

Térfogati munka

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

Egy könnyen mozgó dugattyún végzett elemi munka a környezet által, miközben azt dx távolsággal beljebb nyomja: δW

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

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

$$\delta W = -pdV$$

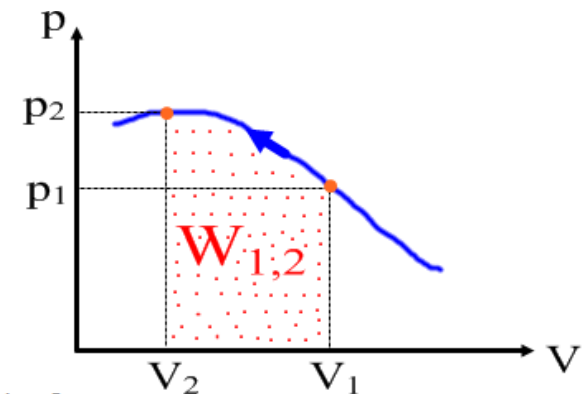
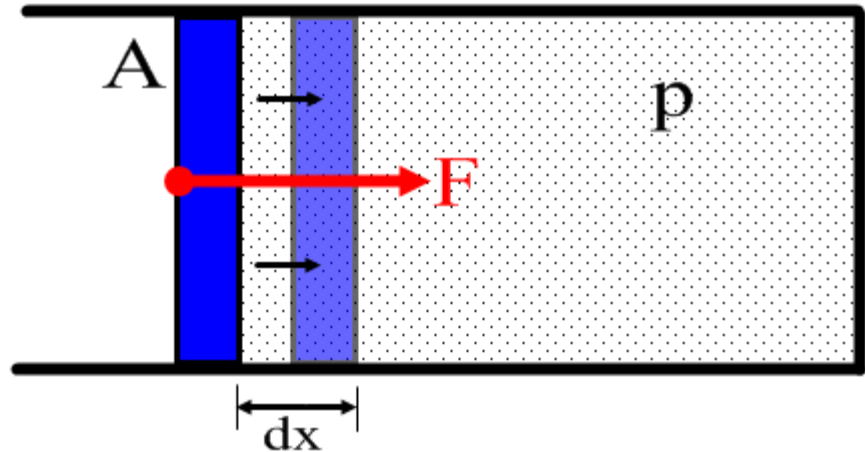
Eközben a gáz által végzett munka negatív, mert a gáz kifelé nyomja a dugattyút (az erő ellentétes az elmozdulás irányával): $\delta W_g = -\delta W$

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

Egy véges térfogatváltozás esetén a

nyomás általában változik, ezért integrálni kell: $W_{1,2} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$

A munkát a p - V diagramon a görbe alatti terület reprezentálja.



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

Hőközlés

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

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

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

Hőközlés fajtái:

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

Hőkapacitás: A rendszer hőmérsékletének 1 fokkal emeléséhez szükséges hő:

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

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

Fajhő: a rendszer egységnyi tömegű részének hőkapacitása:

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

Mólhő: a rendszer egy mólnyi részének hőkapacitása:

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

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

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

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

Kalorimetria

Kalorimetria: A hőmennyiség és a fajhő mérésére szolgáló eljárás.

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

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

Zárt rendszer belső energiája állandó

Ha Q_i az i -edik test által kapott hőmennyiség:

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

Q lehet:

$cm\Delta T$ (melegedés vagy hűlés)

$-mL_e$ (égés során leadott hő)

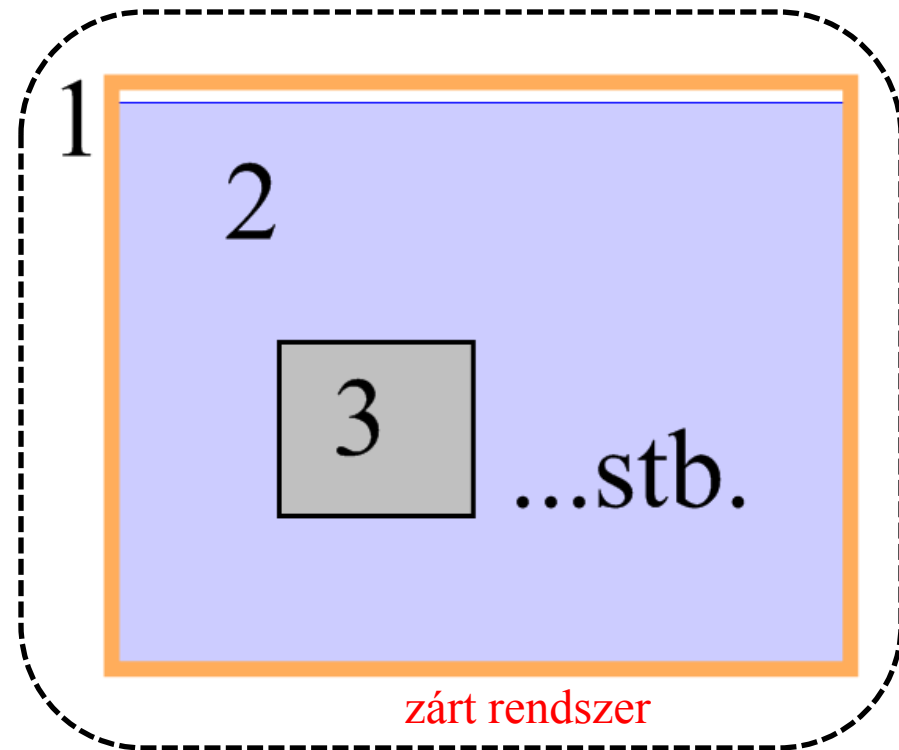
mL_o (olvadás során felvett hő)

