

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)

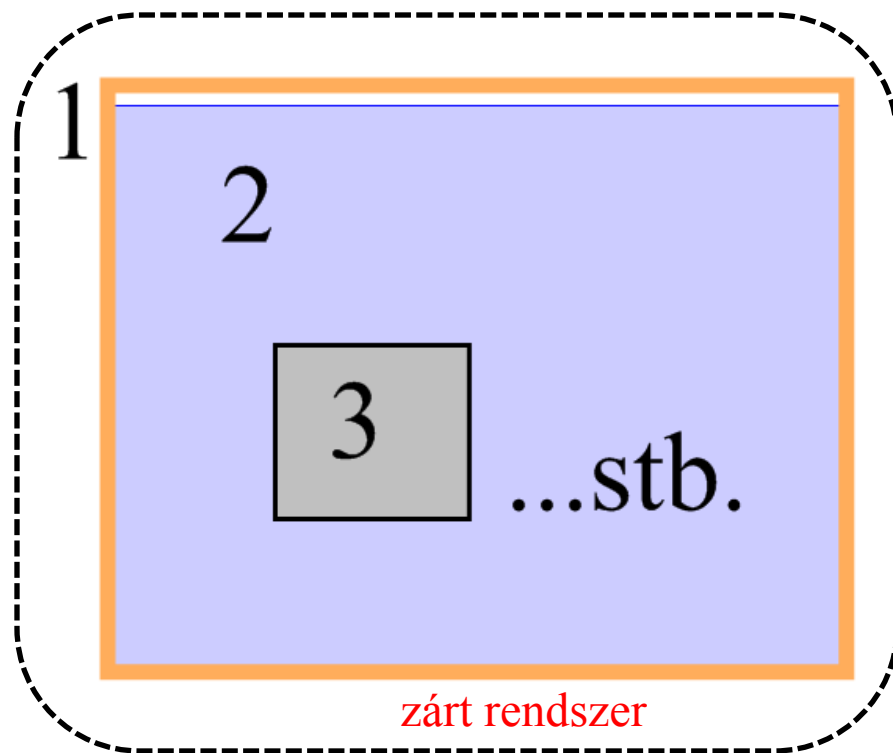
mL_o (olvadás során felvett hő)

$-mL_o$ (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 hőtán első főtétele

A **hőtán 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).

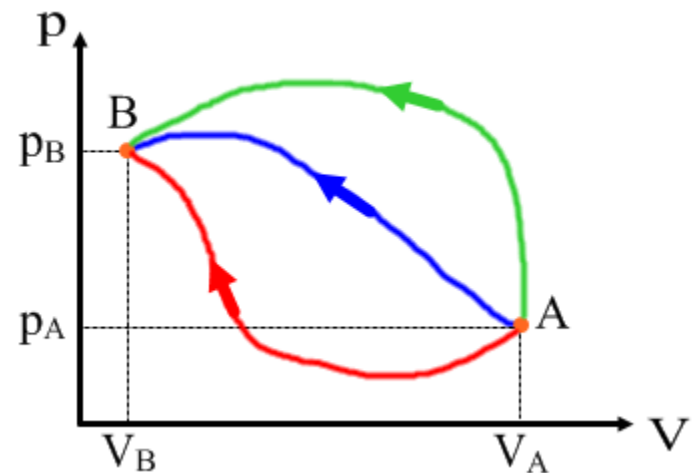
Mivel a belső energia a rendszer állapotára jellemző mennyiség, annak megváltozása egy A és B állapotok között nem függ attól, hogy milyen folyamat során történt a változás:

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

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: $dE_b = \delta Q + \delta W$

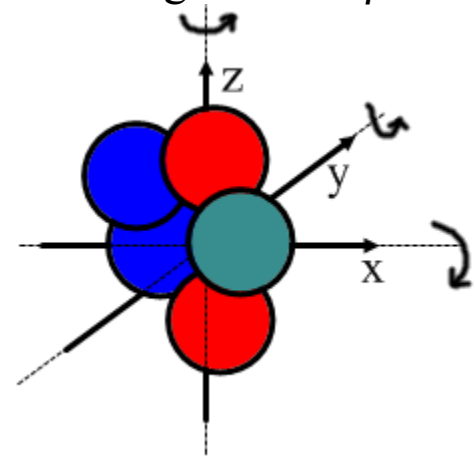
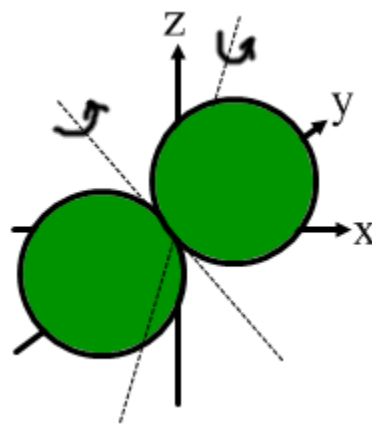
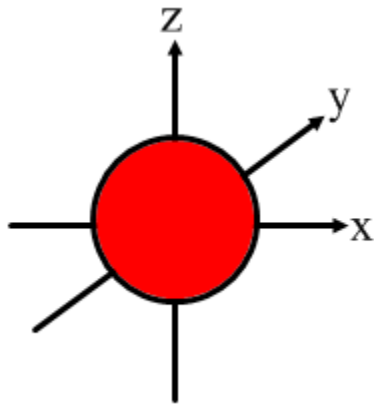


