

Fizika

Szabó István PhD

PTE MIK 2019.

A termodinamikai rendszer fogalma

Termodinamika: Nagy részecskeszámú rendszerek fizikája.

$N_A \approx 10^{23}$ db. A rendszer (\mathcal{R}): A világ azon része, amely

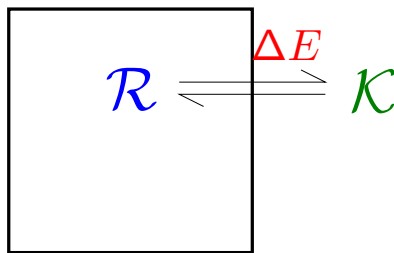
képzelt vagy valós határolófalakkal van a környezettől (\mathcal{K}) elválasztva. Ilyen nagy részecskeszámú rendszert régen mechanikailag lehetetlen volt kezelni. A nagyteljesítményű számítógépek elterjedésével termodinamikai rendszerek leírása sem elképzelhetetlen, de ma sem könnyű feladat. Ilyen esetekben az egyenletek számát –matematikai módszerekkel– néhány 100 000-re le kell csökkenteni. És a differenciálegyenleteket differenciaegyenletekké alakítják.

A klasszikus termodinamika felosztása

A XVIII. században differenciálegyenlet-rendszerek numerikus megoldására nem volt lehetőség. Ezért a rendszert vagy makroszkopikus tulajdonságai alapján vagy a belső folyamatok statisztikai elemzése alapján kezdték vizsgálni. Az első megközelítést **fenomenologikus termodinamikának**, a másodikat **statisztikus termodinamikának** nevezzük.

Általános energetika

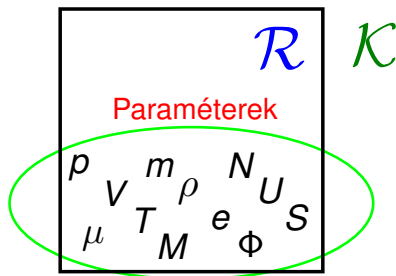
A termodinamika alapproblémája a rendszer és a környezet közötti energiacsere leírása. Az energiacsere leggyakoribb módja a termikus kölcsönhatás, a munkavégzés és az anyagi kölcsönhatás.



$$\Delta U = \underbrace{TdS}_{\text{termikus k.}} + \overbrace{-pdV}^{\text{munka v.}} + \underbrace{\mu dn}_{\text{anyagi k.}}$$

Paraméterek

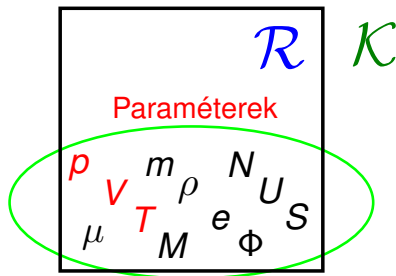
A termodinamika rendszert igen nagyszámú fizikai mennyiségekből álló halmaz jellemez. Ezeket a fizikai mennyiségeket paramétereknek nevezzük.



ρ : nyomás, V : térfogat, T : hőmérséklet, μ : kémiai potenciál, M : moláris tömeg, m : tömeg, ρ : sűrűség, e : elektromos töltés, Φ : elektromos potenciál, N : részecskeszám, U : belső energia, S : entrópia

Állapotjelzők

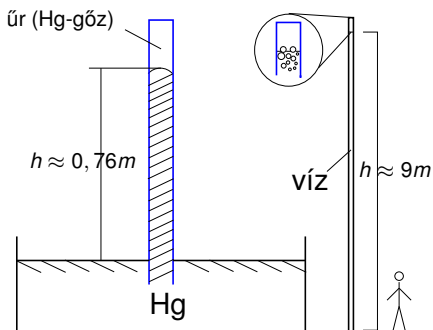
A makroszkopikusan mérhető fizikai mennyiségeket állapotjelzőknek nevezzük. A legfontosabb állapotjelzők: p, V, T .



Kvázisztatikus folyamatok

Egyensúlyban lévő termodinamikai rendszer jellemzéséhez három (p, V, T) állapotjelző elegendő! A klasszikus termodinamika ezért csak olyan folyamatokat vizsgál, amely végig egyensúlyi állapotokon keresztül megy végbe. Ennek feltétele, hogy a folyamatnak nagyon lassúnak kell lennie (elvileg végtelen hosszú idő alatt kell végbemennie). Ha egy folyamat egyensúlyi állapotok sorozatából áll, ún. kvázisztatikus (majdnem egyensúlyi) folyamatnak nevezzük. Ilyen folyamatok szigorúan véve nem léteznek. A valódi folyamatokkal az ún. **nemegyensúlyi termodinamika** foglalkozik.

