

Kísérleti Fizika III.

Újsághy Orsolya

2013.

Tartalomjegyzék

1. Termodinamika	6
1.1. Empirikus hőmérséklet	6
1.2. Kinetikus gázelmélet	9
1.2.1. Ideális gázok kinetikus gázelmélete	10
1.2.2. Molekulaáram-sűrűség	13
1.2.3. Nyomás	14
1.2.4. Kinetikus hőmérséklet	15
1.2.5. Belső energia	16
1.2.6. Reális gázmodellek, a van der Waals-féle állapotegyenlet	17
1.2.7. A van der Waals gáz belső energiája	17
1.2.8. A Maxwell-féle sebességeloszlás	19
1.2.9. Térbeli eloszlás külső erőterben	24
1.2.10. Transzportfolyamatok szabad úthossz közelítésben	27
1.2.10.1. A szabad úthossz	28
1.2.10.2. Diffúzió	29
1.2.10.3. Hővezetés	31
1.2.10.4. Viskozitás	32
1.3. Egyensúlyi termodinamika	34
1.3.1. Alapfogalmak	34
1.3.2. Belső energia, I. főtétel	39
1.3.3. A makroszkopikus munkavégzés fajtái	41
1.3.4. Hőkapacitás, mólhő, fajhő	45
1.3.5. Gázok belső energiája és entalpiája: a Gay-Lussac és a Joule–Thomson kísérlet	48
1.3.6. Ideális gáz reverzibilis állapotváltozásai, Carnot-körfolyamat ideális gázzal	52
1.3.6.1. Izoterm folyamatok	54
1.3.6.2. Izochor folyamatok	55
1.3.6.3. Izobár folyamatok	55
1.3.6.4. Adiabatikus folyamatok	56

1.3.6.5.	Carnot-körfolyamat ideális gázzal	58
1.3.7.	II. főtétel és következménye a Carnot-körfolyamat hatásfokára . .	63
1.3.8.	Termodinamikai hőmérsékletskála	66
1.3.9.	A második főtétel matematikai megfogalmazása, entrópia	67
1.3.9.1.	Reverzibilis körfolyamatok, entrópia	67
1.3.9.2.	Irreverzibilis folyamatok	70
1.3.10.	A második főtétel következményei	72
1.3.10.1.	A termodinamika fundamentális egyenlete	73
1.3.10.2.	Az ideális gáz entrópiája	74
1.3.10.3.	Entrópiaváltozás kiegyenlítődési folyamatokban	76
1.3.10.4.	Homogén rendszerek belső energiájának térfogatfüggése	77
1.3.11.	Az entrópia statisztikus értelmezése	80
1.3.11.1.	A molekulák térbeli eloszlása külső erőtér jelenléte nélkül	81
1.3.11.2.	A molekulák energiaeoszlása, Maxwell-Boltzmann eloszlás	83
1.3.12.	A termodinamikai egyensúly feltételei, termodinamikai potenciálok	84
1.3.13.	Állapotegyenletek, Maxwell relációk, Euler egyenletek	90
1.3.14.	III. főtétel	95
1.3.15.	Termodinamika anyagi kölcsönhatás jelenlétében, kémiai potenciál	98
1.3.16.	Fázisátalakulások	100
1.3.16.1.	Zárt rendszer	100
1.3.16.2.	Izoterm-izochor rendszer	101
1.3.16.3.	Izoterm-izobár rendszer	102
1.3.16.4.	Halmazállapotváltozások – tapasztalatok	104
1.3.16.5.	Fázisegyensúly feltételei egykomponensű rendszerekben	111
1.3.16.6.	Fázisdiagram	113
1.3.16.7.	Fázisátalakulások osztályozása	115
1.3.16.8.	Valódi gázok izotermái	117
1.3.17.	Többkomponensű rendszerek	120
1.3.17.1.	Többkomponensű rendszerek egyensúlya	121
1.3.17.2.	Fázisegyensúly feltétele többkomponensű rendszerekben: Gibbs-féle fázisszabály	121
1.3.17.3.	Alkalmazás I.: Híg oldatok	123
1.3.17.4.	Alkalmazás II.: Kémiai reakciók	131
2.	A kvantummechanika alapjai	136
2.1.	Klasszikus mechanikából kivezető kísérletek	136
2.1.1.	Hőmérsékleti sugárzás	137
2.1.2.	Fényelektromos jelenség (Fotoeffektus)	141
2.1.3.	Compton effektus	144
2.2.	Atommodellek	146
2.2.1.	Thomson-féle atommodell	147

2.2.2.	Rutherford-féle atommodell	147
2.2.3.	Bohr-féle atommodell	150
2.3.	Anyaghullámok	154
2.3.1.	de Broglie feltevés, az anyaghullámok kísérleti igazolása	154
2.3.1.1.	Thomson kísérlet	155
2.3.1.2.	Davisson és Germer kísérlete	156
2.3.1.3.	Elhajlási és interferencia kísérletek	156
2.3.2.	Hullámfüggvény	157
2.3.3.	Hullámcsomag modell, határozatlansági relációk	158
2.3.4.	Schrödinger egyenlet	160
2.3.5.	Schrödinger egyenlet stacionárius megoldásai	162
2.3.6.	Alkalmazások	162
2.3.6.1.	Részecske végtelen magas potenciálfalak között	162
2.3.6.2.	Részecske áthaladása potenciállépcsőn	164
2.3.6.3.	Áthaladás potenciálgáton: az alagúteffektus	166
2.3.7.	Hidrogén atom (kvalitatív tárgyalás)	169
2.3.8.	A mágneses momentum kvantáltságára vonatkozó kísérletek	170
Irodalomjegyzék		177

Bevezetés

A jegyzet a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen a másodéves fizikus hallgatóknak tartott Kísérleti Fizika III. tantárgy anyagát tartalmazza. Ez a tárgy egy négy féléves kurzus harmadik része, a Kísérleti Fizika I. (klasszikus mechanika) [1] és a Kísérleti Fizika II. (klasszikus elektromágnességtan) [2] tantárgyak után és a Kísérleti Magfizika [3] előtt. Mindazonáltal célunk volt a jegyzet anyagát úgy közölni, hogy az minél szélesebb olvasóközönség számára érthető legyen, aki középfokú matematikai és fizikai ismeretek birtokában van.

A jegyzetben két témakörrel foglalkozunk, az egyik a *Termodinamika* (1. fejezet) a másik *A kvantummechanika alapjai* (2. fejezet) címekkel foglalható össze. Az 1. (Termodinamika) részben az empirikus hőmérséklet bevezetése után először áttekintjük a mikroszkopikus, az anyag összetevőinek valószínűségi leírásán alapuló ideális gázokra vonatkozó *Kinetikus gázelméletet* (l. 1.2 fejezet), majd rátérünk a *Fenomenologikus termodinamika* tárgyalására, ahol épp ellenkezőleg, a makroszkopikus tapasztalatok alapján felállított törvényeket és azok következményeit vizsgáljuk. Ezen belül is az egyensúlyi állapotokkal és a bennük fennálló összefüggésekkel foglalkozunk bővebben, azaz a termostatikával (l. 1.3 fejezet). Harmadrészt ízelítőt adunk a *Statisztikus Fizikából* (l. 1.3.11 fejezet), ami ismét a nagyszámú alkotórész felőli statisztikus megközelítés, már nem csak (ideális) gázokra, hanem bármilyen anyagra, akár kvantummechanikával leírtakra is.

A kvantummechanika alapjai 2. részben áttekintjük a kvantummechanikához vezető kísérleteket, az azokra adott magyarázatokat, egyszóval a folyamatot, ami a klasszikus fizikai gondolkodásunkat átvezette a kvantummechanikába.

A tantárgy anyagát a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen Tóth András állította össze, akitől a tárgy előadását 2009-ben átvettem. A Termodinamika részből megjelent kiváló egyetemi jegyzete [4], valamint ábrákból, videókból álló hatalmas gyűjteménye, melyet számomra annakidején átadott és melyre a jegyzetbe beillesztett ábrák során Tóth András gyűjteményéből módon hivatkozok, nagyon sokat segítettek az előadások és a jegyzetírás során is, amit ezúton is szeretnék megköszönni.

A jegyzetben több helyen Richard Feynman csodálatos fizikai gondolkodásmóddal megírt *Mai Fizika* sorozatának IV. kötetét követtem [5]. Időnként (pl. kémiai reakciók) Landau Elméleti Fizika V. és X. [6], Nagy Károly Termodinamika és Statisztikus Fizika c. [7] könyvére, és Geszti Tamás Termodinamika jegyzetére [8] is támaszkodtam.

A második részhez Kálmán Péter-Tóth András nyomtatásban nem megjelent „Bevezetés az atomfizikába” című kibővített óravázlata volt segítségemre a tantárgy tematikájára vonatkozóan. A kidolgozásban Geszti Tamás Kvantummechanika tankönyvét [9] követtem.

A jegyzet a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0064 pályázat keretében készült.

1. fejezet

Termodinamika

1.1. Empirikus hőmérséklet

A hőtán már régóta izgatja az embereket, hiszen rengeteg hétköznapi tapasztalatunk van (hőjelenségek), melyek két alapfogalom közé csoportosulnak: ezek a *hőmérséklet* és a *hő*.

A hőmérséklet, ami a melegedés (hőfok) mérőszáma kevesebb problémát okozott, ezért tárgyalásunkat mindjárt mi is ezzel kezdjük.

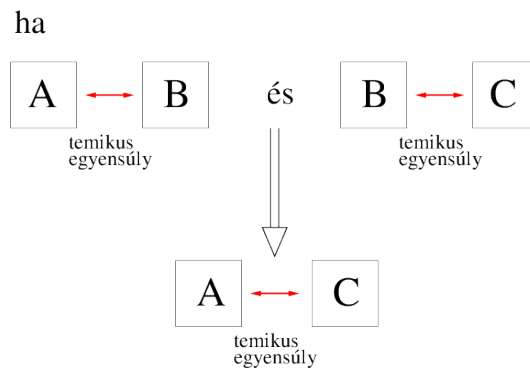
A hő viszont jóval nehezebb fogalomnak bizonyult, a tudomány csak lassan, jóval később jutott el a hő fogalmának tisztázásához, miszerint a hőátadás az energiaátadás egy (ugyan rejtett, mechanikai és elektromágneses folyamatokban veszteséggént jelentkező) formája. A 1.3.1 fejezetben bevezetendő fogalommal *nem* állapotjelző, nem lehet a testek egy adott állapotához rendelni, mint pl. a hőmérsékletet.

Megjegyzés: A hőt sokáig próbálták (az 1.3.1 fejezetbeli csoportosítás alapján extenzív) állapotjelzőként értelmezni, ez volt a „hőanyagelmélet”. A hővel kapcsolatos extenzív állapotjelző majd az entrópia lesz (l. 1.3.9 fejezet). A hőmérséklet ezzel szemben intenzív állapotjelző. Eme két jellemző különbözősége már a középkorban világossá vált. A láng magasabb hőmérsékletű, mint a forró vas (ezt látjuk a színéről), mégis az utóbbi markolászása súlyosabb sérüléseket okoz.

Kezdjük akkor a hőmérséklet fogalmával! Először foglaljuk össze azokat a tapasztalatokat, amik a hőfok mérését/számszerűsítését, így a hőmérséklet bevezetését lehetővé teszik:

- adott környezetben egy test hőfoka állandósul, s a kialakuló hőfokot a környezet szabja meg,
- érintkezésbe hozott testek hőfoka kiegyenlítődik, közös lesz (a melegebb lehűl, a hidegebb felmelegszik),
- a testek fizikai tulajdonságai (pl. térfogat, vezetőképesség) egyértelmű kapcsolatban vannak a hőfokával.

Az első két tapasztalatot a termikus egyensúly definíciójára használhatjuk fel. Amikor két érintkező test hőmérséklete kiegyenlítődik és állandósul akkor azt mondjuk, hogy a két test *termikus egyensúlyban van*. Ekkor közöttük az energiaátadás (hőcsere) makroszkopikus szinten megszűnik. A termikus egyensúly *tranzitív*, azaz az 1.1 ábrának megfelelően, ha A test termikus egyensúlyban van B -vel és a B test termikus egyensúlyban van C -vel, akkor ebből az A és C test termikus egyensúlya következik. Ez a *termodinamika 0. főtétele*.



1.1. ábra. A termikus egyensúly tranzitív.

Megjegyzés: Szokták a termodinamikai egyensúly létezését és tranzitivitását is 0. főtételeként emlegetni (l. 1.3.1 fejezet).

A harmadik tapasztalatot is hozzávéve megállapíthatjuk, hogy a hőfok tehát mérhető, így definiálhatunk ún. *empirikus (tapasztalati) hőmérséklet-skálát*. Egy hőmérséklet-skála megadásához rögzítenünk kell

- a mérendő tulajdonságot,
- egy skálatörvényt,
- az egységet,
- és a nullpontot.

Mi két empirikus hőmérséklet-skálával foglalkozunk, a hétköznapiokban használt *Celsius* és az elméletileg is nagyon fontos *ideális gázhőmérséklet*-skálával.

A Celsius skála a hőtáguláson alapul, a mérendő tulajdonság a testek térfogata (pl. higanyos hőmérő), vagy hossza. A skálatörvényt lineárisnak választották. Az egység a légköri nyomáson olvadó jég (t_o) és a forrásban levő víz hőmérséklete (t_f) közti különbség 1/100-ad része, neve 1°C (Celsius fok). A nullpont pedig az olvadó jég hőmérséklete

légköri nyomáson. Egy test $X(t)$ hosszának mérésével tehát a test t hőmérséklete Celsius fokban

$$t(^{\circ}\text{C}) = 100 \frac{X(t) - X_o}{X_f - X_o}, \quad (1.1)$$

ahol X_o és X_f a test hossza olvadó jégben, illetve forrásban lévő vízben.

Az ideális gázhőmérsékleti skála a *Boyle-Mariotte törvényen* alapul. Eszerint közös gázok (szobahőmérséklet, légköri nyomás közelében) térfogatának és nyomásának szorzata állandó hőmérsékleten állandó, azaz $pV = B_T$. B_T független az anyagi minőségtől és arányos a gáz mennyiségével (pl. n mólszámával), így $pV = nB(T)$.

A gázokkal végzett további mérések tapasztalatai alapján (amelyet Gay-Lussac I. és II. törvénye foglal össze) állandó térfogaton $p \sim T$, és állandó nyomáson $V \sim T$. Emiatt $B(T)$ -t $B(T) = RT$ alakban írhatjuk, amivel megkapjuk az ideális gáztörvényt (vagy később használatos szóval (l. 1.3.1 fejezet) az ideális állapotegyenletét):

$$pV = nRT, \quad (1.2)$$

ahol R az egyetemes gázállandó.

Megjegyzés: A mólszámot a gáz tömegével (m_g) és a moláris tömegével (1 mól gáz tömege: M) kifejezve $n = \frac{m_g}{M}$ a gáztörvény a $pV = \frac{m_g}{M}RT$ gyakran használt alakba írható.

Megjegyzés: Az ideális gáz állapotegyenlete, még ha valódi (reális) gázokra csak közelítőleg igaz is (ritka, nem túl alacsony hőmérsékletű gázok esetén), nagyon fontos törvény. A termodinamikai összefüggések levezetésének/használatának „állatorvosi lova”.

