

A termodinamika főtételei

0. Ha a rendszer intenzív mennyiségeinek térbeli eloszlása homogén, akkor a rendszer **egyensúlyban** van.

I. $\Delta E = Q + W$ termikus és mechanikai kölcsönhatás

$$W = -p\Delta V \quad (\text{de nem mindig})$$

További lehetséges kölcsönhatás

$$W_N = \mu_N \Delta N \quad \text{vagy} \quad W_v = \mu_v \Delta v$$

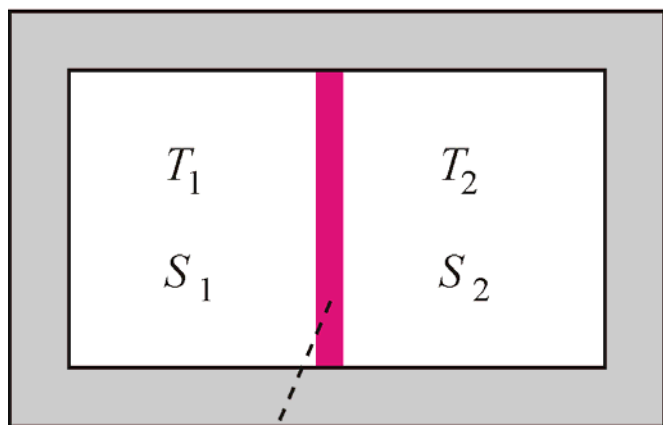
A μ **kémiai potenciál** fizikai jelentése (energiaváltozás): új részecske megjelenése növeli a rendszer mozgási energiáját, továbbá a többi részecskével való kölcsönhatások miatt a helyzeti energia is megváltozik.

II. A **spontán folyamatok irányára** vonatkozó kvalitatív megállapítás; termikus kölcsönhatások során T mindig kiegyenlítődik, a folyamat **irreverzibilis**

A kvantitatív megfogalmazáshoz szükséges az **entrópia** (S) bevezetése; formálisan, ha $\Delta E = Q$ akkor $Q = T\Delta S$

Hogyan változik az entrópia (S) a kiegyenlítődési folyamat során?

izolált rendszer, $\Delta E = 0$



hővezető fal

$$\Delta E_1 = -\Delta E_2$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta E_1}{T_1} + \frac{\Delta E_2}{T_2} = \\ &= \Delta E_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \Delta S \geq 0 \end{aligned}$$

S nem megmaradó mennyiség!

Az entrópia statisztikus értelmezése (Mi az entrópia valójában?)

Láttuk, hogy a formálisan bevezetett **entrópia növekszik**.

Van-e olyan **más mennyiség**, ami ugyanígy viselkedik?

Mikroállapot: a rendszer összes részecskéjének mikroszkopikus paramétereit (pl. helyét, sebességét) ismerjük.
(egyformán valószínűek)

Makroállapot: a makroszkopikus paraméterek (pl. hőmérséklet, nyomás, sűrűség, **energia**) eloszlását kell ismernünk.

Egy makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma a makroállapot **termodinamikai valószínűsége**: Ω

Lássunk egy példát!

A termodinamikai rendszer: a tanteremben lévő levegő

$$\Omega_{AB} = \Omega_A \Omega_B$$

kiegyenlítődési folyamat során növekszik, de Ω nem additív

$$\ln \Omega_{AB} = \ln \Omega_A + \ln \Omega_B$$

$$\mathbf{S = k \ln \Omega} \quad \left(\Omega = e^{\frac{S}{k}} \right)$$

III. Egykomponensű kristályosodó anyagok entrópiája 0 K-n zérus.

$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$

Egy fontos példa: gáz „szabad” tágulása
nincs munkavégzés, nincs hőcsere, de az entrópia növekszik

Termodinamikai potenciálok

Hess tétele:

adott kezdeti és végállapot közötti átalakulási hő összege csakis a kezdeti és végállapottól függ

Kitérő: a szorzat (pl. xy) kis megváltozásáról

$$\Delta xy = x\Delta y + y\Delta x$$

A kémiai reakciók többsége állandó nyomáson zajlik ($\Delta p = 0$)

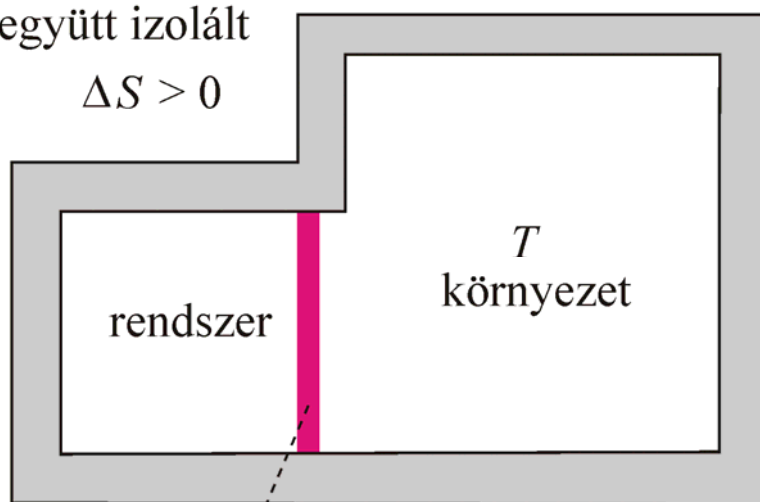
$$\Delta E = Q + W \quad \rightarrow \quad \Delta E = Q - p\Delta V, \quad \text{de } p\Delta V = \Delta p V$$

ezért $\Delta(E + pV) \equiv \Delta H = Q$ **entalpia** változás

A folyamatok **iránya** nem izolált rendszerekben

rendszer és környezet
együtt izolált

$$\Delta S > 0$$



hővezető fal

$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_k > 0$$

$$\Delta S_k = \frac{-Q}{T}$$

$$\Delta S_r - \frac{Q}{T} > 0$$

$$*T\Delta S_r > Q = \Delta E_r$$

$$0 > \Delta E - T\Delta S, \text{ de } \Delta T = 0$$

$$\Delta(E - TS) \equiv \Delta F < 0$$

szabadenergia változás

Ha p is állandó (mozgó fal), akkor

$$*T\Delta S_r > Q = \Delta E_r + p\Delta V$$

$$0 > \Delta E - T\Delta S + p\Delta V, \quad \text{de } \Delta T = 0 \text{ és } \Delta p = 0$$

$$\Delta(E - TS + pV) = \Delta(H - TS) \equiv \Delta G < 0$$

szabadentalpia változás

Boltzmann-eloszlás

Előzmények: ekvipartíció **termikus egyensúlyban** ($T = \text{állandó}$)

Két fontos paraméter:

ε_i a részecskék lehetséges energiái, n_i betöltési számok

További feltételek:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

$$N = \sum_i n_i$$

Két makroállapot ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$)

termodinamikai **valószínűségének** ($\Omega_2 < \Omega_1$) aránya:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \frac{e^{\frac{S_2}{k}}}{e^{\frac{S_1}{k}}} = e^{\frac{S_2 - S_1}{k}}$$

Entrópia csökkenés (a magasabb energiájú állapotba kisebb valószínűséggel lehet eljutni):

$$\Delta S = -\frac{\Delta\varepsilon}{T}$$

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (kN_A = R)$$

Pl. barometrikus magasságformula, kémiai reakciósebességek

