(09.05.)

m

Kis. Fiz. E. 3.

A tudományos megismerés folyamata

Megfigyelés (kísérletek) → Fizikai mennyiségek definiálása → összefüggések megállapítása → jóslat (elmélet) → Ellenőrzés → Megfigyelés

- Paradigmaváltás (Thomas Kuhn)
  |||
  nagy ugrás az elméletben (szemléletváltás)
- Korrespondencia elv: új elmélet tartalmazza a régit (határesetben)

Példa: Tömegvonzás tv-e:

Bolygók mozgása → Fiz. menny.: év, hó, nap, később hol? (szög)

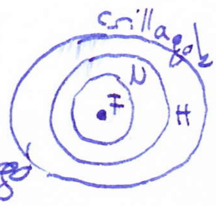
retrográd mozgás (5 bolygó)

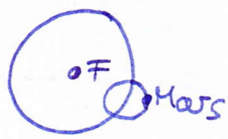
ö.F.: Nap, Hold csillagok 1 nap alatt megkerülik a Földet

Elmélet: Ptolemaiosz (kr. e. II. sz.)

"Geocentrikus világkép"

Bolygók: pl. Mars: körön mozog
körön mozog





Galilei ~1610

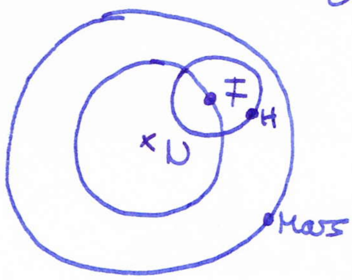
távcső → jobb megfigyelések

Jupiter holdjai (mini naprendszer)

Vénusz fázisváltozása: → Nap körüli keringés

Kopernikuszi-forradalom ~1610

Heliocentrikus világkép ⇒ paradigmaváltás



F: forog a tengelye körül

Mars: körön mozog, retrográd mozgás is kijön

Tycho Brahe 1580-1605

nagyon pontos bolygómegfigyelések

⇒ Mars mozgását nem írja le pontosan a heliocentrikus világkép

↳ m.o.: Mars a heliocentrikus világképben körön mozgó körön mozog

+1 kör → még pontosabb leírás

Kepler 1609-1616

Brahe segédje

Paradigmaváltás → bolygók ellipszispályákon mozognak

→ Kepler tv.-ek

(Szerencse: Marsnak nagy az ellipticitása)

→ fenomenologikus összefüggések

↳ = jelenséget leíró (nem mond ki természeti tv.-eket)

Newton 1680

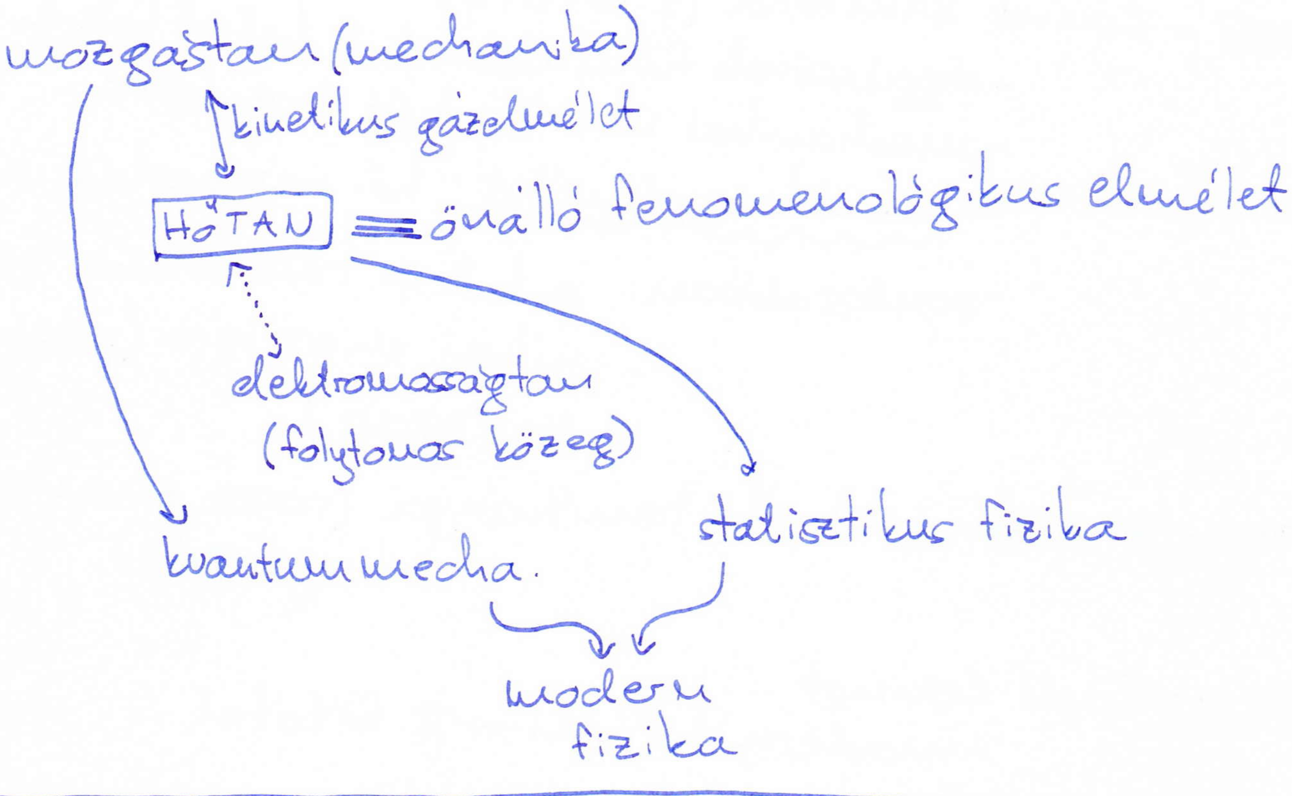
Egyetemes tömegvonzás törvénye (igazi elmélet)

$F \sim \frac{1}{r^2}$ → visszaadja a Kepler tv.-eket (korrespondencia)

Hőtan / Termodinamika

Miért:
- fizika fejlődéstörténetében fontos (pl.: energia megm.)
- modern fizikai gondolkodást mutat be
- hétköznapi életben fontos
- kís. fiz. módszertanát szemlélteti
- modern koncepciók (pl. entrópia)
- műszaki és biofizikai területeken fontos fogalmak
- kelleni fog stat. fiz.-hez, szil. fiz.-hez

Hőtan helye:



HŐTAN TÖRTÉNETE

1650 – Otto von Guericke → első vákuum
→ cáfolta Arisztotelészt: „természet irtózik a vákuumtól"

1656 – Robert Boyle: összefüggés a gázok nyomása, térfogata, hőm.-e között

1679 – Denis Papin: kukta (Boyle tanítványa)

1697 – Thomas Savery: első gőzgép → motiválta a kukta biztonsági szelepe :D

1712 – Thomas Newcomen: javított gőzgép

1720 – Joseph Black
- mi a hő?
- kalorikum elmélet: „a hő egy anyag", de nincs tömege
- fiz. menny.-et keresett
- új fogalmak:
  - hőmennyiség
  - fajhő
  - hőkapacitás
  - látens hő
  - kalória

1798 – Count Rumford (I. főtétel felé lépés)
- ágyúcsövek fúrásakor hő keletkezik
- mechanikai munka hőt hoz létre
- ⇒ kinetikus elmélet: hő: részecskék mozgása
- pontosabban: a hő a részecskék mechanikai energiája (potenciális + mozgási)

1750 – J. Watt J. Black tanítványa (rossz elmélet → jó gép)

1824 – Sadi Carnot
- modern hőtan → II. főtétel

1841 – James Joule
- Joule kísérlet ⇒ I. főtétel

1850 – Clausius
- kalorikum és kinetikus elmélet ekvivalens, ha kalorikum megmaradást energiamegmaradással helyettesítjük

1860- Statisztikus hőtan
- Maxwell
- Boltzmann (entrópia)
- Planck (III. főtétel)
- Clausius
- Gibbs

Empirikus hőmérséklet

- hétköznapi fogalom
- hőmérséklet és hőmennyiség nem azonos

pl.: láng melegebb ⟷ meleg vasdarabban több a hő

"melegebb" "több benne a hő"

<u>Tapasztalatok</u>: - adott környezetben a testek hőm.-e áll.-ó
- érintkező testek hőm.-e kiegyenlítődik
- testek fizikai jellemzői: (hossz, sűrűség, szín) függ a hőm.-től

- <u>Termikus egyensúly tranzitív</u>:

$\boxed{A} \longleftrightarrow \boxed{B}$ és $\boxed{B} \longleftrightarrow \boxed{C}$ $\Longrightarrow$ $\boxed{A} \longleftrightarrow \boxed{C}$

term. egyensúly-ban van — is term.e.-ban van — is

$\boxed{\text{hőtan 0. főtétele}}$ (term.e. tranzitivitását fejezi ki)

ezért lehet ún. empirikus hőm.-et definiálni és hőm. skálát megadni

<u>Ami kell</u>: - mérendő tul.-ág
- skála tu. (pl. lineáris méret)
- egység
- nullpont

pl.: Celsius skála: - Hg hossza (hőtágulás)
(1)
- lineáris skála tv.

nyomás függő, 10^5 Pa a referencia

- egység $100°C$: saját gőzével egyensúlyban levő víz hőm.-e
- 0 pont: olvadó jég-víz keverék hőm.-e

$x(t)$: hőmérőben Hg hossza t hőmérsékleten

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

x_0: Hg hossza víz-jégben
x_{100}: Hg hossza forróvízben

(2)
pl.:
Ideális gázhőmérsékleti skála:

$\boxed{pV = nRT}$ egyesített gáz tv.

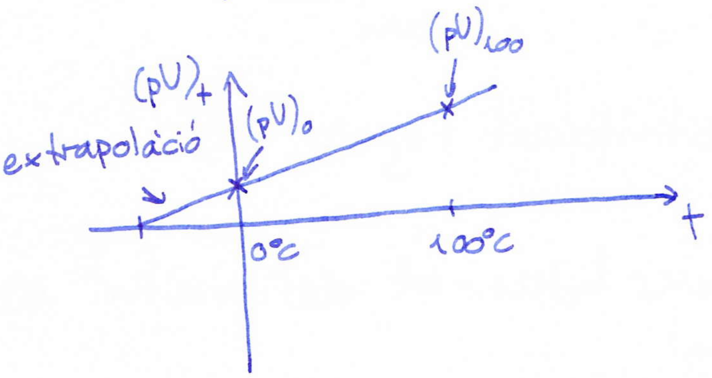
ideális gázokra

n: anyagmennyiség
$R = 8{,}314 \frac{J}{K \cdot mol}$ gázállandó

$[pV] = J$

$(pV)_T$ a mérendő mennyiség adott hőmérsékleten

mérjük $(pV)_f$ és $(pV)_0$
$f = 100°C$ $0: 0°C$



Tapasztalat: görbe meredekség nR

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

$$T_0 = \frac{(pV)_0}{nR} \quad \text{és} \quad T_{100} = \frac{(pV)_{100}}{nR}$$

ideális gázhőmérsékleti skálán a $0°C$ értéke

Kis Fiz 3 E-6

innen: $T_0 = \frac{(pV)_0}{(pV)_f - (pV)_0} \cdot 100$ csak a mért pV értékektől függ, n-től nem

$T_0 = 273{,}15$ K $= 0°C$ $\Rightarrow$ kelvin skála: $t(K) = t(°C) + 273{,}15$

Diszkusszió: - ideális gáz csak szobahőm. körül és légköri nyomás körül jó közelítés

- mégis az extrapoláció 0 K-re jó értéket ad
- 0 K (absz. 0 fok) nem érhető el
- 273,16 (jön) víz hármaspont hőm.-e

(09.12.)

Kinetikus gázelmélet

A mérhető (fenomenologikus) mennyiségeket visszavezeti részecskék mozgására

Feltevései: • részecskék kis gömbök (közelítés)

$d \ll l$ — szabad úthossz (két ütközés közötti út)

átmérő

• minden ütközés rugalmas (lsd. mikrorészeknél rugalmatlan ütközés $\Leftrightarrow$ gerjesztés)

• nincs megkülönböztetett irány (izotróp)

• mozgás rendezetlen

Matematikai kitérő, leírás:

• 6 dimenziós fázistér: hely + seb. vektor (3+3 koord.) $\underline{r}$ $\underline{v}$

• fázistér elemi térfogata $d\tau \Rightarrow$ $[x, x+dx]$ $[v_x, v_x+dv_x]$
$[y, y+dy]$ $[v_y, v_y+dv_y]$
$[z, z+dz]$ $[v_z, v_z+dv_z]$

• N db részecske: dN a $d\tau$ elemi térfogatban levő részecskék száma

• Def.: $\frac{dN}{N} \doteq \underbrace{f(\underline{r}, \underline{v}, t)}_{\text{sűrűség}} d\tau$

fgv.: rendszerre jellemző infók benne vannak

$\Updownarrow$

adott helyen, adott seb.-el hány részecske van

f tul.-a: $\int\limits_{\text{teljes tér}} f(\underline{r}, \underline{v}, t) d\tau = 1$

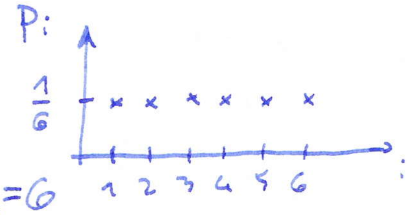
Adott fizikai mennyiség $q(\underline{r}, \underline{v}, t)$ (pl.: energia, impulzus stb.) átlag értéke (várható érték)

$\bar{q} = \int\limits_{\text{telj. tér}} q(\underline{r}, \underline{v}, t) f(\underline{r}, \underline{v}, t) d\tau$

pl. $q(\underline{r},\underline{v},t) = x$ akkor $\bar{x} = \int\limits_{\text{telj. tér}} x \cdot f(\underline{r},\underline{v},t)\, d\tau$

Várható érték és sűrűség fgv.

1. Diszkrét valószínűségi változó



Dobókocka: $p_1 = p_2 = \dots = p_6$

Játék: 6-ot dobok => +6 Ft $\quad x_6 = 6$

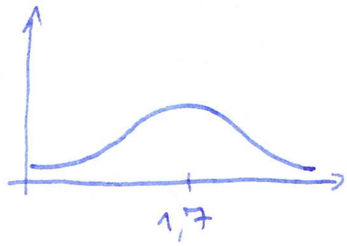
$\forall$ más 1F-ot vesztek $\quad x_1 = \dots = x_5 = -1$

$$\bar{x} = \sum_i p_i x_i = \frac{1}{6} \cdot 6 - \frac{5}{6} = \frac{1}{6}$$ (hosszú távon nyerek)

2. Folytonos valószínűségi változó

sűrűség fgv. } deriváltja
eloszlás fgv.

pl.: népességben férfiak magasság szerinti eloszlása



$$\int_0^\infty f(x)\,dx = 1$$

átlag $\bar{x} = \int_0^\infty x f(x)$

Gauss: $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}$ valóban: $\bar{x} = \int_0^\infty x f(x)\,dx$

ill. ún. szórásnégyzet: $\sigma^2 = \int_0^\infty x^2 f(x)\,dx - \left[\int_0^\infty x f(x)\,dx\right]^2$

Matek: $\bar{x} = \langle x \rangle$

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad \left(= \overline{x^2} - \bar{x}^2\right)$$

köv. példa

pl.: fej vagy írás; p

$x = 0, 1$ $\quad$ $\bar{x} = \frac{1}{2}\cdot 0 + \frac{1}{2}\cdot 1 = \frac{1}{2}$

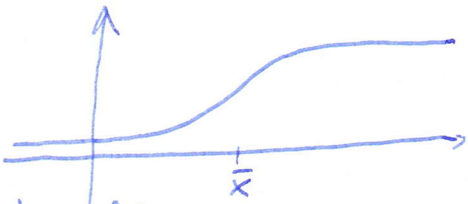
fej (0), írás (1)

$$\overline{x^2} = \sum_i x_i^2 p_i = 0\cdot\frac{1}{2} + 1\cdot\frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$\bar{x}^2 = \frac{1}{4}$ $\quad$ innen $\sigma^2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} = \frac{1}{4} \rightarrow \sigma = \frac{1}{2}$

σ megadja, hogy a játékban milyen gyorsan közelítem meg az elméleti várható értéket, $\bar{x}$.

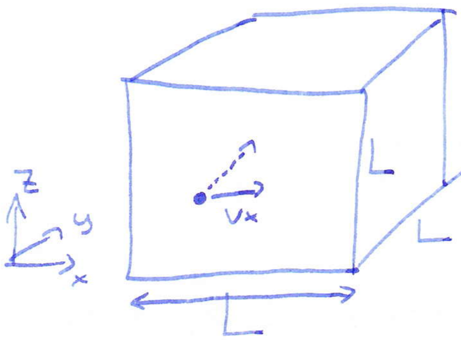
pl.: Gauss eloszlás fgv.-e



jelentése: adott x-nél kisebb ~~kisebb~~ értékek előfordulási valószínűsége

$$\mathcal{F}(x) = \int_{-\infty}^{x} f(x')\,dx'$$

Nyomás értelmezése a kinetikus gázelméletben



$V = L^3$

m_0 tömegű részecskék

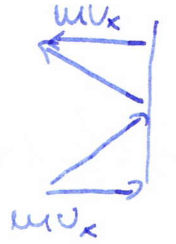
rugalmas ütközés a fallal

Δt időnként egy adott fallal

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

v_x: x komponens

Impulzusátadás, erő



$$\Delta p_x = 2 m_0 v_x$$

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

"csalás" (közelítés) 0 idő alatt történő imp. átadás

az imp. átadás idejét közelítjük a repülés idejével, azért jó, mert nagyon sok részecske ütközik

A falra ható teljes erő: $N \cdot F = \frac{N m_0 v_x^2}{L}$

=> nyomás: $p = \frac{N \cdot F}{A} = \frac{N m_0 v_x^2}{L^2 \cdot L} = \frac{N}{V} m_0 v_x^2$

Volt egy feltevés: mozgás izotróp $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ mindig igaz és várható értékben igaz lesz, hogy:

$$\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2 = 3\bar{v}_y^2 = 3\bar{v}_z^2$$

izotróp

bevezetve $n_V = \frac{N}{V}$ részecskeszám sűrűség $[n_V] = \frac{db}{m^3} = \frac{1}{m^3}$

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

1 részecske átlagos mozgási energiája

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

Ezzel $\boxed{p = n_V \cdot \frac{2}{3} \bar{\varepsilon}_m}$ összefüggés fenomenológiai (p) és mikroszkópikus ($\bar{\varepsilon}_m$) között

Dalton tv. gázkeverékekre:

$$p = \sum p_i = \frac{2}{3} \sum n_{V_i} \sum \bar{\varepsilon}_{m_i}$$

parciális nyomások összege

Hőmérséklet értelmezése:

(ideális gázra: $pV = nRT = Nk_BT$)

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

fizikai állandók megjelenése a mértékegységek választása miatt van. pl. fényseb. lehetne 1.

$$p = \frac{N}{V}\frac{2}{3}\bar{\varepsilon}_m$$

$$p = \frac{N}{V}k_BT$$

$$\boxed{k_BT = \frac{2}{3}\bar{\varepsilon}_m}$$

$$\boxed{\bar{\varepsilon}_m = \frac{3}{2}k_BT}$$

Transzláció 3 irányban → 3-as faktor

$f = 3$ (szabadsági fok)

Szabadsági fok: energia kifejezésében megjelenő négyzetes tagok száma

Ekvipartíció tétele: Az egy szabadsági fokra jutó energia $\frac{1}{2} \cdot k_BT$

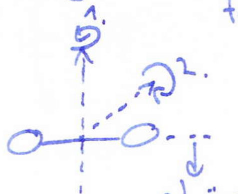
ekvi → egyenlő, partíció → felosztás

Mj.:
- statisztikus fiz.-ből le lesz vezetve
- csak magas hőm.-en igaz
- kis hőm.-en szab. fokok "kifagynak"
- energia egyenlően oszlik el a szab. fokok közt
- $\bar{\varepsilon}_m = \frac{3}{2}k_BT$ öf. fenomenologikus és mikroszkópikus mennyiségek közt

Kis Fiz 2 ...

Pl. 1 atomos gáz $\underline{\underline{f=3}}$ transzláció pl. He

2 atomos gáz pl. N_2 ha csak forog $\underline{\underline{f=5}}$, 2 forgási szab. fok

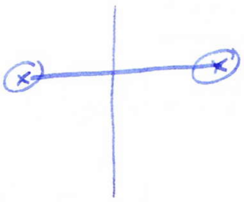


$$\varepsilon_{forg.} = \frac{1}{2}\Theta_1\omega_1^2 + \frac{1}{2}\Theta_2\omega_2^2$$

e körül nem lehet forgatni, izotróp

2 atomos gáz transzláció, forg.+rezg $\underline{f=7}$ (=3+2+2)

rezgés:



$$\varepsilon_{rezg.} = \underbrace{\frac{1}{2}Dx^2}_{pot.} + \underbrace{\frac{1}{2}mv^2}$$

TKP-i rendszerben való mozg. sebessége

Belső energia ideális gázra:

Tömegpontok összenergiája

$U = N\bar{\varepsilon}_m = N\frac{f}{2}k_BT$ és U csak T-től függ, $U(T)$

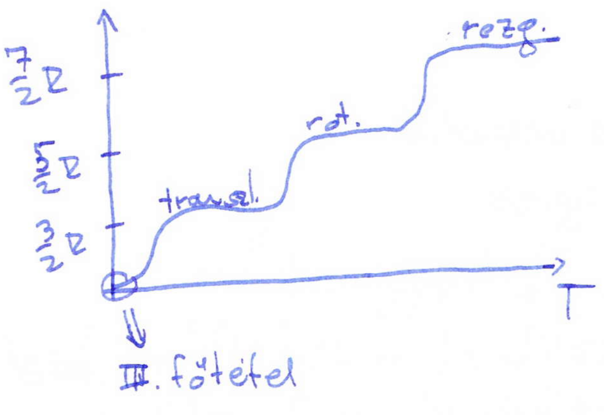
Fajhőlépcsők:

$\cancel{\Delta\frac{dU}{dT}}$ $c \doteq \frac{dU}{\Delta T}$ ún. mólhő $c_V = \frac{1}{n}\frac{\partial U}{\partial T}$ áll. térf. mellett

ideális gáz c_V mólhője: $U = N\frac{f}{2}k_BT = \frac{f}{2}nRT \longrightarrow \boxed{c_V = \frac{f}{2}R}$

fenom. menny. mikr. menny.

kísérlet 2 atomos gázra:



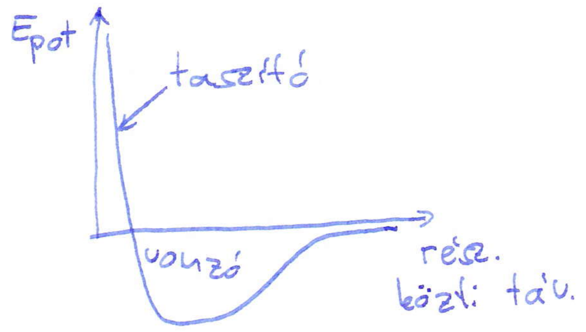
pl. $c_V(N_2, 300K) = \underline{3{,}2R}$

Reális gázok, van der Waals modell (← jó közelítés)

vdW: 1873 modell, 1910 Nobel-díj

vdW: • ideális gáz + néhány (2) empirikus paraméter

- részecskék kiterjedése véges
- részecskék között (vonzó) k.h. van



ideális gázra $p = \frac{nRT}{V}$

kizárt térfogat → $V \to V - nb$

1 mól gáz által kizárt térf.

[Érdekesség:  2r sugarú gömb]

Ezzel: $p = \frac{nRT}{V-nb}$

kohézió: $p = \frac{nRT}{V-nb} - p_{kohézió}$

kohézió csökkenti a részecske falra kifejtett erejét

vdW ⇒ $p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$ a: empirikus paraméter

n^2: tapasztalat szerint

$\frac{n^2}{V^2} = \left(\frac{1}{N_A} \cdot n_V\right)^2$ n_V^2 oka: párkh.