Visszatérve az ideális gázhőmérsékleti skálához, ott a mérhető mennyiség a Boyle-Mariotte törvény alapján a pV szorzat. A skálatörvény Gay-Lussac I. és II. törvényével összhangban lineáris, egysége a légköri nyomáson olvadó jég (T_o) és a forrásban levő víz hőmérséklete (T_f) közti különbség 1/100-ad része. Az egység neve amiatt, hogy az ideális gázhőmérsékleti skála megegyezik a majd az 1.3.8 fejezetben a II. főtétel alapján definiált termodinamikai hőmérséklet-skálával (amit abszolút vagy Kelvin-féle skálának is neveznek), 1K (kelvin). A definíció azonossága miatt a Kelvin skála egysége megegyezik a Celsius skála egységével, azaz $1\text{K} = 1^{\circ}\text{C}$.

Az ideális gáz (1.2) állapotegyenletében szereplő hőmérséklet tehát az ideális gázhőmérséklet (Kelvin-féle hőmérséklet, abszolút hőmérséklet). Az egyetemes gázállandó az egység definíciójából kifejezhető,

$$R = \frac{(pV)_f - (pV)_o}{n \cdot 100}, \quad (1.3)$$

értéke a mérések alapján $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$.

A skála nullpontját (ahol az abszolút hőmérséklet nulla) is majd a 1.3.8 fejezetben definiáljuk, de a nullpont kapcsolatát a Celsius skála nullpontjával már most megadhatjuk.

Megmérve a légköri nyomáson olvadó jég (a Celsius skála nullpontjának) hőmérsékletét,

$$T_o = \frac{(pV)_0}{nR} = \frac{100(pV)_0}{(pV)_f - (pV)_0} \quad (1.4)$$

alapján, $T_o = 273.15\text{K}$ -nek adódik. Mivel ez a hőmérséklet a Celsius skálán $t_o = 0^\circ\text{C}$, a Kelvin skála nullpontja a Celsius skálán $0\text{K} = -273.15^\circ\text{C}$ foknak felel meg. A Kelvin és a Celsius skálán mért hőmérsékletek között így a

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15 \quad (1.5)$$

összefüggés áll fenn.

Megjegyzés: A következő fejezetben rátérünk a kinetikus gázelmélet tárgyalására, ahol majd definiáljuk a kinetikus hőmérsékletet (l. 1.2.4 fejezet), ami szemléletes jelentést ad a hőmérsékletnek, miszerint az a gáz molekuláinak átlagos mozgási energiájával arányos. Az arányossági tényezőt épp aszerint választjuk majd meg, hogy az a hőmérsékletskála is megegyezzen az ideális gázhőmérsékleti és a Kelvin-féle abszolút vagy termodinamikai hőmérsékletskálaival.

Megjegyzés: A modern fizikai kutatások és technikai megoldások alkalmaznak a hagyományostól eltérő módszereket is a hőmérséklet mérésére. Ezek között fontos csoportot alkotnak a sugárzási spektrumok kiértékelésén alapuló telemetrikus és a kémiai komponensek arányainak hőmérséklet-érzékenységein alapuló módszerek. Különös tekintettel arra, hogy sok modern kísérletben (nagyenergiás fizika, csillagászat) a közvetlen kontakton alapuló hőmérzés nem lehetséges [10].

1.2. Kinetikus gázelmélet

A kinetikus gázelmélet abból az alapgondolatból indul ki, hogy a gázok megérthetők a molekuláris/atom felépítés alapján.

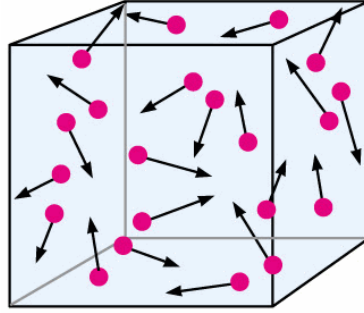
Megjegyzés: Történetileg ez Robert Brown botanikus megfigyeléseihez nyúlik vissza, aki 1827-ben vízbe helyezett virágpor szemcsék (pollenek) mozgását vizsgálta mikroszkóp alatt [11]. A jelenség magyarázatát Albert Einstein adta meg 1905-ben, aki a Brown-mozgást "az atomok létét szemmel láthatóan igazoló" kísérletnek nevezte, miszerint a pollenek mozgásának oka, a véletlen mozgást végző víz molekuláival való ütközés.

Az alkotórészek nagy létszáma miatt ($\sim 10^{23}$) az egyes molekulák nyomon követése lehetetlen, így egy molekulát tanulmányoz, majd a nagyszámú alkotórészre átlagol. A makroszkopikus fizikai mennyiségeket átlagértékükkel azonosítja.

A kinetikus gázelmélet volt az első próbálkozás a gázok alkotórészeik felől való megközelítésére. Lehetőséget ad a nyomás, a hőmérséklet és a belső energia szemléletes definíciójára [5].

1.2.1. Ideális gázok kinetikus gázelmélete

Az ideális gázok (l. 1.1 fejezet) kinetikus gázelméletének feltevései a következők:



1.2. ábra. A kinetikus gázelméletben a molekulákat apró gömbökkel modellezzük, amik rendezetlenül mozognak miközben egymással és az edény falával rugalmasan ütközhetnek. *forrás: quantumfreak.com*

- a gázmolekulák apró gömbök (l. 1.2 ábra), precízebben: átmérőjük jóval kisebb, mint a szabad úthossz, vagyis a molekulák által ütközés nélkül megtett átlagos távolság (l. 1.2.10.1 fejezet),
- a molekulák közti és az edény falával való kölcsönhatás csak rugalmas ütközésekben nyilvánul meg,
- a mozgás teljesen rendezetlen, nincs kitüntetett irány.

A harmadik feltevés segítségével valószínűségi leírást fogunk alkalmazni, amivel az alkotórészekre való átlagolást el tudjuk végezni.

Az alkotórészeket minden pillanatban a helyük és a sebességük 3-3 koordinátájának megadásával jellemezzük a hat dimenziós (6D) fázistérben. Descartes koordináta-rendszerben tehát az x, y, z, v_x, v_y, v_z koordinátákkal.

Annak a valószínűsége, hogy egy molekula helykoordinátái az $[x, x + dx], [y, y + dy], [z, z + dz]$, sebessége a $[v_x, v_x + dv_x], [v_y, v_y + dv_y], [v_z, v_z + dv_z]$ intervallumokba esik

$$\frac{dN}{N} = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, t) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\tau \quad (1.6)$$

ahol N az összrészecskeszámot, τ a fázistér térfogatelemét jelöli, melyről feltesszük, hogy jóval kisebb, mint a rendszer mérete, de még elég nagy ahhoz, hogy nagyszámú alkotórészt tartalmazzon ($dV = 10^{-10} \text{ cm}^3$ még ilyen), dN pedig a τ fázistérfogatelemben levő molekulák száma.

f a sűrűségfüggvény, mely normált (hiszen a molekula valamilyen helyen és valamilyen sebességgel biztosan tartózkodik), azaz $\int d\tau f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 1$, és segítségével a molekulák tetszőleges mechanikai mennyiségének várható értéke kiszámítható:

$$\bar{q} = \int q(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\tau. \quad (1.7)$$

Az N molekulát tartalmazó rendszerre $\bar{Q} = N\bar{q}$.

Azon alkotórészeknek a száma tehát, amik helye és sebessége a t időpillanatban az $[x, x + dx]$, $[y, y + dy]$, $[z, z + dz]$, illetve a $[v_x, v_x + dv_x]$, $[v_y, v_y + dv_y]$, $[v_z, v_z + dv_z]$ intervallumokba esik

$$dN_{x,y,z,v_x,v_y,v_z} = N f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\tau. \quad (1.8)$$

A továbbiakban célunk f , illetve dN meghatározása, hogy aztán átlagokat számolhassunk vele, amiket a makroszkopikus fizikai (mérhető) mennyiségekkel azonosítunk.

Mivel mi az egyensúlyi állapotok leírására szeretnénk megállapításokat tenni, a sűrűségfüggvény időfüggését elhanyagoljuk, megjegyezve, hogy általánosabb, nem-egyensúlyi leírást, pl. a Boltzmann-egyenletet, mikroszkopikus dinamikai elméletekből nyerhetünk [6].

Ha nics jelen külső erőtér, az alkotórészek térbeli eloszlását egyenletesnek tételezhetjük fel, vagyis a sűrűségfüggvény $\underline{r}$ -től is független. Ekkor

$$\frac{dN}{N} = \frac{dV}{V} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (1.9)$$

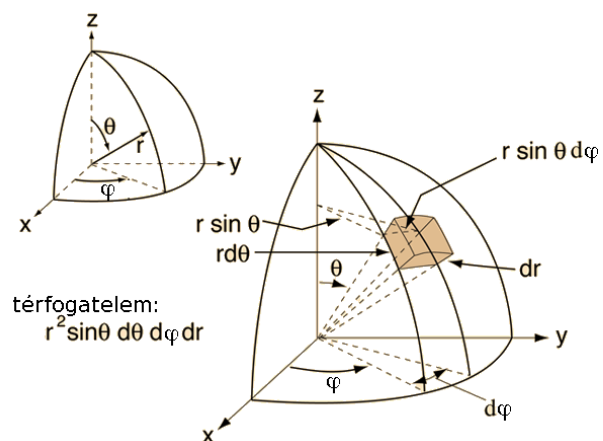
ahol bevezettük a $dV = dx dy dz$ és a V jelölést az elemi térfogatelem, illetve a rendszer teljes térfogatának jelölésére.

Harmadik feltevésünket, mely szerint nincs kitüntetett irány a molekulák mozgásában, a sűrűségfüggvény sebesség irányától és nagyságától való függésének szétválasztásával vizsgálhatjuk. Ehhez áttérünk gömbi polárkoordinátákra (l. 1.3 ábra) a sebességtérben. Így azon molekulák száma, melyek a dV térfogatban vannak és sebességük a $[v, v + dv]$, $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$, $[\varphi, \varphi + d\varphi]$ intervallumokba eső polárkoordinátákkal jellemzett,

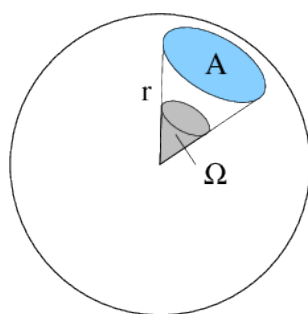
$$dN_{dV,v,\vartheta,\varphi} = dN_v \frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi}, \frac{dV}{V} \quad (1.10)$$

Az egyenletben $dN_v = N f(v) dv$ azon molekulák száma, melyek sebesség nagysága a $[v, v + dv]$ intervallumba esik, ahol $f(v)$ a sebesség nagyságára vonatkozó sűrűségfüggvény. $d\Omega_{\vartheta,\varphi}$ a ϑ és φ polárkoordinátákkal jellemzett irányhoz tartozó térszög (l. 1.4 ábra). Ezt úgy láthatjuk szemléletesen, hogy amiatt, hogy nincs kitüntetett irány, a sebességtérben az adott v sebességű molekulák sebességirányai által kijelölt dőféspontok egyenletesen helyezkednek el a v sugarú gömbfelületen, így annak valószínűsége, hogy egy molekula ϑ és φ -vel jellemzett sebességiránnyal rendelkezik $\frac{dA}{4\pi v^2} = \frac{d\Omega}{4\pi}$. A térszöget a polárkoordinátákkal kifejezve (l. 1.3 ábra)

$$dN_{dV,v,\vartheta,\varphi} = dN_v \frac{\sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{4\pi} \frac{dV}{V}. \quad (1.11)$$



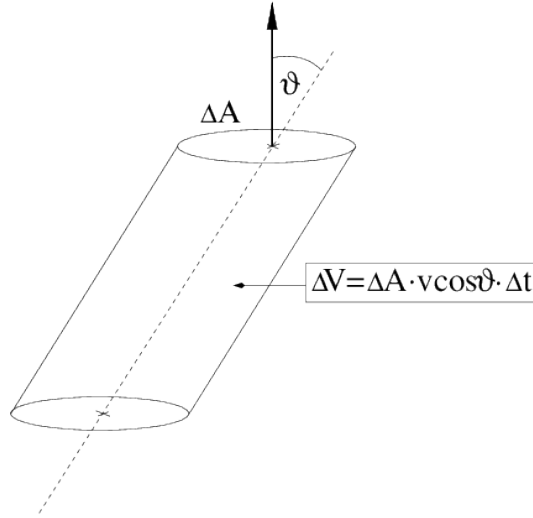
1.3. ábra. Gömbi polárkoordináták: r, ϑ, φ . Az ábráról leolvashatjuk a térfogatelem és a térszög kifejezését gömbi polárkoordinátákkal. *forrás hyperphysics.phy-astr.gsu.edu*



1.4. ábra. A térszög definíciója az ábrának megfelelően $\Omega = \frac{A}{r^2}$. A teljes térszög $\Omega = 4\pi$.

1.2.2. Molekulaáram-sűrűség

Elsőként egy falon levő, ΔA felülethez Δt idő alatt odaérkező molekulák számát fogjuk meghatározni. Azt, hogy később mi történik velük, nekiütköznek a falnak, vagy áthaladnak a nyíláson azt a feladat határozza meg. Mindenesetre a felület normálisával ϑ szöget bezáró irányból érkező azok a molekulák érnek oda Δt idő alatt, amik benne vannak a $\Delta V = \Delta A \cdot v \cos \vartheta \cdot \Delta t$ ferde hasáb térfogatban (l. 1.5 ábra)



1.5. ábra. A Δt idő alatt a ΔA felületre a felület normálisával ϑ szöget bezáró irányból odaérkező molekulákat tartalmazó ΔV térfogat.

Az (1.11) egyenletet felhasználva

$$dN_{v,\vartheta,\varphi,\Delta A,\Delta t} = \frac{dN_v \Delta A \Delta t}{4\pi} \frac{n_V}{N} v \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (1.12)$$

ahol definiáltuk az $n_V = \frac{N}{V}$ *molekulaszám-sűrűséget* (vagy részecskeszám-sűrűséget).

Hogy a molekulaáram-sűrűséget megkaphassuk, összegeznünk kell a sebességirányt jellemző polárkoordinátákra (v , ϑ , φ). v_{max} -szal jelölve a sebesség maximális értékét és felhasználva, hogy molekulák csak a ΔA felület egyik oldalán vannak, így a ϑ integrál csak $0 \rightarrow \pi/2$ -ig megy,

$$\begin{aligned} \Delta N_{\Delta A \Delta t} &= \int_0^{v_{max}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} dN_{v,\vartheta,\varphi,\Delta A,\Delta t} \\ &= \frac{\Delta A \Delta t}{4\pi} n_V \underbrace{\frac{1}{N} \int_0^{v_{max}} v dN_v}_{\bar{v}} \underbrace{\int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}_{1/2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \\ &= \frac{1}{4} n_V \bar{v} \Delta A \Delta t, \end{aligned} \quad (1.13)$$

amiből a *molekulaáram-sűrűség*

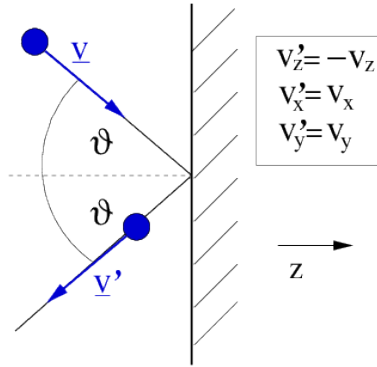
$$j_{mol} = \frac{\Delta N_{\Delta A \Delta t}}{\Delta A \Delta t} = \frac{1}{4} n_V \bar{v}. \quad (1.14)$$

1.2.3. Nyomás

A nyomást a molekuláknak az edény falával történő ütközései okozzák, melyek során impulzust adnak át a falnak, vagyis erőt fejtenek ki rá, ami felületegységre vonatkoztatva épp a nyomás.

Tekintsünk először egy, a fal normálisával ϑ szöget bezáróan érkező molekulát.