$-mL_o$ (fagyás során leadott hő)

mL_f (forrás során felvett hő)

$-mL_f$ (lecsapódás során leadott hő)

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



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

ha nincs fázisátalakulás:

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

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

A hőtan első főtétele

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

$$\Delta E_b = Q + W$$

A munka a környezet által végzett térfogati munka.

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

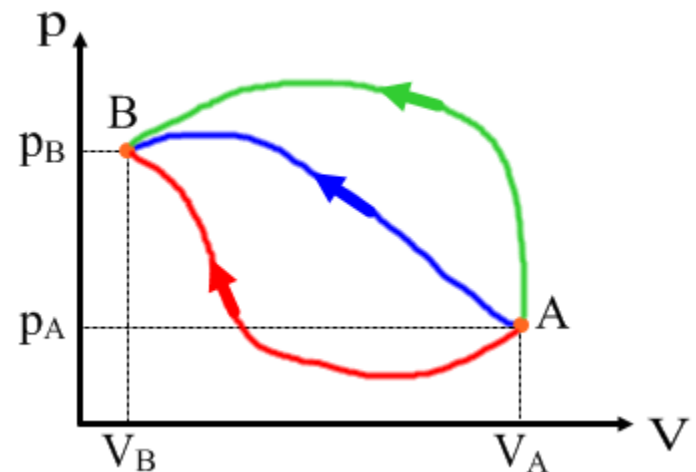
Mivel a belső energia a rendszer állapotára jellemző mennyiség, annak megváltozása egy A és B állapotok között nem függ attól, hogy milyen folyamat során történt a változás:

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

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

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

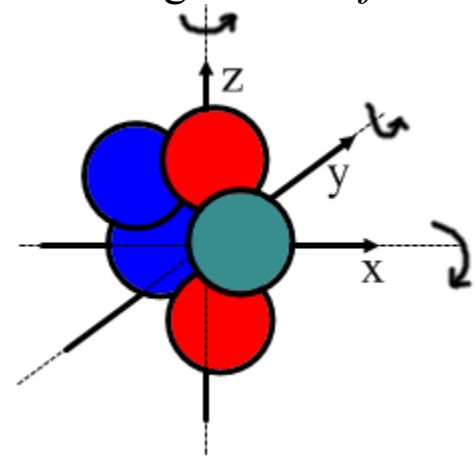
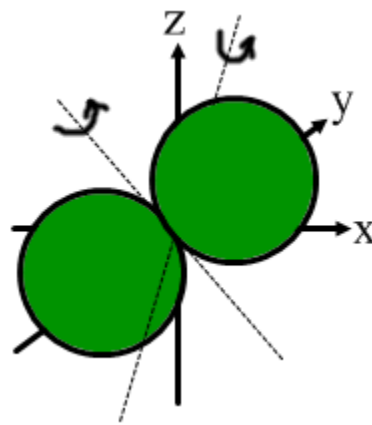
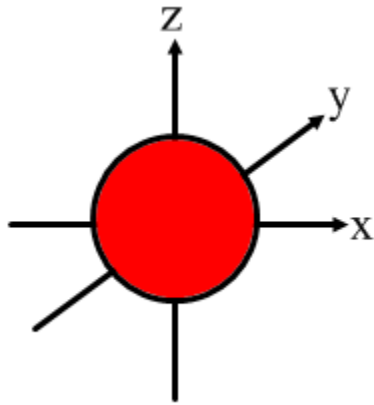
A tétel differenciális alakja: $dE_b = \delta Q + \delta W$



Ekvipartíció tétele

Kinetikus gázelmélet: Az ideális gáz nagyszámú, kisméretű részecskéből áll, amelyek időnként egymással és az edény falával rugalmasan ütköznek, de ezt leszámítva más kölcsönhatás nem lép fel közöttük. A részecskék mérete elhanyagolható a rendelkezésre álló térfogathoz képest.