A Toricelli-féle űr



A nyomás definíció szerint:

$$\langle p \rangle = \frac{\Delta F}{\Delta A}$$

$$p = \frac{dF}{dA} \text{ lokális nyomás}$$

$$p_0 = \rho g h \text{ külső légnyomás}$$

$$p_0 = 13600 \times 9,81 \times 0,76 =$$

$$= 101396,16 \text{ Pa}$$

A hőmérséklet

Hőmérséklet: melegezettségi fok. Két test közül annak kisebb a hőmérséklete, amely felé termikus kölcsönhatás során energia áramlik. **Tehát termikus kölcsönhatás során a hőmérséklet határozza meg az energiaáramlás irányát.**

Termoszkóp: olyan eszköz, amely valamilyen fizikai mennyiség hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező változását méri.

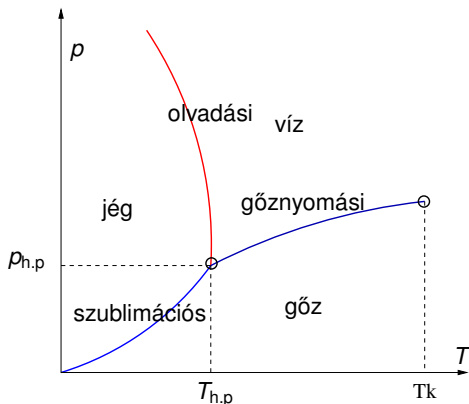
Ilyen mennyiségek a következők: térfogat, nyomás, elektromos ellenállás, szín, elektromos és mágneses anyagjellemzők.

Egy hőmérsékleti alaponra épített hőmérsékleti skála

Legyen x , az a fizikai mennyiség, amely a hőmérséklet hatására változik. Válasszunk lineáris skálát:

$$T(x) = b x$$

Feladatunk b meghatározása! Szükségünk van egy jól reprodukálható hőállapotra. Legyen ez a víz hármaspontja. A hármasponton három fázis termodinamikai egyensúlyban van.



Egy hőmérsékleti alaponra épített hőmérsékleti skála

Helyezzük a termoszkópot hármasponti rendszerbe és mérjük meg x értékét.

$$x = x_{h.p.}$$

Így a műszerállandó:

$$b = \frac{T_{h.p.}}{x_{h.p.}} = \frac{273,15}{x_{h.p.}},$$

és a hőmérsékleti skála

$$T(x) = \frac{273,15}{x_{h.p.}} x$$

Egy hőmérsékleti alaponra épített hőmérsékleti skála

Az így kapott skálát abszolút hőmérsékleti skálának vagy Kelvin-skálának nevezzük.

$$T(x) = \frac{273,15}{x_{h.p.}} x$$

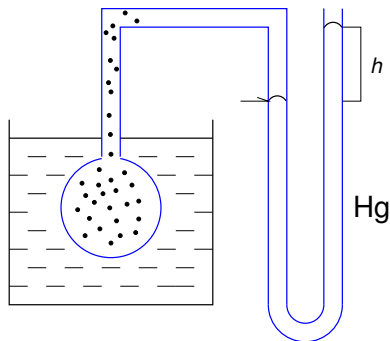
A kelvin-skála alappontja az abszolút zérus fok ($-273,16\text{ }^{\circ}\text{C}$). A Celsius-skála két hőmérsékleti alaponra épített skála:

$$T(x) = \frac{100}{x_{f.p.} - x_{o.p.}} x,$$

melynek alappontja a víz olvadáspontja, ha $p_0 = 10^5\text{ Pa}$.

Ideális gázkála

Töltsük meg a termoszkópot ideális gázzal. A térfogatot tartsuk állandó értéken és a gáz nyomása legyen a hőmérséklettel arányos!