Második feltevésünk alapján a fallal való ütközések rugalmasak, így a molekula sebességének nagysága (v) nem változik az ütközés során. Amiatt, hogy a fal csak merőleges erőt tud kifejteni, a molekula sebességének csak a falra merőleges komponense változik ellentétesre (l. 1.6 ábra) Ezt az irányt választva z tengelynek, a molekula impulzusvál-



1.6. ábra. A molekula impulzusváltozása a falnak való ütközéskor $\Delta p_z = m(v'_z - v_z) = -2mv \cos \vartheta$.

tozása

$$\Delta p_z = m(v'_z - v_z) = -2mv_z = -2mv \cos \vartheta, \quad (1.15)$$

ahol m a molekula tömege. A falnak átadott impulzus ennek ellentettje $\Delta p_z^{fal} = -\Delta p_z = 2mv \cos \vartheta$, így a molekula által a falra kifejtett erő $dF = \frac{\Delta p_z^{fal}}{\Delta t} = \frac{2mv \cos \vartheta}{\Delta t}$.

Megszorozva ezt a v , ϑ , φ -vel jellemzett molekulák számával, melyet az (1.12) egyenletben kiszámítottunk, megkapjuk a v , ϑ , φ -vel jellemzett molekulák által a falra kifejtett erőt:

$$dF_{v,\vartheta,\varphi} = \frac{2mv \cos \vartheta}{\Delta t} dN_{v,\vartheta,\varphi \Delta A \Delta t} = 2mn_V \frac{\Delta A}{4\pi} \frac{1}{N} v^2 dN_v \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (1.16)$$

amit már csak összegeznünk kell v , ϑ , és φ lehetséges értékeire, hogy megkapjuk a gáz-molekulák által a falra kifejtett átlagos erőt:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta F} &= \int_0^{v_{max}} \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} dF_{v,\vartheta,\varphi} \\ &= 2mn_V \frac{\Delta A}{4\pi} \underbrace{\frac{1}{N} \int_0^{v_{max}} v^2 dN_v}_{\overline{v^2}} \underbrace{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta}_{1/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} = \frac{1}{3} n_V m \overline{v^2} \Delta A. \quad (1.17)\end{aligned}$$

A nyomás pedig

$$p = \frac{\overline{\Delta F}}{\Delta A} = \frac{1}{3} n_V m \overline{v^2}. \quad (1.18)$$

Vegyük észre, hogy a nyomás egy molekula átlagos mozgási energiájával $\overline{\varepsilon_m} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ -tel arányos, vagyis

$$p = \frac{2}{3} n_V \overline{\varepsilon_m}. \quad (1.19)$$

Könnyen megkaphatjuk egy gázkeverék nyomását, ugyanis a gázkeverékben jelen levő többféle molekula által a falra kifejtett átlagos erő egymástól független, összeadódik, így

$$p = \sum_i \frac{2}{3} n_{V,i} \overline{\varepsilon_{m,i}} = \sum_i p_i, \quad (1.20)$$

ahol a p_i -k a parciális nyomások, amiket az egyes összetevők fejtenének ki, ha egyedül töltene ki a térfogatot. Az (1.20) egyenlet *Dalton törvénye*.

1.2.4. Kinetikus hőmérséklet

A nyomás mikroszkopikus modellbeli definíciójának az ideális gázegyenlettel való összevetése lehetőséget ad arra, hogy a hőmérsékletet a kinetikus elméletben definiáljuk.

A nyomásra kapott (1.19) egyenletet összevetve az (1.2) ideális gáztörvénnyel, valamint bevezetve a $k := \frac{R}{N_A}$ Boltzmann állandót ($N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ az Avogadro szám) a kinetikus hőmérsékletet $kT := \frac{2}{3} \overline{\varepsilon_m}$ -ként definiáljuk, vagyis a kinetikus hőmérséklet arányos a molekulák átlagos mozgási energiájával.

Az így definiált hőmérsékletskála a levezetés alapján megegyezik az ideális gázhőmérsékleti skálával (és így a Kelvin-féle termodinamikai vagy abszolút hőmérsékletskálaival is), minden igaz rá, ami arra is.

A $T = 0$ hőmérsékletnek a nulla átlagos mozgási energia felel meg.

A hőmérsékletet definiáló egyenletet átrendezve az átlagos mozgási energiára kapunk kifejezést

$$\overline{\varepsilon_m} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT = 3 \cdot \frac{1}{2} kT. \quad (1.21)$$

Ha a kinetikus elméletben a szabadsági fokot a molekula mozgási energia kifejezésében szereplő négyzetes tagok számaként definiáljuk (ami most 3, mivel molekuláink pontszerűnek tekinthető, apró gömbök), akkor egy általános tétel, az ekvipartíció tétele [12, 13]. áll előttünk: a molekula minden szabadsági fokára $\frac{1}{2}kT$ energia jut.

Megjegyzés: Az egy szabadsági fokra jutó $\frac{1}{2}kT$ átlagos mozgási energia csak a nemrelativisztikus határesetben igaz. Fotongázra pl. pontosan kT jut egy-egy irányra.

Nem túl alacsony hőmérsékleten (pl. szobahőmérsékleten) az ekvipartíció tétele (mágyarul az energia egyenletes eloszlásának tétele) tapasztalat. A molekula átlagos energiája egyenletesen oszlik el a szabadsági fokok között, $\overline{\varepsilon_m} = \frac{f}{2}kT$, ahol f a szabadsági fokok száma. A tétel statisztikus mechanikában a szabadsági fok megfelelő definíciója esetén le is vezethető.

Egyatomos gáz esetén $f = f_{tr} = 3$, hisz a translációs mozgás 3 független irányának megfelelően 3 négyzetes tag szerepel a mozgási energia kifejezésében.

Kéttatomos molekulákból álló gáz esetén, ha a molekulákat pontszerűnek tekintjük és a köztük levő távolságot rögzítettnek, akkor $f = f_{tr} + f_{rot} = 5$, hiszen a molekuláknak a 3 translációs szabadsági fok mellett 2 rotációs szabadsági foka is van. Ez utóbbiak a mozgási energiában megjelenő, a szögsebesség-komponens négyzetét tartalmazó forgási energia tagok (a molekula tengelyére merőleges két független forgástengely miatt).

Ha a kéttatomos molekulákon belül az atomok távolsága nem rögzített és a tengely mentén rezgés is lehetséges (rugalmas kötésű súlyzó), újabb két négyzetes energia tag (a rezgés helyzeti- és mozgási energiája) jelenik meg a mozgási energiában, így a szabadsági fokok száma $f = f_{tr} + f_{rot} + f_{vib} = 7$.

1.2.5. Belső energia

Az ideális gáz belső energiáját a pontrendszerre bevezetett módon definiáljuk [1], felhasználva, hogy az ideális gáz maga is egy pontrendszer. A belső energia a rendszer belső kölcsönhatásaiból származó helyzeti energia ($E_{h,B}$) és a tömegközépponthoz viszonyított mozgási energia ($E_{m,TKP}$) összege $U = E_{h,B} + E_{m,TKP}$, vagyis a külső hatások nélküli gáz energiája a gáz tömegközéppontjából vizsgálva (a gáznak, mint egésznek a mozgását figyelmen kívül hagyva).

Mivel az ideális gázban az alkotórészek között (az ütközéseken kívül) nincs kölcsönhatás $E_{h,B} = 0$, s így

$$U = E_{m,TKP} = N\overline{\varepsilon_m} = N\frac{f}{2}kT = \frac{f}{2}nRT \quad (1.22)$$

Az kinetikus gázelméletből következően tehát az ideális gáz belső energiája (állandó N részecskeszám és f szabadsági foksám mellett) csak a hőmérséklettől függ, azzal arányos.

A fenomenologikus termodinamikában makroszkopikus mérhető mennyiségként definiált belső energia Gay-Lussac és Joule–Thomson (l. 1.3.5 fejezet) kísérletben vizsgált fenti tulajdonsága épp az egyik definíciója az ideális gázoknak.

1.2.6. Reális gázmodellek, a van der Waals-féle állapotegyenlet

A kinetikus gázelmélet segítségével sikerült az ideális gáz néhány tulajdonságát az alkotórészek szemszögéből egy igen szemléletes képben magyarázni. Megpróbálkozhatunk segítségével olyan gázokat is leírni, amik nem felelnek meg a kinetikus gázelmélet alapfeltevéseinek. Talán leggyakrabban használt és legismertebb ilyen próbálkozás a van der Waals-féle állapotegyenlet. Ez két helyen módosít az ideális gáz modelljén: figyelembe veszi a molekulák véges kiterjedését, és a köztük ható vonzó kölcsönhatást (kohéziós erőt).

Két fenomenologikus (vagyis kísérletekből meghatározandó) anyagfüggő paramétert vezetünk be: a b paraméterrel azt vesszük figyelembe, hogy a molekulák véges kiterjedése miatt a rendelkezésükre álló térfogat kisebb, mint ideális gázban lenne: 1 mól gázra ez az érték b . Emiatt az ideális gáz (1.2) egyenletébe beírandó térfogat $V_{id} = V - bn$ -re módosul, ahol n a gáz mólszáma.

A másik paraméter azt veszi figyelembe, hogy a kohéziós erők miatt a falnak átadott impulzus, így a falra kifejtett erő, s a nyomás is lecsökken. Az ideális gáz (1.2) egyenletébe beírandó nyomás ezért nagyobb, $p_{id} = p + p_k$. A korrekciós tényező p_k , a kohéziós nyomás, arányos a fallal ütköző molekulát visszahúzó molekulák számával, vagyis a gázmolekulák sűrűségével $\frac{n}{V}$ -vel, és az ütköző molekulák számával is (vagyis ismét a sűrűséggel). A kohéziós nyomás tehát

$$p_k = \frac{an^2}{V^2}, \quad (1.23)$$

ahol a a másik paraméter.

Az ideális gáz (1.2) állapotegyenletébe beírva ezeket a korrekciókat, előttünk áll a van der Waals-féle állapotegyenlet

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT. \quad (1.24)$$

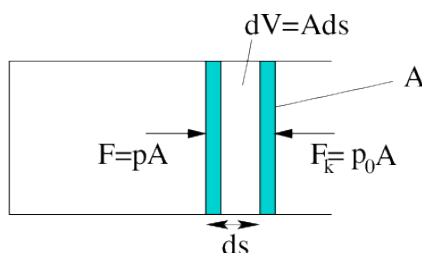
1.2.7. A van der Waals gáz belső energiája

A van der Waals (vdW) gáz belső energiáját az ideális gázhoz hasonlóan a gáz, mint pontrendszer belső energiájaként definiáljuk. Az ideális gázhoz képest most a belső kölcsönhatásokból származó helyzeti energia is megjelenik, amit megadhatnánk közelítő potenciálok felírásával.

Ehelyett egy szemléletes, közelítő megfontolást teszünk: a molekuláris kölcsönhatásból származó belső energia járulékot a gáz folyadék állapotból történő létrehozása során

a kohéziós nyomás ellenében végzett munkaként számítjuk. A vdW gáz molekuláris kölcsönhatások miatti belső energia járuléka így megegyezik a kohéziós nyomás ellenében végzett munkával miközben a gáz a bn folyadék állapotnak megfelelő térfogatról V térfogatra tágul.

Ezt a munkát könnyen kiszámíthatjuk. Tekintsünk először egy A felületű dugattyút, amely p nyomású gázt zár be V térfogatba. Ha a dugattyú egyensúlyban van, $p = p_0$, a gáz nyomása megegyezik a p_0 külső nyomással. A gáz lassú, az egyensúlyt végig megtartó tágulásakor $Fds = pAds = p_0dV$ elemi munkát végez a külső nyomás ellenében, hiszen az 1.7 ábrának megfelelően a dugattyú elemi ds elmozdulása a gáz térfogatának $dV = Ads$ növekedésével jár.



1.7. ábra. Az A felületű dugattyúval elzárt gáz lassú (az egyensúlyt végig megtartó) tágulásával a dugattyút elemi ds távolsággal elmozdítja, miközben térfogata az elemi $dV = AdS$ térfogattal növekszik. A gáz eközben $pdV = p_0dV$ elemi munkát végez a külső nyomás ellenében.

A kohéziós nyomás a gázt összetartja, így hatása pont olyan, mint a külső nyomásé, vagyis az ellenében történő munkavégzést is a pdV elemi munkák összeadásából számíthatjuk, ahol p most a kohéziós nyomással egyenlő.

A teljes folyamatra (miközben a gáz a bn folyadék állapotnak megfelelő térfogatról V térfogatra tágul) a munka az elemi folyamatokra számolt munkák összege, azaz integrálja. A vdW gáz molekuláris kölcsönhatások miatti belső energia járuléka tehát

$$U_{koh} = \int_{bn}^V p_k(V')dV' = \int_{bn}^V \frac{an^2}{V'^2}dV' = -\frac{an^2}{V} + \frac{an^2}{b}. \quad (1.25)$$

A gáz teljes belső energiája így az ideális gáznál is szereplő mozgási energia járulékkal együtt $U = U_{id} + U_{koh} = \frac{f}{2}nRT - \frac{an^2}{V} + \frac{an^2}{b}$. A belső energia nullpontját a molekulák közti kölcsönhatás rövid hatótávolságát kihasználva úgy rögzítjük, hogy a $V \rightarrow \infty$ határesetben a vdW gáz belső energia kifejezése az ideális gázéba menjen át.

Tehát n mól vdW gáz belső energiája

$$U = \frac{f}{2}nRT - \frac{an^2}{V}, \quad (1.26)$$

vagyis a vdW gáz belső energiája már nemcsak a hőmérséklettől, hanem a térfogattól is függ állandó részecskeszám mellett.

1.2.8. A Maxwell-féle sebességeloszlás

Eddig a sebességeloszlás konkrét alakjával nem foglalkoztunk, képleteinkben benne hagytuk a sebesség különböző függvényeinek átlagát. Most foglalkozzunk azzal, hogyan néz ki a molekulák sebességének (1.9) egyenletben definiált $f(\underline{v})$ valószínűségi sűrűségfüggvénye, melyet fizikában pongyolán sokszor csak sebességeloszlás függvénynek hívunk.

Maxwell gondolatmenetét követjük, melyben először is feltette, hogy a molekulák sebességkomponenseinek eloszlása egymástól független, így a sűrűségfüggvény három, a v_x , v_y , v_z sebességkomponensekre vonatkozó sűrűségfüggvény szorzataként áll elő, azaz $f(\underline{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = f_1(v_x) \cdot f_2(v_y) \cdot f_3(v_z)$.

A kinetikus gázelmélet harmadik alapfeltevését felhasználva, miszerint a molekulának nincs kitüntetett haladási iránya, vagyis a molekula mozgás izotrop, f csak a sebesség nagyságától függhet. Variációs elv segítségével ezek után belátható [7], hogy mindhárom komponens sűrűségfüggvénye $f_1 = f_2 = f_3 = \varphi(\xi)$, ahol $\varphi(\xi) = A \exp(-\alpha \xi^2)$. Így a teljes sűrűségfüggvény $f(v_x, v_y, v_z) = \varphi(v_x)\varphi(v_y)\varphi(v_z) = A^3 \exp(-\alpha v^2) = f(v)$, valóban csak a sebesség nagyságának függvénye.

A függvény két állandót tartalmaz, melyeket még meg kell határoznunk. Az A állandót a normálási feltételből határozhatjuk meg, ami azt fejezi ki, hogy a molekulák egyes sebességkomponensei valamilyen értéket biztosan felvesznek $-v_{max}$ és v_{max} között. Felhasználva, hogy a $\varphi(\xi)$ függvény exponenciálisan levág, az integrálási határokat ki-terjeszthetjük a $\pm\infty$ -re, így a normálási feltétel

$$\int_{-\infty}^{\infty} A \exp(-\alpha v_x^2) dv_x = A \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = A \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1, \quad (1.27)$$

ahol bevezettük az $x := \sqrt{\alpha} v_x$ új változót és felhasználtuk, hogy $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$ [14]. Az egyenletből következően $A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$.