Szabadsági fokok száma: (f) – Az egymástól független energiatárolási módok.
pl. mozgás x irányban, y irányban, z irányban (egyatomos gáz esetén) – $f = 3$ (1 részecskére!)
kétatomos molekulák a hossz tengelyükre merőleges két tengely körül foroghatnak is – $f = 5$
sokatomos molekulák három egymásra merőleges tengely körül foroghatnak – $f = 6$



Ekvipartíció tétele: Egyensúlyi rendszerben, egy adott hőmérsékleten minden rendelkezésre álló szabadsági fokra időátlagban jutó ε_f energia megegyezik.

Egy részecske egy szabadsági fokára: $\varepsilon_f = \frac{1}{2} kT$ $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ (Boltzmann-állandó)

Ideális gáz belső energiája

Ha az egy szabadsági fokra jutó energia átlagban $\varepsilon_f = \frac{1}{2}kT$, akkor egy részecskére átlagban

$$\bar{\varepsilon} = f \cdot \varepsilon_f = f \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{f}{2}kT \text{ energia jut.}$$

Ha a rendszer N db részecskéből áll, akkor a belső energia ennek egyszerűen az N -szerese:

$$E_b = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}nRT \quad \text{ahol } n = N / N_A \text{ és } R = kN_A$$

n : a mólok száma N_A : az Avogadro-szám $R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ az egyetemes gázállandó.

A belső energia tehát csak a hőmérséklettől függ (adott mennyiségű és típusú gáz esetén).

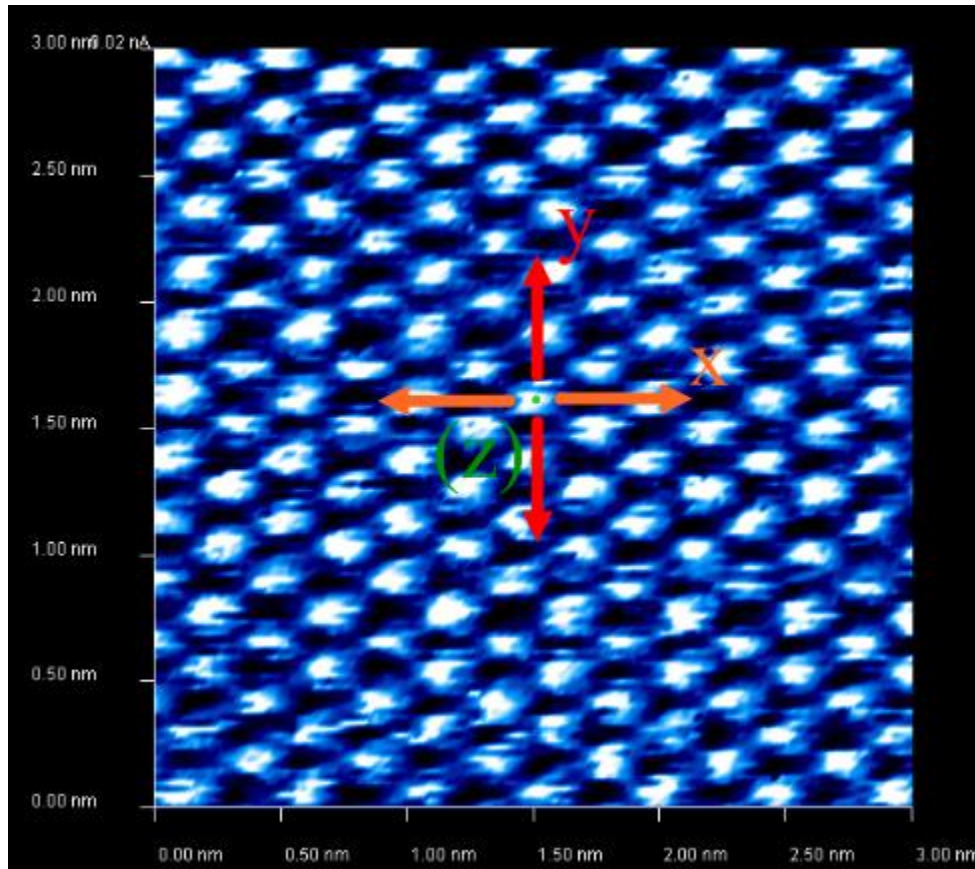
Annak a testnek magasabb a hőmérséklete, ahol az egy szabadsági fokra jutó energia több.