Ideális gázskála

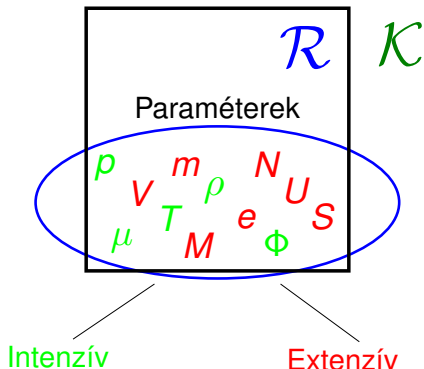
A gázhőmérők nagyon pontosak (sokkal pontosabbak, mint a folyadékos hőmérők). Használatuk viszont körülményes, ezért főként hitelesítésre használják őket.

$$T(p) = \frac{273,15}{\chi_{h.p.}} p$$

Nagyon magas hőmérsékleten az izzó testek által kibocsátott elektromágneses sugárzást mérik. A 5 kelvin hőmérséklet közelében a He töltésű gázhőmérő még jól működik. Az ennél jóval alacsonyabb (ultraalacsony) hőmérsékleteken már nagyon kifinomult méréstechnikára van szükség.

A nulladik főtétel

A termodinamika nulladik főtétele szerint a paraméterhalmazt két részre oszthatjuk.



A nulladik főtétel

Az intenzív paraméterek függetlenek a rendszer kiterjedésétől. Az extenzív mennyiségek függenek a rendszer kiterjedésétől. Az intenzív mennyiségek kiegyenlítődő mennyiségek, az extenzívek összeadóóók. A termodinamika nulladik főtétele szerint: Valamely kölcsönhatásrendszerhez tartozó egyensúly létezésének szükséges és elégséges feltétele a kölcsönhatáshoz tartozó intenzív paraméterek egyenlősége.

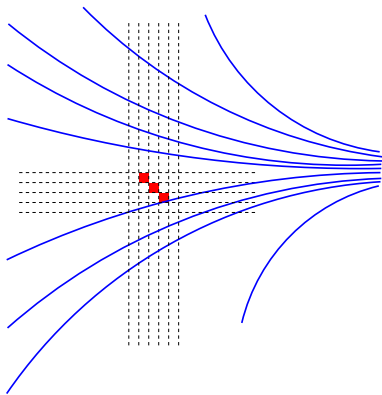
$$dU = \underbrace{TdS}_{\text{termikus k.}} \overbrace{-pdV}^{\text{munka v.}} + \underbrace{\mu dn}_{\text{anyag k.}}$$

A nulladik főtétel

Az intenzív paraméterek kiegyenlítődése mindig extenzív mennyiségek áramlásával jár együtt: a hőmérséklet kiegyenlítődése energiaáramlással, a nyomás kiegyenlítődése tömegáramlással és az elektromos potenciál kiegyenlítődése elektromos töltések áramlásával jár együtt.

A nulladik főtételt a hőmérséklet tranzitivitásként is meg lehet fogalmazni.

A celluláris egyensúly



Nemegyensúlyi rendszerekben a termodinamika alapvető összefüggése:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

a rendszer kis méretű celláiban továbbra is érvényben marad. Ez az **ún. celluláris egyensúly** hipotézise, amely a problémák széles halmazán érvényesnek bizonyult. Kivétel képeznek a lökéshullámok és a plazmákban lezajló gyors folyamatok.

A kinetikus gázelmélet

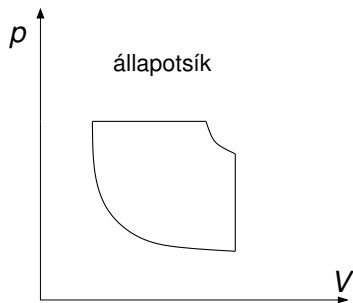
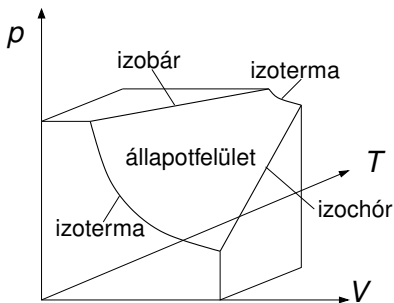
A forró ritka gázok ideális gáznak tekinthetők. A kinetikus gázelmélet szerint az ideális gázok parányi, igen nagy számú, gömb alakú részecskékből állnak, amelyek hőmozgásuk következtében egymással és az edény falával tökéletesen rugalmasan ütköznek. A részecskék között más kölcsönhatás nincs. Egyensúlyi állapotban egyenletesen töltik ki a rendelkezésükre álló helyet. Mozgásukban kitüntetett irány nincs.