A másik állandót, α -t az $f(v)$ sűrűségfüggvény segítségével kiszámolt $\overline{v^2}$ és a mozgási energia átlagára kapott (1.21) kifejezés összevetéséből határozhatjuk meg.

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}, \quad (1.28)$$

hisz nincs kitüntetett irány, így $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$.

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha v_x^2) v_x^2 dv_x = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} 2 \frac{\sqrt{\pi}}{4\sqrt{\alpha\alpha}} = \frac{1}{2\alpha}, \quad (1.29)$$

ahol ismét bevezettük az $x := \sqrt{\alpha}v_x$ új változót és felhasználtuk, hogy $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-x^2)dx = 2 \int_0^{\infty} x^2 \exp(-x^2)dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$ [14]. Az (1.28), (1.29) és (1.21) egyenletekből

$$\alpha = \frac{1}{2v_x^2} = \frac{3}{2} \frac{1}{v^2} = \frac{3}{2} \frac{m}{3kT} = \frac{m}{2kT}. \quad (1.30)$$

Ezzel $A = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$, vagyis a sűrűségfüggvény

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (1.31)$$

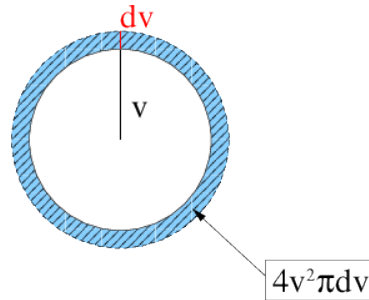
Észrevehetjük a fenti képletben a kinetikus energia $\varepsilon_m = \frac{1}{2}mv^2$ kifejezését, azaz

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}. \quad (1.32)$$

A $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ sebességgel rendelkező molekulák száma tehát

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = N f(v) dv_x dv_y dv_z. \quad (1.33)$$

Ha arra vagyunk kíváncsiak (hisz kísérletileg ez ellenőrizhető), mennyi azon molekulák száma, amelyek adott *nagyságú* sebességgel rendelkeznek, akkor össze kell adnunk azokat a molekulákat, amelyek sebességének iránya különbözik, de nagyságuk ugyanaz. Ezek a sebességtérben egy v sugarú gömb dv vastag gömbhéjában helyezkednek el (l. 1.8 ábra). A gömbhéj nagysága $4\pi v^2 dv$, vagyis a v és $v + dv$ tartományban levő sebességgel



1.8. ábra. A v és $v + dv$ közötti sebességnagysággal rendelkező molekulák a sebességtérben egy v sugarú gömb dv vastag $dV = 4\pi v^2 dv$ nagyságú gömbhéjában helyezkednek el.

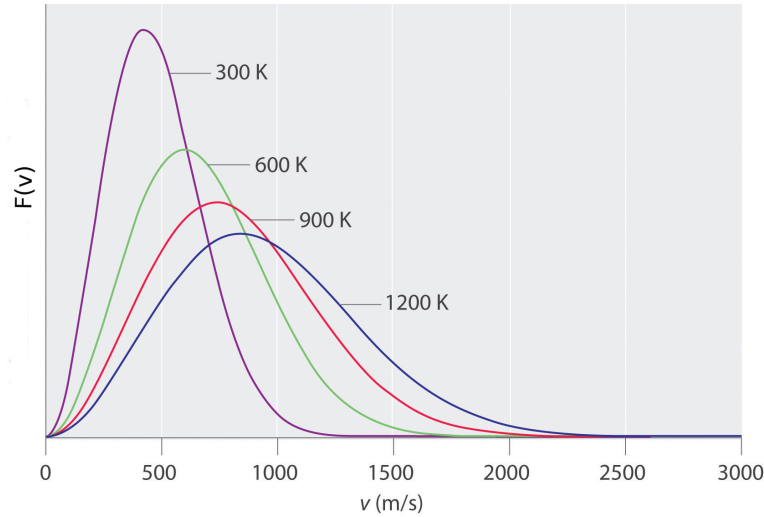
rendelkező molekulák száma

$$dN_v = N f(v) 4\pi v^2 dv = N F(v) dv, \quad (1.34)$$

ahol

$$F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \quad (1.35)$$

Ez a sebesség nagysága szerinti sűrűségfüggvény (bár az irodalomban eloszlásfüggvényként emlegetik) a *Maxwell-féle sebességeloszlás* (1859), megadja annak a valószínűségét, hogy egy molekula sebességének nagysága v és $v + dv$ közé esik, a hőmérséklet és a gázmolekulák tömegének függvényében. Különböző hőmérséklet illetve molekulatömegekre az (1.35) sebességeloszlás az 1.9 és 1.10 ábrákon látható.



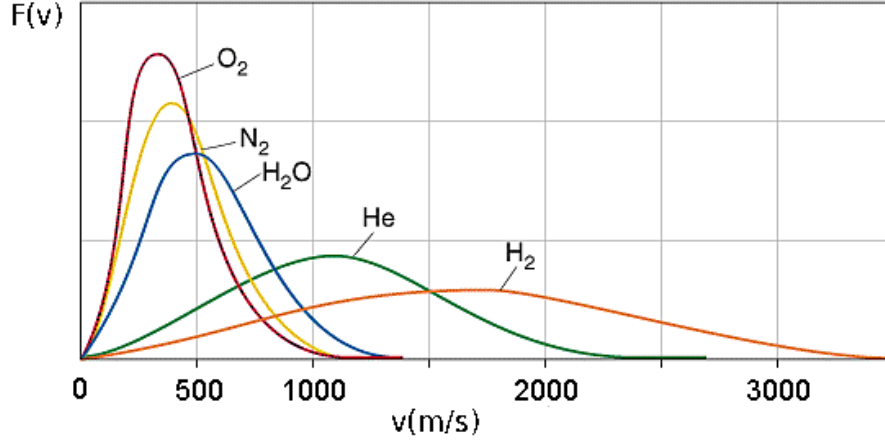
1.9. ábra. Az (1.35) $F(v)$ Maxwell-féle sebességeloszlás függvény különböző hőmérsékletek esetén N_2 molekulákra. forrás: catalog.flatworldknowledge.com

Ezzel a sűrűségfüggvénnyel az összes eddig megjelent sebességátlagot (pl. $\bar{v}, \overline{v^2}$) könnyen kiszámíthatjuk:

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \int_0^{\infty} v F(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-2} \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}},\end{aligned}\tag{1.36}$$

ahol bevezetve az $x := \sqrt{\frac{m}{2kT}}v$ új változót, felhasználtuk, hogy $\int_0^{\infty} x^3 \exp(-x^2) dx = \frac{1}{2}$ [14].

$$\begin{aligned}\overline{v^2} &= \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-5/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8} = \frac{3kT}{m},\end{aligned}\tag{1.37}$$



1.10. ábra. Az (1.35) $F(v)$ Maxwell-féle sebességeloszlás függvény különböző gázmolekulák esetén. Jól látszik, hogy a könnyebb molekulák átlagosan gyorsabban mozognak, mint a nehezebbek. forrás: www.chem.ufl.edu

ahol ismét bevezettük az $x := \sqrt{\frac{m}{2kT}}v$ új változót és felhasználtuk, hogy $\int_0^\infty x^4 \exp(-x^2)dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}$ [14]. Ez persze nem meglepő, hisz α meghatározásához épp ezt ((1.21) egyenlet) használtuk fel. A négyzetes középsebesség

$$c = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (1.38)$$

A legvalószínűbb sebesség a sebességeloszlás maximumhelye

$$\left. \frac{dF(v)}{dv} \right|_{v_{legval}} = 0, \quad \text{innen} \quad v_{legval} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (1.39)$$

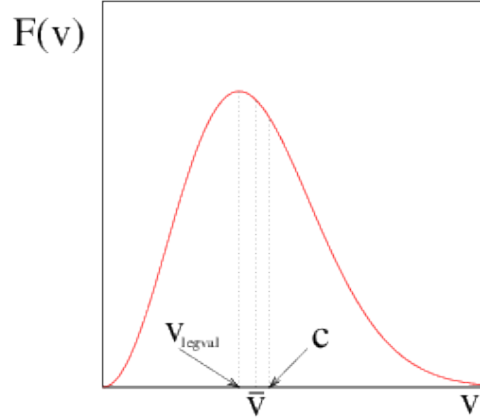
Láthatóan $v_{legval} < \bar{v} < c$, ezek elhelyezkedése látható az 1.11 ábrán.

Bizonyos sebességértékek közé eső sebességgel rendelkező molekulák száma

$$N_{v_1 \leq v \leq v_2} = N \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv, \quad (1.40)$$

N -szer a görbe alatti terület (l. 1.12 ábra).

A Maxwell-féle sebességeloszlást kísérletileg is igazolták. A *Stern-kísérlet* (1920.) kísérleti elrendezésének vázlatát a 1.13 ábrán láthatjuk. A kísérlet valójában egy forgó henger, melynek F tengelyében hevítéssel keltett atomok (a konkrét kísérletben ezüsttel



1.11. ábra. Az (1.35) Maxwell-féle sebességeloszlás függvény a legvalószínűbb (v_{legval}), az átlagos ($\bar{v}$) és a négyzetes középsebességgel (c).

bevonat platina szálát izzítottak, amelyről ezüst atomok váltak le) kirepülnek az R résen és lecsapódnak az E ernyőn. A résen való áthaladás után még L távolságot kell megtennie az atomoknak. Ha sebességük v , akkor ezt a távolságot $\Delta t = L/v$ idő alatt teszik meg, ennyi idő alatt az ernyő elfordul $\Delta\phi = \omega\Delta t$ szöggel. Vagyis az álló hengerben megfigyelhető becsapódási ponthoz képest

$$d(v) = L\Delta\phi = L\omega\Delta t = \frac{L^2\omega}{v} \quad (1.41)$$

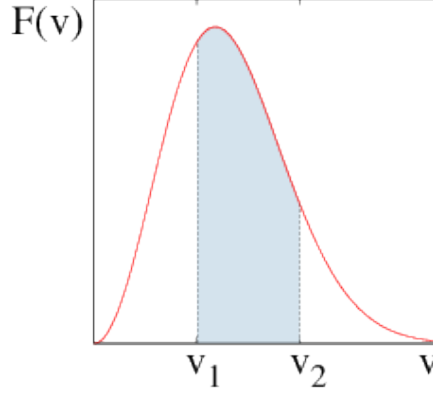
távolságra csapódik be az atom az ernyőbe. A kísérletet hosszabb ideig folytatva a lerakódó anyagréteg vastagságából következtethetünk az $F(v)$ függvényre. A módszer elég pontatlan, de $\bar{v}$ hőmérséklet- és tömegfüggése közelítőleg megfelel az (1.36) képletben levezetett összefüggésnek.

A *Lammert-módszer* esetén két, közös tengelyen forgó korongon vágott nyílásokon halad át az atomnyaláb (l. 1.14 ábra). A két korong nyílása egymáshoz képest ϕ szöggel el van forgatva. Az első nyíláson áthaladó atomok csak akkor haladhatnak át a második nyíláson is, ha

$$\Delta t = \frac{L}{v} = \frac{\phi}{\omega}, \quad \text{vagyis} \quad v = \frac{L\omega}{\phi}. \quad (1.42)$$

A detektorban tehát csak a fenti sebességhez közeli sebességű molekulák jelennek meg (véges szélességű rés meghatározott sebességtartományt választ ki). Különböző ω és ϕ értékeket választva az $F(v)$ függvény kimérhető. Ez a kísérlet már elég pontosan igazolja a Maxwell-féle sebességeloszlást.

Az (1.35) Maxwell-féle sebességeloszlás függvényből a molekulák kinetikus energiájának sűrűségfüggvényét egyszerűen megkaphatjuk. Az $[\varepsilon_m, \varepsilon_m + d\varepsilon_m]$ energiaintervallumba



1.12. ábra. A v_1 és v_2 sebességértékek közé eső sebességgel rendelkező molekulák száma N -szer az (1.35) Maxwell-féle sebességeloszlás függvény v_1 -től v_2 -ig vett integrálja (görbe alatti terület).

eső mozgási energiával rendelkező molekulák száma

$$\begin{aligned} dN_{\varepsilon_m} &= NF(v = \sqrt{\frac{2\varepsilon_m}{m}}) \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon_m}} d\varepsilon_m = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \frac{2\varepsilon_m}{m} e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon_m}} d\varepsilon_m \\ &= NF(\varepsilon_m) d\varepsilon_m, \end{aligned} \quad (1.43)$$

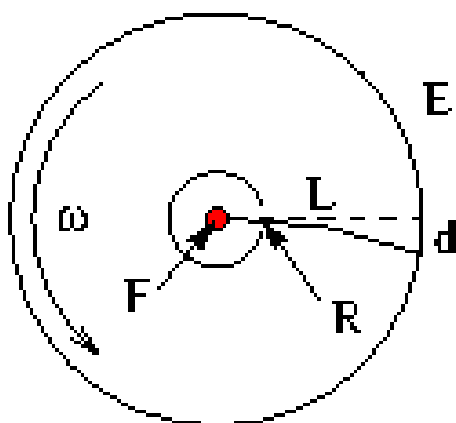
ahol felhasználtuk, hogy az ε_m mozgási energiájú molekulák sebessége $v = \sqrt{\frac{2\varepsilon_m}{m}}$ és így $dv = \sqrt{\frac{1}{2m\varepsilon_m}} d\varepsilon_m$, valamint a (1.35) egyenletet. Az utolsó sor alapján a molekulák mozgási energiájának sűrűségfüggvénye

$$F(\varepsilon_m) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \sqrt{\varepsilon_m} e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}. \quad (1.44)$$

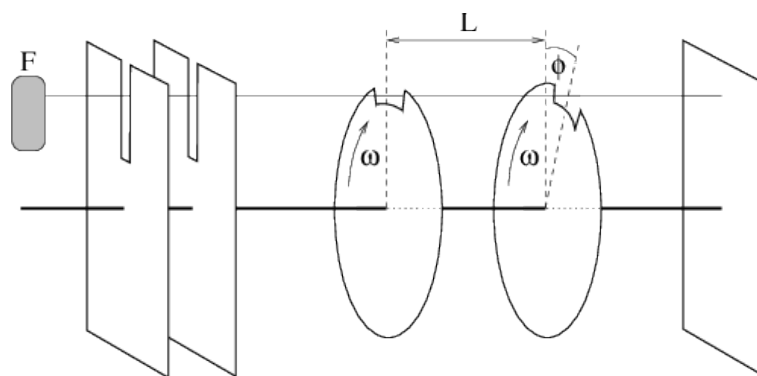
1.2.9. Térbeli eloszlás külső erőterben

Eddig a térbeli eloszlást egyenletesnek vettük, $n_V = N/V$ állandóval jellemezve. Ha külső erőter is jelen van, akkor a helyzet megváltozik. Erre nézünk most egy egyszerű speciális esetet, a gravitációs tér esetét.

Vegyünk állandó hőmérsékletet (ez persze a légkörre nem igaz, de egy bizonyos magasságig jó közelítésnek tekinthető). Ha a légkör egyensúlyban van, akkor minden magasságon a légköri nyomás kiegyenlíti a rá nehezedő légkör súlyát. Tekintsünk egy dA alapterületű hengert, ebben z magasságban felírható a $p(z)dA = G(z)$ egyenlet, ahol $G(z)$ a z -től ∞ -ig terjedő légoszlop súlya. Ugyanezt felírva $z + dz$ magasságon is a két egyenletet kivonva egymásból kifejezhetjük a légkör súlyának változását



1.13. ábra. Stern-kísérlet. Egy forgó henger F tengelyében hevítéssel keltett atomok az R résen kirepülve az E ernyőn sebességük által meghatározott helyre csapódnak be. A lerakódó anyagréteg vastagságából az $F(v)$ függvény kimérhető.