A belső energia megváltozása tehát: $\Delta E_b = \frac{f}{2}Nk\Delta T = \frac{f}{2}nR\Delta T$

Egyatomos gáz esetén a 3 független energia tag: $\frac{1}{2}mv_x^2, \frac{1}{2}mv_y^2, \frac{1}{2}mv_z^2$

Dulong-Petit szabály

Szilárd testekben az atomok rezgéseket végeznek három egymásra merőleges (x, y, z) irányban. Minden irányhoz tartozik egy kinetikus és egy potenciális energia tag.



szén atomok pásztázó alagútmikroszkópos képe ($3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$) grafitban

Minden atomra: $f = 6$
szabadsági fok.

Szilárd test belső energiája:

$$E_b = \frac{f}{2} NkT = 3NkT = 3nRT$$

Mivel $V = \text{áll}$, $W = 0$,
a hőtan első főtétele alapján:

$$\Delta E_b = Q + W = Q$$

$$Q = 3nR\Delta T = c_M n\Delta T$$

Dulong-Petit szabály:

a szilárd test mólhője:

$$c_M = 3R$$

Ideális gázok állapotegyenlete

Állapotegyenlet: Ideális gáz minden állapotában, az állapothatározók között érvényes a következő összefüggés:

$$pV = NkT \quad \text{vagy} \quad pV = nRT$$

Ennek felhasználásával a belső energia: $E_b = \frac{f}{2}NkT = \frac{f}{2}nRT = \frac{f}{2}pV$

Abban az esetben, ha a gáz mennyisége állandó ($N =$ állandó, vagy $n =$ állandó), az állapotegyenletből megkapjuk az **egyesített gáztörvényt**.

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

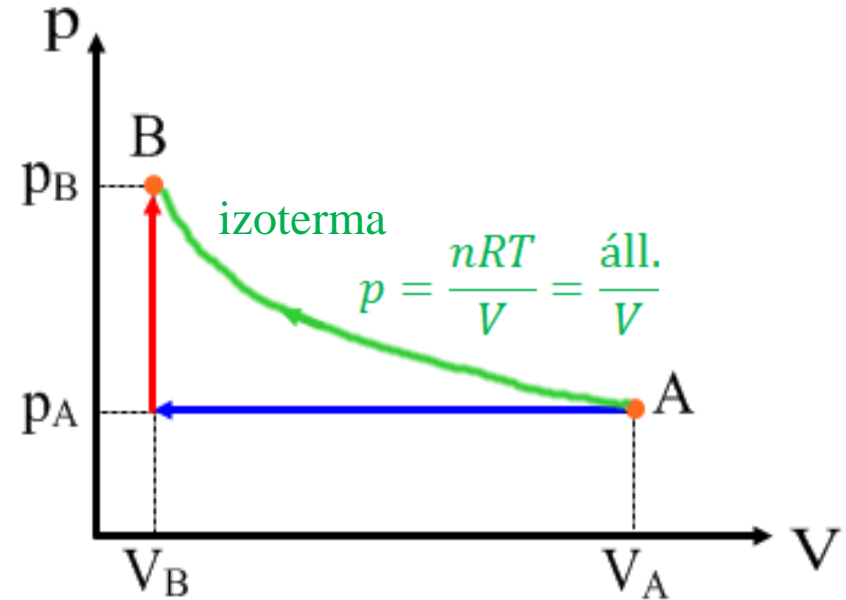
Ideális gázok speciális állapotváltozásai

Gáz mennyisége mindig adott, tehát $n = \text{áll!}$

- izobár: a nyomás is állandó ($pV = nRT$)
($V/T = \text{áll.}$ $W = -p\Delta V = -nR\Delta T$)

- izochor: a térfogat is állandó ($pV = nRT$)
($p/T = \text{áll.}$ $W = 0$)

- izoterm: a hőmérséklet is állandó ($pV = nRT$)
($pV = \text{áll.}$)



$$\delta W = -pdV$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} =$$
$$= -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

- adiabatikus: a közölt hő nulla $Q = 0$ (később...)

Izobár és izochor mólhő

A belső energia megváltozása izochor folyamat esetén ($V = \text{állandó}$, így $W = 0$):

$$Q = c_{MV} n \Delta T \quad \Delta E_b = \frac{f}{2} n R \Delta T = Q \quad \text{izochor mólhő: } c_{MV} = \frac{f}{2} R$$

A belső energia megváltozása izobár folyamat esetén:

$$\Delta E_b = \frac{f}{2} n R \Delta T = Q + W = Q - p \Delta V = Q - n R \Delta T$$

$$\frac{f}{2} n R \Delta T + n R \Delta T = Q$$

$$Q = c_{Mp} n \Delta T \quad Q = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) n R \Delta T \quad \text{izobár mólhő: } c_{Mp} = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R$$