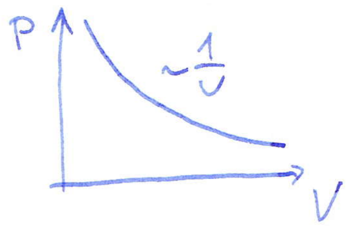
Ezzel vdW gázok állapotegyenlete

$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$! v.ö. $pV = nRT$

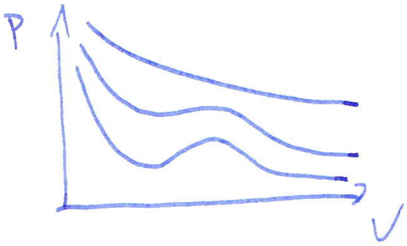
kohézió, falszempontjából nézve: ⊕ előjel

$\boxed{\text{Mj.:}}$ Ideális gázok izotermái:

ideális gázok:



vdW:

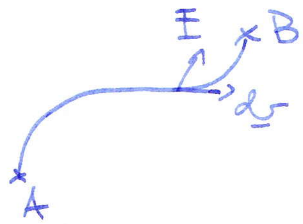


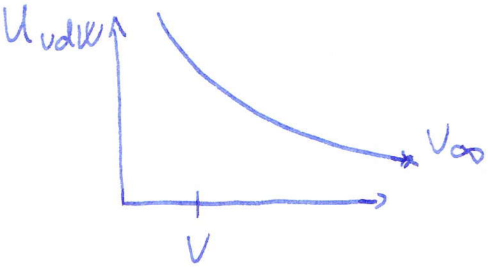
(lesz majd)

---

vdW gáz belső energiája

Munkatétel $W = \int_{\text{út}} \underline{F}\, d\underline{s}$





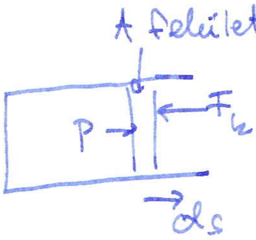
ha $V \to \infty$ akkor $u \to \phi$

$U_{vdW}(V \to \infty) = U_{ideális}$

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

munkatétel

Modell:



$F_k = p \cdot A$ ha tágul akkor $F_k \cdot ds$ skalár szorzat $\ominus \Rightarrow dW = -F_k ds = -pA\,ds =$

$= \underline{\underline{-p\,dV}}$

ha tágul $dW < 0$

ha összenyomjuk $dW > 0$

Kis.Fiz.3.E.-16

A kohéziós nyomás munkavégzése (a többi tag ideális gázban is megvan)

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

$$\underset{vdW}{U(V)} - \underset{ideál.}{U(V\to\infty)} = -\int_{V=\infty}^{V} p_{koh.}(V')\,dV' = \int_{\infty}^{V} \frac{an^2}{V'^2}\,dV' = -\frac{an^2}{V'}\Bigg|_{\infty}^{V} = \boxed{-\frac{an^2}{V}}$$

negatív: spontán összeugrana, de az entrópia meg-akadályozza

Ezzel $U_{vdW}(V) = U_{id.}(T) - \dfrac{an^2}{V} =$

$$= \frac{f}{2} N k_B T - \frac{an^2}{V} \Longrightarrow U_{vdW}(V,T)$$

FONTOS

Ezért fontos pl. $\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V \leftarrow$ T szerint derivált, V = const.

ISMÉTLÉS:

$p=\frac{2}{3}n_v\bar{\varepsilon}_m \quad \bar{\varepsilon}_m=\frac{1}{2}m_0\bar{v^2}$

$\bar{\varepsilon}_m=\frac{3}{2}k_BT \leftrightarrow \frac{f}{2}k_BT$

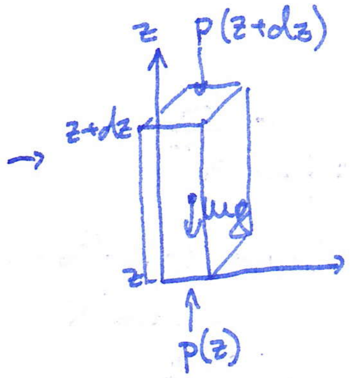
$U_{id}=N\frac{f}{2}k_BT \quad U=U(T)$

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

$U_{vdW}=U_{id}-\frac{an^2}{V} \rightarrow U_{vdW}=U(V,T)$

Barometrikus magasságformula

→ durva közelítés: $T=$ áll.



z: tengerszint feletti magasság $p(z)=?$

kis térfogatelemre ható erők összege 0.

lefelé pozitív:

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

$mg=V\rho g=A\,dz\,\rho g$

$$p(z+dz)=p(z)+dz\left.\frac{dp}{dz}\right|_{z \text{ helyen}}+o(dz^2)$$

Ezzel: $\boxed{A\frac{dp}{dz}dz+A\,dz\,\rho g=0} \longrightarrow \boxed{\frac{dp}{dz}=-\rho(z)g}$

$g(z)=g$ áll. (jó közelítés)

$\rho=\frac{m}{V}=\frac{N\cdot m_0}{V}$

innen: $\rho=\frac{p\cdot m_0}{k_BT}$ (m_0: 1 részecske tömege; ρ: id. gáz tv.)

$pV=Nk_BT$

$\frac{N}{V}=\frac{p}{k_BT}$

$n_v=\frac{p}{k_BT}$

Innen:

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{m_0 g}{k_B T} \cdot p(z) \qquad p(z=0) = p_0$$

$$\underline{\underline{p(z) = p_0 e^{-\frac{m_0 g z}{k_B T}}}}$$

$\Longrightarrow$ diszkusszió:

$m_0 g z$: 1 részecske ~~mozgási~~ helyzeti energiája

kérdés: hol lesz $m_0 g z = k_B T \rightarrow p = p_0 \frac{1}{e}$

$$m_0(N_2) = 10^5 \cdot 10^{-30}\,kg = 10^{-25}\,kg, \quad k_B T = 10^{-21}\,J$$

$$10^{-24} \cdot z = 10^{-21}\,J$$

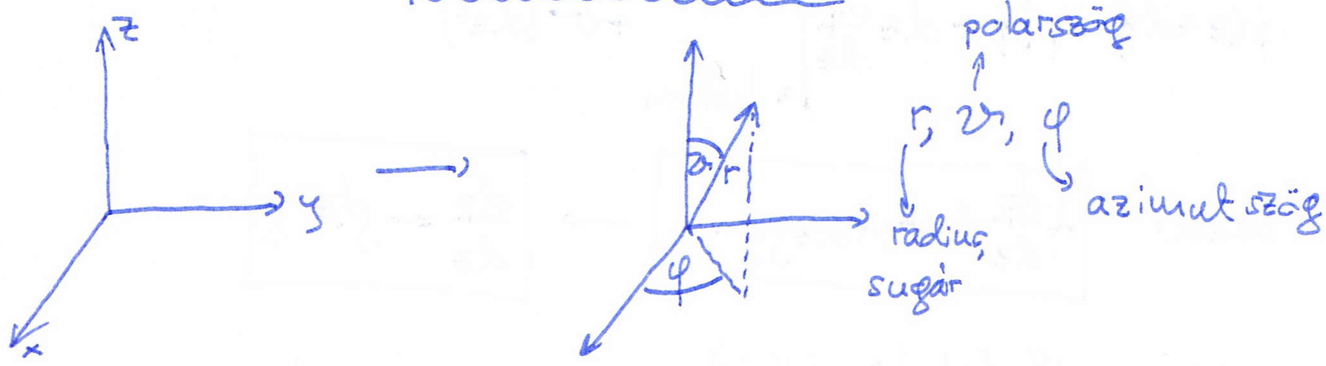
$$\underline{z = 10^{-3}}\ m$$

hasonlóan jön meg: $p(z) = p_0 e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}$

Maxwell-Boltzmann eloszlás

sűrűség: $n_V = \frac{p}{k_B T} \longrightarrow n_V = n_V(0) e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}$

Matematikai kitérő



$$\int dx\,dy\,dz = \int_0^R r^2 dr \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

elemi térszög: $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$

elemi felület: $dA = r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$

elemi térfogat: $dV = r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$

példa: $\int dA = R^2 \underbrace{\int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta}_{2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} = 4R^2\pi$

gömb felületre
$r=R$

gömb térfogat: $\int dV = \underbrace{\int_0^{R} r^2 dr}_{\frac{R^3}{3}} \underbrace{\int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta}_{2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} = \frac{4}{3}R^3\pi$

Részecskeáram sűrűség

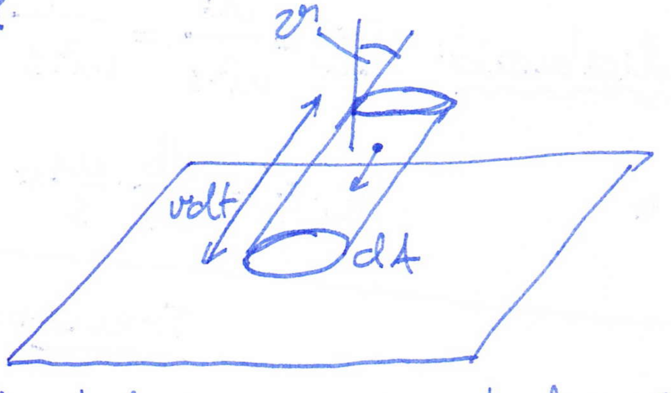
$j = \frac{1}{4} \underset{\text{térf.}}{n_V} \underset{\text{seb.}}{\bar{v}}$

$f(v)$: seb.-eloszlás sűrűség fgv.-e

$dN_v = N f(v) dv$: olyan részecskék száma melyek seb.-e $\in [v, v+dv]$

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

Azon részecskék száma, melyek dV térf.-ban vannak adott v seb.-el, adott ϑ,φ irányban (adott térszög) mozognak.



kis lyuk, mennyi részecske halad át ezen dt idő ~~alatt~~ alatt?

Azok haladnak át, amik jó helyen vannak és jó irányba mozognak.

$dV = v\,dt\,A\cos\vartheta$

$$dN_{dA,dt} = \int dN_{dV,v,\vartheta,\varphi} = j\,dA\,dt$$

dA felületen féltér dt idő alatt áthaladó részecskék száma

j: részecskeáram sűrűség

írjuk be $dN_{dA, v, d\vartheta, d\varphi} = v\,dt\,dA\cos\vartheta \frac{1}{V} N f(v)\,dv \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi}{4\pi}$

$v\,dt\,dA\cos\vartheta$

$$j\,dA\,dt = \frac{N}{V} \underbrace{\int v f(v)\,dv}_{\substack{\forall \text{ seb.-re} \\ \bar{v}}} \underbrace{\int_0^{\overset{\text{féltér}}{\pi/2}} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta}_{\frac{1}{2}\sin(2\vartheta)} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi}\, dA\,dt \frac{1}{4\pi} = \frac{N}{V}\bar{v}\underbrace{\frac{1}{2} 2\pi \frac{1}{4\pi}}_{\frac{1}{4}} dA\,dt$$

$$-\frac{1}{4}\cos(2\vartheta)\Big|_0^{\pi/2} = \frac{1}{2}$$

$$j\,dA\,dt = \frac{N}{V}\bar{v}\frac{1}{4}dA\,dt \implies j = \frac{N}{V}\frac{1}{4}\bar{v} = \boxed{\frac{1}{4} n_v \bar{v} = j}$$

diszkusszió: $[j] = \frac{db}{m^2 \cdot s} = \frac{1}{m^2 \cdot s} \approx [j] = \frac{A}{m^2} = \frac{C}{m^2 s}$ "mit visz az áram"

áramsűrűség

$$[n_v \cdot \bar{v}] = \frac{db}{m^3} \cdot \frac{m}{s} = \frac{db}{m^2 \cdot s}$$

Transzport folyamatok

→ Fizika: mennyiségnek van inhomogenitása (térbeli egyenetlenség)

pl.: koncentráció
hőmérséklet
potenciál

→ ekkor áramlások, áramok alakulnak ki

pl.: részecskeáram (diffúzió)
energiaáram (hővezetés)
töltésáram (áram)

<u>Részecske mozgása</u>: ütközik, 2 ütk. közt megtett út: átlagos szab. úthossz $\bar{\ell}$

d átmérőjű gömb

ütközéshez 2d átmérőjű (d sugarú) csőben kell mozognia

Ha dt időnként ütközik $dV = \bar{v}\,dt\,d^2\pi \stackrel{!}{=} \sigma\,\bar{v}\,dt$

σ: hatáskeresztmetszet (ált.-os fogalom)

itt $\underset{\substack{\uparrow \\ \text{sigma}}}{\sigma} = d^2\pi$ $\quad [\sigma] = m^3 \quad$ $dV = \sigma\,\bar{v}\,dt = \frac{V}{N} = \frac{1}{n_v}$

$\frac{1}{n_v} \Rightarrow$ 1 részecske számára fennálló térfogat

$pV = N k_B T$

$\frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p}$

Innen: $\sigma\,\bar{v}\,dt = \boxed{\underbrace{\sigma\,\bar{\ell}}_{\text{mikro}} = \underbrace{\frac{k_B T}{p}}_{\text{makro}}}$ $\quad$ innen: $\boxed{\bar{\ell} = \frac{k_B T}{p\,\sigma}}$

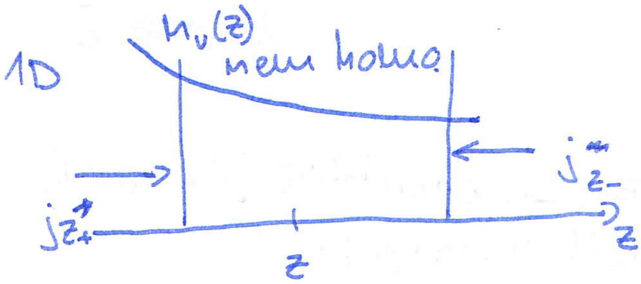
és $\bar{v}\,dt = \bar{\ell}$

<u>példa:</u> He-ra (legkisebb gázmol.)

$d = 31\,pm \rightarrow \sigma = 3\cdot 10^{-21}\,m^2$

1 mbar He-ra $\rightarrow \underbrace{\bar{\ell} = 1\,mm}$ (ballisztikus transzport)

Diffúzió a szabad úthossz közelítésben



$j = j(z)$

j_{z+}: balról jobbra menő részecske áram

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

diffúziós részecskeáram sűrűség

csalás, mert 3D-ből jött, de mi most 1D-t nézünk

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

[fizikai mennyiségek $\bar{\ell}$-nel kisebb léptékben nem tudnak folyt-an változni!]

Innen: $j_z^{diff} = \frac{1}{4}\bar{v}\underbrace{\left(n_v(+) - n_v(-)\right)}_{\text{táv.: } \frac{dn}{dz}} \circledast =$

$= \frac{1}{4}\bar{v}\left(n_v(z-\bar{\ell}) - n_v(z+\bar{\ell})\right)$

szabad úthossz közelítés

$z+ = z - \bar{\ell}$

$z- = z + \bar{\ell}$

$n_v(z+\bar{\ell}) \approx n_v(z) + \bar{\ell}\frac{dn}{dz}$

$n_v(z-\bar{\ell}) \approx n_v(z) - \bar{\ell}\frac{dn}{dz}$

Innen: $\circledast$

$j_z^{diff.} = -\frac{1}{2}\bar{\ell}\bar{v}\frac{dn}{dz}$ bevezetve $D = \frac{1}{2}\bar{\ell}\bar{v}$ ($\frac{1}{2}$: dim. függő)

diffúziós állandó

3D-ban $\underline{j}^{diff} = -\frac{1}{2}\bar{\ell}\bar{v}\,\underline{\nabla} n$ (D: anizotrópban $\underline{\underline{D}}$)

$\boxed{\underline{j}^{diff} = -D\underline{\nabla} n}$ <u>Fick-tv.</u> (U ~~dúsított~~ dúsítás $D \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$; $D_{U^{238}} < D_{U^{235}}$)

nehezebb → kisebb seb

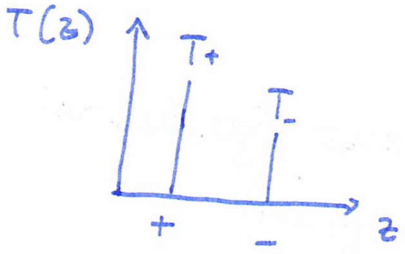
⇓

$\frac{1}{2}m_0\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$

Hővezetés

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T \quad \left(\frac{f}{2} k_B T\right)$$

↳ 1 részecske energiája



hőm. dim.-ójú

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

átírva: $j_z^{hő} = -\lambda \frac{dT}{dz}$, ahol $\lambda = \frac{f k_B}{8} n_v \bar{v} \bar{\ell}$; pontosabban

↳ hővezetési e.h.

$$\lambda = \frac{f k_B}{6} n_v \bar{v} \bar{\ell}$$

↳ többi részecske is mozog

3D-ben $\boxed{\underline{j}^{hő} = -\lambda \nabla T}$ Fourier-tv.

Áram: $\underline{j} = \sigma \underline{E}$; $\underline{E} = -\nabla \varphi \rightarrow \boxed{\underline{j} = -\sigma \nabla \varphi}$ diff. ohm-tv.

↳ fajlagos vezetőképesség

Maxwell-féle sebességeloszlás

$f(v) = ?$

Nem bizonyítunk, Maxwell gondolatmenetét követjük

$f(\underline{v}) = f_1(v_x) f_2(v_y) f_3(v_z) = f_1^3$ ← fgtl.-ek a seb.-ek

↳ seb. eloszlás sűrűség fgv.-e

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Maxwell javasolta, ne v_x-től függjön v_x^2

Próba fgv: $f(v_x) = A e^{-\alpha v_x^2}$ (Gauss-fgv.)

Gauss-fgv tul.-ai: $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} dx = 1$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} dx = \bar{x} \quad \text{és} \quad \overline{x^2} - \bar{x}^2 = \sigma^2$$

Ezzel $f(\underline{v}) = A^3 e^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} = A^3 e^{-\alpha v^2}$

A és α meghatározása leolvasással (Gauss fgv. tul.-ai alapján)

$$\overline{v_x^2} = \int v_x^2 A e^{-\alpha v_x^2} dx \quad \text{innen:} \quad A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\overline{v_x^2}}}$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \frac{1}{\overline{v_x^2}}$$

$\Rightarrow$ teljes fgv: $\boxed{f_1(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\overline{v_x^2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\frac{v_x^2}{\overline{v_x^2}}}}$

$\overline{v_x^2}$ meghatározása: $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$ és $\bar{\varepsilon}_m = \frac{1}{2} m_0 \overline{v^2}$

$$\bar{\varepsilon}_m = \frac{3}{2} k_B T \longrightarrow \overline{v_x^2} = \frac{k_B T}{m_0}$$

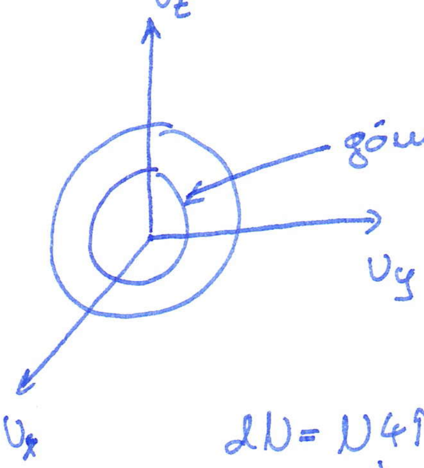
$\Rightarrow$ visszaírva:

$$\boxed{f(v) = \underbrace{\left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}}_{A^3} \cdot \underbrace{e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}}_{e^{-\alpha v^2}}}$$

exponensben $\frac{\bar{\varepsilon}_m}{k_B T}$

f(v) sűrűség fgv.

seb.tér



f(v): hány részecske van a sebesség $[v, v+dv]$-ban?

gömbhéjakon belüli sűrűség fgv.

$$dN = N \underbrace{4\pi v^2 f(v)}_{F(v)} dv = N F(v) dv$$

gömbhéjban lévő részecskék száma

Ahol $F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2k_BT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}}$

tul.-ai: $\bar{v} = \langle v \rangle = \int v F(v) dv = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m_0}}$

$$\overline{v^2} = \langle v^2 \rangle = \int v^2 F(v) dv = \frac{3k_BT}{m_0}$$

átlag seb. $\sim \sqrt{\frac{T}{m_0}}$ ← ld. urán

átlagtól eltérés $\sim \frac{T}{m_0}$

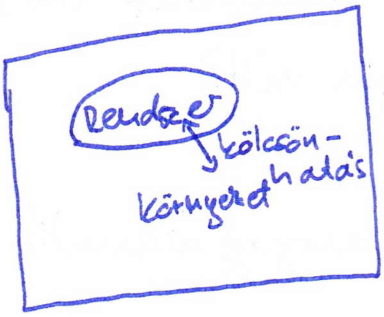
hőmérséklet 2 ~~dolgot jelent~~: → átlag, → szórás } nagyobb

külön helyen jelenik meg

(09.26.)

FENOMENOLOGIKUS TERMODINAMIKA
(leíró hőtan)

jelenségeket leíró



Fizikai mennyiségek:

Extenzív: függ a rendszer méretétől

pl.: U, n, S ← entrópia

anyagmenny.

Intenzív: nem függ a rendszer méretétől pl.: p, μ, T

kémiai potenciál

Extenzív: alrendszerekre additív

Intenzív: alrendszerekre azonos, k.h.-kor kiegyenlítődik

Egyensúly: a rendszerre jellemző fizikai mennyiségek térben és időben állandóak

homogén

stacionárius

A 0. főtétel átfogalmazva: a rendszert magára hagyva eléri az egyensúlyt $\Longleftrightarrow$ Létezik egyensúly

Állapotjelzők: az egyensúlyt jellemző fizikai mennyiségek

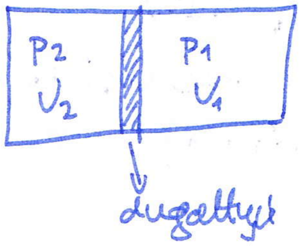
Kölcsönhatás: Intenzív mennyiség („termodinamikai erő")
(analógia: $m\vec{a}=\vec{F}$)

különbözősége hajtja az extenzív mennyiség megváltozását $m\,a = F$ → erő

rsz.-re jellemző

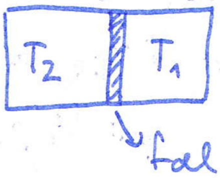
kiváltott hatás

pl.: mechanika: k.h.



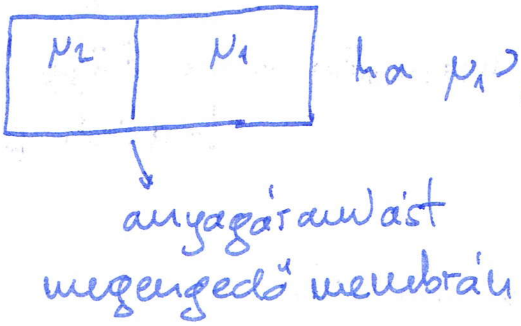
pl.: $p_1 > p_2$
V_1 nő, V_2 csökken

termikus k.h.



ha $T_1 > T_2 \rightarrow$ hő áramlik át $1 \rightarrow 2$-re
(entrópia vált.)

anyagi k.h.



ha $\mu_1 > \mu_2 \rightarrow$ anyag áramlik át

k.h.	intenzív	extenzív	szigetelés (ne legyen k.h.)
mechanikai	p	V	merev fal
termikus	T	S	hőszigetelő fal
anyagi	μ (~koncentráció) energetikailag hol kedvezőbb	n	anyagáramlást akadályozó fal
elektrosztatikai	elektromos potenciál φ	töltés q	elektromosan szigetelő fal
elektromos dipól	elektromos tér E ($E = -\nabla\varphi$)	dipól momentumok összessége P	elektromosan szigetelő fal
mágneses	mágneses ind. B	mágneses dipólmom. m	mágnesesen árnyékoló fal

int.	ext.	[ext. · int.]
p	V	$\frac{N}{m^2} \cdot m^3 = Nm = J$
T	S	$K \cdot \frac{J}{K} = J$
μ	n	$\frac{J}{mól} \cdot mól = J$
φ	q	$V \cdot A \cdot s = J$
E	p	$[E] = \frac{V}{m}$ $[p] = A \cdot s \cdot m \rightarrow [E \cdot p] = J$
B	m	$[B] = \frac{Vs}{m^2}$ $m = [A \cdot m^2] \rightarrow [B \cdot m] = J$

(Polarizáció $P = \frac{\sum p}{V} \rightarrow [P] = \frac{A \cdot s}{m^2}$ $D = \varepsilon_0 E + P$

$\frac{As}{Vm} \frac{V}{m} \rightarrow \frac{As}{m^2}$, $\oint D dA = \int \rho dV = Q$)

$[E \cdot P] = \frac{J}{m^3}$ térfogati energia

mágnesezettség: $M = \frac{\sum m}{V}$, $[M] = \frac{A}{m}$ $B = \mu_0 (H + M)$

$[\mu_0 M] = \frac{Vs}{Am} \cdot \frac{A}{m} = \frac{Vs}{m^2}$

$[BM] = \frac{J}{m^3}$ térfogat egységben lévő magnetosztatikus energia

$\oint H ds = \int j dA = I \rightarrow [H] = \frac{A}{m}$

Alapfogalmak

zárt rendszer: nem vesz részt k.h.-ban

[Mj: Ahányféle k.h.-ban vesz részt egy rendszer, annyiféle ×2 állapotjelző jellemezheti]

A tapasztalat szerint elég ismerni annyi extenzívet ahány k.h. van + 1db intenzívet. pl.: termikus+mech.-i k.h ⇒ 3 db állapotjelző elég, de 4 van! (túlhatározott probléma)
Lehet mérni mind a 4-et, de csak 3 fgtl.