Ekvipartíció tétele

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 hossztengeleyükre 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 $\bar{\varepsilon} = f \cdot \varepsilon_f = f \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{f}{2}kT$ 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).

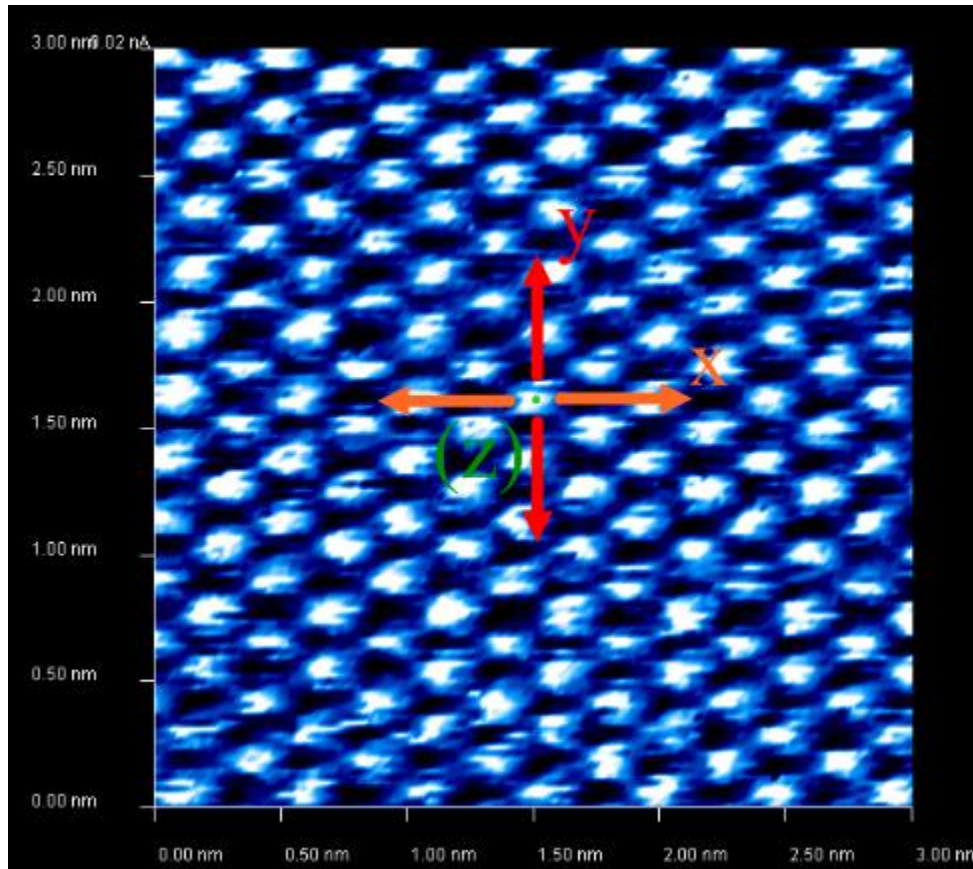
Annak a testnek magasabb a hőmérséklete, ahol az egy szabadsági fokra jutó energia több.

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 állapotváltozók 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 ($N = \text{állandó}$, vagy $n = \text{állandó}$), az állapotegyenletből megkapjuk az **egyesített gáztörvényt**.