A két mólhő hányadosa (fajhők hányadosa) az **adiabatikus kitevő**:

$$\kappa = \frac{c_{Mp}}{c_{MV}} = \frac{c_p}{c_v} = \frac{\frac{f}{2} + 1}{\frac{f}{2}} = \frac{f + 2}{f} \quad \kappa = \frac{5}{3}, \frac{7}{5}, \frac{4}{3}$$

Adiabatikus állapotváltozás

A folyamat során a hőátadás nulla: $Q = 0 \rightarrow \Delta E_b = W$

A belső energia megváltozása: $dE_b = \delta W \rightarrow \frac{f}{2} nRdT = -pdV$

Mivel: $nRT = pV \rightarrow nRdT = pdV + dpV$

$$\frac{f}{2} (pdV + dpV) = -pdV$$

$$\frac{f}{2} pdV + pdV = -\frac{f}{2} Vdp$$

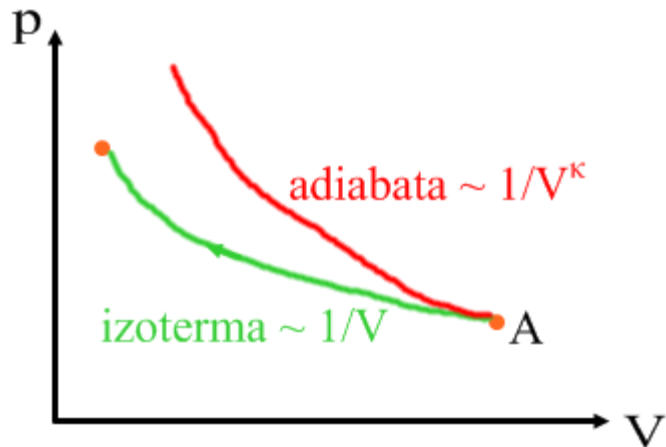
$$\left(\frac{f}{2} + 1\right) \frac{dV}{V} = -\frac{f}{2} \frac{dp}{p}$$

$$\kappa \frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \rightarrow \kappa \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p}$$

$$\kappa \cdot [\ln V]_{V_1}^{V_2} = -[\ln p]_{p_1}^{p_2}$$

$$\kappa \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \ln \left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\kappa = \frac{p_1}{p_2}$$



Első Poisson-egyenlet:

$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$$

További Poisson-egyenletek

Adiabatikus folyamatra kaptuk az első egyenletet: $p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$

Felhasználva az állapotegyenletet, kapjuk a második Poisson-egyenletet:

$$pV = nRT \rightarrow pV^\kappa = nRTV^{\kappa-1}$$
$$nRT_1 V_1^{\kappa-1} = nRT_2 V_2^{\kappa-1}$$

Egyszerűsítve nR -el: $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$

Kifejezve V -t az állapotegyenletből: $V = \frac{nRT}{p}$

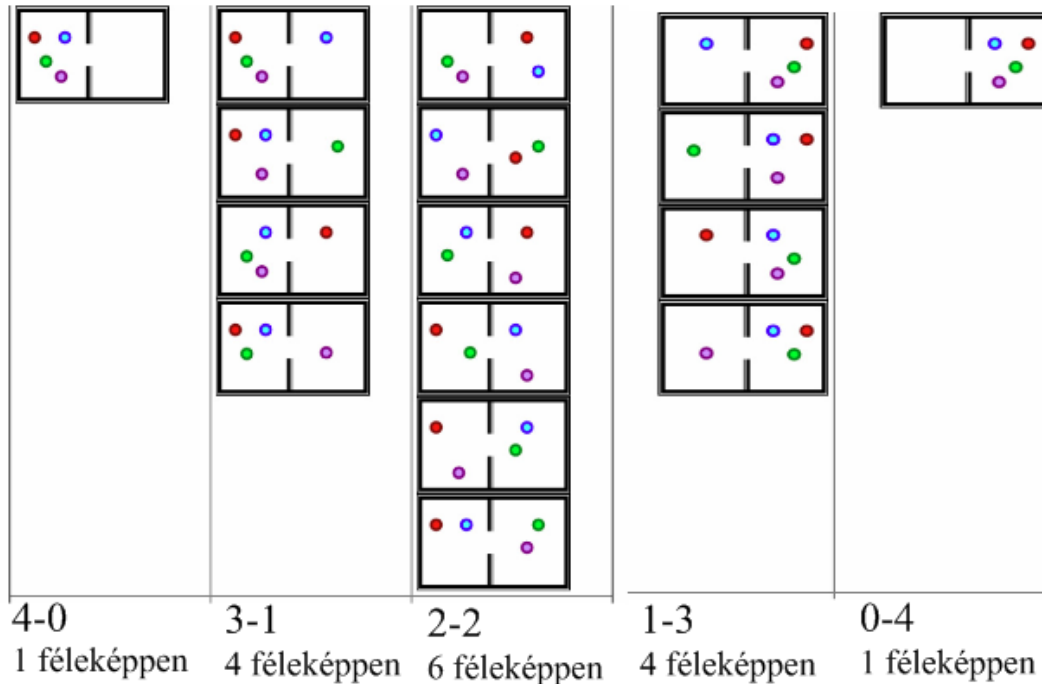
Behelyettesítve az első Poisson egyenletbe: $p_1 \left(\frac{nRT_1}{p_1} \right)^\kappa = p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} \right)^\kappa$