Túlhatározott, túl sok állapotjelző van → lesznek ö.f.-ek az állapotjelzők közt!

pl.: csak mechanikai kh. $pV=\text{áll.}$ Boyle-Mariotte

p és V nem fgtl.-ek

mech+termikus $pV=nRT$ p, V és T nem fgtl.-ek

Általában ∃-nek ún. áll. egyenletek ⇒

$$\Rightarrow f(p,V,T,S,\mu,n\ldots)=0 \overset{\text{v.ö.}}{\Longleftrightarrow} pV-nRT=0$$

Folyamat: az állapotjelzők megváltozása

* <u>kvázi sztatikus folyamat</u>: egyensúlyi állapotokon keresztül zajlik („lassú")
  folyamatosan ∃-nek állapotjelzők, ezekkel le lehet írni

* <u>reverzibilis folyamat</u>: a külső hatásokat megfordítva a rendszer a kiinduló állapotba jut vissza (nem ∃, de jól közelíthető)

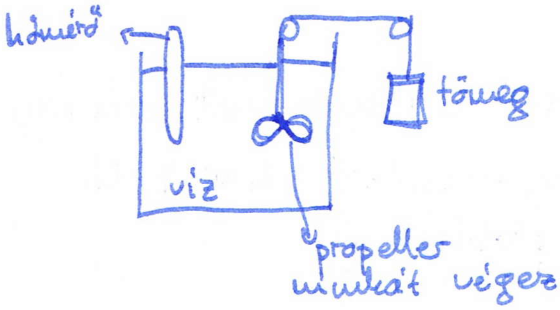
HŐTAN I. FŐTÉTELE

(fordítva NEM II. főtétel)

A tapasztalat szerint a mechanikai munka hővé alakul

Energiamegmaradás tétele (mech.-i és term.-ra) ≡ Hőtan I. főtétele

Joule kísérlet:



miközben a tömeg munkát végez (grav. erőtér) → hőm. megváltozik, nehezen mérhető

$m = 1\,kg$
$h = 1\,m$ elmozdulás

$1\,kg$ víz $\longrightarrow W_{mech} = \Delta E_{pot} = 10\,J$

$c_{víz} = 4200\,\frac{J}{kg\,K} \longrightarrow \frac{\Delta E_{pot}}{m \cdot c} = \Delta T \qquad \underline{\Delta T = 2\,mK}$

A rendszer 2 állapota közti átmenethez mindig u.a. mechanikai munkát kell végezni.

analóg ~ Munkatétel $\qquad \Delta E_{mech} = \int \underline{F}\,d\underline{s} = W$

(pot. energia)

$\Updownarrow$ analóg

Az analógia alapján definiálható ú.n. belső energia

(= termodinamikai potenciál)

jele: U

<u>ez is áll. jelző</u>

I. főtétel

$\Delta U_{AB} = U_B - U_A \quad$: extenzív $\qquad$ függhet $U = U(T, p, n, \dots)$

Eddig: a munkavégzés a belső energiát változtatja meg

A tapasztalat szerint a testek belső energiáját <u>hőközléssel</u> is megváltoztathatjuk

(a hőközlés mikroszkópikusan is mech-i k.h.)

Ezzel kiegészítve: $\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W + Q$ ~ rendszerrel közölt hő

rendszeren végzett munka $\qquad$ (előjelesek!)

I. főtétel matematikai alakja

Elemi folyamatokra (eddig véges folyamat):

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

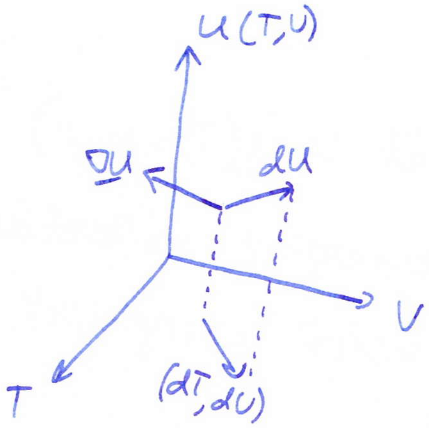
dU: belső energia teljes differenciálja, útfüggetlen, csak kezdő, végponttól függ

$\delta W, \delta Q$: elemi munkavégzés, elemi hőközlés útfüggő (ld. milyen állapotváll. volt)

Teljes differenciál: ha $U(T,V) \Rightarrow U$ a T és V fgv.-e

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

U: a T és V változóktól függő skalár mennyiség



[Megj.: $f(x) \Rightarrow df = \frac{df}{dx} dx$]

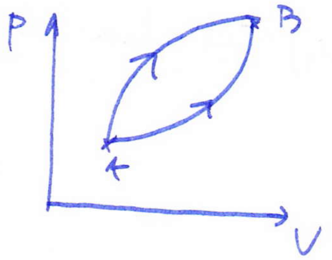
$$\cancel{\nabla U} \neq \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_{T=\text{áll}}$$

$$\underline{\nabla U} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\Big|_{V=\text{áll.}} ; \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T \right)$$

parc. deriváltak a másik paraméter áll.-a mellett

Állítás: $dU = (dT, dV)\,\underline{\nabla U} = \frac{\partial U}{\partial T}\Big|_V dT + \frac{\partial U}{\partial V}\Big|_T dV$

pl.:



W és Q útfüggő, ΔU nem!

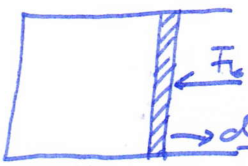
Átadott hő $dU = \delta W + \delta Q \rightarrow \delta Q = dU - \delta W$

ún. adiabatikus folyamat: nincs közölt hő, ekkor $dU = \delta W^{ad}$

visszaírva elvben δQ csak munkavégzések méréséből megkapható

<u>Munkavégzés fajtái:</u>

mechanikai:



külső erő

$\underline{ds}$: elemi elmozdulásvektor

$W = \int \underline{F} \, \underline{ds}$ elemi munkavégzés

$dW = \underline{F}_k \cdot \underline{ds} = -pA\,ds = \underline{\underline{-p\,dV}} \Rightarrow$ előjel:

rendszer szempontjából vizsgáljuk

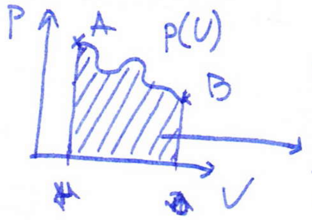
* Ha a külső erő munkát végez $\delta W > 0 \rightarrow$

$\rightarrow$ összenyomjuk $\rightarrow dV < 0 \rightarrow -p\,dV > 0$ <u>oké</u> ✓

* Ha a gáz végez munkát $\delta W < 0 \rightarrow$

$\rightarrow$ kitágul $dV > 0 \rightarrow -p\,dV < 0$ <u>oké</u> ✓

Makroszkópikus folyamatokra:

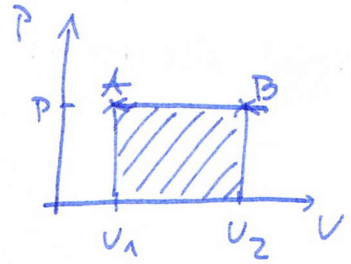


$\int_A^B p(V)\,dV$

$$W = \int_A^B -p(V)\,dV$$

W a görbe alatti előjeles terület $\times(-1)$

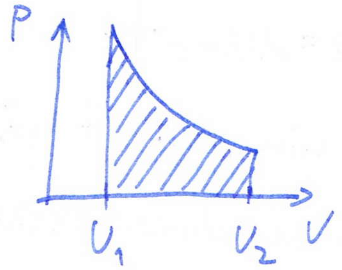
pl.: izobár



$$W = -p(V_2 - V_1) < 0 \quad \text{ha tágul}$$

$$V_2 > V_1$$

pl.: izoterm



$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$$

gáz tágul ha $V_2 > V_1$

Általánosított munkavégzés:

pl.: anyagi munka $\underline{\underline{\delta W = \underbrace{\mu}_{\text{int.}} \underbrace{dn}_{\text{ext.}}}}$

elektrosztatikus

$$\underbrace{\delta W = \varphi dq}$$

~~elektr~~ kondenzátor energiája → itt vezetjük be

általánosított munka: $\underline{\underline{\delta W = \underbrace{X}_{\text{int.}} \underbrace{d\xi}_{\text{ext. („kar")}}}}$

ha több k.h. is van: $\delta W = \sum_i X_i d\xi_i$

Ezzel az I. főtétel legáltalánosabb alakja

$$\boxed{dU = \delta Q + \sum_i X_i d\xi_i}$$

(pl.: $dU = \delta Q - pdV + \mu dn + \varphi dq \ldots$)

Irm.: $dU = \delta Q + \delta W =$ mech. munka

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

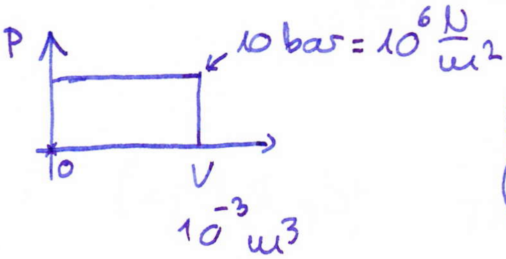
ha $U = U(V,T)$

$$\delta Q - p\,dV = \delta Q + \sum_i X_i\, d\xi_i$$

ált.-os munka

$-p\,dV$ térfogati munka

autó motorja



$pV = 10^3\,J$

teljesítménye: $10^3\,J \cdot 50\,\frac{1}{s} =$

$= \underline{50\,kW}$

$\approx$

70LE

1. Munkavégzés testen $dU = \delta W > 0$
   hő, melegszik
2. Hőt ad le $dU = \delta Q < 0$
   lehűl (pl.: megfeszített gumi, ha várunk)
3. Hirtelen összeugrik $dU = \delta W < 0 \rightarrow U$ csökken

---

TAPASZTALATI HŐ

(hő, mólhő, fajhő)

Tapasztalat szerint közölt hő arányos a hőm. vált.-sal

$\delta Q = K\, dT$ – hőm. vált

hőkap (adott testre)

$K = cm \rightarrow c$: fajhő $[c] = \frac{J}{kg\,K}$

$K = C \cdot n \rightarrow C$: mólhő $[C] = \frac{J}{mol\,K}$

folyamatfüggők, mert δQ is!

spec. esetek: 1, $C_V \Rightarrow V =$ áll

2, $C_p \Rightarrow p =$ áll

1. $V=$áll. I. főtétel $dU = \delta Q - pdV \rightarrow \delta W = 0$

$$dU \underset{\text{áll. } V}{=} \delta Q_V = n C_V dT$$

Innen $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV}_{0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$

Egyenlővé: $\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = n C_V dT}$ $\Rightarrow$ dT tetsz., így e.h.-ók egyenlők kell legyenek

Innen $C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

2. eset $p=$áll.

$\delta Q_p = n C_p dT$ (C_p def.-ja)

$dU = \delta Q - pdV \rightarrow \delta Q = dU + pdV$

új fizikai menny: <u>Entalpia</u>

$H \overset{!}{=} U + pV$ $[H] = J$

$dH = dU + d(pV) = dU + Vdp + pdV$

ha $dp = 0$ ($p=$áll.) akkor $dH_p = dU + pdV$

$\boxed{dH_p = \delta Q}$ tekintsük H-t p és T fgv.-ének

azaz $H = H(p,T)$

$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$

Ezzel ha $dp=0$ $dH_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$

ez pedig $dH_p = \delta Q = n C_p dT$

innen $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = n C_p dT \rightarrow \boxed{C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$

emlék: $\boxed{C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$

A KÉT FAJHŐ KAPCS.-A

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \frac{1}{n}$$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{1}{n}$$

I. főtétel: $dU = \delta Q + \delta W \rightarrow \delta Q = dU + p\,dV$

csak térf-i munka

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = n\,c_V\,dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$ beírva I. f.t.-be

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

$/ - n\,c_V\,dT$ és $V = V(p,T)$ legyen

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

átrendezve, beírva:

$$n\,(c_p - c_V)\,dT = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$; bevezetve: $\cancel{\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$

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

izobár hőtágulási együttható

jön: $\kappa_T = -\frac{1}{V}$

izoterm kompresszibilitás

Ezzel: $$\boxed{c_p - c_V = \frac{1}{n}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\cdot V \cdot \beta_p}$$

később jön és fontos! és $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ is

Ideális gázra:

$$pV = nRT \text{ és } U = U(T) = \frac{f}{2} nRT$$

$$\left.\begin{aligned} dU_V &= n\,c_V\,dT \\ dU_p &= n\,c_p\,dT - p\,dV \end{aligned}\right\} \quad \boxed{dV_p = \frac{nR\,dT}{p}}$$

ha dT azonos akkor

$$dU_V = dU_p \qquad n C_V dT = n C_p dT - \frac{nRdT}{p} p$$

innen

$$\boxed{c_p - c_V = R > 0}$$

Általános képletből:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \; ; \quad \beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\,\frac{V}{T} = \frac{1}{T}$$

$$V = \frac{nRT}{p}$$

beírva: $c_p - c_V = \frac{1}{n} p V \frac{1}{T} = R$

$U = \frac{f}{2} nRT$-ből $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = n C_V$

innen:

$$\boxed{c_V = \frac{f}{2} R}$$

ezért: $\boxed{C_p = \frac{f+2}{2} R}$

$$\frac{c_p}{c_V} = \frac{f+2}{2} = \gamma$$

$\downarrow$ fajhőhányados

példa:

	$\frac{c_V}{R}$	$\frac{c_p}{R}$	
H_2	2,43	3,46	
CO	2,43		
N_2	2,39	3,5	
Br_2	3,39		

szobahőm $c_V = \frac{f}{2} R$

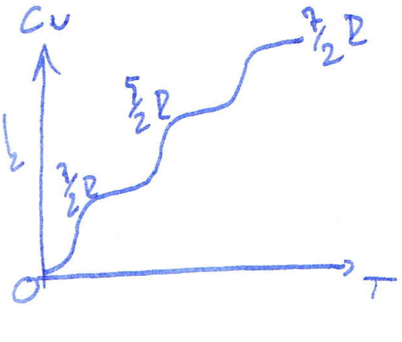
$c_p - c_V \approx R$

$\downarrow$ nem ideális gáz

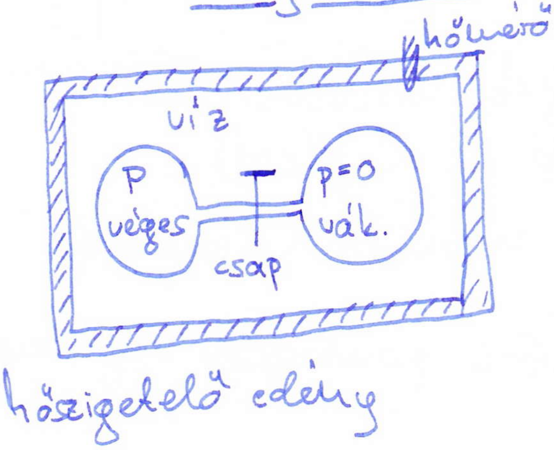
H_2 forog, nem rezeg

Br forog, rezeg $3{,}39 \approx \frac{7}{2}$

fajhő lépcsők

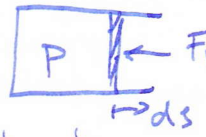


Gay-Lussac



1, csapot kinyitjuk

2, Tap. szerint fürdő hőm.-e nem változott



$$dU = \delta Q + dW$$

δQ: nincs hőközlés (mérés)

dW: nincs munkavégzés, mert vákuumban tágul

$dU=0$ belső energia állandó, DE: p és V változott, de T és U áll., így U csak T-től függhet!

$U = U(T)$

Ideális gáz koncepciójának alapja (pontosan nem igaz, "szerencsés mérési hiba", nagy hőkap.-ú foly. miatt)

<u>id. gáz def.-ja!</u>

<u>VALÓDI GÁZZAL:</u> $U_{való} = U_{id} - \frac{an^2}{V} = nC_vT - \frac{an^2}{V}$

$$dU = \delta Q + \delta W = 0$$

δQ: $\boxed{\text{ha}}$ nincs hőközlés, gyorsan tágul, adiabata

$\delta W \to 0$ (vákuum)

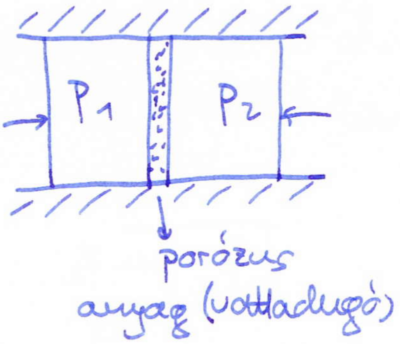
$U_1 = U_2$ de $V_1 \to V_2$-re tágul

U_1: nyitás előtt; U_2: nyitás után

$$nC_vT_1 - \frac{an^2}{V_1} = nC_vT_2 - \frac{an^2}{V_2} \to T_2 - T_1 = \frac{an^2}{nC_v}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) =$$

$$\Rightarrow T_2 - T_1 = \frac{an^2}{nC_v}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) < 0 \text{ lehűl a gáz!}$$

Joule-Thomson (Lord Kelvin)



Lassan mozgatjuk, miközben nyomás állandó (pl. rugóerő)

$p_1 \neq p_2$ állandó nyomáskülönbség

hőszig. fal J-T a G-L pontosabb megismétlése

nincs hőközlés $dU_1 = -p_1 dV_1$

1: kezdeti áll.
2: vég áll.

bal oldalon $V_1 \to 0$
jobb — " — $0 \to V_2$

$$U_2 - U_1 = -\int_{V_1}^{0} p(V)dV = \int_{0}^{V_2} p(V)dV = -\int_{V_1}^{0} p_1 dV - \int_{0}^{V_2} p_2 dV =$$

$$= p_1 V_1 - p_2 V_2 = \Delta U$$

átrendezve $U_{vég} + p_2 V_2 = U_{kezd} + p_1 V_1$

$H = U + pV \to H_{vég} = H_{kezd}$ (áll.) de U nem!

felírva $H = H(p,T)$ és $dH = 0$ mert $H =$ áll.

$$dH = 0 = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{nC_p} dT \to \text{átrendezve:}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{nC_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

← Joule-Thomson e.h-ó

← entalp. állandó

szemléletes jelentés:

$\mu_{JT} > 0 \to$ tágul, p csökk $\to T$ csökk.

$\mu_{JT} < 0 \to p$ csökk $\to T$ nő

IDEÁLIS GÁZRA: $U = U(T)$, $H = H(T)$

innen $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \to \boxed{\mu_{JT} = 0 \downarrow \text{id. gázra}}$

Azonosság (jön!)

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

Ezzel: $\mu_{JT} = -\frac{1}{nC_p}\left(V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right)$ ⊛

VDW:

V, p és T van

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT; \quad \mu_{JT,vdw} = ?$$

(implicit deriválás)

$f(x,y)=0 \quad \frac{dy}{dx} = ?$

$y = f^{-1}(x)$

$\frac{dy}{dx} = \qquad \frac{df}{dx} = \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial x} \rightarrow$

$\frac{\partial}{\partial T}$ áll. egyenlet, p = áll.

$$-\frac{2an^2}{V^3}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p (V-nb) + \underbrace{\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\frac{nRT}{V-nb}}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR$$

innen $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{\frac{nRT}{V-nb} - \frac{2an^2}{V^3}(V-nb)}$

visszahelyettesítve ⊛-be és Tfh. $V \gg bn$

$RT \gg \frac{an^2}{V}$ és $\frac{1}{1-x} \approx 1+x$

$\left(\text{pl.: } \sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} \quad \frac{1}{1+x} = 1 - x\right)$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \approx \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \quad a \text{ és } b > 0$$

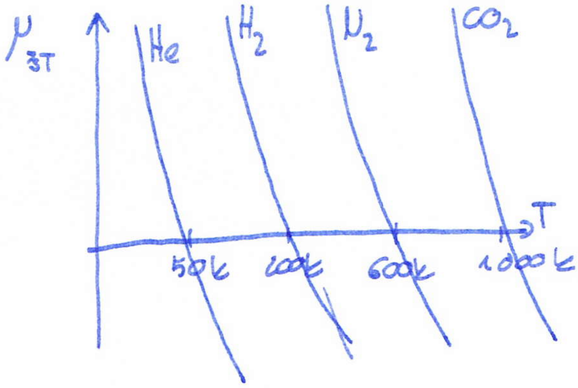
előjelet tud váltani ⇒ ∃ ún inverziós hőm.

$T_i = \frac{2a}{bR}$

$T > T_i \rightarrow \mu_{JT} < 0$

$T < T_i \rightarrow \mu_{JT} > 0$

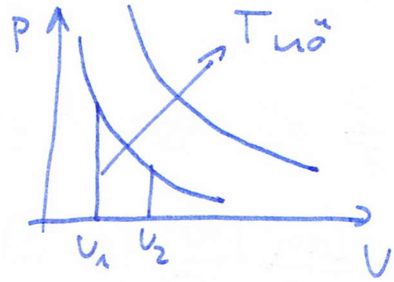
ha T_i nagy → a: kohéziós erő nagy



lehet hűteni vele, technikai jelentőség → gázok cseppfoly-a

IDEÁLIS GÁZ ÁLLAPOTVÁLT-AI

folyamatok: - kvázi statikusak (p és V rendelhető hozzá)
- reverzibilisek



① Izoterm $T=$ áll, $pV=nRT \rightarrow p(V)=\frac{nRT}{V}$

$U=\frac{f}{2}nRT \Rightarrow$ áll!

$V_1 \rightarrow V_2$ tágul

$W=-\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,dV = nRT\ln\frac{V_1}{V_2}$ ha tágul $\rightarrow W<0$

teljes folyamatra $\Delta U=0=Q+W$ $Q=nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=-W$

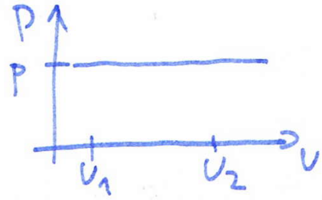
② Izochor $V=$ áll. $W=0$ nincs munkavégzés

$\Delta U=Q$ (hő a belső energiát növeli)

$Q=U_2-U_1=nC_V(T_2-T_1)$

tehát $\Delta U=nC_V\Delta T$

③ Izobár



$p=$ áll.