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

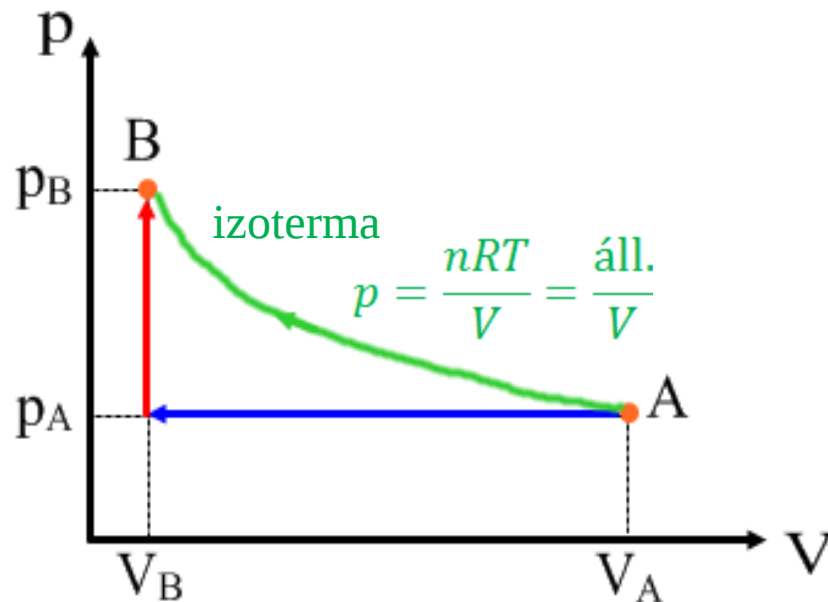
Ideális gázok speciális állapotváltozásai

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 ($pV = nRT$)
($pV = \text{áll.}$)



$$\delta W = -pdV$$

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

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

Izobár és izochor mólhő

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

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

A belső energia megváltozása izobár folyamat esetén:

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{f}{2} pdV + p dV = -\frac{f}{2} V dp$$

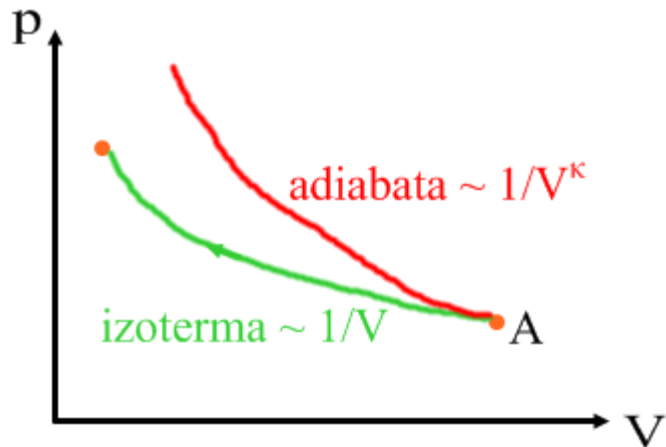
$$\left(\frac{f}{2} + 1\right) \frac{dV}{V} = -\frac{f}{2} \frac{dp}{p}$$

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

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

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

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

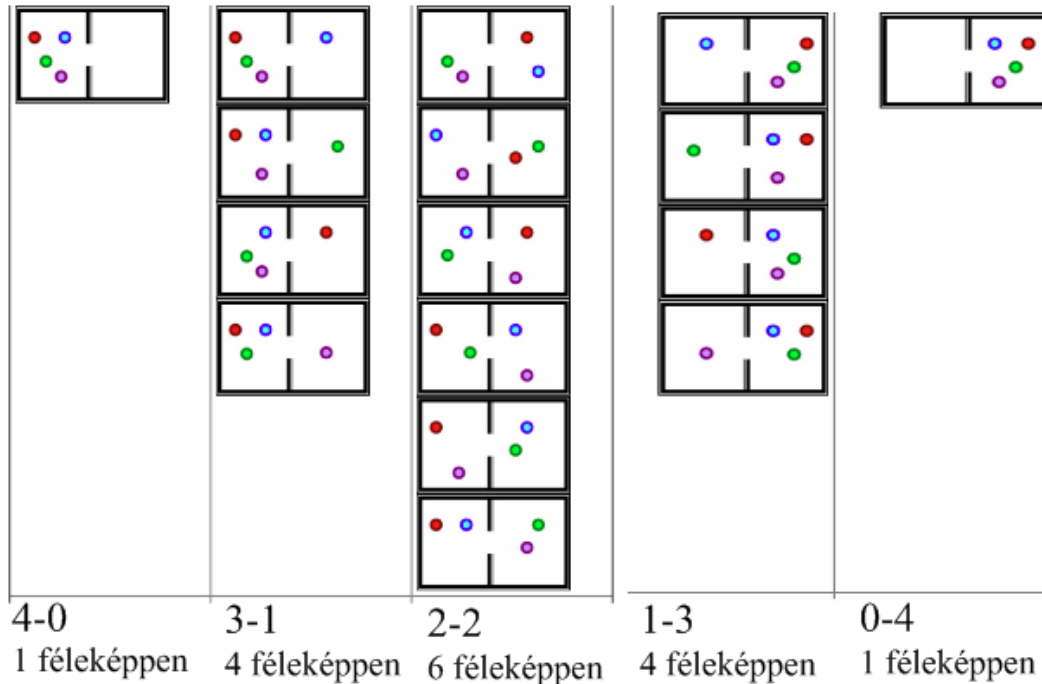


Első Poisson-egyenlet:

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

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:

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

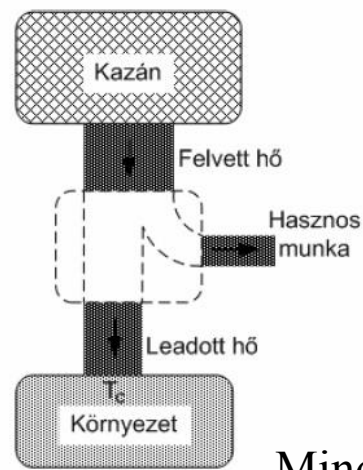
A W_O mennyiség pedig a **rendszeren végzett nettó munka** a ciklus során:

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

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



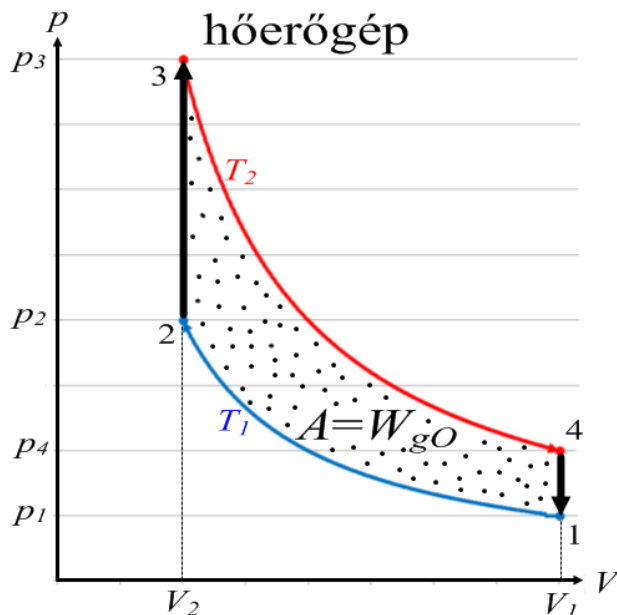
A hőtan I. főtételéből továbbra is: $0 = \Delta E_{bO} \rightarrow Q_O = -W_O = W_{gO}$
 Ennek, vagyis az energiamegmaradás törvényének megfelelően, a munkaközeg a kazántól (meleg hőtartálytól) felvett hő és a környezetnek (vagy hideg hőtartálynak) leadott hő különbségeként adódó nettó felvett hőnek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

$$W_{gO} = W_{hasz} = Q_{felv} - Q_{lead} = Q_O$$

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!

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

Valódi anyagok

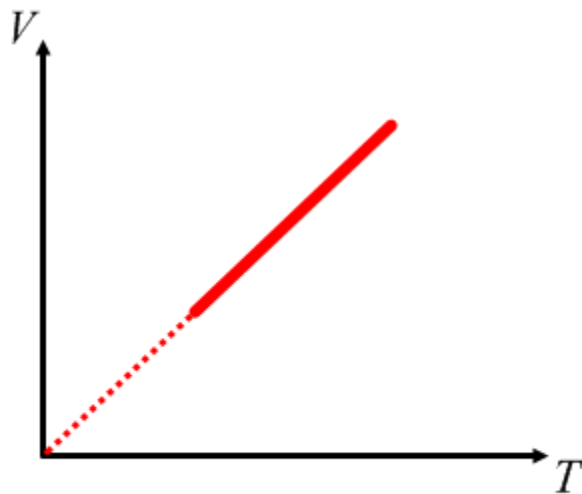
Valódi anyagok és ideális gázok összehasonlítása

Ideális gázokra állandó nyomáson: $pV = nRT$

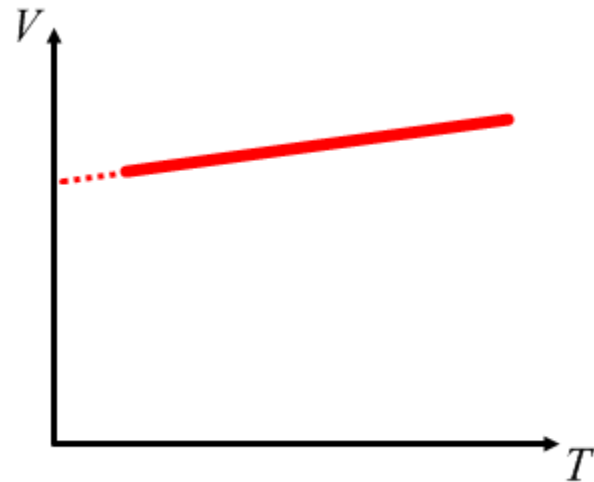
$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Abszolút nulla felé közeledve a térfogat nullához tart.