Egyszerűsítve $(nR)^\kappa$ -al és reciprokokat véve kapjuk a harmadik Poisson egyenletet:

$$\frac{p_1^{\kappa-1}}{T_1^\kappa} = \frac{p_2^{\kappa-1}}{T_2^\kappa}$$

Mikroállapotok, állapotösszeg, entrópia

A rendszer egy makroszkopikusan mérhető és megkülönböztethető állapotát többféle mikroszkopikus elrendeződés (általunk nem észlelhető mikroszkopikus különbségeket, pl. két ugyanolyan atom felcserélése a tartályban, is figyelembe vevő állapot) is létrehozhatja.



Példa 4 db ugyanolyan részecskével:

mikroállapot:

melyik részecske melyik oldalon

makroállapot:

hány részecske egy oldalon

állapotösszeg: Y

egy makroállapothoz

tartozó mikroállapotok száma

(hányféleképpen valósulhat meg)

Már 4 db részecskénél is látható, hogy a legvalószínűbb elrendeződés az egyenlően eloszló részecskéket jelenti. Ez óriási számú részecskék esetén sokkal dominánsabb.

Entrópia (rendezetlenség): $S = k \ln Y$ $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K (Boltzmann-állandó)

Ha a rendszer T hőmérsékleten δQ hőt kap, akkor az entrópiájának megváltozása:

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

Körfolyamatok

A körfolyamatok közös tulajdonsága, hogy bármennyi és bármilyen részfolyamatokból is álljanak, a ciklus végén a rendszer (gáz, munkaközeg) visszakerül a kiindulási állapotba. Mivel a belső energia (E_b) és az entrópia (S) mennyiségeket a rendszer állapota határozza meg, azok értéke a ciklus végén szintén ugyanannyi lesz, mint az elején.

Ebből az következik, hogy a teljes ciklusra a belső energia változása és az entrópia változása zérus. A részfolyamatokban ezek a mennyiségek úgy változnak meg, hogy a teljes ciklusra a változások összege nullának adódik:

$$\Delta E_{bO} = \Delta E_{b1} + \Delta E_{b2} + \dots + \Delta E_{bn} = 0 \quad \text{és} \quad \Delta S_O = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_n = 0$$

Az O karakter az alsó indexben ΔE_{bO} és ΔS_O esetén a teljes körfolyamatra (ciklusra) vett értéket jelöli.

A **hőtan első főtételét** minden részfolyamatra felírhatjuk, tehát ezen egyenleteket összeadva a teljes ciklusra is nyugodtan írhatjuk, hogy

$$0 = \Delta E_{bO} = Q_O + W_O \rightarrow Q_O = -W_O$$

Itt a Q_O mennyiség a rendszer (gáz, munkaközeg) által **kapott nettó hő** a ciklus során:

$$Q_O = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n$$

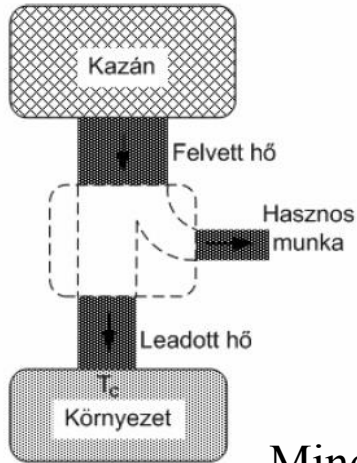
A W_O mennyiség pedig a **rendszeren végzett nettó munka** a ciklus során:

$$W_O = W_1 + W_2 + \dots + W_n$$

A **gáz által** a ciklus során **leadott** hőre természetesen: $Q_{leO} = -Q_O$

A **gáz által** a ciklus során **végzett** munkára pedig: $W_{gO} = -W_O$

Hőerőgép



A hőtan I. főtételéből továbbra is: $0 = \Delta E_{b0} \rightarrow Q_0 = -W_0 = W_{g0}$
 Ennek, vagyis az energiamegmaradás törvényének megfelelően, a munkaközeg a kazántól (meleg hőtartálytól) felvett hő és a környezetnek (vagy hideg hőtartálynak) leadott hő különbségeként adódó nettó felvett hőnek megfelelő hasznos munkát végez minden ciklus alatt (lásd ábra):

$$W_{g0} = W_{hasz} = Q_{felv} - Q_{lead} = Q_0$$

Mind a meleg, mind a hideg hőtartály hőkapacitását végtelennek tekintjük, tehát azok hőmérséklete végig állandó.