$\Delta U=Q+W=Q-p(V_2-V_1)=U_2-U_1$

$W=-p(V_2-V_1)$

$\cancel{U_1+pV_1=U_2+pV_2 \Rightarrow H_2=H_1}$

$\underbrace{U_2+pV_2}_{H_2}-\underbrace{U_1+pV_1}_{H_1}=Q$

$H_2-H_1=Q \Leftrightarrow \Delta H=Q$

fajhőre átírva

$Q=nC_p\Delta T=nC_p(T_2-T_1)$

ha $T_2>T_1 \rightarrow Q>0$

hőt közlünk, melegszik

Izoterm $T=$áll. $dU=0$, $U=$áll., $Q=-W$

Izochor $V=$áll. $W=0$, $\Delta U=Q$

Izobar $p=$áll. $Q=nC_p\Delta T$

Adiabatikus (izoentropikus) $Q=0$ nincs közölt vagy leadott hő v. $dQ=0$

$dU=-pdV$

Adiabata egyenlete

$$nC_v dT=-pdV; \quad p=\frac{nRT}{V}$$

$$nC_v dT+\frac{nRT}{V}dV=0 \quad T \text{ osztás, } n \text{ egysz. } R=C_p-C_v; \frac{R}{C_v}=\frac{C_p-C_v}{C_v}=\gamma-1$$

integrálva: $\frac{dT}{T}+(\gamma-1)\frac{dV}{V}=0$

$$\ln T+\ln V^{(\gamma-1)}=const_1$$

átírva: $TV^{(\gamma-1)}=const_2$ ellenőrizve: $\frac{dT}{T}+(\gamma-1)\frac{dV}{V}=0$

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

$$T=const_2\cdot V^{1-\gamma}$$

$$\frac{dT}{dV}=const_2(1-\gamma)V^{-\gamma}$$

jobb oldal: $(1-\gamma)\frac{const_2 V^{1-\gamma}}{V}=$

$=(1-\gamma)V^{-\gamma}const_2$ ✓

Tehát adiabata egyenlete:

$$\boxed{TV^{\gamma-1}=const.}$$

$pV=nRT \rightarrow T=\frac{pV}{nR}$ beírva

$$pV\cdot V^{\gamma-1}=\boxed{pV^{\gamma}=const.}$$

Adiabata vs izoterma meredeksége

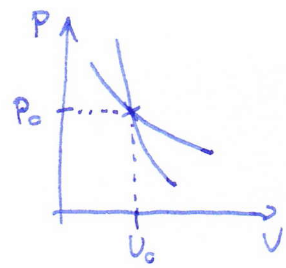
$p_0V_0|_{iz}=const.$ $p_0V_0^{\gamma}|_{ad}=const'$

iz. egyenlete: $p=\frac{const}{V}$, ad. egy: $p=\frac{const'}{V^{\gamma}}$

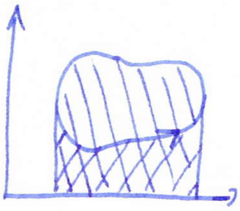
$$\left.\frac{dp}{dV}\right|_{iz(p_0,V_0)}=-\left.\frac{const}{V^2}\right|_{(p_0,V_0)}=\boxed{-\frac{p_0}{V_0}} \longrightarrow \text{ADIABATA MEREDEKEBB!}$$

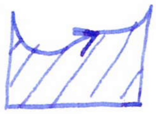
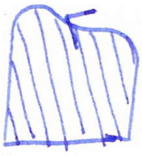
$$\left.\frac{dp}{dV}\right|_{ad(p_0,V_0)}=\frac{const'}{V^{\gamma+1}}(-\gamma)=-\gamma\underbrace{\frac{const'}{V_0^{\gamma}}}_{p_0}\cdot\frac{1}{V_0}=\boxed{-\gamma\frac{p_0}{V_0}}$$

$\boxed{\gamma>1}$



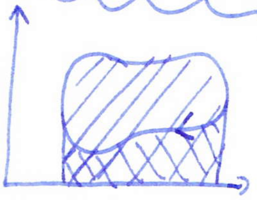
Körfolyamatok (gyakorlatban ez van)



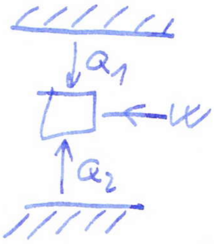
$W =$  $+$  $=$ $W > 0 \Rightarrow$ Mi végzünk munkát a gázon, ő meg csinál unit

$-\int p\,dV$ negatív

$\int -p\,dV$ pozitív



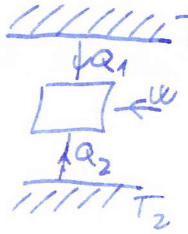
$W < 0$ hőerőgép



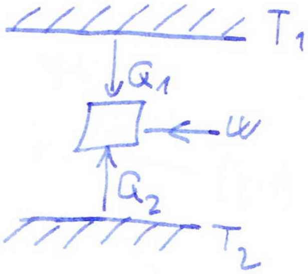
körfolyamatra $\Delta U = 0 \Rightarrow$

$\Rightarrow \sum Q + \sum W = 0$

$Q_1 + Q_2 + W = 0$

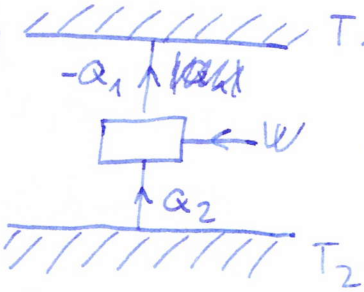


HŰTŐGÉP: munkát végzünk rajta, hőt vesz fel alsó tartályból, felsőben leadja



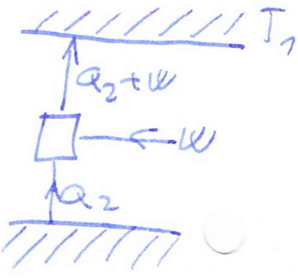
ekvivalens

hűtőgép

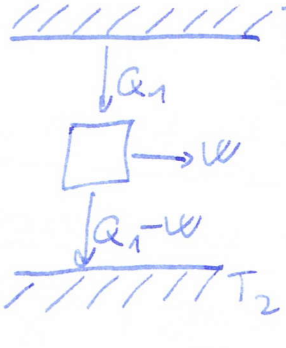


Hűtőgép

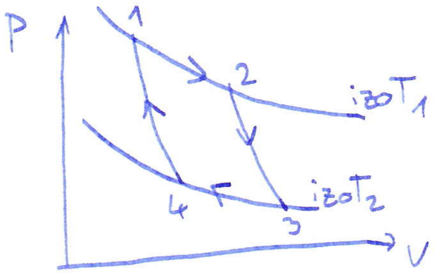
$\Leftrightarrow$



hőerőgép



Carnot-körfolyamat



$T_1 > T_2$ $\boxed{1\to2}$ $Q>0$ hőt közlünk, tágul a gáz $W<0$

$$Q_1 = Q_{1\to2} = -W_{12} = nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} > 0$$

$\boxed{2\to3}$ ad. $Q=0$ kistágulás $W<0$, $\Delta U<0$

$$Q_{23}=0 \quad W_{23} = U_3 - U_2 = nC_v(T_2-T_1)$$

$\boxed{3\to4}$ $Q>0$ hőt ad le, munkát végzünk rajta, $W>0$

$$Q_2 = Q_{3\to4} = nRT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} = -nRT_2 \ln\frac{V_3}{V_4} = -W_{34}$$

$\boxed{4\to1}$ ad. $Q=0$ $W>0$, $\Delta U>0$

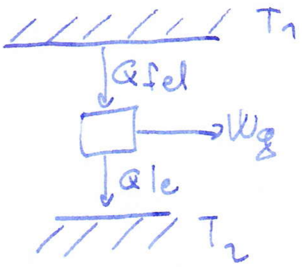
$$W_{41} = \underbrace{U_1 - U_4}_{\Delta U} = nC_v(T_1-T_2) > 0$$

Új mennyiség: $W_g = -W$ gáz által végzett munka

$$W_g = -W_{12} - W_{23} - W_{34} - W_{41} = \underline{\underline{nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + nRT_2\frac{V_4}{V_3} > 0}}$$

teljes Carnot-körf.

$W_{41} = -W_{23}$ két adiabatán



$Q_{fel} = Q_1$ $Q_{le} = |Q_2|$

Teljes felvett hő munkává alakul $\Delta U = 0$

$$Q_{fel} - Q_{le} = Q_1 + Q_2 = W_g > 0$$

$$\eta \stackrel{!}{=} \frac{W_g}{Q_{fel}} = \frac{Q_{fel} - Q_{le}}{Q_{fel}} = 1 - \frac{Q_{le}}{Q_{fel}} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1, \text{ mert } Q_2 < 0$$

hatásfokot leadott hő rontja!

Továbbírva: $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{nRT_2 \ln\frac{V_4}{V_3}}{nRT_1 \ln\frac{V_2}{V_1}}$; V_1, V_2, V_3, V_4 ö.f.-e.: ↻

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$
$$\Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 + \frac{T_2}{T_1} \frac{\ln \frac{V_4}{V_3}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad \text{mert } T_2 < T_1$$

Mj.:

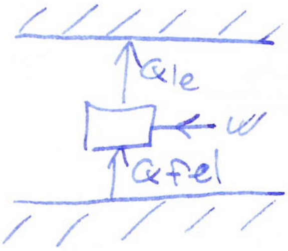
pl.: belsőégésű motorra: $T_1 \approx 600\,K$, $T_2 \approx 400\,K$ $\quad 1 - \frac{4}{6} = \frac{2}{3} \approx 30\%$

pl.: Paks: nyomottvizes reaktor (125 bar, ~300 °C)

$T_1 \approx 600\,K$

$T_2 \approx 300\,K$ $\quad \eta \approx 50\%$

Hőszivattyú, hűtőgép



~~$Q_{le} = Q_{fel} + W$~~

$Q_{le} = Q_{fel} + W$ $\quad k_{sz} = \frac{Q_{le}}{W} > 1 \quad k_{sz} = \frac{1}{\eta}\,; \quad k_{sz} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$

k_{sz} akár 3-4 is lehet

Inverteres klíma: pl.: 1 kW-os elektromos telj.

3 kW-os hőteljesítmény

jelentése: alsó hőtartályból 3 kW-ot visz el, felső hőtartályba 4 kW-ot ad le.

Carnot körfolyamat:

$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$ átrendezve: $\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2} \rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$

$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$

A redukált hők összege 0 a Carnot körfolyamatra

HŐTAN II. FŐTÉTELE

Megfigyelések:

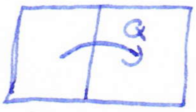
→ meleg tárgy lehűl a körny. hőm.-re
→ meleg + hideg tárgy → meleg lehűl, hideg felmelegszik (spontán folyamatban)
→ csepp tinta vízben feloldódik, elkeveredik
→ leesett tárgyak széttörnek..., nem fordítva
⇒ egyik folyamat fordítottja sem mond ellent az energiamegmaradásnak (I. főtétel)

pl.: mech.-i mozgás mindig hővé alakul → pl. asztalon pattogó golyó, megáll, hő lesz belőle, ⇒ Energia "szétszóródik"

⇒ Időbeli folyamatok iránya adott, "visszafelé lejátszott film"

Kísérlet:

Melegebb + hidegebb test



$T_1 > T_2$

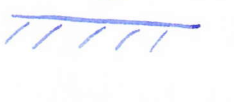
vegyük a redukált hők összegét

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0 \longleftarrow \text{előjele e.é.-ű}$$

II. FŐTÉTEL:

4 ekvivalens megfogalmazás:

1. Carnot: Nem lehet egy testtel úgy hőt közölni, hogy teljesen munkává alakítsa leadott hő nélkül



ilyen nincs!

2. Thomson (lord Kelvin):

Nincs olyan, hogy egy rendszer energiája csökken és ez teljesen munkává alakul

3. Clausius:

Nincs olyan spontán folyamat, ami csak abból áll, hogy hő megy hidegebb helyről melegebbre

4. Planck: $\eta < 1$ hőerőgépként működő ~~hatásfoka~~ folyamat hatásfoka < 1!

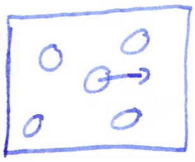
$\Longleftrightarrow$ Nem létezik 2-odfajú perpetuum-mobile

(első fajú perp. mobile $\eta > 1$ ↯ I. főtétel)

Mj.:

→ 2. főtétel a foly.-ok irányára vonatkozik (pl.: videó "hátrafelé")

→ energia szétszóródik



1 golyó mozog, többi áll

t

$\forall$ mozognak

I. FŐTÉTEL: az mondja, hogy melyik foly.-ok mehetnek végbe.

II. FŐTÉTEL: mely foly. megy valóban végbe

Carnot-tétel:

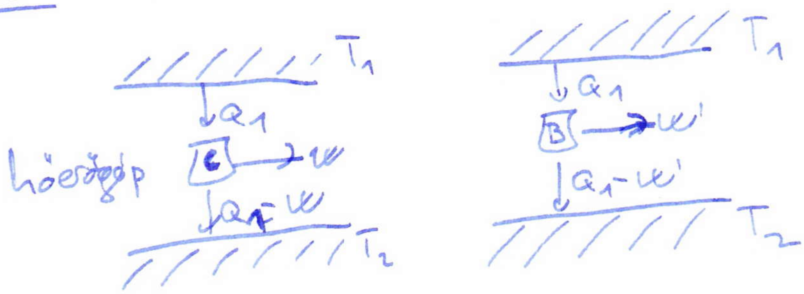
→ 2 hőtartály közt működő reverzibilis hőerőgép hatásfoka maximális és anyagi minőségtől és a foly. részleteitől nem függ.

→ $\forall$, két azonos hőtartály közt működő reverzibilis hőerőgép hatásfoka egyenlő és fgtl. az anyagi minőségtől és a foly. részleteitől.

(reverzibilis foly. egzaktul nem $\exists$)

Állítás: Carnot körfolyamat is ilyen, maximális hatásfokú reverzibilis körfolyamat.

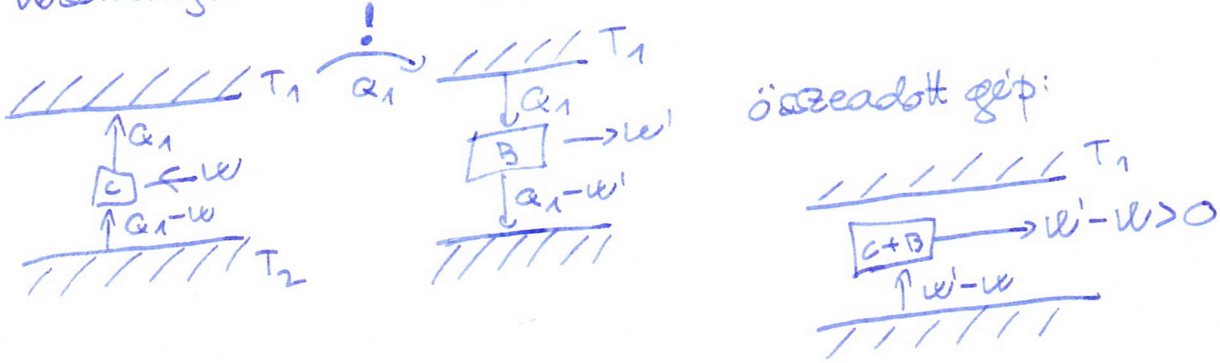
Biz.: Ind. ffh. $\exists\ \eta_B > \eta_c$ (Carnot η_c)



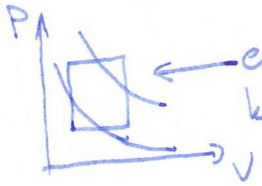
$\eta_c = \frac{w}{Q_1}$ $\eta_B = \frac{w'}{Q_1}$

$\eta_B > \eta_c$

C: hőszivattyú B: hőerőgép, kössük össze



Nem lehet II. főtétel Carnot féle megfogalmazás alapján.



ez nem két izoterma között zajlik.

nem csak id. gáz!

$\Uparrow$

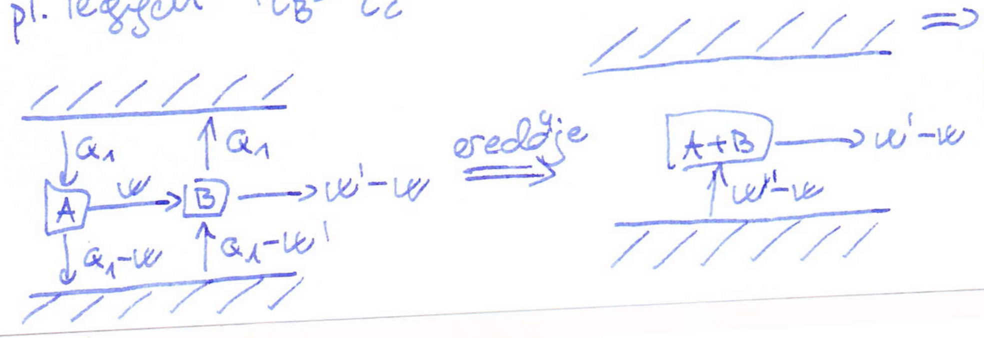
Állítás: A Carnot körfoly. hatásfoka anyagi minőségtől fgt

Biz: tekintsük két Carnot körf-ot azonos T_1, T_2 között

A: id. gáz η_c $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

B: "vmi más" η_B

pl. legyen $\eta_B > \eta_c$ B: dolgozik A: hőszivattyú



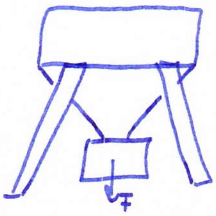
$\Rightarrow$ szintén ellentmondás csak akkor lehet, ha $w' - w = 0$

$\Rightarrow \boxed{\eta_B = \eta_c}$

(10.24.)

FENOMENOLÓGIKUS HŐTAN (anyag szerk.-vel nem foglalkozik)

1. Jégvágás



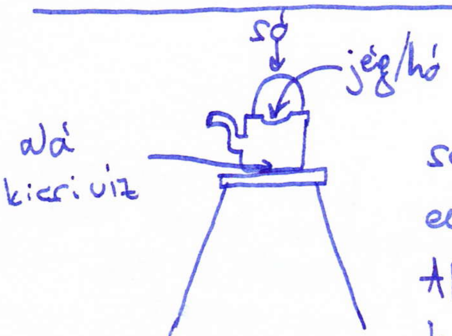
átvágja → fölötte újra összeolvad

nagy p → megolvad → víz drót fölé →

norm. p → visszafagy

jég: korcsolyázás → p nagy

2. "szék felemelése kannával"

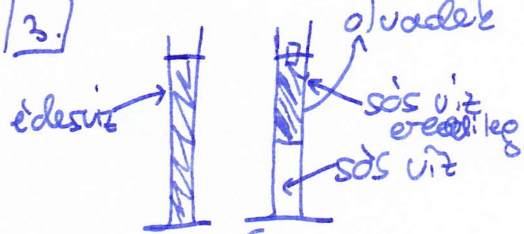


halmazállapot változás → energiaigényes

só hatására hó/jég megolvad, de ehhez energia kell

Alsó víz megfagy, fel lehet emelni a kannával a széket.

3.

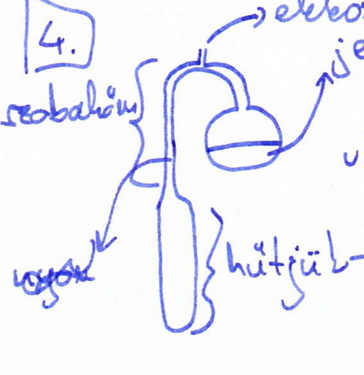


festett jégkockát dobunk bele, kérdés, melyikben olvad fel hamarabb?

→ édesvízben gyorsabban olvad → hamar kiegyenlítődik a hőm, hideg víz lement

→

4.



→ ekkor levegőt kiszivattyúztuk } megolvadt → vízgőz van és víz az edényben

jég volt

víz gőznyomása szobahőm.-en ennyi

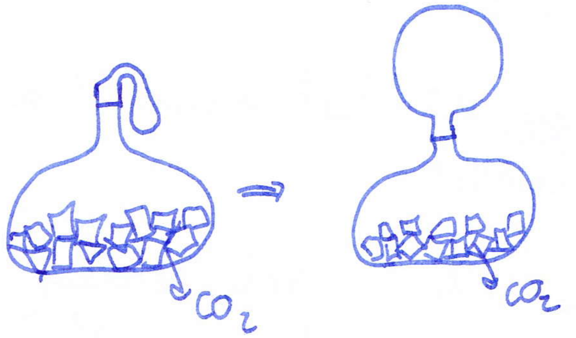
hűtjük → nyomás csökken → p áll.-on tartására a víz párologtatni kezd ⇒ erős párolgás hőt von el, így a víz teteje megfagy

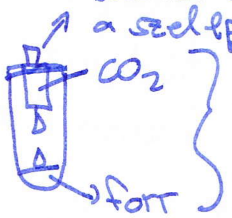
5.

füst
vízpára (kiöblítettük a flakont)
összenyomjuk, elengedjük

6. Megmikrózunk vizet, felforrt, rárakjuk a tetőt (átpattant)
Leáll a forrás, leöntjük vízzel, újra hevesen forr ⇒
⇒ hideg víz miatt lecsökken a nyomás

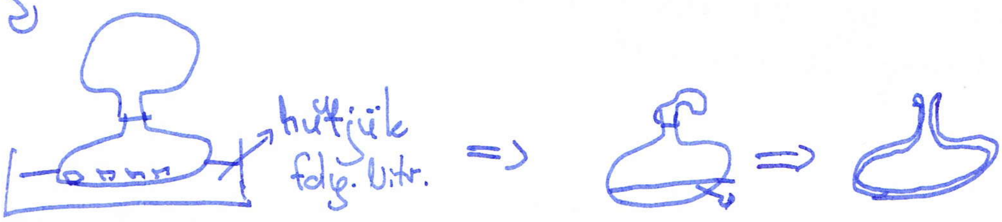
7.



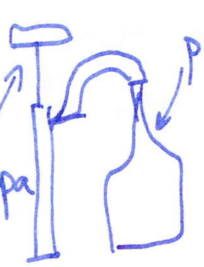


miután leállt a forrás, kinyitottuk a szelepet és forrás közben megfagyott
3-as pont
⇓
fix p és T

porleves: leves → lefagyasztás → p csökkentése ⇒ víz kiszublimál, és nem ég oda semmi



8. Felhőképződés:
levegő páratartalma összeáll cseppekké

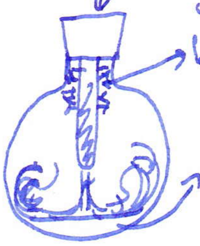


p nagy, dugó hirtelen ki ⇒

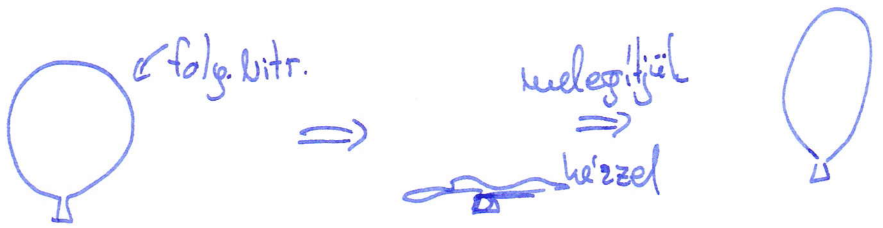
⇒ újra pumpálunk
egyből eltűnik

9. Atom szíl.

10.

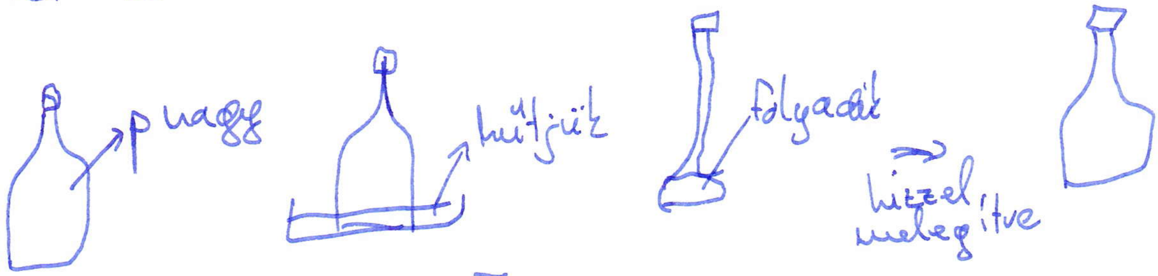


11.

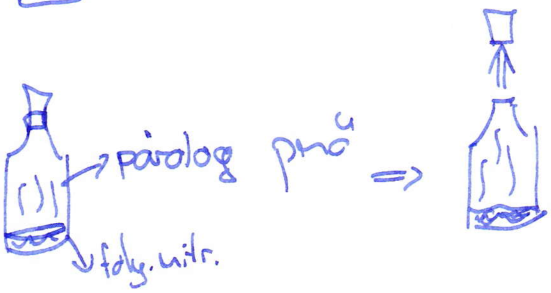


12. KFKI ⇒ SOPE

13.

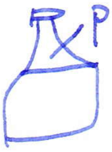


14.



(Energiák átalakulása)

15. Kavitáció

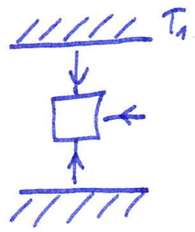


p nagyon kicsi, megütjük felülről, víz forr → hirtelen ütközik magával → lökéshullám üveg alja

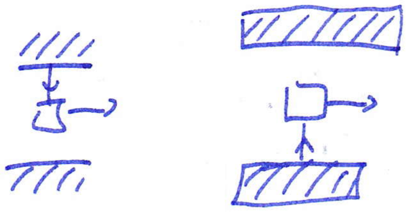
Ism.:

II. főtétel → 4 megfogalmazás

Carnot-tételek:



ilyen nincs:



carnot körfolyamat: $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$

carnot körfolyamat ideális η_c maximális, anyagi min.-től fgtl.