1.14. ábra. Lammert-módszer. Az F forrásból kirepülő atomok nyalábja két, közös tengelyen ω szögsebességgel forgó, egymáshoz képest ϕ szöggel elforgatott, L távolságra levő korongon vágott nyílásokon halad át, majd az ernyőbe csapódik. ω és ϕ értékeit, valamint a nyílások méretét változtatva az $F(v)$ függvény jó pontossággal kimérhető.

$G(z) - G(z + dz) = \rho(z)dAdzg$, ahol ρ a légkör sűrűsége az adott magasságon, g a gravitációs állandó (elvileg ez is függhetne z -től, de most ezt is elhanyagoljuk). E két összefüggés alapján felírhatjuk a nyomáskülönbséget, amiből a

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \quad (1.45)$$

differenciálegyenletet kapjuk. Az (1.2) ideális gáztörvényből állandó hőmérséklet esetén

$$\rho = \frac{m_g}{V} = \frac{Nm}{V} = \frac{pm}{kT}, \quad (1.46)$$

így az (1.45) differenciálegyenlet ideális gázra

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{pm}{kT}g. \quad (1.47)$$

Ennek megoldása

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad \text{ahol } p_0 = p(z=0), \quad (1.48)$$

a *barometrikus magasságformula*. Felhasználva ismét az (1.2) ideális gáztörvényt a

$$n_V = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}, \quad (1.49)$$

alakban, a fenti képletet kT -vel osztva kapjuk

$$n_V(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad \text{ahol } n_0 = n_V(z=0) = \frac{p_0}{kT}. \quad (1.50)$$

Ezekben a képletekben ráismerhetünk a molekulák helyzeti energiájára gravitációs térben: $\varepsilon_h = mgz$, a fenti kifejezés tehát úgy írható, hogy

$$n_V(z) = n_0 e^{-\frac{\varepsilon_h}{kT}}, \quad n_0 = \frac{N}{V}. \quad (1.51)$$

$\varepsilon_h = 0$ esetben a térbeli eloszlás állandósága adódik, amit a korábbi fejezetekben használtunk.

Megmutatható [12, 13], hogy konzervatív erőterben, vagyis ahol definiálható egyáltalán helyzeti energia, ugyanez a képlet áll fenn, ennek neve *Boltzmann-eloszlás*. Három dimenziós potenciális energia esetén a képletbe természetesen $\varepsilon_h(x, y, z)$ -t kell beírni, így egy $dV = dxdydz$ térfogatban levő részecskék száma

$$dN_{x,y,z} = \frac{N}{V} e^{-\frac{\varepsilon_h(x,y,z)}{kT}} dxdydz. \quad (1.52)$$

Ezt a képletet összekombinálhatjuk a Maxwell-féle sebességeloszlás (1.32) képletével, amiből azon molekulák száma, amik helye és sebessége az $[x, x+dx]$, $[y, y+dy]$, $[z, z+dz]$, illetve a $[v_x, v_x+dv_x]$, $[v_y, v_y+dv_y]$, $[v_z, v_z+dv_z]$ intervallumokba esik

$$dN_{x,y,z,v_x,v_y,v_z} = N f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) dxdydz dv_x dv_y dv_z, \quad (1.53)$$

ahol

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_m + \varepsilon_h}{kT}}. \quad (1.54)$$

Ez a *Maxwell-Boltzmann-eloszlás* illetve Maxwell-Boltzmann statisztika. Észrevehetjük, hogy

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \sim e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (1.55)$$

Ez a képlet sokkal általánosabb körben érvényes, a statisztikus fizikában [12, 13], a részecske kölcsönhatásokra tett bizonyos feltevések esetében általánosan is levezethető az a tétel, hogy egy elegendően nagy részrendszer adott állapotának megvalósulási valószínűsége exponenciálisan csökken az adott állapot teljes $\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon_h$ energiájával. Az 1.3.11.2 fejezetben még visszatérünk majd erre a kifejezésre.

1.2.10. Transzportfolyamatok szabad úthossz közelítésben

Transzportfolyamatoknak (vagy röviden transzportnak) nevezzük azokat a folyamatokat, amelyekben valamilyen fizikai mennyiség térbeli eloszlása változik, miközben egyik helyről a másikra mozog, áramlik. Az áramlást áramokkal jellemezzük.

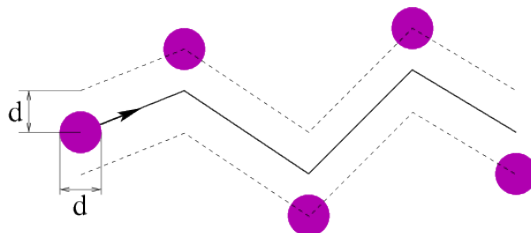
Áramok lehetnek konvektív vagy konduktív áramok. Konvektív áramlásnál makroszkopikus mozgást végző anyagok visznek magukkal valamilyen más mennyiséget. Ilyen pl. a távfűtővezetékben folyó víz, ami a hőközpontból hőt visz a lakásokba.

Ezzel ellentétben a vezetési vagy konduktív áramok oka, hogy bizonyos fizikai mennyiségek helyről helyre változnak (térbeli inhomogenitásuk van), ami más mennyiségek áramlását okozza. Például, ha egy testben hőmérsékletkülönbség van, akkor az hőáramot indít el, amely a hőmérséklet kiegyenlítődéhez vezet. Hasonló módon elektromos potenciálkülönbség elektromos áramot, koncentrációkülönbség anyagáramot indít el, amelyek eredményeképpen e különbségek kiegyenlítődnének.

Mi most a gázokban végbemenő vezetéssel foglalkozunk, habár a jelenségek egy része folyadékokban és szilárd testekben is értelmezhető. Három transzportfolyamatot fogunk tárgyalni: a koncentrációkülönbség következményeként létrejövő diffúziót, a hőmérsékletkülönbség hatására bekövetkező hővezetést, valamint az áramlási sebesség különbségének hatására bekövetkező impulzustranszportot, s a hozzá köthető viszkozitást. Ezek a folyamatok nemegyensúlyi folyamatok, amelyek az egyensúly közelében zajlanak le. A konzisztens leíráshoz az eloszlásfüggvények változására felírt Boltzmann-egyenlet [6] ismerete szükséges, azonban sok minden megkapható kinetikus megfontolásokkal is. A tárgyalás során az ún. *szabad úthossz közelítést* fogjuk használni, ezért a következő fejezetben először a szabad úthossz definíciójával, kinetikus elméletbeli kiszámításával foglalkozunk.

1.2.10.1. A szabad úthossz

Szabad úthossznak nevezzük azt az $\bar{\ell}$ átlagos távolságot, amelyet a molekulák ütközés nélkül megtesznek. Ha a molekulákat rugalmas, d átmérőjű gömböknek tekintjük, akkor két molekula ütközésének feltétele, hogy távolságuk d legyen. Szemeljük ki most egy molekulát, míg a többieket mozdulatlannak tekintjük (l. 1.15 ábra). Ha $\bar{\ell} \gg d$ (azaz



1.15. ábra. Szabad úthossz közelítő kiszámítása. A többi molekula mozgását elhanyagolva egy kiszemelt d átmérőjű molekulát tekintünk, ami Δt idő alatt az általa „végigsöpört” $d^2\pi\bar{v}\Delta t$ térfogatú tört csőben levő molekulákkal ütközik. Ezek számából a két ütközés között eltelt átlagos idő, valamint a szabad úthossz kiszámítható.

gáztól van szó), akkor egyszerre csak egy mozdulatlan részecskével ütközünk, a kiszemelt molekulánk az ábrán látható tört vonalon mozog. Δt idő alatt azokkal a molekulákkal ütközik, amelyek benne vannak a molekula által „végigsöpört” csőben, melynek térfogata

$$dV = d^2\pi s = d^2\pi\bar{v}\Delta t = \sigma\bar{v}\Delta t, \quad (1.56)$$

ahol $\sigma = d^2\pi$ a részecske hatáskeresztmetszete. Ezt általánosíthatjuk bonyolultabb molekulamodellek esetére, ahol ugyan nem gömb alakú a molekula, de a többiekkel való kölcsönhatása jellemezhető egy effektív keresztmetszeti felülettel, amelyet *ütközési szórási hatáskeresztmetszetnek* nevezünk, és szintén σ -val jelölünk. A dV térfogatú csőben levő molekulák, azaz az ütközések átlagos száma a térbeli eloszlást ismét egyenletesnek feltételezve

$$dN = n_V dV = n_V \sigma \bar{v} \Delta t. \quad (1.57)$$

Két ütközés között eltelt átlagos idő:

$$\tau = \frac{\Delta t}{dN} = \frac{1}{n_V \sigma \bar{v}}, \quad (1.58)$$

és így a szabad úthossz

$$\bar{\ell} = \bar{v} \tau = \frac{1}{n_V \sigma}. \quad (1.59)$$

Pontosabb (még mindig nemrelativisztikus) számítás szerint, amely a többi molekula sebességét is figyelembe veszi (ekkor a relatív sebesség számít)

$$\bar{\ell} = \frac{1}{\sqrt{2} n_V \sigma}. \quad (1.60)$$

Ideális gázban az (1.49) egyenletet felhasználva kifejezhetjük a szabad úthosszt mérhető mennyiségekkel

$$\bar{\ell} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p}. \quad (1.61)$$

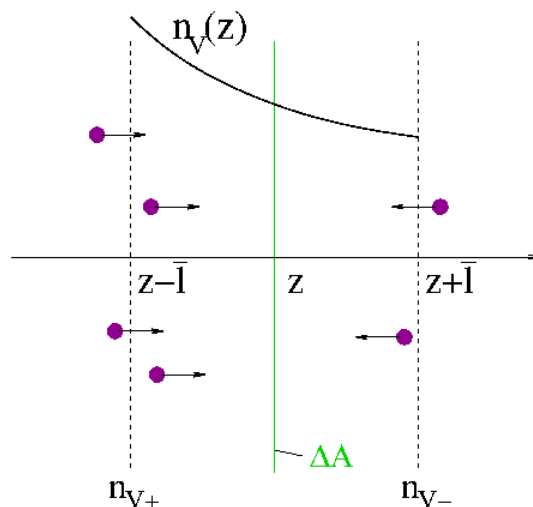
Ha a hőmérséklet állandó, akkor $\bar{\ell} \sim 1/p$, ha a nyomás állandó, akkor $\bar{\ell} \sim T$. Szokásos légköri nyomáson és hőmérsékleten $\bar{\ell} \sim 10^{-7}$ m, amely jóval nagyobb, mint a molekulák jellemző Å-ös (10^{-10} m-es) mérete. Emiatt a kinetikus gázelmélet alkalmazhatóságának feltételei valóban fennállnak.

Megjegyzés: Reális esetben a σ szórási hatáskeresztmetszet is függ a külső körülményektől, például a hőmérséklettől.

Megjegyzés: Valójában $\bar{\ell}$ csak egy közelítő jellemzést ad a részecske ütközési, szórási folyamatairól. Emiatt az irodalomban sok helyen az $1/\sqrt{2}$ faktort elhagyva, az (1.59) képlettel adják meg a szabad úthosszt.

1.2.10.2. Diffúzió

Az első jelenség, amit tárgyalunk, a *diffúzió*, l. 1.16 ábra. Itt egy olyan, több komponensű



1.16. ábra. A diffúzió koncentrációkülönbség hatására bekövetkező anyagáramlás. Szabad úthossz közelítésben egy kiszemelt ΔA felületen az áramsűrűséget a szabad úthossz távolságra levő koncentrációkból számítjuk.

gázkeveréket tekintünk, ahol egy (vagy több) komponens esetén koncentrációkülönbség van az egyes térrészek között. A kiszemelt komponens térfogati sűrűsége legyen n_V , és tegyük fel, hogy ez a z tengely mentén változik: $n_V(z)$. Legyen ΔA a z -re merőleges felület! Minden pontból, a véges részecskesűrűség miatt, molekulaáram indul ki (l.

1.2.2 fejezet). Jelöljük $j_{z\pm}$ -szal a $+$ illetve $-$ irányba haladó részecskék molekulaáram-sűrűségét. Különbségük adja meg a *diffúziós áramsűrűséget*, vagyis a két pont közötti nettó anyagáramlást:

$$j_z^{diff} = j_{z+} - j_{z-}. \quad (1.62)$$

Ideális gázban az (1.14) molekulaáram-sűrűséget felhasználva

$$j_z^{diff} = \frac{1}{4} \bar{v} (n_{V+} - n_{V-}), \quad (1.63)$$

ahol $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ (l. (1.36) egyenlet).

Az n_{V+} és n_{V-} azoknak a helyeknek a koncentrációját jelenti, ahonnan a molekulák kiindultak. Vehetjük ezt annak a helynek, ahol átlagosan legutoljára ütköztek, azaz a felülettől szabad úthossznyi távolságra, így

$$n_{V\pm} \approx n_V(z \mp \bar{\ell}). \quad (1.64)$$

Ezt a közelítést nevezzük *szabad úthossz közelítésnek*. Mi a transzportfolyamatokat ebben a közelítésben tárgyaljuk. Ekkor

$$n_{V+} - n_{V-} \approx n_V(z - \bar{\ell}) - n_V(z + \bar{\ell}). \quad (1.65)$$

Ha a koncentráció nem változik jelentősen a szabad úthossz skáláján, akkor lineáris közelítés elegendő

$$n_V(z \mp \bar{\ell}) \approx n_V(z) \mp \bar{\ell} \frac{dn_V}{dz}, \quad (1.66)$$

vagyis

$$j_z^{diff} = \frac{1}{4} \bar{v} (n_{V+} - n_{V-}) \approx -\frac{1}{2} \bar{v} \bar{\ell} \frac{dn_V}{dz} = -D \frac{dn_V}{dz}. \quad (1.67)$$

D neve *diffúziós állandó*. Három dimenziós esetben figyelembe kell vennünk, hogy a molekulák mozgása nem mindig z irányú, azzal különböző szöget bezáróan is mozoghatnak. Ez módosítja az arányossági tényezőt a fenti képletben

$$j_z^{diff} = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\ell} \frac{dn_V}{dz}. \quad (1.68)$$

Megjegyzés: Az arányossági tényező a $\cos^2 \vartheta$ térszög-átlagával módosul, ez $2/3$. Az egyik $\cos \vartheta$ a kiindulási hely z -beli távolsága, a másik a sebesség vetülete miatt jön be.

Tehát

$$j_z^{diff} = -D \frac{dn_V}{dz}. \quad (1.69)$$

- Ideális gázokban

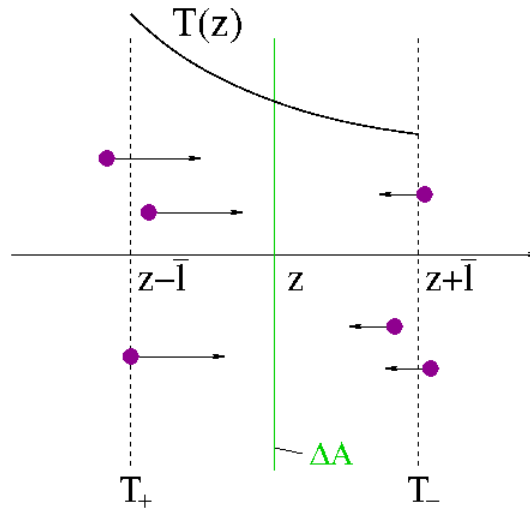
$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\ell} \sim \frac{T^{3/2}}{p \sigma \sqrt{m}}. \quad (1.70)$$

- Ez érvényes minden komponensre.
- A molekulatömeg-függés felhasználható a különböző molekulatömegű komponensek szétválasztására.