Régóta ismert tapasztalati tény, hogy ha a hőmérséklet és a gáz tömege nem változik az ideális gáz nyomásának és térfogatának szorzata állandó: $p_1 V_1 = p_2 V_2$. Ez az ún. Boyle-Mariotte törvény. A összes gáztörvény összefoglalható az ún. egyesített gáztörvény alakjában:

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

A Boyle-Mariotte törvény ismerete rendkívül fontos a bűvárok számára. A hétköznapi életben a tapadókorong működése a Boyle-Mariotte törvényen alapul.

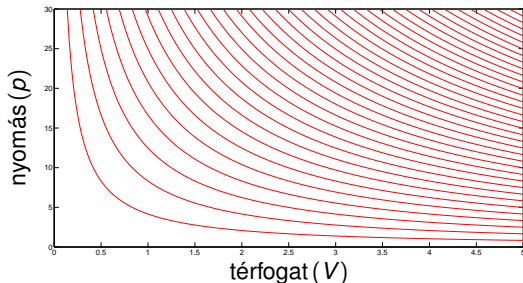
A legfontosabb állapotjelzők: p , V , T . Azok az állapotok, amelyekben egy ideális gáz létezhet egy síkon helyezkednek el. Ez az ún. állapotfelület.



A $p - V$ állapotsíkot izotermák rendszere hálózza be. Minden ponton egy és csak egy izoterma haladhat keresztül. Ha az izotermák metszhetnék egymást egy állapothoz két különböző hőmérséklet tartozna, amely fizikailag elfogadhatatlan. Az izotermák alakját a Boyle-Mariotte törvényből könnyen meghatározhatjuk. Írjuk fel a Boyle-Mariotte törvényt egy tetszőleges p, V állapotjelzőkkel jellemezhető állapotra és egy rögzített p_0, V_0 állapotjelzőkkel jellemezhető állapotra: $pV = p_0 V_0$. Ebből igen könnyen kifejezhetjük a $p(V)$ függvényt.

$$p(V) = \frac{p_0 V_0}{V}.$$

Az ilyen görbét a matematikusok hiperbolának nevezik. Ha a hőmérséklet növekedik a $p_0 V_0$ szorzat értéke nagyobb.



A termodinamikában vannak olyan alapvető fizikai mennyiségek, amelyeket tisztázni kell. Az első a mol fogalma. Egy rendszer anyagmennyisége egy mol, ha annyi elemi egységet (atomot, iont, molekulát) tartalmaz mint ahány atom van a 12g ^{12}C izotópban. Ezt a számot az ún. Avogadro-állandó adja meg: $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ db/mol. Ez rendkívül nagy szám (gondoljunk bele nagyobb mint millió \times millió \times millió \times százezer). Ez alapján értelmezhető a molszám fogalma: $n = N/N_A$, és a moláris tömeg is $M = N_A m^*$. Itt m^* egyetlen részecske tömegét jelenti.

A gáztörvények nem világítanak rá, hogy a rendszer állapotjelzői milyen kapcsolatban vannak a gáz tömegével. Ezt a kapcsolatot az ún. termikus állapotegyenlet adja meg:

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

ahol m a gáz tömege, M a moláris tömeg, R az ún. univerzális gázállandó $R \approx 8,314 \text{ J/molK}$ és T a hőmérséklet. Szokásos még a következő alak is:

$$pV = NkT,$$

ahol N a gáz részecskéinek száma, k az ún. Boltzmann állandó ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$).

Az állapotegyenlet érvényes olyan határesetben is, amikor a rendszer majdnem egyensúlyi állapotokon megy keresztül. A majdnem egyensúlyi állapotokat keresztül lezajló folyamatokat *kvázisztatikus folyamatoknak* nevezzük.

Az ideális gáz az, amely pontosan eleget tesz az állapotegyenletnek.

