text{nehéz} \\ \text{bizonyítani} \end{array} \right\}$$

$$W = \Delta E_{\text{mech}} = \int \underline{F} \cdot d\underline{r}$$

$$E_{\text{mech}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

mechanikai analógia
 alapján definiálható
 belső energia
 (állapotjelző, termodinamikai
 potenciál)

$$\Delta U_{AB} = \int_A^B \underline{F}_{\text{pot}} \cdot d\underline{r} = U_B - U_A \text{ (útfüggetlen)}$$

$$\Delta U_{AB} = W_{A \rightarrow B}^{\text{adiabaticus}} \text{ (nincs hőcserélés)}$$

a mechanikai munkavégzés
 a belső energiát változtatja meg

- belső energia tulajdonságai:

- extenzív jellegű

$$- U = U(T, p, \mu) \text{ vagy } U = U(p, V, n)$$

- tapasztalat: a testek belső energiáját hőközéssel is meghatározhatjuk

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W + Q \quad (W \text{ és } Q \text{ előjelen mennyiségek!})$$

\uparrow rendszeren végzett munka \nwarrow rendszerrel közölt hő

1. főtétel: energiamegmaradás törvénye hőtani folyamatokra

végis folyamatokra:

$$\Delta U = W + Q$$

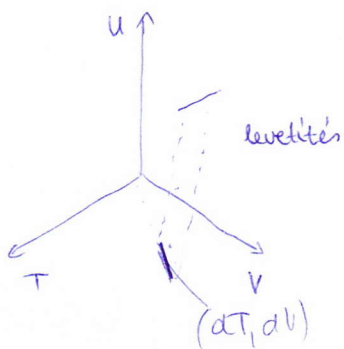
elemi folyamatokra:

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

dU : U teljes differenciálja
(útfüggetlen)
 $\delta W, \delta Q$: elemi munka és hő
(útfüggő)

- a belső energia teljes differenciálja

$U = U(T, V)$ U : T és V terén értelmezett skalárfüggvény

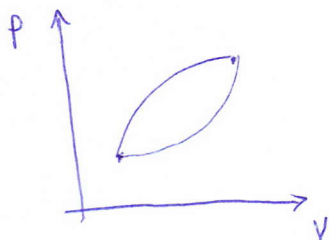


$$dU = \nabla U \cdot (dT, dV)$$

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

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

• pl:



munkavégzés és a közölt hő útfüggő

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

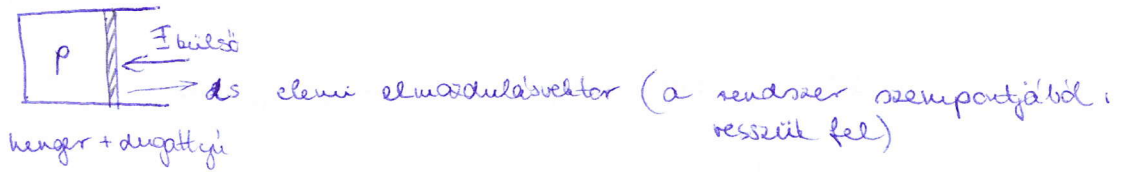
$$\delta Q = dU - \delta W = \delta W^{ad} - \delta W$$

a közölt hő munkavégzéssel
megkapható

Általánosított munka, hőkapcsolás, fajhő.
 Entalpia, ideális gáz belső energiája és az entalpia

Munkavégzés feltételei

- mechanikai (egyszerű)



$$|F_k| = p \cdot A \quad \delta W = F_k \cdot ds = -p \cdot A \cdot ds = -p dV$$

ha a gáz térfogatul, a munka negatív
 összehajlik pozitív

$$dV > 0 \Rightarrow dW < 0$$

$$dV < 0 \Rightarrow dW > 0$$

- elektrosztatikus tér munkája

$$\delta W = \varphi \cdot dq$$

↑
potenciál

←
elemi töltésváltozás

- anyagi:

$$\delta W = \mu \cdot dn$$

↑
kémiai potenciál

- általánosán:

$$\delta W = x \cdot d\xi$$

↑
intenzív

←
extenzív mennyiség

többszörös munka:

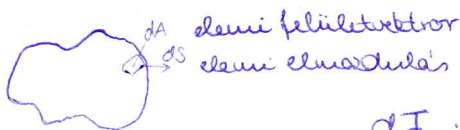
$$\delta W = \sum_i x_i \delta \xi_i$$

általánosított munka

i. főtétel általános munkával:

$$dU = \underbrace{\sum_{i=1}^N x_i d\xi_i}_{\delta W} + \delta Q$$

- mechanikai (általános)



elemi munkavégzés elemi felületdarabok

$$dF_L \cdot ds = -p \cdot dA \cdot ds \quad dA = |ds|$$

$$\delta W = \oint_A dF_L \cdot ds = -p \oint_A dA \cdot ds = -p \oint_A dA \cdot ds$$

végleges térfogat változása

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B p(V) dV \leftarrow \text{ütfüggő}$$