Termodinamikai hőm.-i skála

η_c hőm. függő

$\eta_{carnot} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ "recept:" Végezzük carnot körfoly.-ot T_0 T_f hőm. között

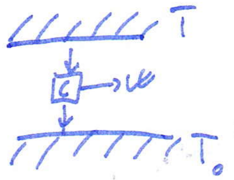
↑ olvadó víz-jég ↑ forrásban lévő víz (ugyanaz!)

itt mérjük η_0 $T_f - T_0 = 100$ $\eta_0 = \frac{T_f - T_0}{T_f} \to \eta_0 = 0,268$ mérhető

innen $T_0 = 273,15K$

$T_f = 373,15K$

ismeretlen T mérése: $T > T_0$ (ismeretlen)



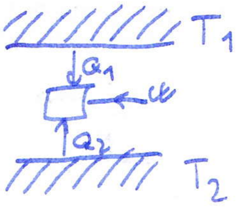
ha $T < T_0 \to T = T_0(1 - \eta_T)$ mert $\eta_T = \frac{T_0 - T}{T_0}$

Mj.: - elvi lehetőség
- jobb lehetőség: víz 3-as pontja, T_h, p_h is meghatározott

273,16K

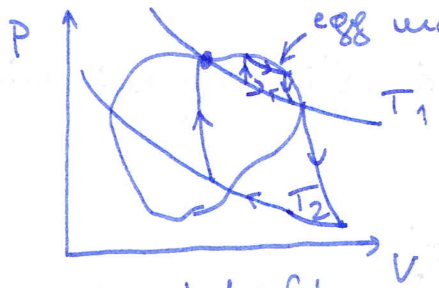
Az entrópia

Carnot-körfoly: $\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0$ (redukt. hők összege 0)



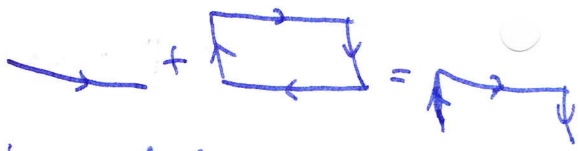
ha hőerőgép: $W<0$, $Q_2<0$

Tekintsünk egy ált.-nos körfolyamatot:

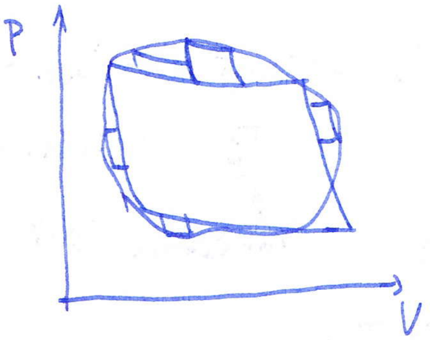


Carnot körfoly.-al közelítjük a komplit

Eredmény: "nagy + kis carnot"



közös belső izotermán felvett-leadott hők kiesnek!



Az eredeti körfolyamat tetszőlegesen pontosan közelíthető carnot körf.-ok összegével, melyekre a redukált hők összege 0.

$$\oint \frac{\delta Q^{rev.}}{T}=0 \quad \xrightarrow[\text{konz. erőtér}]{\text{Analóg}} \quad \oint \underline{E}^{elektrosztat}\, d\underline{s}=0$$

$$\oint \underline{F}^{grav}\, d\underline{s}=0 \Rightarrow \exists \text{ pot.-ja}$$

↑ ált. reverzibilis körfolyamatra

$\underline{E}=-\nabla\varphi$

$\oint dU=0$ (U: állapotjelző)

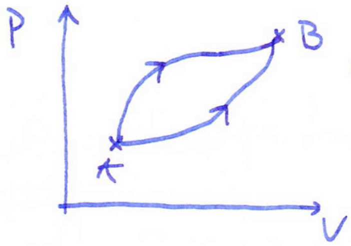
Clausius: a redukált hő (reverzibilis folyamatban) egy állapotfgv. teljes diff.-ja ⇒
⇒ ami az ún. entrópia:

Kís.Fiz. 3.E–58 $dS \overset{!}{=} \frac{\delta Q^{rev}}{T}$

⇐ előjele megadja a foly.-ok irányát

ebből: $\underbrace{\delta Q^{rev.}}_{\text{foly. függő}} = T \underbrace{dS}_{\text{teljes diff.}}$

<u>Következményei:</u> véges reverzibilis folyamatra



út fgtl. $\int_A^B \frac{\delta Q^{rev.}}{T} = S_B - S_A = \int_A^B dS$

<u>S tul.-ai:</u> - extenzív (def. miatt: hőközlésekkel def.-uk)
- ha S=áll., adiab. $\leftrightarrow$ izentropikus
- állapot jellemző (jelző)

<u>S egy ált.-os reverzibilis folyamatban:</u>

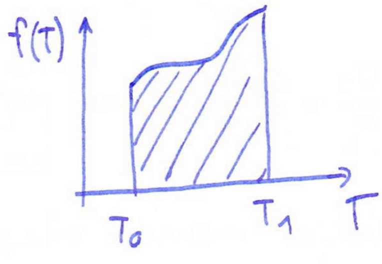
$$S(T_1) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q^{rev.}}{T} = S(T_0) + n\int_{T_0}^{T_1} \frac{c(T)dT}{T} = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} f(T)dT \rightarrow S \text{ az } f \text{ prim. fgv.-e}$$

$$\boxed{S_B - S_A = \int_A^B dS \rightarrow S_B = S_A + \int_A^B dS}$$

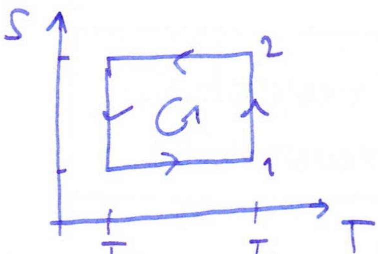
$\underbrace{\delta Q^{rev} = n c(T) dT}_{}$ bevezetve $f(T) = \frac{n c(T)}{T}$

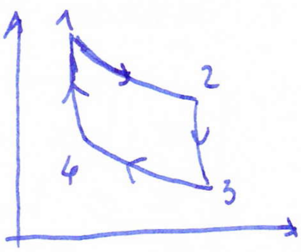
foly. függő

Ha f(T) ismert



S-T diag. + Carnot körfoly.



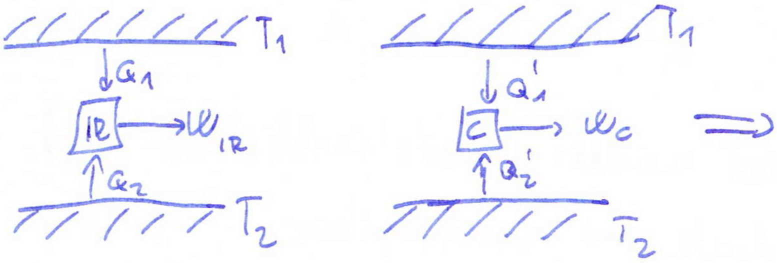


Irreverzibilis foly.-ok és az entrópia

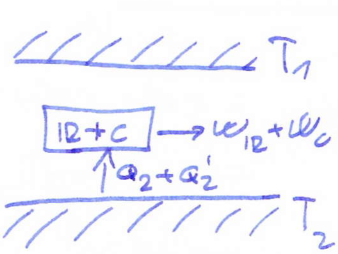
Rev.-is foly.-ban csak hőcserével változhat S.

Fázisátalakulások: $\Delta S_f = \frac{\Delta Q_f}{T}$ ← látens hő (olv., fagy., forr. stb-hő) ← fix

Tekintsünk irrev. + rev. folyamatot (pl. carnot)



összekapcsolva: $Q_1' = -Q_1$ (felső hőtartályban $\Sigma Q = 0$)



II. főtétel szerint $W_{IR} + W_C \leq 0$

$$W_{IR} = Q_1 + Q_2$$

$W_C = Q_1' + Q_2'$ és carnot-ra $\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = 0 \rightarrow Q_2' = -\frac{T_2}{T_1} Q_1'$

$$W_{IR} + W_C = Q_1 + Q_2 + Q_1' + Q_2' = Q_2 - \frac{T_2}{T_1} Q_1' = \boxed{Q_2 + \frac{Q_1 T_2}{T_1} \leq 0}$$

II. főtétel

$$T_2\left(\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}\right) \leq 0 \Rightarrow \boxed{\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0}$$

ált.-os irrev. foly. red. hője nem lehet pozitív

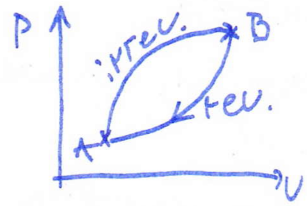
= ha van reverzibilis
< 0 ha irreverzibilis

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

következménye:

$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ Clausius egyenlőtlenség

→ véges folyamatokra:



$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{irrev}}{T} + \underbrace{\int_B^A \frac{\delta Q^{rev.}}{T}}_{S_A - S_B} < 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{irrev}}{T} < S_B - S_A$$

Clausius egyenlőtlenségek (II. főt. matematikai alakja)

$$\left.\begin{array}{ll} (1) & \oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \\ (2) & \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A \\ (3) & \frac{\delta Q}{T} \leq dS \end{array}\right\} \begin{array}{l} = \text{ ha rev.} \\ < \text{ ha irrev.} \end{array}$$

Entrópia produkció

irrev. foly-ban: $\delta Q^{irrev} < TdS \Rightarrow$ létezik $dS^{prod} > 0$ (jön: nem konz. erők munkája)

↓ hőcsere nem fedezi

Ezzel a II. főtétel: $\boxed{dS = dS^{prod} + \frac{\delta Q}{T}}$ rev: $dS^{prod} = 0$

irrev: $dS^{prod} > 0$

zárt rsz-re $dQ = 0$ (pl. hőszigetelő fallal körbevéve)

$\Rightarrow dS = dS^{prod}$

véges foly-ra $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = 0 \rightarrow \boxed{S_B - S_A \geq 0}$ ⇒ entrópia nem csökkenhet spontán foly-ban

Entrópianövekedés tétele: ⇒ foly. iránya: entrópia nő

Diszkusszió:

- zárt r.sz. egyensúlyban van, ha $S = \max$, $dS = 0$
- Univerzum: "hőhalál" → ∀ energia egyenletesen, hőmozgás formájában oszlik el

→ most: energiaszint gradiensek vannak → energia nincs egyenletesen elosztva

→ XIX. sz. vége: Univerzum nem létezhet végtelen ideje

→ Nap → termikus (plazma) → fotonok (hőm.-i sugárzás) → → fotoszintézis → ember hőt termel

→ Univerzum jövője → végtelen ideig tágul
↳ nagy Reccs → nem születhet újjá (II. főt.) alacsony entrópiájú állapotban

Érdekesség: → fekete lyukak (van entrópiája)
↳ van hőm.-e → Hawking sugárzás

→ reversible computing
Landauer: információs entrópia: 1 bit információ törléséhez $k_B T \ln 2$ energia kell!
elfelejtés hőt termel!

→ reversible comp: "számolás info törlése nélkül" $dS = 0$

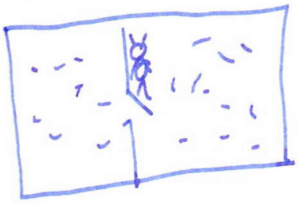
Mai gép: 10W teljesítmény felvétel $10W = 10 \frac{J}{s}$
4 művelet/órajel 1GHz-es órajel $4 \cdot 10^{10} \frac{bit}{sec.}$
(byte)

Landauer $4 \cdot 10^{10} \frac{bit}{s} \Rightarrow k_B T \ln 2 \frac{1}{1s} = 10^{-21} \frac{J}{s}$

$$\Rightarrow 4 \cdot 10^{10} \frac{bit}{sec.} = \underline{\underline{10^{-11} W}}$$

⇒ Mai gép $10^{-11} - 10^{-12}$-szer kevésbé hatékony, mint az elvi határ

- Maxwell-démon (gondolatkísérlet)



kezdetben azonos gáz

MD: ha balról jön egy gyors részecske → átengedi

ha jobbról jön egy lassú részecske → átengedi

jobb oldalon melegszik a gáz, bal oldalon hűl

$\Updownarrow$

↯ II. főtétel ↯ $\Longrightarrow$ info tárolás (információs munkavégzés)

- pl.: hűtőgép: belül entrópia csökken (részrendszer) ↔ nem zárt r.sz.

HŐTAN FUNDAMENTÁLIS EGYENLETE

I. főtétel $dU = \delta Q + \delta W$

teljes diff — út, foly. függőek

reverzibilis folyamatra $dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \rightarrow TdS = \delta Q^{rev}$ és $\delta W = -pdV$ (ha csak térf.-i munka)

ebből: $\boxed{dU = TdS - pdV}$ a hőtan fund.-is egyenlete

Látszólag csak rev.-re igaz, Áll.: irrev.-re is!

$\delta Q + \delta W = TdS - pdV \longleftrightarrow$ különben nem igaz, hogy $TdS = \delta Q$ tetsz. folyamatra, de együtt igen!

A foly. részleteitől fgtl.-ül, vagy:

$$\delta W^{rev.} + \delta Q^{rev} = \delta W^{irrev} + \delta Q^{irrev}$$

átírva fund. egyenlet $dS = dS^{prod} + \frac{\delta Q^{rev.}}{T}$

$$TdS - pdV = \delta Q + \delta W$$

legyen irreverzibilis munkavégzés, pl. súrlódás

$$\delta W = \underbrace{-pdV}_{\text{súrl. mentes}} + \delta W^{irrev.} \longrightarrow \delta Q = T(dS - dS^{prod})$$

Beírva fund. egyenletbe: $TdS - pdV = \underbrace{TdS - TdS^{prod}}_{\delta Q} - pdV + \delta W^{irrev}$

$$\Rightarrow \boxed{TdS^{prod} = \delta W^{irrev.}}$$

irrev. erők munkája: entrópiát hoz létre

<u>F.E.</u>: I+II főtétel közös matematikai alakja: $\boxed{dU = TdS - pdV}$

(11.07.)

Fundamentális egyenlet:

$$dU = TdS - pdV$$
$$dU = \delta Q + \delta W$$
$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

$TdS \neq \delta Q$ mindig (csak, ha reverzibilis?)

F.E.-ben megjelenik az I. és II. főtétel

$dU = \delta Q + \delta W \Leftrightarrow$ I. főtétel

$dS \Leftrightarrow$ 2. főtétel

Általános munka:

$$dU = TdS - pdV + \underset{\text{kémiai pot.}}{\mu}\, \underset{\text{részecskeszám}}{dn} \Rightarrow \left.\begin{matrix} T - S \\ -p - V \\ \mu - n \end{matrix}\right\} \text{int.-ext. párok}$$

általánosítva:

$$dU = TdS + \sum_i \underset{\text{int.}}{x_i}\, d\underset{\text{ext.}}{\xi_i} \xleftrightarrow{\text{u.ö.}} dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{\sum x_i d\xi_i}$$

átrendezve:

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dn) \quad \text{vagy} \quad dS = \frac{1}{T}\left(dU - \sum_i x_i d\xi_i\right)$$

IDEÁLIS GÁZ ENTRÓPIÁJA

$U = U(T)$ $\quad \underbrace{pV = nRT}_{\text{id. gáz áll. egy.-e}}$ $\quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$ F.E.

$dU = nC_V dT$ $\quad$ ált.-ában $U = U(T,V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\overset{\text{id. gáz}}{=}0} dV = nC_V dT$

Innen: $\boxed{dS = nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}} \longleftrightarrow$ u.ö. adiabata egyenlete $\qquad C_V \overset{!}{=} \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ def.

tekintsük (de lehetne másnak a fgv.-e is!)

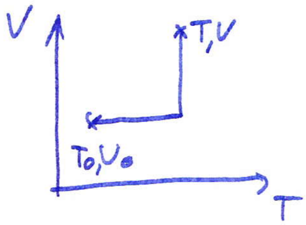
$S = S(T,V)$ akkor: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \underbrace{nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}}$

együtthatók =-ek a két oldalt

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_V}{T} \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}$$

S parc. deriv.-jai ismertek!   volt: $S_B - S_A = \int_A^B dS$

innen: $S(T,V) = S_0(T_0,V_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{nC_v}{T'}dT' + \int_{V_0}^{V}\frac{nR}{V'}dV' = \boxed{S_0(T_0,V_0)+nC_v\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)+nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}$



Írjuk át $S(p,V)$-re $nRT = pV \rightarrow T = \frac{pV}{nR}$ innen ezt beírva:

$$S(p,V) = S_0(p_0,V_0) + nC_v \underbrace{\ln\left(\frac{pV}{p_0V_0}\right)}_{\ln\frac{p}{p_0}+\ln\frac{V}{V_0}} + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) =$$

$$= S_0(p_0,V_0) + nC_v\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n\underset{C_v+R}{\underset{\parallel}{C_p}}\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

Írjuk át: $S(p,T)$-re: $V = \frac{nRT}{p}$ beírva

$$S(p,T) = S_0(p_0,T_0) + nC_v\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + nC_p\ln\left(\frac{T}{T_0}\frac{p_0}{p}\right) =$$

$$= S_0(p_0,T_0) - nR\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + nC_p\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Diszkusszió:

$T_0 = 0$-nál nincs értelme! $\xrightarrow[\text{feloldása}]{}$ id. gáz konc.-ja nem érvényes $T \rightarrow 0$ esetén

---

GAY-LUSSAC KÍSÉRLET ÉS ENTRÓPIA

$V_1 \rightarrow V_2$ tágul $\Delta U = 0$; $\Delta T = 0$

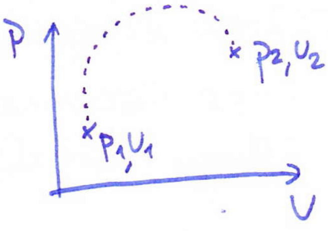
$p_1 \rightarrow p_2$ csökken $W = 0$; $Q = 0$

Az entrópia - kezdetben: $S_1(T,V_1) = S_0(T_0,V_0) + nC_v\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$

- végállapotban: $S_2(T,V_2) = S_0(T_0,V_0) + nC_v\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V_2}{V_0}\right)$ $\Rightarrow$

$\Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$ G-L kísérlet végbemegy spontán módon, pl. ellentettje NEM! és irreverzibilis

$\boxed{\text{Mj.:}}$ ábr. G.-L. kísérletet p-V diagramon



$\Delta T=0 \rightarrow$ izoterm
$W=0 \rightarrow$ izochor-szerű $\Longrightarrow$ nem tudjuk ábr.-ni
$Q=0 \rightarrow$ adiabatikus

Ellentmondás feloldása: G-L nem ábr.-ható a p-V diagramon
"eltűnik a p-V diagramról"

$\Rightarrow$ nem lehet mérni p-t, V-t a foly. alatt, mert akkor lenne munkavégzés. Túl gyorsan tágul, nem kvázi statikus $\Leftrightarrow$ ha azzá teszem akkor van munka

---

Entrópiaváltozás kiegyenlítődési foly.-ban

T_1, p_1 U_1, V_1	T_2, p_2 U_2, V_2

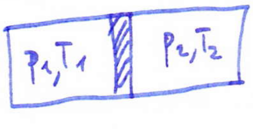
k.h.-ban mech.-i munka + hőcsere

$dV=dV_1+dV_2=0 \rightarrow dV_1=-dV_2$
$\Uparrow$
zárt r.sz. I. főtétel
$\Downarrow$
$dU=dU_1+dU_2=0$
$\Downarrow$
$dU_1=-dU_2$

dS=? elem. lépésben:

1-esre $dS_1=\dfrac{dU_1}{T_1}+\dfrac{p_1 dV_1}{T_1}$

2-esre $dS_2=\dfrac{dU_2}{T_2}+\dfrac{p_2 dV_2}{T_2}$



$\Longrightarrow$ pl.: súrl. mentesen, hőáteresztő dugattyú

A teljes entrópia változás:

$$dS=dS_1+dS_2=dU_1\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)+dV_1\left(\frac{p_1}{T_1}-\frac{p_2}{T_2}\right)$$

1. példa: $p_1=p_2=p$, de $T_2>T_1$ akkor $dS=dU_1\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)+p\,dV_1\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=$

$$=\left(dU_1+p\,dV_1\right)\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)>0 \quad \text{II. főtétel}$$

$$\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}>0 \longrightarrow \underbrace{dU_1+p\,dV_1}_{dQ_1}>0$$

$dQ_1 \leftarrow$ 1-essel közölt hő $\longrightarrow$ 2-es test hőt ad át 1-esnek, ha $T_2>T_1$

2. példa: $p_2 > p_1 \quad T_1 = T_2 = T$

$$dS = \frac{dU_1}{T}(p_1 - p_2) > 0 \text{ és } p_1 - p_2 < 0 \rightarrow dU_1 < 0 \rightarrow$$ 2-es kitágul, 1-es összemegy! (Ahogy vártuk)

A spontán kiegyenlítődési foly-ok a II. főtétel köv.-ei!

BELSŐ ENERGIA TÉRFOGATFÜGGÉSE

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ? \quad \text{Volt: } c_p - c_v = \frac{1}{n}\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{V\beta_p}\left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) \Leftarrow \text{tudni kell}$$

Matek + I.E.: $dS = \frac{1}{T}(dU + p\,dV)$

Tekintsük $S = S(T,V) \longrightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$

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

3 egyenletből: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = dT \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + dV\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T}\right]$

két oldali e.h.-ök azonosak:

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

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \leftarrow \text{Young tétel}$$

B.o.: $\frac{\partial}{\partial V}$ miközben T const. $\quad \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$

J.o.: $\frac{\partial}{\partial T}$ és V const. $\quad -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{p}{T^2}$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{p}{T^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$$ $\Rightarrow$ írjuk be a $c_p - c_v$-be ⊛

ebből indultunk az érdekelt

$$c_p - c_v = \frac{1}{n}\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{V\beta_p}\left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)$$

levezetés $\Longleftrightarrow$

$dU = \delta Q - p\,dV$

$\delta Q = dU + p\,dV$

$n c_p\,dT = dU + p\,dV$

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

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

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp}_{\approx 0} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

$$n(c_p - c_v)\,dT = dT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \boxed{c_p - c_v = \frac{1}{n} V\beta_p\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]}$$

$$⊛ \Rightarrow c_p - c_v = \frac{1}{n} V\beta\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] =$$

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

mérhető fizikai mennyiségek közötti kapcsolat

c_p, c_v, V, β

példák:

1. id. gáz: $pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{p}{T}$

$\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow V = \frac{nRT}{p} \rightarrow \beta_p = \frac{1}{T}$

$$\frac{1}{n} V \frac{1}{T} T \frac{p}{T} = \overbrace{pV}^{nRT}\frac{1}{Tn} = R \checkmark$$

2. vdw gáz: $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb} = \frac{1}{T}\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)$

innen: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{an^2}{V^2}$ $\rightarrow$ id. gázra 0 lenne

Gyakorló feladat:

$$dS = \frac{1}{T}(dU - X\,d\xi) \xrightarrow[\text{dU.}]{} \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_T = -T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_\xi + X$$

$X \rightarrow -p$

$\xi \rightarrow V$

Gyakorló feladat: $H = U + pV$ $dU = TdS - pdV \rightarrow dH = TdS - pdV + d(pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp$

$dH = TdS + Vdp$ $dS = \frac{1}{T}(dH - Vdp)$ F.E. gyakorl.:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overset{\text{v.ö.}}{\longleftrightarrow} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

Folytatva:

$$c_p - c_v = \frac{1}{n} V\beta_p T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

első gondolat $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial V}\frac{\partial V}{\partial T}$ rossz!

ált.-ban: $f=f(x,y)$ konst. értékek mellett $f(x,y)=\text{const}$ (kontúron)

ekkor $df = 0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \xrightarrow{\text{"csalás"}} \left.\frac{dy}{dx}\right|_{f=\text{áll.}} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}$

Ezt felhasználva $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \longleftrightarrow$ $\left.\begin{matrix} p \leftrightarrow y \\ T \leftrightarrow x \\ V \leftrightarrow f \end{matrix}\right\}$ $V(p,T) = \text{const.}$

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

Továbbiva: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta_p$ izobár hőtág.

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

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

Mindent egyszerűsítve:

$$\boxed{c_p - c_v = \frac{1}{n} V\beta_p T \frac{\beta_p}{\kappa_T} = \frac{TV\beta_p^2}{n\kappa_T}}$$

csak mérhető mennyiségek közti összefüggés!

Ideális gázra: $\beta_p = \left(\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial \frac{nRT}{p}}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}$

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

beírva: $c_p - c_v = \frac{TV\beta_p^2}{n\kappa_T} = \frac{TV}{T^2}\frac{p}{n} = \frac{Vp}{nT} = \frac{nRT}{nT} = \boxed{R = c_p - c_v}$

Az entrópia statisztikus értelmezése

fenomenológikus hőtan ⟵ S ⟶ statisztikus fizika

⇓

kapcsolat a kettő közt, leírható fenom.-us és stat.-us nyelven is

→ A r.sz.-nek ∃ egyensúlyi állapota, itt vannak áll. jelzők $(U, V, T, M, \mu, \dots)$

Boltzmann-hipotézis: Az egyensúly a legvalószínűbb állapot

sok részecske van: $\sim 6\cdot 10^{23}$

Mai ismeretek szerint a természet valószínűségi viselkedést követ

B.H. alapján ⟶ v.sz.-et számolunk, entrópiát $\xrightarrow{\text{T.E.}}$ mérhető mennyiségeket számolunk ⟶ összevetjük a természettel

——— o ———

Új fogalmak: MAKROÁLLAPOT: makroszkópikus állapotjelzőkkel jell.-hető állapot $(p, V, U, n, \mu, \dots)$

MIKROÁLLAPOT: a részecskék összességét jellemző $(\vec{r}, \vec{v})$ állapotok sokasága

Állítás: 1 makroállapotot sok mikroállapot valósíthat meg

B.H.-e nyelven: Az a makroállapot valósul meg, amit a legtöbb mikroállapot tud megvalósítani.