Megjegyzés: A fenti alak érvényes a folyadékokban és szilárd testekben történő diffúzió kifejezésére is, csak persze D kifejezése más lesz (l. Fick I. törvénye)

1.2.10.3. Hővezetés

A következő jelenség a *hővezetés*, l. 1.17 ábra. Itt tegyük fel, hogy a rendszer hőmér-



1.17. ábra. A hővezetés hőmérsékletkülönbség hatására bekövetkező energiaáramlás. Szabad úthossz közelítésben egy kiszemelt ΔA felületen az energia-áramsűrűséget a molekulák átlagos mozgási energiájával kifejezve, a szabad úthossz távolságra levő hőmérsékletekből számítjuk.

séktele z irányban változik. Ekkor megindul egy energiaáram, amely nem kötött az anyagáramláshoz: ezt nevezzük *hővezetésnek*.

A gondolatmenet teljesen hasonló a diffúziónál használthoz. Egy ΔA felület két oldalán $\bar{\varepsilon}$ (a molekulák átlagos mozgási energiája) különböző, hiszen $\bar{\varepsilon} \sim T$. Feltéve, hogy a $+$ és $-$ irányba haladó molekulák átlagos száma közel azonos (vagyis nem tekintjük a konvekciós áramot), felírhatjuk, hogy

$$j_z^{h\ddot{o}} = \frac{1}{4} n_V \bar{v} (\bar{\varepsilon}_+ - \bar{\varepsilon}_-), \quad (1.71)$$

ahol ismét felhasználtuk a j_{mol} molekulaáram-sűrűség (1.14) kifejezését és felhasználtuk, hogy kis hőmérsékletkülönbségek esetén $\bar{v}$ közel azonosnak vehető. Mivel $\bar{\varepsilon} = \frac{f}{2}kT$, a hőáramsűrűség kifejezése

$$j_z^{h\ddot{o}} = \frac{fk}{8} n_V \bar{v} (T_+ - T_-). \quad (1.72)$$

Szabad úthossz közelítésben

$$T_{\pm} \approx T(z \mp \bar{\ell}), \quad (1.73)$$

így $T_+ - T_- \approx T(z - \bar{\ell}) - T(z + \bar{\ell})$. Lineáris közelítésben

$$T_+ - T_- \approx -2\bar{\ell} \frac{dT}{dz}, \quad (1.74)$$

azaz

$$j_z^{h\ddot{o}} = -\frac{fk}{4} n_V \bar{v} \bar{\ell} \frac{dT}{dz} = -\lambda \frac{dT}{dz}, \quad (1.75)$$

ahol λ a *hővezetési tényező*. A pontosabb számolás itt is egy relatív 2/3-os faktort hoz be, amivel

$$\lambda = \frac{fk}{6} n_V \bar{v} \bar{\ell}. \quad (1.76)$$

A hővezetési egyenlet tehát

$$j_z^{h\ddot{o}} = -\lambda \frac{dT}{dz}. \quad (1.77)$$

Ideális gázokban a hővezetési tényező

$$\lambda = \frac{fk}{6} n_V \bar{v} \bar{\ell} \sim \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{T}{m}} \quad (1.78)$$

a gáz nyomásától független.

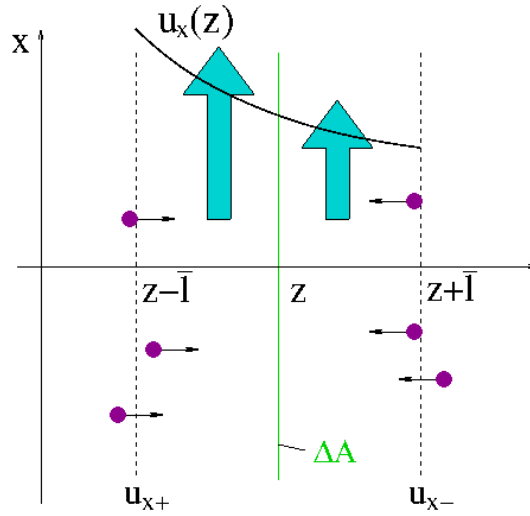
Megjegyzés: Igen ritka gázokra ez már nem igaz (ott λ csökken a nyomással), hisz azokra a levezetés feltételei nem teljesülnek.

Megjegyzés: Folyadékokban és szilárd testekben is közelítőleg érvényes a képlet, anyagfüggő λ tényezővel: ez a *Fourier-féle hővezetési törvény*.

1.2.10.4. Viszkozitás

A harmadik jelenség a *viszkozitás*, l. 1.18 ábra. Itt egy olyan áramló gázt vizsgálunk, ahol az áramlási sebesség az áramlás irányára merőlegesen változik. Ennek hatására az egyes áramlási rétegek között nyíróerő ébred, amely csökkenteni igyekszik a sebességkülönbséget. Ez a jelenség a nyírás viszkozitás.

Tegyük fel, hogy az áramlási sebesség x irányú, nagysága z irányban változik $u_x = u_x(z)$. A gondolatmenet ugyanaz mint a korábbi esetekben. Vegyünk egy, a változás



1.18. ábra. Viskozitás kiszámítása szabad úthossz közelítésben. E transzportfolyamat oka, hogy az u_x áramlási sebesség az áramlás irányára merőlegesen, z irányban változik. Az impulzusáramot az áramlásra merőleges ΔA felülettől szabad úthossz távolságra levő áramlási sebességekből számítjuk. Az ábrán a vastag türkiz nyilak a gáz áramlási sebességét jelképezik.

irányára merőleges felületet (ΔA), ezen a molekulák a termikus mozgás hatására áthaladnak, miközben „viszik” az impulzusukat, és a túloldalon ütközve átadják azt.

Egy molekula által átvitt x irányú impulzus $p_{x\pm} = mu_{x\pm}$ ahol $\pm$ arra vonatkozik milyen irányú a z irányú sebességük. Az időegység alatt, egységnyi felületen átvitt teljes impulzus, azaz az impulzusáram:

$$j_z^{imp} = \frac{1}{4}n_V\bar{v}(p_{x+} - p_{x-}) = \frac{1}{4}n_V\bar{v}m(u_{x+} - u_{x-}). \quad (1.79)$$

Szabad úthossz közelítésben lineáris rendig sorba fejtve

$$u_{x+} - u_{x-} \approx u_x(z - \bar{\ell}) - u_x(z + \bar{\ell}) \approx -2\bar{\ell}\frac{du_x}{dz}. \quad (1.80)$$

Ezt visszaírva

$$j_z^{imp} = -\frac{1}{2}n_V\bar{v}\bar{\ell}m\frac{du_x}{dz} = -\eta\frac{du_x}{dz}, \quad (1.81)$$

ahol η a *viszkozitás*. A pontosabb számolás ismét behoz egy 2/3-os faktort, amivel

$$\eta = \frac{1}{3}n_V\bar{v}\bar{\ell}m. \quad (1.82)$$

Megjegyzés: A képletben szereplő $\bar{v}$ a termikus mozgás átlagsebessége, ami általában sok nagyságrenddel nagyobb, mint az áramlási sebesség.

Fizikailag az időegység alatt egységnyi felületen átadott impulzus az egységnyi felületre ható erőt adja, vagyis a τ *nyírófeszültséget*, amivel a fenti egyenlet

$$\tau = -\eta \frac{du_x}{dz}. \quad (1.83)$$

Ideális gázokban a viszkozitás

$$\eta = \frac{1}{3} n_V \bar{v} \bar{\ell} m \sim \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}, \quad (1.84)$$

tehát a viszkozitás nő, ha a hőmérséklet nő, ugyanakkor a nyomástól független az értéke (ritka gázokban ez már nem igaz, azokra a viszkozitás a nyomás csökkenésével lecsökken).

Megjegyzés: Számos folyadékban érvényes a nyírófeszültség és a sebesség deriváltjának (1.83) összefüggése. Ezek a newtoni folyadékok, a fenti törvény neve *Newton-féle belső súrlódási törvény*. Ugyanakkor a folyadékok viszkozitása csökken a hőmérséklet növelésével – pl. a méz vagy a kátrány folyékonyabb lesz, ha megmelegítjük.

1.3. Egyensúlyi termodinamika

Ebben a fejezetben elkezdjük a termodinamika tárgyalását. Megközelítésünk fenomenologikus lesz, azaz az anyagszerkezet vizsgálata nélkül, a makroszkopikus tapasztalatok alapján állítjuk fel törvényeinket, és vizsgáljuk meg azok következményeit.

Megjegyzés: Történelmileg a lehető legjobb hatásfokú hőerőgép megalkotásának vágya hajtotta a kutatásokat. Emiatt a II. főtétele évekkel korábban fogalmazták meg, mint az első.

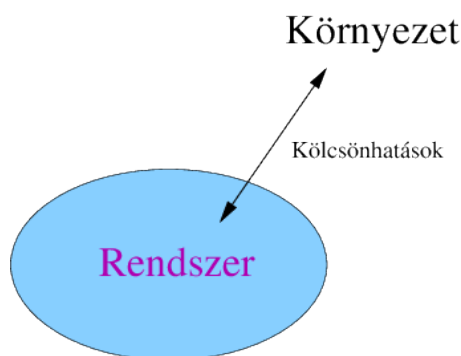
1.3.1. Alapfogalmak

A termodinamika szempontjából a világot két részre bontjuk, a vizsgált rendszerre és a környezetére (l. 1.19 ábra).

A *rendszer* az anyagnak vizsgálat céljából kiválasztott makroszkopikus része. Makroszkopikus a mi számunkra azt jelenti, hogy nagyon sok szabadsági fokú. Ez fizikailag még jelenthet kis méretű, számunkra nem érzékelhető nagyságú anyagdarabot, amely azonban az elemi, atomi szinthez képest elég nagy méretű.

A rendszer fizikai állapotát a benne mérhető fizikai mennyiségekkel jellemezhetjük, melyeket két nagy csoportra osztunk:

- *extenzívnek* nevezzük azokat a mennyiségeket, amelyek a részrendszerekre összeadódnak (additívak). Ezek lokálisan nem értelmezhetők. Példa az extenzív mennyiségekre a térfogat, energia, anyagmennyiség és a később definiálandó entrópia.



1.19. ábra. A termodinamika szempontjából a világot két részre bontjuk: a vizsgált rendszerre és a környezetre. A rendszer és a környezet kölcsönhatásban áll egymással, amely a rendszer állapotát alapvetően befolyásolja.

- az *intenzív* mennyiségek ezzel ellentétben nem additívak, lokálisan értelmezhetők. Inhomogenitásuk kiegyenlítődési folyamatokat indít el. Példa az intenzív mennyiségekre a nyomás, hőmérséklet illetve a később bevezetendő kémiai potenciál.

Megjegyzés: Az "extenzív" és az "additív" csak naivan jelenti ugyanazt. Míg az additív matematikai szigorúsággal vett összeadást jelent, addig az extenzív csak a termodinamikai limeszben (amikor a rendszerben levő részecskék számát végtelenhez tartatjuk úgy, hogy az extenzív mennyiségek és e részecskeszám hányadosai állandók maradnak) vett additivitás. A különbség okozza a véges méret korrekciókat nem-additív rendszerekben. A nem-extenzív termodinamika foglalkozik olyan esetekkel, ahol az extenzivitás nem teljesül.

A *környezet* az anyag rendszeren kívüli része, amelyről feltesszük, hogy a rendszerrel való kölcsönhatások az állapotát nem változtatják meg.

A rendszer az időfejlődés során *egyensúlyi állapotba* kerülhet, azaz olyan állapotba, ahol makroszkopikus jellemzői nem változnak. Tapasztalat, hogy környezetétől teljesen elszigetelt (zárt) rendszer, vagy időben nem változó, állandó környezettel kölcsönhatásban levő rendszer eléri egyensúlyi állapotát (ezt olykor a termodinamika *nulladik főtételének* is nevezik).

A rendszer egyensúlyi állapotát jellemző makroszkopikus fizikai mennyiségeket, melyek egyensúlyi állapotban meghatározott értéket vesznek fel, és így az egyensúlyi állapotok velük megkülönböztethetők, *állapotjelzőknek* hívjuk.

A *termosztatika*, azaz egyensúlyi termodinamika a rendszer állapotjelzőit és a köztük levő összefüggéseket vizsgálja különböző környezeti feltételek mellett kialakuló egyensúlyi állapotokban.

A rendszer és a környezet *kölcsönhatásban* áll egymással, amely a rendszer állapotát alapvetően befolyásolja.

A kölcsönhatásokat mennyiségpárokkal jellemezhetjük. A környezeti hatást (termodinamikai erőt) jellemző intenzív mennyiség, mely a változás *oka* áll párban a rendszerben végbemenő változást jellemző extenzív mennyiséggel (rendszerkoordináta), amely a *kiváltott hatást* jellemzi. az 1.1 táblázat tartalmazza a különböző kölcsönhatásfajtákhoz tartozó intenzív-extenzív párokat. A kémiai potenciált és az entrópiát később fogjuk

kölcsönhatás	intenzív mennyiség (kiváltó ok) (termodinamikai erő)	extenzív mennyiség (kiváltott hatás) (rendszerkoordináta)
mechanikai	nyomás (p) (ált.: feszültség σ_{ij})	térfogat (V) (ált.: deformáció ε_{ij})
anyagi	kémiai potenciál (μ) (spec.: koncentráció c)	anyagmennyiség mólszám (n) részecskeszám (N)
termikus	hőmérséklet (T)	entrópia (S)
elektrosztatikus	elektromos potenciál (φ)	elektromos töltés (q)
elektromos polarizáció	elektromos térerősség ($\mathbf{E}$)	polarizáció-sűrűség ($\mathbf{P}$)
mágnesezés	mágneses indukció ($\mathbf{B}$)	mágnesezettség ($\mathbf{M}$)

1.1. táblázat. Kölcsönhatások és a jellemző intenzív-extenzív mennyiségpárok.

majd definiálni. Ha az intenzív változó rendszerbeli és környezetbeli értéke eltér, akkor a kiegyenlítődés felé vezető folyamat indul el, az extenzív változók pedig felveszik az új, közös intenzíveknek megfelelő értéküket. Külső erőterek esetén (l. az 1.1 táblázat utolsó két sora) az erőtér (intenzív változó) jelenléte váltja ki a megfelelő extenzív változóbeli változást.

A rendszert bizonyos kölcsönhatásokkal szemben elszigetelhetjük, így a különböző kölcsönhatások külön vizsgálhatók. A 1.2 táblázatban láthatjuk a különböző szigetelések típusait. A hőszigetelést, amely megakadályozza a környezettel való hőcserét, szokták

Elszigetelt kölcsönhatás	szigetelő (fal)
mechanikai	merev fal
elektrosztatikus	elektromos árnyékolás
anyagi	anyagot át nem eresztő fal
termikus	hőszigetelés (adiabatikus fal)

1.2. táblázat. Kölcsönhatások elszigetelése

adiabatikus szigetelésnek (adiabatikus falnak), a hőszigetelt rendszert adiabatikus rendszernek nevezni. Megfelelően, diatermikus fal esetén a hőcsere megengedett.

A minden kölcsönhatással szemben elszigetelt rendszert *zárt* rendszernek nevezzük.