Természetesen ez nem következik be, mert alacsony hőmérsékleten az ideális gáz közelítés nem érvényes.



ideális gáz



szilárd test

Reális gázok Van der Waals állapotegyenlete

Valóságos gázok nyomása és térfogata nem tart nullához a hőmérséklettel.

A részecskék által elfoglalt térfogat nem elhanyagolható. 1 mol részecske térfogata: b
Egymáshoz közel kerülő részecskék között vonzóerő hat, ami a nyomást csökkenti.

A Van der Waals állapotegyenlet 1 mol gázra ($v = V/n$):

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

Reális gázoknál a potenciális energia is hozzájárul a belső energiához.

Növekvő térfogat esetén a részecskék távolabb kerülnek, nő a potenciális energia.

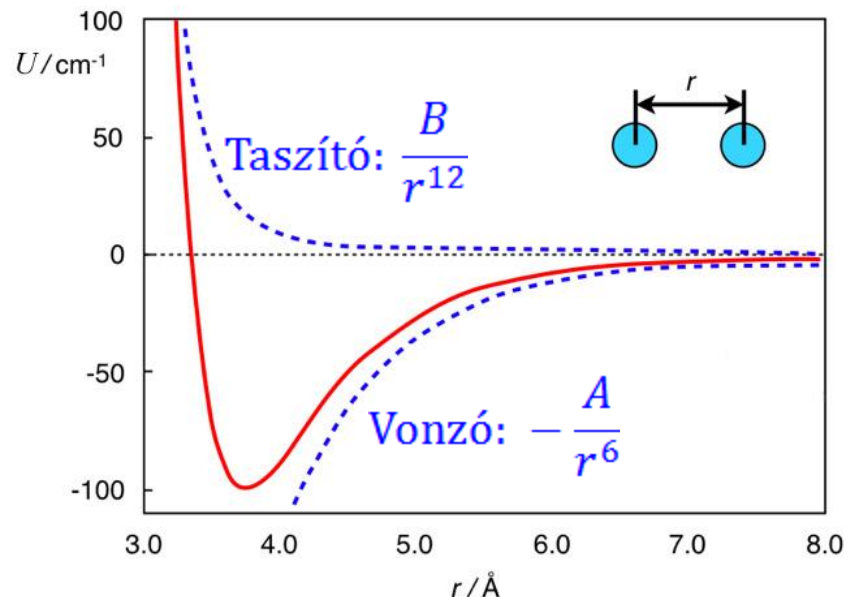
Tehát a belső energia nem csak a hőmérséklettől függ, hanem a térfogattól is.

Van der Waals kölcsönhatás
potenciális energiája:

$$U = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

Lennard-Jones féle empirikus
formula.

A befolyásolja a -t, B pedig b -t



Hőtágulás

Lineáris hőtágulás kis hőmérsékletváltozás esetén: $\Delta h = \alpha h_1 \Delta T$ h_1 : a rúd eredeti hossza

Tehát az új hossz: $h_2 = h_1(1 + \alpha \Delta T)$

A hőtágulás oka a potenciál aszimmetriája:
a lehetséges távolságok átlaga a
nagyobb értékek felé tolódik el ($r_2 > r_0$).

Térfogati hőtágulás: h_1 oldalélű kocka

Kezdeti térfogat $V_1 = h_1^3$, az új $V_2 = h_2^3$

Felhasználva a lineáris hőtágulás törvényszerűségét:

$$V_2 = h_2^3 = h_1^3(1 + \alpha \Delta T)^3 = h_1^3(1 + 3\alpha \Delta T + 3\alpha^2 \Delta T^2 + \alpha^3 \Delta T^3) = h_1^3(1 + 3\alpha \Delta T)$$

$$V_2 = V_1(1 + \beta \Delta T)$$

$\alpha \Delta T$ kicsi, így a magasabb rendű tagok elhagyhatók

$$\beta = 3\alpha \quad \beta: \text{térfogati hőtágulási együttható}$$

Érvényes bármely izotróp szilárd testre és folyadékokra. folyadékokra: $\beta \sim 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

Vízre pl. nem, mert annak térfogata minimális 4 °C-on (hűtve is tágul!)