Entrópia a B.H. alapján:

II. főtétel: zárt r.sz. egyensúlyánál $S = \max$

Mikroállapotok száma legyen W (nagy szám $(6\cdot 10^{23})^{6\cdot 10^{23}}$)

$\Rightarrow$ áll.: S a W monoton fgv.-e $\overset{\text{ekvivalens}}{\Longleftrightarrow}$ Boltzmann hipotézis

- S extenzív, alrendszerekre additív $S = S_1 + S_2$
- két alrendszerben W_1 és W_2, egyesített r.sz.-ben $W = W_1 W_2$
- S milyen $S = g(W)$ függvény

• S milyen $S = g(W)$ fgv. $S = S_1 + S_2$

$g(W_1 W_2) = g(W_1) + g(W_2)$ additív fgv. tul.-ág

egyetlen m.o.: $\boxed{S \sim \ln W}$ ← Boltzmann-hip. köv.-e

$[S] = \frac{J}{K}$

$\ln W$ = dim.-lan szám

$\boxed{S = k_B \ln W}$ k_B: Boltzmann áll., $\underline{k_B \approx 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}}$

(11.14.)

Boltzmann: $S = k_B \ln W$

Gibbs: $\frac{S}{N} = -\sum_i p_i \ln p_i$; p_i: i.-edik mikroállapot v.sz.-e. A két kifejezés ekvivalens
(féle entrópia) formula

N: összes részecske

Ha S megvan mikroszkopikusan

$$dS = \frac{1}{T}\left(dU + p\,dV\right) \text{ F.E.}$$

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

kapcsolat a makro és mikrovilág közt

$S = S(U, V)$

Következmény:

Hőtani folyamatok nem abszolútak, hanem valószínűségi jellegűek

Kitekintés:

→ kvantummechanika, pl.: egy részecske elbomlik vagy sem? Adott v.sz.-el következik be.

→ Einstein "Isten nem kockázik" (nem jó!)
 ↳ léteznek rejtett változók
 ↳ cáfolta → Bell-egyenlőtlenség 1970

→ káoszelmélet: komplex rendszer nem lineáris dinamika, kezdeti értéktől erős függés

Példa: Mennyi a v.sz.-e, hogy egy ~~spontán~~ porszem spontán módon lehűl a környezetéhez képest 1 mK-t?

porszem: 1 μg

300 K-en vagyunk $\delta Q = m c \Delta T = 1 \text{ nJ}$

$m = 1\,\mu g$, $c = 10^3 \frac{J}{kg\,K}$, $\Delta T = 10^{-3}$ K

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T} \rightarrow \Delta S = S_2 - S_1 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = -\frac{\delta Q}{299{,}999} + \frac{\delta Q}{300} \quad \Delta S = -10^{-17} \frac{J}{K} = k_B \ln \frac{W_2}{W_1}$$

- a spontán lehűlés v.sz.-e $W_2 = W_1 e^{-10^6}$ $\quad e^{-10^6} \approx \underbrace{26}_{\text{angol abc betűi}}{}^{-10^5}$ "Majom begépeli Shakespeare-t"
- ↳ bekövetkezhet, de nagyon sok idő kéne

STATISZTIKAI MODELLEK (illusztráció, statfiz. jön)

N db részecske, k db doboz

$\square\square\square \ldots \square$

$N_1 N_2 N_3 \quad N_k$

megkülönböztethetetlen részecskék

Hányféleképpen lehet a berakást megcsinálni?

$N!$

$(\underset{1\,2\,3}{\cdot\cdot\cdot})(\underset{4}{\cdot\cdot})(\cdot\cdot\cdot\cdot)\ldots$

$1234 \to 4!$

$1224 \to \frac{4!}{2!}$

$12345 \to 5!$

$11222 \to \frac{5!}{2!3!} = \binom{5}{3} = \binom{5}{2}$

Ismétléses permutációk (száma):

$$W(N_1, N_2, \ldots, N_k) = \frac{N!}{N_1!\,N_2!,\ldots,N_k!}$$

Boltzmann: keressük W maximumát, egy kényszer mellett $\sum_i N_i = N$

$\to \ln W$ max.-át keressük a kényszer mellett. ln: szig. mon. fgv.

segítség: $N! \underset{\substack{\uparrow \\ N\to\infty}}{\approx} \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \to \ln N! = \frac{1}{2}\ln 2\pi + \underbrace{\frac{1}{2}\ln N}_{\text{összes részecskére kb. 100}} + N\ln N - N \approx \underbrace{N\ln N - N}_{\text{ha } N \text{ nagy}}$

$\to$ kényszer kezelése:

max. $f(x,y)$-t keressük ha $g(x,y)=c$ kényszerünk van

($\approx$ kontúrvonalon maximum)

kezelése: ún. Lagrange-féle multiplikátor módszer

segéd fv. $\Lambda(x,y) = f(x,y) + \lambda(g(x,y) - c)$

a m.o. szükséges feltétele: $d\Lambda(x,y) = 0$

$$d\Lambda = \left(\frac{\partial\Lambda}{\partial x}\right)_{y,\lambda} dx + \left(\frac{\partial\Lambda}{\partial y}\right)_{x,\lambda} dy + \left(\frac{\partial\Lambda}{\partial\lambda}\right)_{x,y} d\lambda = 0$$

utolsó derivált: $\left(\frac{\partial\Lambda}{\partial\lambda}\right)_{x,y} d\lambda = g(x,y) - c = 0$ pont a kényszer

és $\left(\frac{\partial\Lambda}{\partial x}\right)_{y,\lambda} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \lambda\frac{\partial g}{\partial x}$; $\left(\frac{\partial\Lambda}{\partial y}\right)_{x,\lambda} = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x + \lambda\frac{\partial g}{\partial y}$ egyenlet rendszer,

λ, x, y-ra m.o.-ható! Tehát $\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda\frac{\partial g}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda\frac{\partial g}{\partial y} = 0$

A mi esetünkben legyen:

$$\Lambda(N_1, N_2, \dots, N_k, \lambda) = \ln W(N_1, N_2, \dots, N_k) - \lambda\left[\sum N_i - N\right]$$

szükséges feltétel: $d\Lambda(N_1, \dots, N_k) = 0$

$$\ln W = N\ln N - N - \left[\sum_i (N_i \ln N_i - N_i)\right] \circledast$$

Az egyenlet rendszer k db egyenlet:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda \frac{\partial \sum_i N_i}{\partial N_i} = \boxed{\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda = 0}$$

$$\circledast \Rightarrow \frac{\ln W}{\partial N_i} = -\frac{\partial\left(\sum_i N_i \ln N_i\right)}{\partial N_i} = -\ln N_1 - 1 \approx -\ln N_i$$

$-\ln N_i = -\lambda \longrightarrow N_i = e^{\lambda}$ állandó és mivel $\underset{k\text{ db}}{\sum N_i} = N \rightarrow \boxed{N_i = \frac{N}{k}}$

<u>a legvalószínűbb állapot</u> $\longrightarrow$ <u>$\forall$ dobozban ugyanannyi részecske van!</u>

---

2. statisztikai modell

(Maxwell-Boltzmann eloszlás)

A részecskéket külö-ő áll.-ban (ENERGIA *ÁLL-B*) "rakjuk"

i-edik állapotban N_i db részecske

<u>Kényszerek</u>: $\sum_i N_i = N$ és $\sum_i E_i N_i = E (= U)$ belső energia; összenergia

E_2

E_1

Feladat $\ln W$ max-a a két kényszer mellett

$\ln W(N_1, \dots, N_k)$ ugyanaz, mint eddig

M.o.: $\Lambda(N_1, \dots, N_k, \lambda_1, \lambda_2) = \ln W(N_1, \dots, N_k) + \lambda_1\left(\sum_i N_i - N\right) + \lambda_2\left(\sum_i N_i E_i - E\right)$

Egyenletrendszer széks. feltétele: $\boxed{\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda_1 + \lambda_2 E_1 = 0}$ k db egyenlet

Tehát $-\ln N_i + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0 \longrightarrow \ln N_i = \lambda_1 + \lambda_2 E_i \longrightarrow \underline{N_i = e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 E_i}}$

átírjuk $A = e^{\lambda_1}$ konst. és $\underline{\beta = -\lambda_2}$ és $\sum_i N_i = N$ innen

$$A \sum_i e^{-\beta E_i} = N \longrightarrow \boxed{A = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta E_i}}} \longrightarrow \boxed{Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{állapotösszeg}}$$

innen: $\boxed{N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i}}$ és $\boxed{p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}}$

p_i: i-edik áll. v.sz.-e

Maxwell-Boltzmann eloszlás fgv! $\xleftrightarrow{\text{v.ö}}$ barometrikus magasság-formula, $p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$

Entrópia a M-B eloszlásra

$$S = k_B \ln W \longrightarrow \ln W \underset{\text{volt}}{=} N \ln N - N - \Big[\sum_i (N_i \ln N_i - N_i)\Big]$$

kiesnek

$$\ln W = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \qquad N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i} \text{ -t beírva:}$$

$$\ln W = N \ln N - \frac{N}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \left[\ln \frac{N}{Z} - \beta E_i\right] = N \ln N - \frac{N}{Z} \ln \frac{N}{Z} \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{Z} +$$

$$= N \ln N - \frac{N}{Z} \ln \frac{N}{Z} \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{Z} + \beta \underbrace{\frac{N}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \cdot E_i}_{\sum_i N_i E_i = E} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln W = N \ln N - N \ln N + N \ln Z + \beta E$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln W = N \ln Z + \beta E}$$

tudjuk, hogy $S = k_B \ln W = k_B N \ln Z + k_B \beta E$ (*)

F.E. alapján $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \overset{U=E}{=} k_B \beta \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$ [β: termodinamikai hőmérséklet]

Ezzel: M-B eloszlás: $\boxed{N_i = \frac{N}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} e^{-E_i/k_B T}}$ $\Longleftrightarrow$ nagy T-n magasabb E_i-k is be lesznek töltve

Gibbs féle entrópia formula (motiváció, h. azonos Boltzmannal)

$$\frac{S}{N} = -k_B \sum_i p_i \ln p_i, \quad \text{ahol} \quad p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

$\ln p_i = -\ln Z - \beta E_i$ beírva Gibbs-be $\frac{S}{N} = -k_B \sum_i p_i \left(-\ln Z - \beta E_i\right) =$

$$= k_B \ln Z + k_B \beta \frac{E}{N}$$

$\sum_i p_i = 1$

mert $\sum N_i E_i = N$ és

$\sum p_i E_i = \frac{E}{N}$, $p_i = \frac{N_i}{N}$

Tudjuk Gibbs alapján:

$$\boxed{S = k_B \ln Z + k_B \beta E}$$

ugyanaz, mint (*)

Gibbs és Boltzmann formula azonos eredményt ad!

KVANTUMSTATISZTIKA

Tapasztalat szerint 2 fajta részecske van

adott energiaszinten (kvantumállapot)

→ 1 db részecske lehet → Fermionok

Feles spinű részecskék

e^-, kvarkok, neutrínó

→ tetszőleges számú lehet → Bozonok

egész spinű részecskék

foton, gluon, $W^{\pm}$, Z^0, Higgs

Fermionok statisztikája:

i-edik áll.-ban 0 vagy 1 részecske lehet

P_0: v.sz.-ég, i-edik állapot nincs betöltve

P_1: ——— " ——— 1-szeresen betöltve

mennyi: $\frac{p_1}{p_0} = e^{-\beta \varepsilon}$, $+\varepsilon$ energia van, ha i.-edik állapotot betöltjük

Boltzmann-Ansatz (jön!)

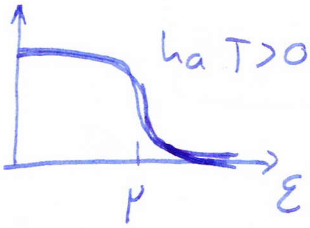
$p_0 + p_1 = 1$ $\Rightarrow \varepsilon, \beta$ ismert $\Rightarrow$ 2 egyenlet, 2 ismeretlen

M.o.: $p_0 = \frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$ és $p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1}$

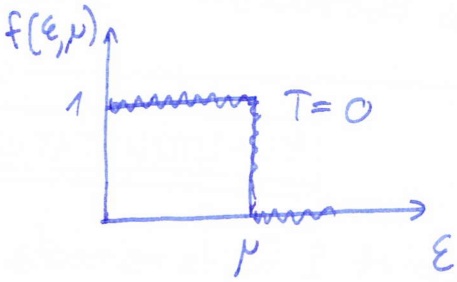
betöltés várható értéke: $\langle n \rangle = p_0 \cdot 0 + p_1 \cdot 1 = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1}$ $\longleftarrow$ [Fermi-Dirac eloszlás fgv.]

véges kémiai potenciálra:

$$f(\varepsilon, \mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}$$ ábrázolva



$$\frac{1}{k_B T}(\varepsilon-\mu) \xrightarrow[T\to 0]{} \begin{cases} -\infty & \text{ha } \varepsilon < \mu \\ +\infty & \text{ha } \varepsilon > \mu \end{cases}$$



$\boxed{\text{Bozonok statisztikája}}$

$\forall$ állapot többszörösen be lehet töltve $n = 0, 1, \dots, \infty$

Tfh. már n-szeresen be van töltve egy állapot p_n v.sz.-gű.

+1-et hozzáadunk $+\varepsilon$ energiával:

$\frac{p_{n+1}}{p_n} = e^{-\beta\varepsilon}$ n db egyenlet

Ansatz

$\sum_{i=0}^{n+1} p_i = 1$ n+1 db egyenlet

n+1 db ismeretlen

$p_0, \dots, p_n$

Megoldás: $p_n = \frac{e^{-n\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}+\dots e^{-n\beta\varepsilon}}$ nevező: $z = 1+e^{-\beta\varepsilon}+\dots e^{-n\beta\varepsilon} = \frac{e^{-(n+1)\beta\varepsilon}-1}{e^{-\beta\varepsilon}-1}$

$q^{n+1}-1=(q-1)(q^n+\dots 1)$ ha $n\to\infty$ akkor $Z=\dfrac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}$

$p_n=\dfrac{e^{-\beta n\varepsilon}}{Z}$ Biz! $\dfrac{p_{n+1}}{p_n}=e^{-\beta\varepsilon}$ ok, $\sum p_i=\dfrac{\sum e^{-n\beta\varepsilon}}{Z}=\dfrac{Z}{Z}=1$ ok

Ezzel a betöltés várható értéke $\langle n\rangle=\dfrac{1}{Z}\sum_{i=0}^{\infty}e^{-i\beta\varepsilon}\cdot i=$

formális deriválás $\beta\varepsilon$ szerint

$$\left[\frac{\partial e^{-i\beta\varepsilon}}{\partial(\beta\varepsilon)}=-i e^{-i\beta\varepsilon}\right]$$

$$=\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon)}\underbrace{\sum_i e^{-i\beta\varepsilon}}_{Z=\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}}(-1)=(1-e^{-\beta\varepsilon})(-1)(-1)(1)(-1)e^{-\beta\varepsilon}\frac{1}{(1-e^{-\beta\varepsilon})^2}=$$

$$=\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}}=\boxed{\frac{1}{e^{\beta\varepsilon}-1}}$$ Bose-Einstein

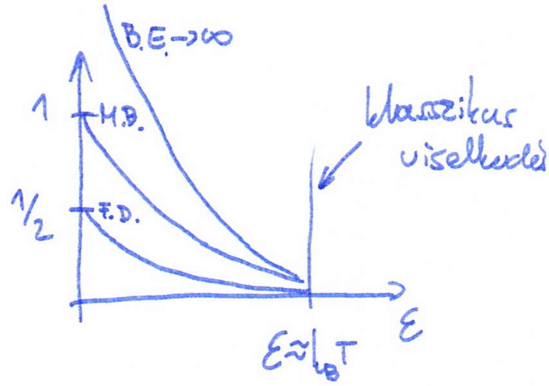
ÖSSZEFOGLALÁS:

F-D: $f(\varepsilon)=\dfrac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1}$

B-E: $f(\varepsilon)=\dfrac{1}{e^{\beta\varepsilon}-1}$

M-B: $f(\varepsilon)=e^{-\beta\varepsilon}=\dfrac{1}{e^{\beta\varepsilon}}$

ha $\varepsilon\gg k_BT\to$ F.D és B.E. is M-B-hez tart (kvantum $\to$ klasszikus)



Termodinamikai potenciál

U: belső energia

H: entalpia

F: szabadenergia (Helmholtz-féle szabadenergia)

G: Gibbs-potenciál, Gibbs-féle szabad~~entalpia~~ energia, szabadentalpia

$dU=TdS-pdV$; $U=U(S,V)$ ext.-tól függ

$H=U+pV\Rightarrow dH=dU+pdV+Vdp=TdS+Vdp\to H=H(S,p)$

$F \doteq U - TS \to dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV$ innen $F = F(T,V)$

$G = U - TS + pV \to dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp \to G = G(T,p)$

$$\begin{tikzcd} U \arrow[r, "-TS"] \arrow[d, "+pV"'] & F \arrow[d, "+pV"] \\ H \arrow[r, "-TS"'] & G \end{tikzcd}$$

U: S és V természetes változói, fizikában hasznos

H: S és p → áll. nyomáson levő folyamatok, vegyészek

$dH = \delta Q_p$

F: gépészek, maximálisan kinyerhető mech.-i munka

G: biológusok, nem termikus, nem mech.-i munka

pl.: anyag.

$\boxed{U, H, F, G}$ analógia mechanikai, elektrosztatika: potenciálok, megmaradó mennyiség konzervatív erőterek "betesszük, kivesszük energiát"

- a rendszerben tárolt mechanikai energia (fizika)
- $\delta Q = dH_p$ reakcióhő (kémiai)
- rendszerből maximálisan kivehető mech.-i munka (gépészet)
- nem mecha.-i és termikus munkavégzés (biológia)

Fundamentális fgv.-ek: a term.-i potenciálok saját, ún. természetes változóik szerint kifejezve

pl.: $U = U(T,V)$ volt de, $U = U(S,V)$ a fundamentális fgv. lenne

$H = H(S,p)$

$F = F(T,V)$

$G = G(T,p)$

$U = U(S,V,n)$ ← csak ext.-tól függ

$$\left.\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned}\right\} \text{Fizika}$$

$(H = U + pV)$

$(F = U - TS)$

$(G = U - TS + pV)$

Fundamentális fgv-ek deriváltjai:

HNJEK
$$\left\{\begin{aligned} & dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ és } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \\ & \text{Hasonlóan:} \\ & \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T;\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V;\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S;\ \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p;\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S;\ \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \end{aligned}\right\} \text{ezek ál. egy.-ek}$$

Maxwell-relációk:

Eml.: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \ldots$

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

hasonlóan:

$\underline{H\text{-ból}}$: $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ $\quad$ $\underline{F\text{-ből}}$: $-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ $\quad$ $\underline{G\text{-ből}}$: $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

- pl.: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta_p$ volt, jó $S(p)$ ha T=áll.

- pl.: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ volt, $f(x,y)=\text{const}$ $df=0$ $\quad \left.\frac{dy}{dx}\right|_{f\text{áll.}} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}$

innen $f\equiv V$, $y\equiv p$, $x\equiv T$ ezért: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{V\beta_p}{-V\kappa_T} = \frac{\beta_p}{\kappa_T}$

tehát $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta_p}{\kappa_T}$ jön ki

---

Gyakorló példa:

id. gáz: $S(p,V) = S_0 + nC_V \ln\frac{p}{p_0} + nC_p \ln\frac{V}{V_0}$ Biz. be: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -V\beta_p$

FUNDAMENTÁLIS FGV-EK TOVÁBBI TUL-AI

$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ és $F=U-TS$ innen megkapható $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

másik pl.: $G = \underbrace{U - TS + pV}_{H}$ $= H - TS$ és $dG = -SdT + Vdp$ innen $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

tehát $\underbrace{G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{\text{Gibbs-Duhem relációk}}$

EULER EGYENLETEK

- Termodin. pot-ok extenzívek, de változóik extenzívek és intenzívek

Tekintsük λ-szorosára növelt rendszert

$\underset{\text{ext.}}{\xi} \Rightarrow \lambda\xi$ és $\underset{\text{int.}}{X} \to X$ $\Rightarrow$

$U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S,V,n)$ ← csak akkor lesz λ-szoros, ha S, V, n is mind λ-szoros lesz

$H(\lambda S, p, \lambda n) = \lambda H(S,p,n)$ ← itt elég csak 2 vált.-t λ-szorozni

TAPASZTALAT SZERINT!

$F(T, \lambda V, \lambda n) = \lambda F(T,V,n)$

$G(T,p,\lambda n) = \lambda G(T,p,n)$

Euler-tétel: ha $f(x)$-re igaz, hogy $\lambda f(x) = f(\lambda x)$ $\forall \lambda$-ra, akkor annak csak $f(x) = c\,x$ homo. lin. egyenlet a m.o.-a

Biz.: $\dfrac{\partial f(\lambda x)}{\partial \lambda} = x\,\dfrac{\partial f(\lambda x)}{\partial x}$ másfelől $f(\lambda x) = \lambda f(x)$

innen: $f(x) = x\,\dfrac{\partial f(\lambda x)}{\partial x}$ $\forall \lambda$-ra, pl. $\lambda = 1$-re is!

tehát $\lambda = 1$-re: $\boxed{f(x) = x \cdot f'}$ → innen $f' = \text{const.}$

Alk.-a termodinamikai pot.-~~ok~~ra:

pl.: U-ra $\quad U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n)$ innen

több vált.

$$dU(S,V,n) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S} dn \qquad [dU = T dS - p dV + \mu dn]$$

perm.

$$U(S,V,n) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \cdot S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} \cdot V + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{V,S} \cdot n \quad \text{ahol } \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T \text{ stb.}$$

$\boxed{\text{Tehát: } U(S,V,n) = TS - pV + \mu n}$

innen: $\quad H = U + pV \to H = TS + \mu n$

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

$G = U - TS + pV \to G = \mu n$ ← csak anyagtól függ, nem mech-i, és nem termikus munkavégzés

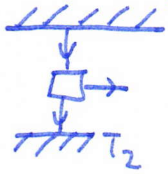
---

HŐTAN III. FŐTÉTELE (IV. főtétel: Onsager-relációk)

Volt: → $S = S_0 + \ldots$ mennyi az $S(T=0) = ??$

→ hasonlóan $U(T=0) = ??$

→ Carnot körfolyamat



$\eta = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$ ha $T_2 = 0$ $\eta = 1$, de ez nem lehet!