Reális gázok

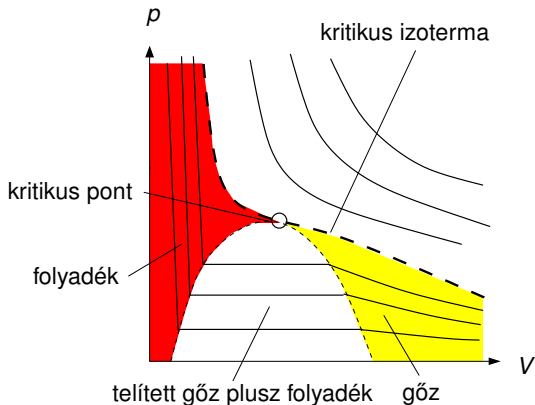
A reális gázok általában sűrű, hideg gázok. Minden gáz reális gáznak tekinthető, ha éppen cseppfolyósodás előtt áll. Ekkor szaknyelven kifejezve a gáz mintegy lefejlődik az állapotfelületről. Ennek oka, hogy a gázcseppkék közötti intermolekuláris kölcsönhatások jelentőssé válnak. Többféle olyan egyenlet van, amely közelítőleg leírja a reális gázok viselkedését. Az egyik ilyen az ún. van der Waals-féle állapotegyenlet:

$$\left(p + a \frac{m^2}{V^2}\right) (V - mb) = \frac{m}{M} R T,$$

ahol a, b ún. van der Waals állandók.

Reális gázok

A reális gázok izotermái a cseppfolyósodás közelében jellegzetes változáson mennek át.



A kritikus izoterma alatt nem jöhet létre cseppfolyósodás. A kritikus ponton – ahol a kritikus izoterma érinti a szaggatott vonalat – a gőznyomás és a folyadék nyomása azonos. A szaggatott vonal határain belül kondenzálódhat a gáz. A jobb oldali határon képződnek az első folyadékcseppek. A bal oldali határt elérve az egész gáz folyadékká alakult.

A tágulási munka

Ha egy gázt dugattyúval úgy nyomunk össze, hogy a folyamat közben a nyomás állandó a tágulási munka:

$$W = -p\Delta V = -p(V_2 - V_1),$$

mivel $V_2 < V_1$ $W = p(V_1 - V_2)$. Ha a folyamat nem állandó nyomáson megy végbe és igaz, hogy a nyomás a térfogatnak valamilyen függvénye akkor a tágulási munka:

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

A tágulási munka

A munka $p - V$ diagrammon (állapotsíkon) számértékileg a folyamatot ábrázoló görbe alatti területtel egyezik meg.

A belső energia

U a rendszer belső energiája. A belső energia abszolút értékét nehéz meghatározni, mert ehhez ismernünk kellene a rendszer összes energiáját, amelyet jelöljünk $E_{\text{össz}}$ jellel. Ekkor $U = E_{\text{össz}} - (E_k + V)$. Vagyis ha a rendszer összenergiájából levonjuk a rendszer kinetikus és a potenciális energiáját megkapjuk a belső energiát. A rendszer belső energiája (U) a gázcseppképek rendezetlen mozgásához tartozó energiák összessége. Ez az egyatomos gázoknál csak kinetikus energiát, a molekuláris gázoknál kinetikus, forgási és rezgési energiát jelent.

Az ekvipartíció-tétel

Az ekvipartíció-tétel szerint egyensúlyi állapotban a termodinamikai rendszer minden szabadsági fokára egyensúlyi állapotban átlagosan $\frac{1}{2}kT$ termikus energia jut.

Termodinamikai szabadsági fok alatt (f) a rendszer energiakifejezésében szereplő négyzetes tagok számát értjük.

A lineáris oszcillátor termodinamika szabadságai fokainak száma 2. Miért?

Az U

Ez alapján a belső energia:

$$U = N \frac{f}{2} kT = \frac{f}{2} \frac{m}{M} RT = \frac{f}{2} pV.$$

Az ideális gázok belső energiája csak a hőmérséklettől függ!

$$U = U(T)$$

Reális gázok esetén a térfogattól is függ:

$$U = U(T, V)$$

Az U és az első főtétel

A tapasztalat szerint –ha a részecskeszám állandó– egy rendszer belső energiájának megváltozása kétféle módon mehet végbe, munkavégzéssel és hőközléssel (termikus kölcsönhatás során átadott energiával):

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

Az energiacsere rendezett módját a munkavégzés, még a rendezetlen módját a hőközlés reprezentálja.

Az U és az első főtétel

Nagyon fontos, hogy az U belső energia állapotfüggvény, ami azt jelenti, hogy értéke független attól, hogy milyen állapotokon keresztül került az adott állapotban (életkor). Ezzel szemben a Q és a W folyamatfüggvények, amely azt jelenti, hogy az előző állapotok sorozata határozza meg értéküket. Erre utal a kissé szokatlan dQ és dW jelölés.