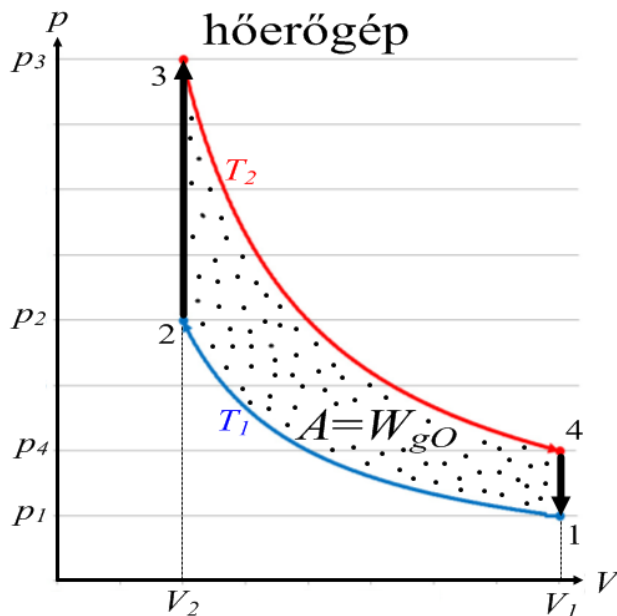
Tehát a hőerőgép a felvett hőt alakítja mechanikai munkavégzéssé, valamilyen η hatásfokkal:

$$\eta = \frac{W_{hasz}}{Q_{felv}} = \frac{Q_{felv} - Q_{lead}}{Q_{felv}} = 1 - \frac{Q_{lead}}{Q_{felv}}$$

Ezen az egyszerű példán egy T_1 hőmérsékleten végzett izoterm kompresszió, egy V_2 térfogaton végzett izochor melegítés, egy T_2 hőmérsékleten zajló izoterm expanzió, és egy V_1 térfogaton történő izochor hűlés alkotja a ciklust. Látható, hogy a hasznos munka két részből tevődik össze:

$$W_{hasz} = W_{g12} + W_{g34}$$

Az első tag negatív, abszolút értéke pedig az 1-es izoterma alatti terület. A második tag pozitív, értéke a 2-es izoterma alatti terület. Tehát a **bezárt terület** megadja a hasznos munkát. Ez tetszőleges hőerőgép körfolyamatára igaz, nem csak itt!



Hűtőgépek, hőszivattyúk

A hőtan I. főtételéből itt is: $0 = \Delta E_{b0} \rightarrow Q_0 = -W_0 \rightarrow Q_{le0} = W_0$

Ennek, vagyis az energiamegmaradás törvényének megfelelően, a munkaközeg a hideg hőtartálytól hőt von el és azt, valamint a motor által a ciklus közben rajta végzett nettó munkából származó energiát hő formájában leadja a meleg hőtartálynak minden ciklus alatt (lásd ábra):

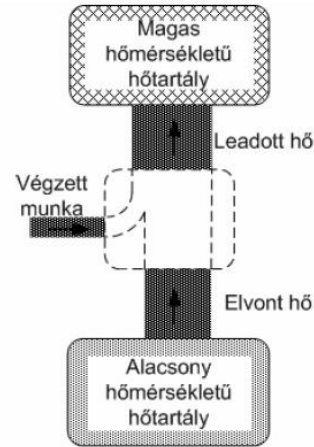
$$Q_{lead} = Q_{elv} + W_0 \quad \text{ahol a nettó leadott hő: } Q_{le0} = Q_{lead} - Q_{elv}$$

A meleg és hideg hőtartály hőkapacitását itt is végtelennek tekintjük.

A hűtőgép és hőszivattyú működési elve ugyanaz, de a feladatuk különböző.

A hűtőgépnél a kívánatos folyamat a hő elvonása a hideg tartálytól (hűtő).

A hőszivattyúnál a kívánatos folyamat a hő leadása a meleg hőtartálynak (pl. fűtendő szoba).