Megjegyzés: Az irodalomban időnként (pl. [4]-ben is) a zárt rendszert izoláltnak nevezik, s a zárt rendszer kifejezést az anyagi kölcsönhatással szemben elszigetelt rendszerre használják. Mi inkább a statisztikus fizikához illeszkedő [12, 13] terminológiát követjük.

A tapasztalat szerint a rendszer egyensúlyi állapotának leírásához pontosan annyi állapotjelző szükséges, ahány kölcsönhatásban részt vesz.

- Hogy legalább annyi kell, az nyilvánvaló.
- Lehet csak extenzív állapotjelzőkkel jellemezni az állapotot.
- Csak intenzív állapotjelzők használata nem elég, legalább egy extenzív kell, amely a rendszer méretéről (anyagmennyiségéről) számot ad. Ennek lesz majd matematikai megfogalmazása a (1.269) Gibbs-Duhem reláció az 1.3.13 fejezetben.

Mivel több állapotjelzőnk van (legalább kétszer annyi, mint kellene, hiszen minden kölcsönhatásnál van extenzív és intenzív mennyiségünk is), ezért lesz jónéhány összefüggésünk ezek között. Az állapotjelzők közti összefüggést általánosan az

$$f(p, V, T, n, \dots) = 0 \quad (1.85)$$

alakba írhatjuk, amit a rendszer *állapotegyenletének* nevezünk. Két ilyen példát már láttunk: az (1.2) ideális gáz állapotegyenletét és a (1.24) van der Waals gáz állapotegyenletét.

Folyamatnak nevezzük az állapotváltozást megvalósító események sorozatát. Ha a rendszer egyensúlyban van, akkor csak a környezetének megváltozása indíthat el folyamatot, nemegyensúlyi rendszerben magától is lezajlanak az egyensúly felé vivő folyamatok.

A valódi rendszerekben végbemenő folyamatok elég bonyolultak lehetnek. A matematikai leíráshoz ezek idealizált változatát szokták használni, mivel ezek

- kezelése egyszerű,
- közelítik a valóságot,
- és mivel termodinamikában az egyensúlyi állapotokkal foglalkozunk, amiket az állapotjelzők egyértelműen jellemeznek, függetlenül attól, milyen folyamatban jutottunk el hozzájuk, az állapotjelzők két egyensúlyi állapot közti megváltozását nyugodtan számíthatjuk idealizált folyamatból.

Ilyen idealizált folyamat a *kvázisztatikus folyamat* (K), ahol feltesszük, hogy a folyamat egyensúlyi állapotokon keresztül valósul meg. A folyamatban így végig használhatjuk az állapotjelzőket, csak azok változását kell követnünk. Jó közelítéssel kvázisztatikus

folyamat például egy gáz melegítés közben végzett lassú tágulása. Másrészt, ha egy rendszer nem egyensúlyi kezdőállapotból indul, akkor kvázisztatikus folyamatról nem lehet szó. Ide tartozik például az olyan egyszerű rendszer, mint egy hideg vízbe helyezett forró kő. Ugyanakkor, ha ebben a példában mind a hideg vizet, mind a követ külön részrendszernek tekintjük, azokra alkalmas lehet egy kvázisztatikus leírás.

Megjegyzés: Valójában nagyon sok rendszerre igaz az, hogy elég kis részrendszerekre bontva azok folyamataira igaz a kvázisztatikus közelítés, a részrendszerek a saját állapotjelzőikkel jól leírhatók. Ez vezet a nemegyensúlyi termodinamikai leíráshoz, amelyben olyan, makroszkopikusan erősen nem kvázisztatikusnak tűnő folyamatok is leírhatók, mint a turbulens áramlás. Szélsőséges esetben elképzelhető, hogy még a mikroszkopikus részrendszerek sincsenek egyensúlyban, ilyenkor kénytelenek vagyunk a mikroszkopikus szabadsági fokok dinamikáját külön követni.

A folyamatok másfajta idealizált megközelítése, amikor *reverzibilis* (R) és *irreverzibilis* (IR) folyamatokra osztjuk őket. A reverzibilis folyamat megfordítható abban az értelemben, hogy a folyamatot irányító külső hatásokat fordítva alkalmazva a rendszer és a környezete is visszajut eredeti állapotába. Irreverzibilis, azaz nem megfordítható a nem reverzibilis folyamat.

Megjegyzés: Mikroszkopikus szabadsági fokokkal leírva a természet legtöbb folyamata megfordítható, időben fordítva is lejátszódhat (csak a gyenge kölcsönhatás folyamatai nem invariánsak az időtükrözésre). A termodinamikai reverzibilitás esetén a folyamat külső erővel való megfordíthatóságát értjük.

Minden reverzibilis folyamat kvázisztatikus is egyben. Ugyanis ha eltérünk az egyensúlyi állapottól, azaz rendszerünk eltér a kvázisztatikusságtól, akkor olyan belső folyamatok indulnak be, amelyek a rendszert az egyensúly felé mozgatják. Ezeket a belső folyamatokat többé külső hatással nem tudjuk megfordítani, vagyis szükségszerűen irreverzibilis folyamathoz jutunk.

Az irreverzibilitás forrása a folyamatokban a mikroszkopikus szabadsági fokok közötti energia szétszóródás anélkül, hogy ez a makroszkopikus állapotjelzőkben tükröződne. Egyensúly felé haladva a rendezetlenség növekszik (l. [1.3.11](#) fejezet), mígnem egyensúlyban a rendszer eléri legrendezetlenebb állapotát. Ugyanakkor kvázisztatikus folyamatban mindig fenntartjuk a rendszer egyensúlyi állapotát, így a rendszer mindig a legrendezetlenebb állapotában van, ezért nem lehet több energiát szétszórni mikroszkopikus szabadsági fokok között anélkül, hogy a makroszkopikus állapotjelzők ne változzanak. Emiatt a kvázisztatikus folyamat nem lehet irreverzibilis, tehát a kvázisztatikus folyamat egyben reverzibilis is.

Tehát a reverzibilitás és a kvázisztatikusság fogalmak ugyanazon folyamatokra érvényesek, bár a folyamatokat más jellemzőik alapján jellemzik.

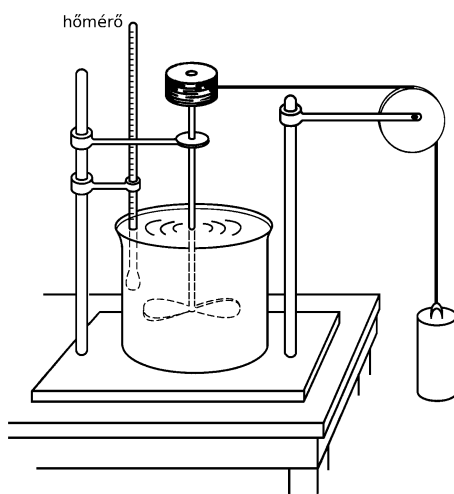
Megjegyzés: Az irodalomban beszélnek olykor (pl. [\[4\]](#)) kvázisztatikus, nem reverzibilis folyamatokról, elsősorban a disszipáció kapcsán. Tekintsük például azt a zárt rendszert,

amelyben egy test az asztalon súrlódva csúszik. A súrlódási erő a test lassulását okozza, miközben az asztalt melegíti, ilyenkor beszélni szoktak irreverzibilis munkavégzésről. Az ezen jegyzetben használt fogalmakkal először is ez a rendszer nem kvázisztatikus, hiszen még nem érte el egyensúlyi állapotát (az akkor következik be, amikor a test leáll). Másodszor, külön részrendszernek tekintve a csúszó testet és az asztalt, közöttük energiacsere zajlik (csakúgy, mint a hőmérsékletkiegyenlítődés esetén), amely az asztal és a test közti hőátadásként értelmezendő.

1.3.2. Belső energia, I. főtétel

A belső energiával már foglalkoztunk a kinetikus gázelmélet (l. 1.2. fejezet) tárgyalásánál a 1.2.5 és az 1.2.7 fejezetekben, amiből van egy szemléletes, mikroszkopikus elképzelésünk róla.

Most a fenomenologikus termodinamika keretein belül definiáljuk a belső energia fogalmát makroszkopikusan megfigyelhető mennyiségek alapján. Tapasztalat szerint a rendszeren végzett munka segítségével emelni tudjuk a testek hőmérsékletét. Erre bizonyíték a *Joule-kísérlet*, l. 1.20 ábra. A kísérletben hőszigetelt tartályba helyezett folya-



1.20. ábra. Joule kísérlet. forrás: www.pci.tu-bs.de

dékban forgó lapátkereket helyezünk el, amelyet meghatározható nagyságú mechanikai munkával forgatunk. A tapasztalat szerint *ugyanakkora munkavégzés mindig ugyanakkora hőmérsékletváltozást eredményez.*

Elvégezhetjük a kísérletet elektromos fűtőszállal is, ekkor is igaz lesz az, hogy adott elektromos energia leadása esetén a hőmérséklet mindig ugyanannyival emelkedik. Megtehetjük ezt más módon, például sugárzással, az anyag átpolarizálásával, stb. Minden esetben adott energia átadása esetén ugyanakkora hőmérsékletemelkedést tapasztalunk.

Megjegyzés: A kísérletben a rendszernek, mint egésznek nincs mozgási energiája (nyugvó rendszer), és a folyamat során a helyzeti energiája sem változik meg, vagyis a munkavégzés nem fordítható a makroszkopikus mozgási és helyzeti energia növelésére.

A tapasztalat szerint tehát adiabatikusan elszigetelt rendszerben egy $A \rightarrow B$ egyensúlyi állapotok közötti átmenethez mindig ugyanakkora makroszkopikus munkavégzés szükséges.

Emiatt definiálható egy állapotjelző, a *belső energia*, amelynek megváltozása adiabatikus rendszerben éppen az $A \rightarrow B$ egyensúlyi állapotok közötti átmenet során végzett munkával egyenlő:

$$\Delta U = U_B - U_A = W_{A \rightarrow B}^{ad}. \quad (1.86)$$

Megjegyzés: Ez a definíció teljesen analóg a mechanikában megismert potenciál bevezetésével [1]: ott is azt tapasztaltuk, hogy konzervatív erőterben két pont közötti mozgásnál a végzett munka független volt az úttól, emiatt egy „állapotjelző”, a potenciál jellemezte az adott helyzet energiáját. Az analógia abban is fennáll, hogy a belső energiának is csupán a különbsége mérhető, szabadon választhatjuk a nullpontját. Természetesen, csakúgy, mint a potenciális energia esetén, vannak ésszerű választások.

Mivel az U belső energia is állapotjelző, ezért kifejezhető a többi állapotjelző segítségével, pl. $U(T, V, n)$ vagy $U(p, V, n)$ vagy egyéb módon.

A belső energia akkor is meg tud változni, ha a rendszer nincs adiabatikusan leszigetelve. Tapasztalat például, hogy egy test hőmérséklete akkor is emelkedhet, ha egy melegebb testtel érintkezik. Ez elvezet a hő definíciójához:

A *hő* kontaktus útján, nem makroszkopikus munkavégzéssel átadott energia.

Megjegyzés: A hő hosszú ideig nem találta helyét a fizikai mennyiségek között. Sokáig állapotjelzőnek gondolták, valamiféle rejtélyes anyagnak, fluidumnak (hőanyagelmélet), amely a testben felhalmozódhat, és hőátadáskor az egyik testből a másikba folyik. Az energiamegmaradás és az entrópia megértése (l. később) vezetett el a helyes interpretációhoz.

Mivel a hőátadás az energiaátadás egy fajtája, így hő segítségével munka is végezhető: ezek a hőerőgépek. Azonban míg a teljes munka átalakítható hővé, fordítva nem működött tökéletesen a dolog. A XIX. században sokan foglalkoztak azzal, hogy a legjobb hatásfokú hőerőgépet megszerkesszék. Ezek az igyekezetek vezettek el a termodinamika alaptörvényeinek megismeréséhez (l. 1.3.7 fejezet).

Megállapíthatjuk tehát, hogy a belső energia megváltozása két okból történhet: a rendszeren végzett munkának (W) vagy a rendszerrel közölt hőnek (Q) köszönhetően. Ezt fejezi ki a **termodinamika első főtétele**

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W + Q. \quad (1.87)$$

Természetesen itt minden mennyiség előjeles, az (1.87) egyenlet mérlegegyenlet. Az előjel a *rendszer szempontjából* értelmezendő, $\Delta U < 0$ tehát energiacsökkenést, $Q < 0$ hőleadást, $W < 0$ pedig a rendszer által végzett munkát jelent.

Megjegyzés: Az I. főtétel tulajdonképpen az *energiamegmaradás* kifejezése termikus folyamatokra.

A folyamatok felépíthetők sok kis elemi folyamat egymásutánjaként, amelyek mindegyikében kis változások zajlanak csak le. Ezekre az elemi folyamatokra az I. főtétel

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (1.88)$$

Figyeljük meg a különbséget: míg dU szerepel a bal oldalon, amely teljes differenciált jelent, ami független a folyamattól, a kezdő- és végállapot ismeretében felírható, az elemi munkavégzés és hőközlés folyamatfüggő, nem állapotjelzők (nem lehet a test egyensúlyi állapotához rendelni), ezért ezeket megkülönböztetésül δW és δQ alakban írtuk.

Az átadott hő mérését úgy valósíthatjuk meg, ha kiszámoljuk

$$\delta Q = dU - \delta W = \delta W^{ad} - \delta W \quad (1.89)$$

mennyiséget. Ez tekinthető a hő definíciójának is. Itt δW^{ad} az adott állapotváltozáshoz szükséges munkavégzést jelenti, hogyha a rendszert adiabatikusan leszigeteljük; δW a folyamat során történt tényleges munkavégzés. Vagyis a hő kizárólag munkavégzések mérése útján megkapható.

Körfolyamatok esetén a kezdő- és végállapot megegyezik, emiatt $\Delta U = 0$. Az első főtétel szerint tehát

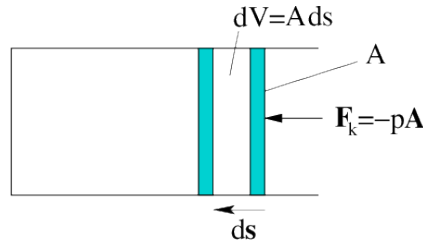
$$W + Q = 0, \quad \text{körfolyamatokra.} \quad (1.90)$$

Lehet $W = -Q$ -ként olvasni ezt, azaz a rendszeren végzett munkát hő formájában adja le a rendszer vagy $Q = -W$ -ként, azaz a rendszerrel közölt hő munkavégzésre fordítódik.

Hogy mekkora ez a munka illetve hő, az az adott folyamat részleteitől függ, szükségünk van hozzá δQ és δW konkrét alakjára. Teljesen általánosan nem is lehet megmondani ezek nagyságát, azonban az idealizált reverzibilis folyamatokra igen.

1.3.3. A makroszkopikus munkavégzés fajtái

Foglalkozzunk először a δW kifejezésével. Mechanikai kölcsönhatás esetén a rendszerünkön úgy tudunk munkát végezni, ha a belső nyomás ellenében elmozdulást végzünk. Ennek legegyszerűbb alakja a *térfogati munka*. Tekintsünk egy A felületű dugattyút, amely p nyomású gázt zár be V térfogatba (l. 1.21 ábra). A dugattyú egyensúlyban tartásához $\mathbf{F}_k = -p\mathbf{A}$ erővel kell hatnunk, ahol $\mathbf{A}$ a felület normális vektora (iránya merőleges a felületre, nagysága a felület nagysága). Ha a dugattyút lassan, az egyensúlyt



1.21. ábra. Az A felületű dugattyúval elzárt p nyomású gázt a dugattyú ds távolsággal való kvázisztatikus benyomásakor a gázon végzett munka $\delta W = -pA ds = -pdV$.