Kísérletek: Walther Nernst (1906-1912)

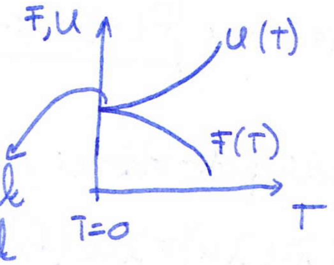
→ kémiai reakciók hői

→ reakcióhő egyre csökken T csökk.-ésével, 0-ba tart

Planck általánosította és matematizálta

III. Főtétel: $\lim\limits_{T\to 0} U(T) = \lim\limits_{T\to 0} F(T)$ és $\lim\limits_{T\to 0} \frac{\partial U}{\partial T} = \lim\limits_{T\to 0} \frac{\partial F}{\partial T}$

szemléltetés:



[Mj.: $F = U - TS$]

itt egyenlőek és deriváltjuk is egyenlő

Planck fenti állítás következményei:

$S = \frac{U-F}{T}$ beírva a fentibe: $\lim\limits_{T\to 0} S(T) = \lim\limits_{T\to 0} \frac{U-F}{T}$ ⇐ l'Hôpital

$\frac{0}{0}$ → számláló 0, ezt Planck áll.-a

$$\lim_{T\to 0} S(T) = \lim_{T\to 0} \frac{U-F}{T} = \lim_{T\to 0} \frac{\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T}}{1} = 0 \longrightarrow \boxed{S(T=0)=0} \longrightarrow$$ alapáll.-ra $W=1$ (nem degenerált)

l'Hôpital   Planck

Korábban volt:

$c \neq 0$ nem lehet 0, és min. lin. rendben kell 0-ba tartania

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{\delta Q^{rev}}{T'} = S(T=0) + \int_0^T \underbrace{\frac{c(T')}{T'}}_{f(T')} dT'$$

$$\delta Q^{rev} = c(T)\,dT$$

mivel $\lim\limits_{T\to 0} S(T) = 0 \longrightarrow c(T)$ is eltűnik legalább lin. rendben

$\boxed{\text{fajhő 0-ba tart.}}$ ⇐ Planck ö.f.-ből következményként kapjuk

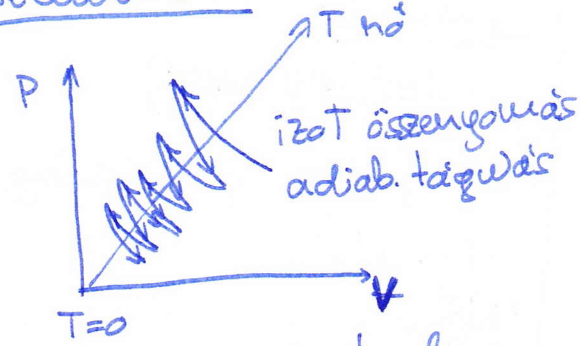
---

ÖSSZEFOGLALÁS

III. FŐTÉTEL:

1. Planck $U(T)=F(T)$ és $\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial F}{\partial T}$ ha $T\to 0$
2. $S(T=0)=0$
3. $\lim\limits_{T\to 0} c(T) = 0$
4. $T=0$ nem érhető el véges számú lépésben

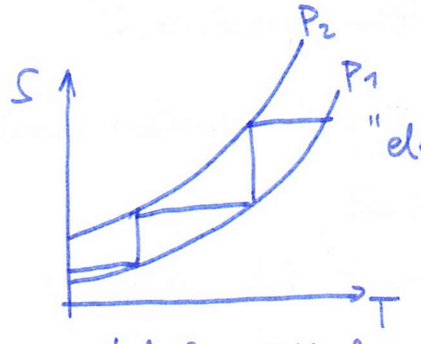
Szemléltetés:



0-t nem érjük el
($T\to\frac{1}{T}$-s egyre kisebbet haladunk és így egyre kisebbet haladunk)

⇕

megközelíteni tudom



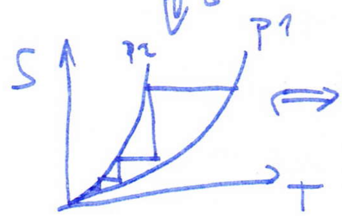
"elértük a 0 K-t!"

⇕

rossz

lehetne S(T) fgv. ilyen → NEM

⇓ igazából:



⟹ nem érjük el a T=0-t

④-es ②-es kapcsolatot szemlélteti

EGYÉB FIZ-i MENNYISÉGEK T=0 KÖRÜL

$$\beta_p(T)=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\cdot\frac{1}{V}=0$$

↳ biz. nélkül.

⟹ legtöbb fiz. menny. 0-vá válik, ha T=0

$C, \beta, \varkappa, \mu_{JT}$

$$dG=-SdT+Vdp$$

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

0, ha $T\to 0$, mert S és deriváltjai is eltűnnek

$\boxed{\text{Mj.:}}$ $S(T)=S(T=0)+nC_V\ln\frac{T}{T_0}+nR\ln\frac{V}{V_0}$ mennyi $T_0=0$-n? ⟺ itt nem igaz $T_0=0$-n

↑ id. g.

⇓

id. gáz koncepciója nem lehet igaz $T_0=0$ hőm.-en, $T\to 0$ esetben

T=0 megközelítése

^4He 1905 T=4,2 K

^3He T=0,5 K

^3He–^4He keverék T=1 mK

adiabatikus lemágnesezés '60-as μK

lézeres hűtés nK, 10^{-9} K (szembejövő atomot gerjeszti a lézer, Doppler effektus → sugárzás → lehűl) adiabatikus lemágnesezés

↗↑↘ T rendezetlen mágnes

↓ B; adiab.

↑↑↑↑↑ T+ΔT felmelegedés

↓ −Q hőt ad le

↑↑↑↑↑↑

↓ B=0 kikapcs.

↗↙↖→ T−ΔT lehűl

↓ Q hőt vesz fel, itt hűt

↖↙↗↙

Gyakorlás:

(VIZSGÁN LESZ!)

- rugalmas gumiszalag
- id. gáz

FÁZISÁTALAKULÁSOK

halmazállapotváltozások, szilárd, légnemű, csepp folyós

FÁZIS: ∀ halmazállapot vált. fázisátalakulás, fordítva nem

pl.: ferromágneses rendeződés fázisátalakulás
szupravezetés, szuperfolyékonyság stb.

FÁZISHATÁR: 2 fázis közti átmenet, fizikai mennyiség ugrásszerűen változhatnak!!

KOMPONENS: adott kémiai összetételű anyag. Mi csak 1 komponensűeket vizsgálunk

HALMAZÁLLAPOTVÁLT.-OK: reverzibilisek, p-T diagramm(!)

① foly. ⟷ szil. átmenet (olvadás, fagyás)

② foly. ⟷ gőz átmenet (párolgás, cseppfolyósodás)
általánosan, nem csak vízgőz

③ szil. ⟷ gőz átmenet (szublim., megszil.-ás)

Hármaspont:

$273{,}15\,K$ ($10^5\,Pa$, $T_{olv.}$)

víz: $T_h = 27\cancel{3}3{,}16\,K$ $P_h = 610{,}6\,Pa$

CO_2 Th: $-56{,}6\,°C$
Ph: $5{,}1$ bar

Mindhárom fázis együtt van jelen

T_h és P_h az univerzumban Ugyanaz u.a.! (ld. E.T.)

Kritikus:

$T_k = 647\,K$

$P_k = 218$ bar

CO_2: $T_k = 31\,°C$

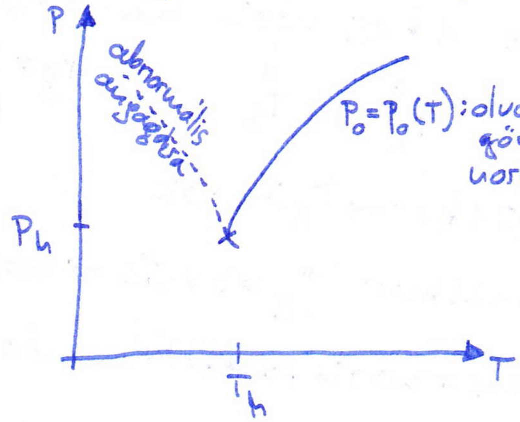
$P_k = 72{,}8$ bar

foly. és gőz nem megkülönböztethető

① **Áll. nyomáson szil. anyaggal hőt közlünk, csepp folyósodik, megolv.**
T=áll. (fordítva: hőt vonunk el, megfagy)

→ olvadáshő, fagyáshő (≠ Black?)

→ T=áll. az extra hő a mol. közötti kötési energiákat bontja fel
(pl.: víz, erősen poláros, H híd kötések szakadnak fel)

→ 

$P_0=P_0(T)$: olvadási görbe norm. anyagokra

P_h, T_h: hármaspont értékek

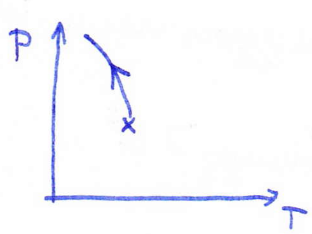
- a görbén fázisegyensúly van, együtt ∃ a két fázis, stabilan (csak anyagarányok változnak)
- norm. anyag: olvadásnál tágul
- abnorm. anyag: fagyásnál tágul (pl.: víz)
  u.ö.: Földi élet, jég úszik

[jég fix szerkezete nagyobb teret igényel]

Le Chatelier–Braun-elv

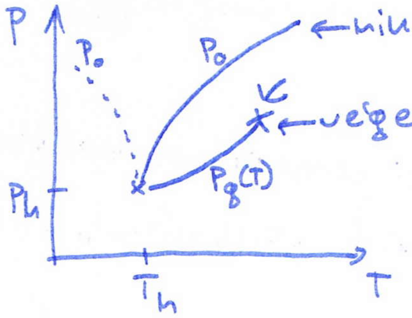
A rendszer a külső hatásra úgy reagál, hogy a hatást csökkentse

pl.: jeget megnyomjuk: olv. pont csökken → megolvad →
→ térf. csökk. → erőhatás csökk.



normális anyag: p nő, T_0 nő → még több belőle megfagy →
→ térf. csökken → erőhatás csökk.

2.) párolgás ⟷ cseppfolyásodás



ún. gőzgörbe: itt egyensúlyban lehet foly. és gőz fázis.

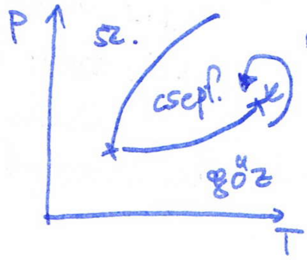
pl.: vízgőz 1 bar, 100°C   ha t=20°C
↓ p_g ↓ T_g p_g = 20 mbar

kukta $p > 1$ bar → $T_g > 100$°C

Paks $p = 125$ bar $T_g \simeq 350$°C → ezért

$T_{paks} = 300$°C szubkritikus víz

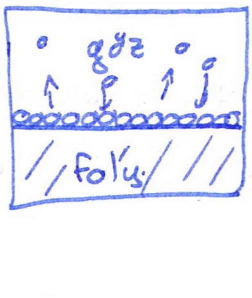
Kritikus pont:



„át lehet menni"
fázishatár nélkül

$p_g(T)$-n levő állapot neve: telített gőz (pl. kriofór)

mol-is értelmezés: „kukta" din. egyensúly: időegység alatt elpárolgó száma = időegység alatt lecsapódó száma



p csak T-től függ, nagyon nem idg.tv!

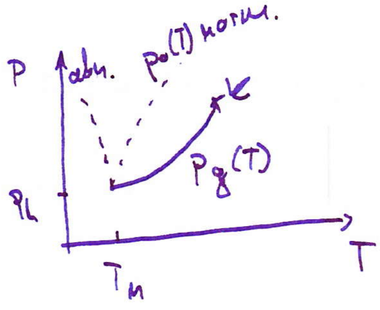
párolgás hőt von el ha ~~#~~ egy elmegy $E_{elmegy} > \bar{E}$

hétköznapokban:
- dezodor
- nedves hőmérő (vizes végét mozgatjuk)
- windchill (nedves bőr szélben nagyon hűl)
- fagyasztásos érzéstelenítés (spré)
- kriofór

(11.28.)

VALÓDI GÁZOK IZOTERMÁI

Ism.:

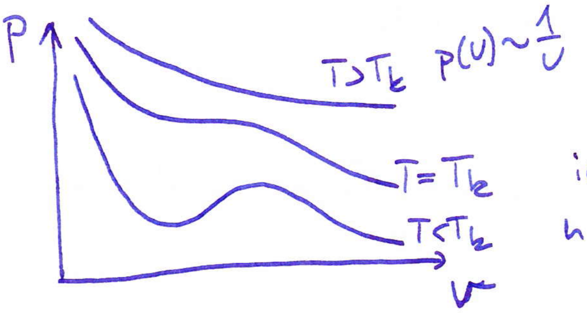


vdW $\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$

$v=\frac{V}{n}$ fajlagos (moláris) térfogat

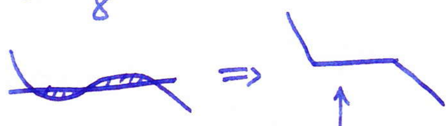
$$\underline{\underline{\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT}}$$

Ábrázolva:



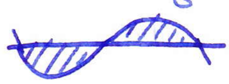
inflexiós pont, 3-as gyök

nem egyértékű $V \longleftrightarrow p$ összefüggés, 3 külön gyök. Nem egyértékűség

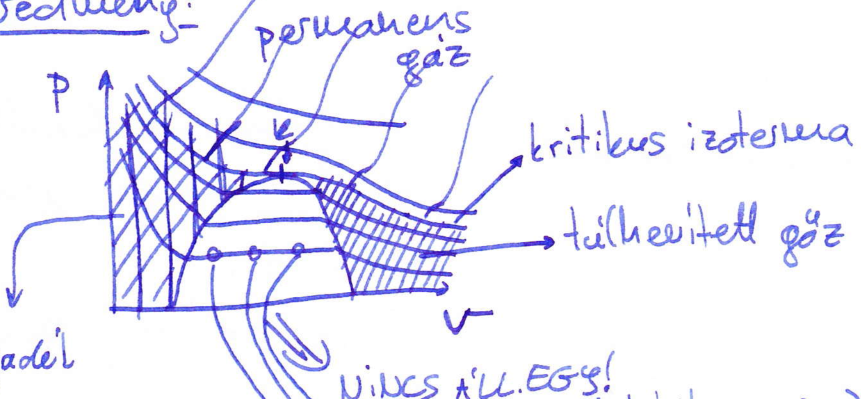


Megvalósuló izoterma ún. Maxwell-konstrukció.

két terület azonos, munkavégzés –||–



Végeredmény:



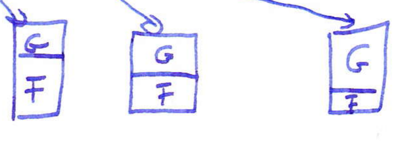
folyadék

$\left|\frac{dp}{dv}\right|$ nagy

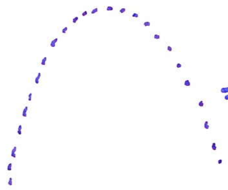
"összenyomhatatlan"
(id. esetben)

→ jól továbbítja az erőt, hidraulikus rendszerek

NINCS ÁLL.EGY!
(nagyon sokértékű a fgv.)



Itt: folyadék + telített gőz → p = áll.
(propán bután → van benne folyadék, akkor adott T-n áll.)



⇒ határgörbe: alatta fázis egyensúly lehet. Amikor áthaladunk ($p=áll.$) akkor fázisugrás van, kivéve a K(ritikus) ponton!

Példák:

LPG: liquefied petroleum gas → $\boxed{C_3H_8, C_4H_{10}}$

CNG: compressed natural gas → CH_4

LNG: liquefied $\underbrace{\text{natural}}_{\text{földgáz}}$ gaz → CH_4

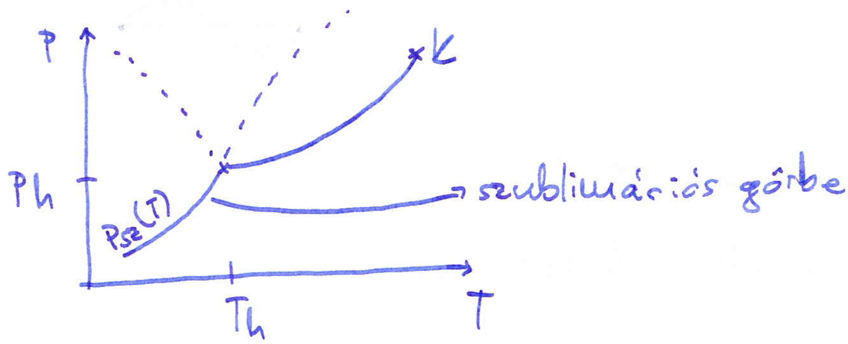
LPG: $\left.\begin{array}{l} T_k = 86°C \\ p_k = 30\ bar \end{array}\right\}$ szobahőm.-en cseppfolyós $1\,bar < p < 30\,bar$

"á"-nagy

CNG: $\left.\begin{array}{l} p_k = 45\ bar \\ T_k = -82°C \end{array}\right\}$ szobahőm.-en nem cseppfolyós, permanens gáz (sosem csepp folyó. ekkora T-n, de a fül.-ai nagyon hasonlóak)

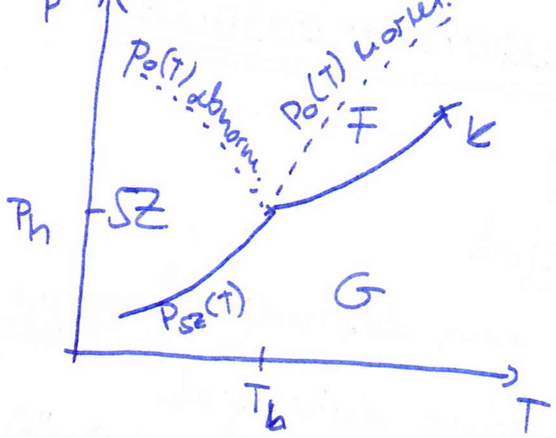
LNG: $-120°C$ → cseppfolyós

3, $\boxed{\text{Szilárd-Folyadék átmenet:}}$



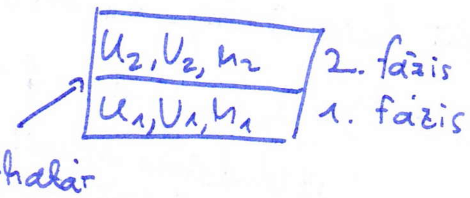
áthaladva rendezettből rendezetlenbe, átalakulás van.

Nincs kritikus pont



FÁZIS EGYENSÚLY FELTÉTELE

pl. víz saját gőzével, kaktában



$U = U_1 + U_2 = \text{const.}$

$V = V_1 + V_2 = \text{const.}$

$n = n_1 + n_2 = \text{const.}$

Egyensúly feltétele: $S = \max$, $dS = 0$

Teljes entrópia: $S = S_1 + S_2 = S_1(U_1, V_1, n_1) + S_2(U_2, V_2, n_2)$

6 változó, de csak 3 fgtl. $\Rightarrow$

$\Rightarrow dU_1 = -dU_2, \quad dV_1 = -dV_2, \quad dn_1 = -dn_2$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{V,U} dn$$

Felírva:
$$dS = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,n_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2,n_2}\right] dU_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1,n_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2,n_2}\right] dV_2 +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right)_{V_1,U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2}\right)_{V_2,U_2}\right] dn_2 = 0 \iff \forall\, dU_1, dV_1 \text{ és } dn_1\text{-re igaz}$$

$\Updownarrow$

$\forall$ együttható külön-külön 0.

F.E.: $dS = \frac{1}{T}(dU + p\,dV)$ volt és

$dS = \frac{1}{T}(dU + p\,dV - \mu\,dn)$ innen $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}$; $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$

$\Rightarrow$ innen $\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,n_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2,n_2} \Rightarrow \boxed{T_1 = T_2}$ hasonlóan: $\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1,n_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2,n_2} \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow$

$\Rightarrow \boxed{p_1 = p_2}$ (mert $T_1 = T_2$)

Végül $\boxed{\mu_1 = \mu_2}$

$\forall$ intenzív param. azonos a két fázisban.
EGYENSÚLY FETÉTELE!!

Kis.Fiz.3.E.-93

FÁZISDIAGRAM ÉS CLAUSIUS-CLAPEYRON EGYENLET:

Fázishatáron: $p_1 = p_2, T_1 = T_2, \underbrace{\mu_1(p_1, T_1) = \mu_2(p_2, T_2)}_{\text{ezt vizsgáljuk}}$

$p(T)$ összefüggést keressük, ami érdekes, de(!) tudjuk, hogy $\underline{\mu_1 = \mu_2}$

Tekintsük $\mu_1(p,T) = \mu_2(p,T)$-t (*) és T szerint deriváljuk

itt lehet sima d, mert $p(T)$ és másától nem függ (lesz parc. és teljes derivált) =>

$$\Rightarrow \frac{d\mu}{dT} = \frac{d\mu(p,T)}{dT} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$$

elég ha $\frac{dp}{dT}$-t ismerem, nem baj, ha az eredeti fgv-t nem kapjuk meg, megelégszünk a deriváltjával.

Mindkét oldalt deriválva (* egyenlet)

átrendezve: $$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T}$$

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$

$G(p,T,n) \Rightarrow dG = -S\,dT + V\,dp + \mu\,dn$

$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu; \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V; \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$

Maxwell-öf.:

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = V_M$: moláris térfogat

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} = -S_M$: moláris entrópia

!!!

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_{M_2} - S_{M_1}}{V_{M_2} - V_{M_1}}}$$ Clausius-Clapeyron egyenlet

Fázisátalakulásnál van ún. látens hő (pl. jeget melegítjük, megolvad, de nem emelkedik a hőm.)

$$\Downarrow$$

$$S_{M_2} - S_{M_1} = \Delta S_{M_{1,2}} = \boxed{\frac{Q_{M_{1,2}}}{T}}$$ → látens hő (ELŐJELES)

(pl. párolgásnál poz. a látens hő)

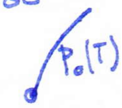
Beírva $\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{M_{1,2}}}{T(V_{M_2} - V_{M_1})}$ => kapcsolat látens hő és moláris térfogatok között.

Diszkusszió: → A, foly. → gőz $V_{MF} \ll V_{MG}$ $Q_{M_{1,2}} > 0 \to \frac{dp}{dT} > 0$, kis szám => $p_g(T)$

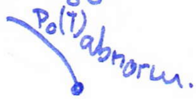
Diszkusszió:

A, foly. → gőz $V_{MF} \ll V_{MG}$, $Q_{M1,2} > 0 \to \frac{dp}{dT}$ aránylag kisszám →

B, szil. → foly. $Q_{M1,2} > 0$ (olv.-ra) → norm: $V_{MSz} \lesssim V_{MF} \to \frac{dp}{dT} > 0$ nagy szám →



abnorm: $V_{MSz} \gtrsim V_{MF} \to \frac{dp}{dT} < 0$ nagy absz. ért. →



C, szublimáció (szil. → gőz)

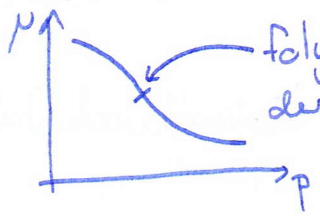
$Q_{M1,2} > 0$, $V_{MSz} \ll V_{MG} \to \frac{dp}{dT} > 0$ kisszám →

o

FÁZISÁTALAKULÁSOK OSZTÁLYZÁSA

Cl-Clap: $\Delta V_M \neq 0$ véges térf. vált.

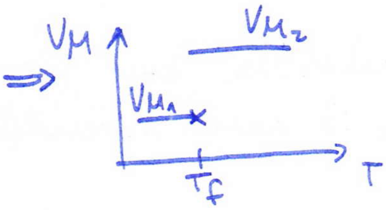
• Elsőrendű fázisátalakulás:



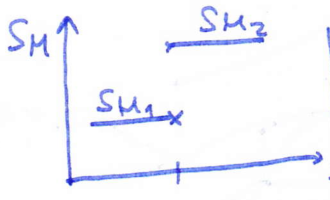
folytonos, de első derivált ugrik

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = V_M \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = -S_M$$

⇒

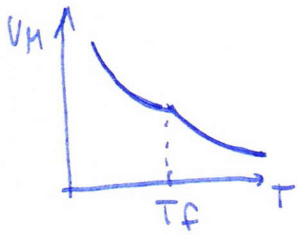


hasonlóan

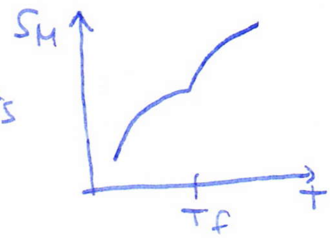


[ugrik → van látens hő !]

• Másodrendű fázisátalakulás: μ 2. deriváltja ugrik, 1. folytonos



és



$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$, $\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}$ és $\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}$ is ugrik

[Vannak ilyen folyamatok a természetben.]

Második deriváltak:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V_M}{\partial p}\right)_{T,n} = \underbrace{-\kappa_T \cdot \frac{V}{n}}_{}$$

$$\left[\boxed{M_{j.i}} \; \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{\partial n V_M}{\partial p} = -\kappa_T\right]$$

mérhető mennyiségek

nem intuitív

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S_M}{\partial T}\right)_{p,n} \overset{\downarrow}{=} -\left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$$

ez is ugrik

$n \cdot c_p$

F.E.: $dH = TdS + Vdp \rightarrow dS = \frac{1}{T}(dH - Vdp)$

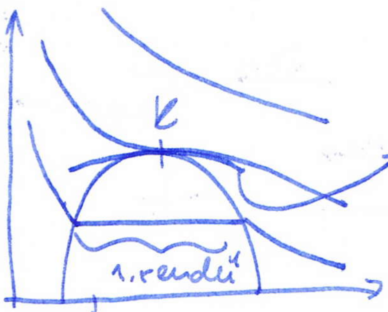
$$dS_M = \frac{1}{nT}(dH - Vdp)$$

vegyes derivált:

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V_M}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{n} V\beta_p \quad \text{ez is ugrik!}$$

Cla-Clap-nak csak elsőrendűre van értelme!!