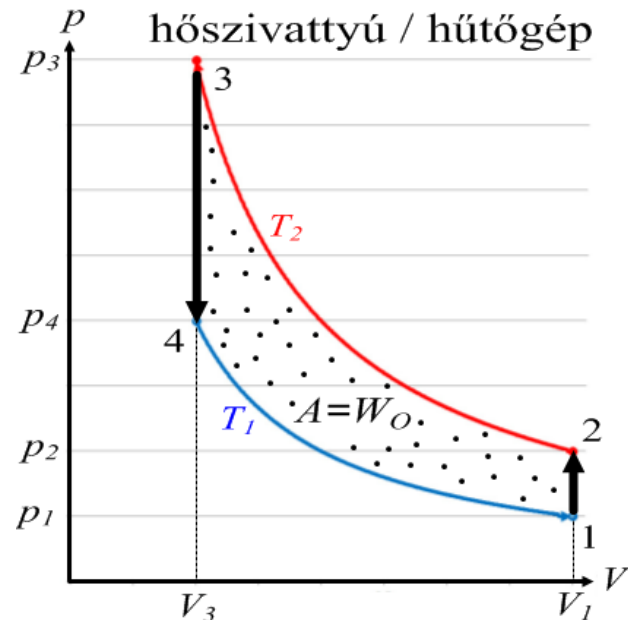
Itt hatásfok helyett jósági tényezőket tudunk definiálni.

$$\text{Hűtőgép: } q_{hg} = \frac{Q_{elv}}{W_0} = \frac{Q_{elv}}{Q_{lead} - Q_{elv}}$$

$$\text{Hőszivattyú: } q_{hsz} = \frac{Q_{lead}}{W_0} = \frac{Q_{lead}}{Q_{lead} - Q_{elv}}$$

A körfolyamat állapotai ugyanazok, mint az előző dián a hőerőgépnél, de **fordított** irányban megyünk végig rajtuk. Ezért a motor által végzendő nettó munka lesz pozitív, és ez fog most megegyezni a görbe által bezárt területtel:

$$W_{motor} = W_0 = W_{23} + W_{41} \quad W_{23} > 0 \quad W_{41} < 0$$



A hőtan második főtétele

Vannak olyan folyamatok amik nem megfordíthatók, **irreverzibilisek**.
példák:

- hővé alakult mozgási energia nem alakul vissza
- összetört pohár nem pattan épségben vissza
- üres részhez nyitott gáz molekulái nem fognak mind visszajönni az eredeti kamrába



Ezeket a folyamatokat a fizika törvényei nem tiltják, viszont elenyésző a valószínűségük. Ezért statisztikailag kimondható, hogy a folyamatok csak olyan irányba mehetnek végbe, amivel **a rendezetlenség nő**. A rendezetlenség mértéke az **entrópia**. Lokálisan csökkenthető az entrópia, de csak annak árán, ha máshol viszont nő. A világegyetem entrópiája tehát folyamatosan nő.

Hőtan második főtétele: nem lehet olyan gépet készíteni, amely egyetlen tartály lehűlése árán munkát végezne (kell egy hideg tartály is). Ez a **másodfajú örökmozgó**.

Másik megfogalmazás: Zárt rendszer entrópiája sohasem csökkenhet.

$$\Delta S \geq 0$$

Megfordítható folyamatok esetén a rendezetlenség változatlan.
pl. rugalmas ütközés, adiabatikus állapotváltozás

Carnot-ciklus

A Carnot ciklus egy olyan körfolyamat, amely két izoterm és két adiabatikus folyamatból áll.

A grafikon a hőerőgép irányát mutatja: $\eta = \frac{W_{hasz}}{Q_{felv}} = \frac{Q_{felv} - Q_{lead}}{Q_{felv}} = 1 - \frac{Q_{lead}}{Q_{felv}}$

A ciklusra a teljes entrópiaváltozás nulla. A két adiabatikus folyamat során az entrópia nem változik, izoterm folyamatoknál pedig állandó a hőmérséklet, tehát:

$$0 = \Delta S_O = \Delta S_{23} + \Delta S_{41} = \frac{Q_{23}}{T_2} + \frac{Q_{41}}{T_1} = \frac{Q_{felv}}{T_2} - \frac{Q_{lead}}{T_1}$$

$$\frac{Q_{felv}}{T_2} = \frac{Q_{lead}}{T_1} \rightarrow \frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_{lead}}{Q_{felv}}$$

Ezzel a hőerőgép hatásfokára:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{lead}}{Q_{felv}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

A Carnot ciklus adja a lehető legnagyobb hatásfokot, de látható, hogy ez is egynél biztosan kisebb!

A cikluson fordított irányban körbe haladva hűtőgépet/hőszivattyút kapunk. A munkák és hők előjele ekkor megváltozik, de az abszolút értéküket tekintve ugyanazok lesznek.