Másodrendű fázisátalakulások pl.: szupravezetés, ferromágnesség ($B=0$)



→ 2. rendű fázisátalakulás k-n keresztül (csak itt van 2. rendű)

itt $p=$ áll, $T=$ áll. (μ is)

KVANTUMMECHANIKA

helye:

- mechanika (16-17. sz.) Newton, Lagrange, Hamilton
- el. din. (19. sz.) Maxwell
- termodin. (19. sz.) ⇑ Klasszikus

- spec. rel. 1905 (volt előzménye) ⇓ Modern
- ált. rel. 1916 - 2016 → grav. hullám
- kvantummechanika 1920 Heisenberg, Bohr, Schrödinger
- relativisztikus kvantummecha. 1928 Dirac
- elektromos k.h. térelmélete 1950 Feynmann, Tomonaga, Dyson (kvantul. el. din: QED)
- elektron gyenge k.h. 1970, Weinberg, Glaskow, Salam
- standard modell erős, gyenge, elektromos 1960 - 2015 Gell-Mann, Higgs
  - 2015 → Higgs bozon
- GUT próbálkozások, kvantum gravitáció, szuperhúr
  grand unified theory } Mindenség elmélete

"3 párhuzamos történet"

1. Elektromágneses sugárzás

- 1814 Fraunhofer vonalas színkép a Nap spektrumában
  ~~XXXXXXXX~~
- 1859 Kirchoff (anyagok + Bunsen égő)
  → látható fény elnyelésében vonalak vannak ⇒ ugyanott bocsájt
- 1879 Josef Stefan → kibocsájtott telj. az ún. "feketetestre"
- 1884 Boltzmann → termodin + Maxwell egyenl.-ből $\underline{I} \sim T^4$
- 1896 Wien → ún. eltolódási törvény
- 1900 Rayleigh-Jeans → sug.-i tv., jó alacsony frekire, magasra nem: "ultraibolya katasztrófa"
- 1900 Max Planck (1918 Nobel) → feketetestes sug. leírta ún. "kvantum-hipotézis", sugárzási tv. "A tap. dönti el, hogy igaz-e!"

Kis. Fiz. 3. E. - 97

2. Fény és anyag k.h.

- 17-18. sz. Huygens → fény: hullám
- 1803 Young: kétréses kísérlet → elhajlás (= diffrakció)
- 1887 Hertz: fény hatására fémekből elektronok lépnek k
  → fotoeffektus
- 1905 Lénárd Fülöp: fotoeffektusról Ny-t kapott
- 1905 Einstein (1921 Nobel): "nű"
  elmélet $E = h\nu$, foton

3. Atommodellek:

- i.e. 4. sz. Demokritosz, sajt + kés, "atmosz" egy idő után nem tudjuk kisebb darabokra vágni
- 1838 M. Faraday: katódsugárzás
- 1870 Mendelejev: periódusos rendszer
- 1880 Rydberg: vonalas színkép → He felfedezése
- 1904 Thomson-atommodell; "mazsolás puding"
- 1909 szórási kísérletek
- 1911 Rutherford atommodell, atomi naprendszer
- 1913 Bohr-modell
- 1914 Frank-Hertz kísérlet
- 1924 de Broglie anyaghullám hipotézis
- 1927 Davisson-Germer de Broglie bizonyítéka
- 1926 Schrödinger egyenlet
- 1927 Heisenberg féle határozatlansági elv

$\boxed{\text{FEKETETEST SUGÁRZÁSA}}$

Megfigyelés: Kirchoff: elnyelés ⇒ kibocsájtás ö.f.-e
abszorpció — emisszió

Legyen az anyag termikus egyensúlyban a környezetével

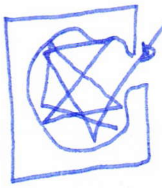
$$\begin{array}{l} \text{emisszió} \to \\ \text{absz.} \to \end{array} \frac{e(\nu,T)}{a(\nu,T)} = u(\nu,T)$$

→ univerzális fgv.! Ez Kirchoff áll.-a

Az ún. fekete test koncepciója: $a(\nu,T)=1 \rightarrow$ innentől mért $e(\nu,T)=u(\nu,T)$

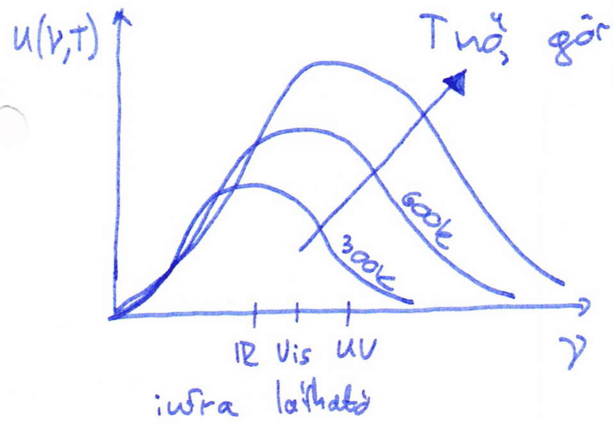
ezt keressük

Jó közelítés fekete testre:



⇒ érdes felület kis lyukkal ⇒ NEM jön ki a bejutó energia, csak a lyukon

⇒ Eredmény:



görbe alatti terület

$$\int_0^\infty u(\nu,T)\,d\nu=\sigma T^4 \Leftarrow \text{Stefan-Boltzmann t.v.}$$

↓ S-B állandó

~~Eltolódási tv~~

Eltolási tv. (Wien) $\lambda_{max}T=$ áll. → T nő ν_{max} felfelé tolódik

pl.: infrakamera emberi test ~300K

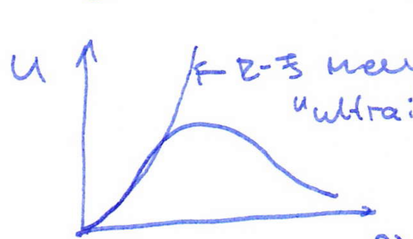
Nap T~600K → intenzív látható + UV

üvegházhatás → légkörön Vis átmegy, IR nem!

Elméleti próbálkozás:

Rayleigh-Jeans → $u(\nu,T)=\frac{8\pi}{c^3}k_B\nu^2T$ } klasszikus fizika

Maxwell-egyenletek segítségével



Planck: $u(\nu,T)=\frac{8\pi}{c^3}\frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}-1}$ jó empirikus fittet

Áll.: $\int_0^\infty u_{Pl.}(\nu,T)\,d\nu=\sigma T^4$ adja és $\frac{du}{d\nu}\rightarrow$ maximum $\lambda_{max}T=$ const. adja

$\lim_{\nu\to 0}u(\nu,T)=\frac{8\pi}{c^3}\frac{h\nu^3k_BT}{h\nu}$ ~~[h: Planck állandó]~~ =

h: Planck állandó

$=\frac{8\pi}{c^3}\nu^2k_BT=$ R-J [ahol h → ott kvantum van!]

nem kvantumos!

Az üregben oszcillátorok vannak
(oszcillátor → egyensúlyi helyzet körül rezgő atomok)
∀ oszcillátor csak $h\nu$ energiát adhat le, vagy nyelhet el
$h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s, ν az oszcill. frekije.

Minél nagyobb a freki, annál nagyobb a tömege az atomnak → nagyobb energia → emiatt csökken ν növelésével az $u(\nu, T)$

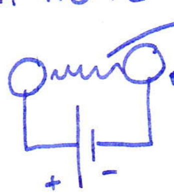
(12.05.)

Hőmérsékleti sug.

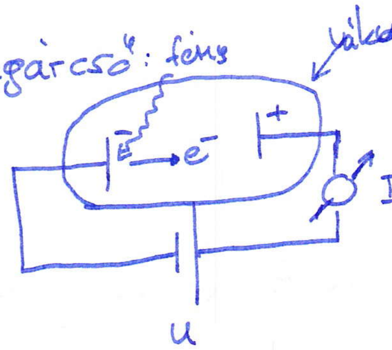
Planck-féle kvantumhipotézis $\varepsilon = h\nu$ adagokban ad le, vesz fel anyag energiát (fényt)

Fotoeff.: (fény és anyag k.h.)

Felf.: Hertz



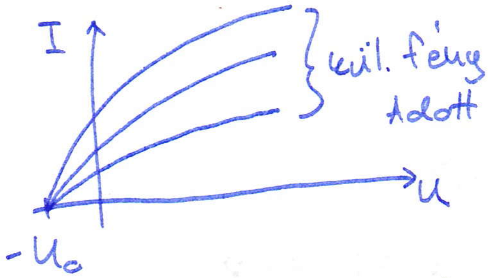
Katódsugárcső: fény



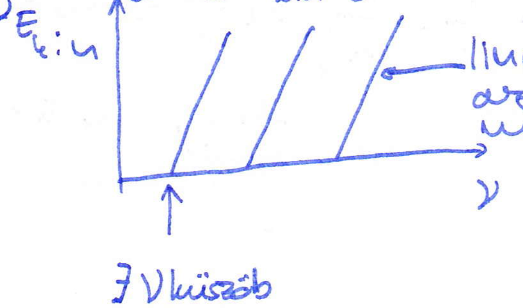
ill. lehet ellentétesen kapcsolni, ún. lefékezési feszültséget mérni; kilépő e^--ok mozg. energiáját.

Fényhatásra e^--ok lépnek ki

①



② e^--ok E_{kin}-ja a freki fgv.-ében



Megfigyelés	Klassz. fizika
fotoeff. ν-től függ	Maxwell-e: ν nem jelenik meg, csak int-ás, "e^- gyűjti az E-t majd egyszercsak kilép"
van lezárási fesz., csak ν-től függ, int.-től nem	Pont fordítva kapjuk
áram ~ int.-al	Energia ~ Int.-al

↳ klassz. elm. NEM JÓ!

Einstein:

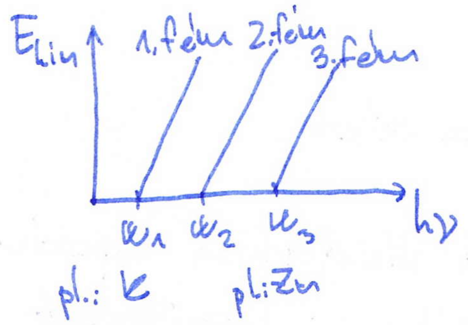
→ Vegyük a Planck hipotézist komolyan

→ el. m. sug. $h\nu$ energiakvantumokban terjed → fotonok

→ egy foton → 1 ē-t tud "kiütni"

$E_{foton} = h\nu \rightarrow E_{kin} = h\nu - W$

↳ kilépési munka



pl.: UV: ν nagy

IR: ν kicsi

El. mágn.-es sug.: egyszerre lehet hullám és részecske természetű

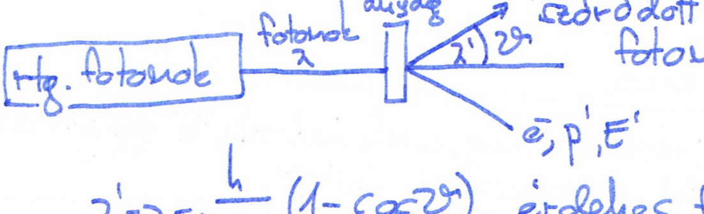
Fény impulzusa:

$$E(p) = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} \quad \text{ha } m_0 > 0$$

és fotonra $m_0 = 0 \longrightarrow E_{foton}(p) = pc = h\nu$

$$\rightarrow \boxed{p_{foton} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}}$$ vagy $E = h\nu = \boxed{\hbar\omega}$, ahol $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

Impulzus kimutatása
Compton kísérlet



⇒ fotonok impulzusa jó egyezésben van $p = \frac{h}{\lambda}$-val.

$\lambda' - \lambda = \underbrace{\frac{h}{m_0 c}}(1 - \cos 2\vartheta)$ érdekes fizikai mennyiség; $\frac{h}{m_0 c} = \lambda_{compton}$

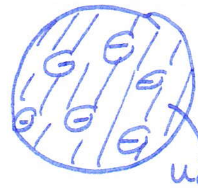
m_0: ē nyug. tömege

⇒ "olyan, mintha ē c-seb.-el mozogna"

Analóg $p_{foton} = \frac{h}{\lambda} \rightarrow \lambda_{fot} = \frac{h}{p}$

ATOMMODELLEK

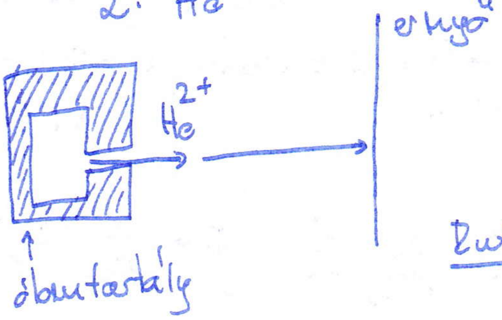
- **Thomson** 1896 e^- felfed.-je
  - $\frac{e}{m}$ kísérlet, katódsugárzás
  - e^- töltése Millikan kísérlet → e^- negatívan töltött, kistömegű részecske
  - → Thomson féle atommodell (mazsolás puding)



nagy tömegű ⊕ háttér ⇒
→ anyag semleges

- **Rutherford:** 1896 Becquerel: radioaktivitás

γ: nagy energiájú fotonok
β: e^- gyors → kb. mindenen átmegy, nem nagyon hat kölcsön
α: He^{2+}



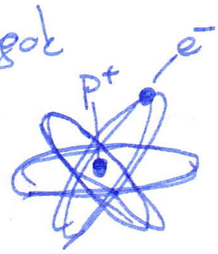
megfigyelés: He^{2+} nagyrészt áthaladnak, DE néhány eltérül, visszaverődik

Rutherford: "olyan, mintha a tüzérségi lövedék egy papírlapról visszaverődne"

Rutherford: 1911 atommodell: tömeg nagyon kis térrészben, atommag, van koncentrálva

atommag sűrűsége $= 10^{12}$-szer nagyobb mint normál anyagé
természetben: neutron csillagok

⇒ "Atomi Naprendszer"



- **Bohr-féle** atommodell:

Előzmények, kísérlet: ún. vonalas színkép 1880 Rydberg
- H atomra öf.-ek a kibocsátott fény hull.h.-ában

$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$ n_1, n_2 poz. egész, $n_1 \neq n_2$ pl.: $n_1=1$, $n_2=2$... Lyman sorozat
R: Rydberg-áll.
$n_1=2, n_2=3$... Balmer (VIS)
$n_1=3, n_2=4$... Paschen (IR)

Atomi naprendszer problémái

- "keringő" e^- gyorsulva mozog → sugároznia kellene folyt.-os spektrummal

e^-: belezuhanna az atommagba (E-t veszít a sugárzással)

Bohr-atommodell: $\underbrace{\text{ad-hoc.}}_{\text{előhúzzák mert éppen kell}}$ hipotézis

- gyorsulva nem sugároz elektron az atomban
- amikor két áll. közt megy át → sug.-ást bocsájt ki: (emisszió)

→ nyelel (abszorpció)

⇓

Rydberg ebből jön

- csak meghatározott pályák lehetségesek

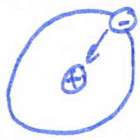
ún. kvantálási feltétel $L = n\hbar$ → $\hbar$ egész számú többszöröse lehet!

↳ imp. mom.

$\boxed{\text{H atom Bohr modellje}}$

körpályán mozgó e^- moz. egy.: ① $m_0 \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r^2}$ $\left[F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \right]$

↳ nincs ⊖, mert vonzó



② $L = m v r = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$; $n = 1, 2, \dots$ poz. egész

2 egy., 2 ismeretlen ①→ $r = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{m_0 v^2}$

②→ $v = \frac{n\hbar}{m_0 r} \underset{\uparrow}{=} \frac{n\hbar\, 4\pi\varepsilon_0 \cancel{m_0} v^2}{\cancel{m_0} e^2} \Rightarrow v = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{n\hbar} \sim \frac{1}{n}$

r-et beírva

új fizikai állandó: ~~$\alpha \approx 1/137$~~ ⟹ $\boxed{\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}}$

↳ jó, ha dim.-tlan

finom szerkezeti állandó

$[\alpha] = \frac{\cancel{A}^2 \cancel{s}^2 \cancel{V} \cancel{m} \cancel{A} \cancel{s}}{\cancel{A} \cancel{s} \cancel{V} \cancel{A} \cancel{s} \cancel{s} \cancel{m}} = 1$

Ezzel: $v = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \frac{c}{n} = \boxed{\alpha \frac{c}{n}}$ ⟹ fénysebesség tört része

és $r_n = \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{\hbar c}}_{\alpha} \frac{\hbar c}{m_0} \frac{1}{\alpha^2} \frac{\hbar^2}{c^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m_0 c} n^2 = n^2 a_B$

↳ Bohr sugár: $a_B = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar}{m_0 c}$

↑ u.ö. ↓ $\lambda_{\dots} =$

$a_B \approx 5 \cdot 10^{-11}\,\text{m} \approx 0{,}5\,\text{Å}$

Energia Bohr modellben:

$$E_n = \frac{1}{2} m_0 v_n^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r_n} = \frac{1}{2} m_0 \alpha^2 \frac{c^2}{n^2} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{\hbar c}}_{\alpha} \frac{\hbar c\, \alpha\, m_0 c}{\hbar n^2} =$$

ha $m_{proton} \gg m_0$ áll a proton

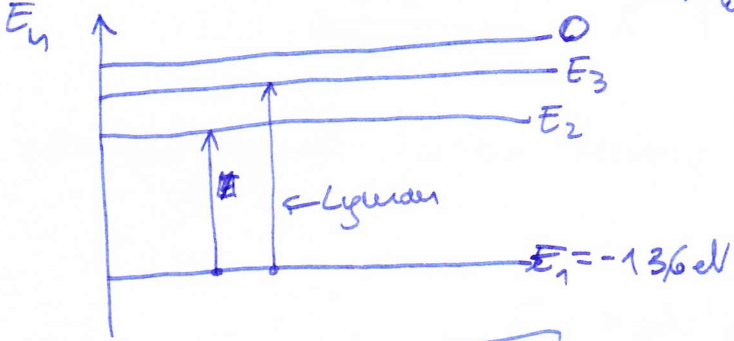
$$= \frac{1}{2}\alpha^2\left[\frac{m_0c^2}{n^2} - 2\frac{m_0c^2}{n^2}\right] = -\frac{1}{2}\alpha\frac{m_0c^2}{n^2} < 0$$

kötött állapot!
(nem bomlik el a Hidrogén)

$E_n \sim \frac{1}{n^2}$ és $E_n = -\frac{1}{2}\frac{1}{n^2}\boxed{m_0c^2\alpha^2}$

$m_0c^2 \approx 500'000\,eV \longrightarrow E_1 = -13{,}6\,eV$ H-atom alapállapoti energiája

$\longrightarrow$ következik a Rydberg féle ö.f.

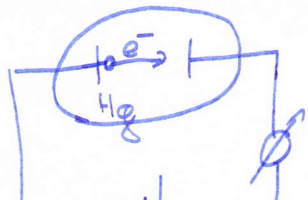


vagy u.e. fénykibocsájtással:

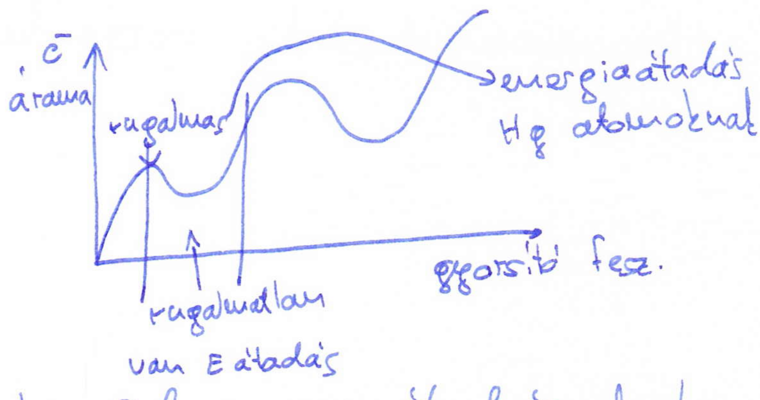
$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \xleftrightarrow{v.ö.} \boxed{E_n = -\frac{1}{2}\frac{1}{n^2}\alpha^2 m_0c^2}$$

Franck-Hertz kísérlet: az ē állapotok nem csak fénnyel, hanem ütk.-el is gerjeszthetők

mech.-i k.h.



elektroncső, fénycső



ugyanannál az energiánál lép fel energiaátadás, ahol a Hg optikai átmenete van!

ANYAGHULLÁM HIPOTÉZIS

de Broglie

$$E = pc = h\nu \rightarrow p = \frac{h}{\lambda};\ \lambda = \frac{h}{p} \text{ fotonra}$$

Ez $\forall$ anyagra igaz, pl. e^--ra is!

ún. részecskehullám kettős természet (dualizmus)

bizonyítéka: Davisson-Germer kísérlet: e^--t gyorsítottak

$$eU = \frac{1}{2} m_0 v^2 \rightarrow mv = \frac{h}{\lambda} \qquad \boxed{\lambda = \frac{h}{mv}}$$

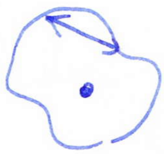
úgy térül el mintha hullám lenne:

<u>de Broglie-Bohr modell:</u>

$$L = n\hbar$$

$$L = pr = n\hbar \rightarrow p = \frac{n\hbar}{r} \rightarrow p = \frac{h}{\lambda} \rightarrow \boxed{n\lambda = 2r\pi}$$

$\Rightarrow$ olyan, mintha e^- a proton körül anyaghullám felhőben lenne



pálya kerülete $= n\lambda$

kvantummechanika: részecskék hullámegyenlete: Schrödinger-egyenlet

(12.05.)

1, Newton: prizma bont, nem hozzáad

2, vonalas színkép, folytonos színkép

- diffrakciós rács: lámpa, kamera forgatása => maximumokról színskála

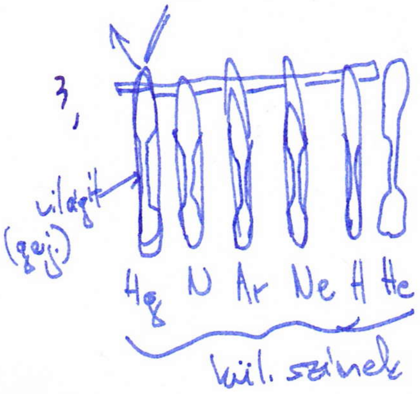
(folytonos)

↓ másik lámpa

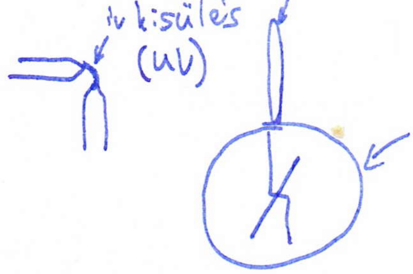
(vonalas)

sárga színű Na lámpa, égetési idő => Na-t el kell gőzölni

3,



4, Fotoeffektus



⊖ töltést viszünk rá

lámpát bekapcsoljuk → kisül

⊕ töltés → lámpa → nem sül ki

- ha ⊖ de üveglap van a cink és lámpa közt → nem sül ki

- Más lámpával világítva nem sül ki

=> UV lámpa kisülést okoz

=> gyengébb UV lámpa lassabb kisülést okoz

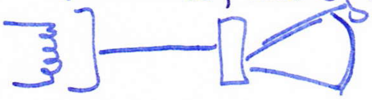
→ egy foton egy e⁻-al "áll párba", egy foton egy e⁻-t lökhet ki — kilépési munkát le kell győzni

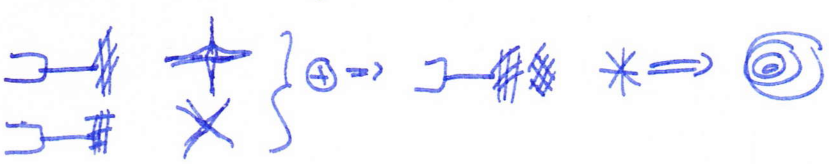
→ fotocella-árammérés

=> foton, e⁻ részecske kell legyen (kilökés stb)

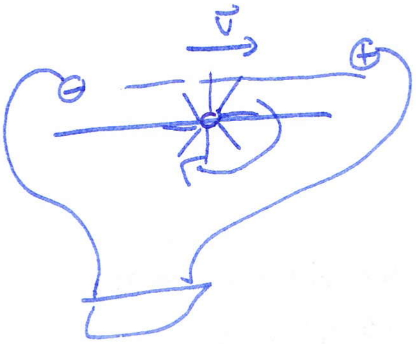
5, e⁻ hullámtermészete

vákuumcső, melegítés → e⁻ kilépés, U gyors. változtatása ↑ átmérő ↓, ↓ átmérő ↑





=> HULLÁM



$\Rightarrow$ részecske („sötét")