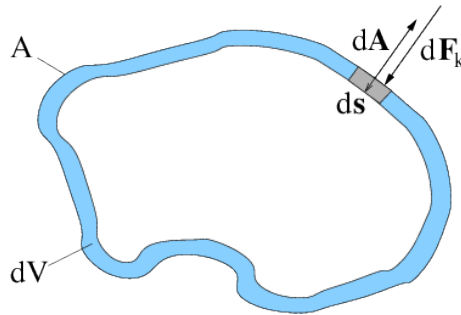
végig megtartva (azaz kvázisztatikus folyamatban) egy elemi ds távolsággal benyomjuk, akkor az általunk, azaz a gázon végzett munka

$$\delta W = \mathbf{F}_k ds = -pA ds = -pdV. \quad (1.91)$$

Összenyomásakor tehát a gázon végzett munka pozitív, hiszen a gáz térfogata csökken ($dV < 0$).

Megjegyzés: Az 1.2.7 fejezetben hasonló ábra alapján a gáz munkáját számítottuk ki a külső nyomás ellenében, ami látjuk, épp a gázon végzett munka -1 -szerese.

Nézzük most általánosan a gázok és folyadékok (közös elnevezéssel élve a fluidumok) esetét, ahol a nyomás izotrop módon, azaz minden irányból egyformán hat. Ekkor a rendszer térfogatának elemi dV változásakor tekinthetjük a határoló felület elemi darabjainak az elemi elmozdulásait (l. 1.22 ábra). Egy $d\mathbf{A}$ normálisú felületelem ds úton való



1.22. ábra. Térfogati munka fluidumok esetén, ahol a külső nyomás izotrop módon hat. A rendszer térfogatának elemi dV megváltozásakor a határoló felületet kis darabokra osztva az egyes darabokon végzett munkákat összeadva (integrálva) kapjuk a gázon végzett munkát: $\delta W = \oint_A d\mathbf{F}_k ds = \oint_A (-pdA)(ds) = -pdV$.

kvázisztatikus elmozdításakor (ekkor $p_k = p$) végzett munka $d\mathbf{F}_k ds = -pdA ds$. A teljes

munkavégzés az egyes darabokon végzett munkák összege (integrálja)

$$\delta W = \oint_A d\mathbf{F}_k ds = \oint_A -pdA ds = -p \oint_A dA ds = -pdV, \quad (1.92)$$

ahol felhasználtuk, hogy a nyomás állandó. A rendszer összenyomásakor ($dV < 0$) a rendszeren a környezetnek munkát kell végeznie, vagyis a munka pozitív, összhangban a képletünkkel.

Kvázisztatikus folyamatban tehát a gázon végzett térfogati munka $-pdV$ éppen -1 -szerese a gáz munkájának.

Rugalmas szilárd testekben még homogén izotrop esetben is vannak nyíróerők. A mechanikai munka itt komplikáltabb

$$\delta W = \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}, \quad (1.93)$$

ahol σ_{ij} a feszültségtenzor, ez helyettesíti a nyomást, ε_{ij} pedig a deformációtenzor, ennek változása lép a térfogatváltozás helyébe.

A térfogati munka kétdimenziós megfelelője a „felületi munka”, azaz az anyag felületének megváltoztatásakor végzett munka:

$$\delta W = \sigma dA, \quad (1.94)$$

ahol σ a felületi feszültség, dA a felület megváltozása.

Ha véges térfogatváltozás történik, akkor szükségünk van a $p(V)$ összefüggés ismeretére a munkavégzés kiszámításához (vagyis a folyamatnak legalább kvázisztatikusnak kell lennie). Ennek ismeretében összeadhatjuk az elemi részfolyamatok során végzett munkát. Ez a $p - V$ diagramon ábrázolt $p(V)$ görbe integráljának (görbe alatti terület) felel meg (l. 1.23 ábra). A gázon végzett munka

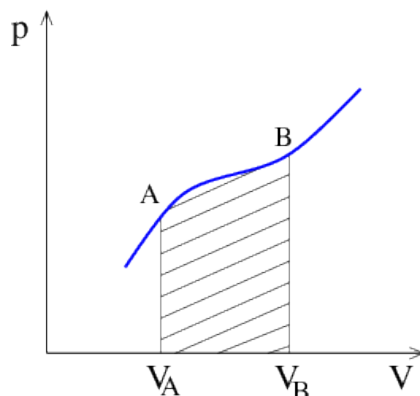
$$W_{A \rightarrow B} = - \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV. \quad (1.95)$$

Ez a kifejezés függ a folyamattól, nem fejezhető ki a kezdeti és végállapot állapotjelzőivel.

Hasonló kifejezést írhatunk fel a többi kölcsönhatáshoz tartozó munkavégzésekre. Elektrosztatikus kölcsönhatás esetén a környezet és a rendszer közti potenciálkülönbség töltésáramlást indít el. A környezet munkája ekkor

$$\delta W_{\text{el.}} = \varphi dq, \quad (1.96)$$

ahol φ a potenciálkülönbség és q az átáramló töltés.



1.23. ábra. A munkavégzés a $p(V)$ függvény ismeretében a $p - V$ diagramon ábrázolt $p(V)$ görbe integráljából számítható (görbe alatti terület -1 -szerese).

A fentiek analógiájára bevezethetjük az anyagátadással járó energiaátadást, mint egyfajta "kémiai munkát". Egy minden más kölcsönhatástól elzárt, hőszigetelt rendszer belső energiájának megváltozása arányos a mólszám megváltozásával, $dU \sim dn$, így az anyagi kölcsönhatáshoz tartozó munkavégzés

$$\delta W_{\text{anyagi}} = \mu dn, \quad (1.97)$$

ahol a μ arányossági tényező a *kémiai potenciál*, az anyagi kölcsönhatáshoz tartozó intenzív változó. Definíciója tehát: csak anyagi kölcsönhatás esetén 1 mól anyag rendszerbe juttatása által okozott belső energia változás.

Vegyük észre a kapott képletekben a hasonlóságot! Mindegyik

$$\delta W = X d\xi \quad (1.98)$$

alakba írható, ahol X a kölcsönhatáshoz tartozó intenzív mennyiség (termodinamikai erő), pl. $-p, \varphi, \mu$, $d\xi$ pedig a kölcsönhatáshoz tartozó extenzív mennyiség (rendszerkoordináta) megváltozása, pl. dV, dq, dn .

Természetesen ezek a munkakifejezések csak kvázisztatikus folyamatokban használhatók, hiszen az egyensúly biztosítja azt, hogy beszélhessünk egy kiterjedt rendszer egységes nyomásáról vagy kémiai potenciáljáról.

Ha a rendszer N -féle kölcsönhatásban vesz részt, akkor i -vel indexelve a különböző kölcsönhatásokat, a teljes kvázisztatikus munka

$$\delta W = \sum_{i=1}^N \delta W_i = \sum_{i=1}^N X_i d\xi_i, \quad (1.99)$$

ahol $X_i - \xi_i$ az i . kölcsönhatásra jellemző mennyiségpárok (l. 1.1 táblázat).

Ennek alapján az (1.88) I. főtétel kvázisztatikus folyamatokra N -féle kölcsönhatás esetén

$$dU = \sum_{i=1}^N X_i d\xi_i + \delta Q. \quad (1.100)$$

Megjegyzés: A munkavégzés megfordíthatóságának (reverzibilitásának) tárgyalásában az irodalom nem egységes. Mi a makroszkopikus munkavégzést úgy definiáljuk, hogy azok fajtai kvázisztatikus folyamattal (ahol végig definiálhatók egységes, rendszerre jellemző állapotjelzők) egymásba vezetés nélkül átalakíthatók, mint pl. a mozgási és helyzeti energiák esetében. Irreverzibilis munkavégzés tehát a mi definíciónk szerint nincs. Ezzel a szemmel érdemes végiggondolni, mi történik, ha súrlódás van a rendszerben, például a jelen esetben a dugattyú és a henger fala között. Ha a falat is a rendszer részének tekintjük, akkor a külső erő két erővel tart egyensúlyt $\mathbf{F}_k = -p\mathbf{A} - \mathbf{F}_s$, ahol $\mathbf{F}_s$ a súrlódási erő. A külső erő munkája ekkor $-pdV - \mathbf{F}_s d\mathbf{s}$. Bár ez a külső erő szempontjából munkavégzésnek tűnik, a rendszer szempontjából tekintve a súrlódási erő munkája nem makroszkopikus munkavégzés, hiszen a szerepe éppen a mikroszkopikus szabadsági fokok között szétosztani az energiát (ez a disszipáció). Ezért a fenti kifejezés első tagját értelmezzük csupán a rendszeren végzett makroszkopikus munkavégzésnek, a másodikat hőátadásnak tekintjük: vagyis a súrlódás hővesztéset jelent.

Felmerül a kérdés, hogy nem lehetne-e a termikus kölcsönhatást jellemző δQ tagot is (1.98) alakba írni? A 1.3.9 fejezetben majd látjuk, hogy reverzibilis folyamatokra igen, de ehhez már szükségünk lesz a II. főtételre is (l. 1.3.7 fejezet). $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$ alakban írható majd, ahol T a termikus kölcsönhatáshoz tartozó intenzív változó, a hőmérséklet, dS pedig a termikus kölcsönhatáshoz tartozó extenzív változó, az entrópia megváltozása. Mielőtt azonban ebbe az irányba fordulnánk, a következő fejezetben δQ -t először a tapasztalatok alapján bevezetett hőkapacitás segítségével fejezzük ki.

1.3.4. Hőkapacitás, mólhő, fajhő

A tapasztalat szerint a hőátadás arányos a hőmérsékletváltozással, azaz

$$\delta Q = KdT, \quad (1.101)$$

ahol az arányossági tényező a K *hőkapacitás*, ami függ az anyagi minőségtől és az anyag mennyiségétől, valamint a hőközlés folyamatától. Ez utóbbi nyilvánvaló, hisz a hőátadás is folyamatfüggő. Az anyagmennyiségtől való függés „leválasztása” érdekében bevezetjük az egységnyi anyagmennyiségre vonatkozó hőkapacitást. Ha az anyagmennyiséget tömegben mérjük akkor ez a *fajhő* (c), ha mólszámban, akkor a *mólhő* (C), azaz

$$K = cm = Cn. \quad (1.102)$$

A fajhő és a mólhő is folyamat- és anyagi minőség függők. A kapcsolat köztük (1.102) alapján $C = cM$, ahol M a moláris tömeg. (1.102)-t és (1.101)-t felhasználva leolvashatjuk a hőkapacitás, fajhő és mólhő definícióját

$$\begin{aligned} K &= \frac{\delta Q}{dT}, \\ c &= \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}, \\ C &= \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}. \end{aligned} \quad (1.103)$$

Mivel mindegyik függ a folyamattól, a folyamatot meghatározó tulajdonságot az alsó indexben szokás megadni.

Két speciális reverzibilis folyamatbeli értékükkel sokat fogunk foglalkozni, ezek az állandó térfogaton illetve állandó nyomáson vett hőkapacitások (K_V, K_p), fajhők (c_V, c_p) és mólhők (C_V, C_p). Az egyenleteket a mólhőkre fogjuk felírni, de abból már egyszerűen következnek a hőkapacitásra, ill. fajhőre vonatkozó egyenletek.

Kezdjük először *állandó térfogaton* végbemenő folyamatokra, amennyiben a rendszer kétféle (mechanikai és termikus) kölcsönhatásban áll környezetével. Ekkor a belső energiát T és V függvényeként tekinthetjük (a két kölcsönhatás mindegyikéhez egy független változó tartozik) így esetünkben $U(T, V)$ kétváltozós függvény. Állandó térfogaton az (1.88) I. főtétele alapján $\delta Q = dU$, vagyis a közölt hő a belső energia változásával egyenlő. Összevetve ezt a mólhő $\delta Q = nC_V dT$ definíciójával, a $dU_V = nC_V dT$ egyenletet kapjuk. Másrészt a belső energia $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ teljes differenciáljából állandó térfogatú folyamatra $dU_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$, így az állandó térfogatú mólhő

$$C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.104)$$

Megjegyzés: Az (1.104) egyenletben szereplő parciális deriváltnál, és a továbbiakban is az állandónak tartott változót alsó indexben jelöljük. Azaz

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{U(V, T + dT) - U(V, T)}{dT}. \quad (1.105)$$

Több változó esetén az összes állandónak tartott változót felsoroljuk az indexben.

Állandó nyomáson végbemenő folyamatokra a mólhő definíciójából $\delta Q = nC_p dT$, amit ismét összevethetünk a $\delta Q = dU + p dV$ (1.88) I. főtéttel. Érdemes bevezetni egy új állapotfüggvényt, amivel kifejezve az egyenletek egyszerűbbek. A

$$H = U + pV \quad (1.106)$$

állapotfüggvény neve *entalpia*, jele Helmholtz-nak állít emléket. Megváltozása $dH = dU + pdV + Vdp$ (hiszen szorzatfüggvényt tényezőnként deriválunk), ami az az I. főtétele alapján $dH = \delta Q + Vdp$, vagyis állandó nyomáson épp a közölt hővel egyezik meg. Állandó nyomáson a közölt hő tehát az entalpiaváltozással egyenlő, ezért az állandó nyomású mólhő

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1.107)$$

A fejezet hátralevő részében az állandó térfogaton és az állandó nyomáson mért mólhők között vezetünk le összefüggést. A belső energiát ismét a térfogat és a hőmérséklet függvényében tekintve ($U = U(V, T)$), teljes differenciálja

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT, \quad (1.108)$$

amit az (1.88) I. főtételeből kifejezett hőközlés egyenletébe beírva a

$$\delta Q = dU + pdV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.109)$$

egyenletet kapjuk. A $V(p, T)$ állapotegyenlet teljes differenciáljából ($dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$) állandó nyomáson $dV_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$. Beírva ezt az (1.109) egyenletbe azt kapjuk, hogy állandó nyomáson

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \\ &= \left[\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + nC_V \right] dT, \end{aligned} \quad (1.110)$$

ahol felhasználtuk, hogy $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = nC_V$. Ebből már leolvasható az állandó nyomású mólhő

$$nC_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + nC_V, \quad (1.111)$$

amiből a két mólhő különbsége

$$C_p - C_V = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.112)$$

Az egyenletben szereplő $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ parciális derivált kifejezhető a

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.113)$$

izobár hőtágulási együtthatóval, ami mérhető, illetve a $V(p, T)$ állapotegyenlet ismeretében számítható. Segítségével a mólhők különbsége

$$C_p - C_V = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \beta_p V. \quad (1.114)$$

Az egyenletben szereplő másik parciális deriválthoz a belső energia $U(V, T)$ ismeretére lenne szükségünk. Az 1.3.10 fejezetben majd látni fogjuk, hogy a II. főtétele, illetve az entrópia segítségével ezt is ki tudjuk fejezni az állapotegyenlet segítségével, így a mólhők különbsége pusztán az állapotegyenletből számítható majd.

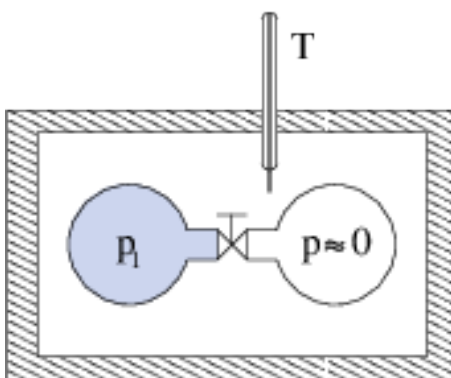
Az 1.2.5 és 1.2.7 fejezetekben a kinetikus gázelmélet keretein belül kiszámítottuk az ideális gáz ill. a vdW gáz belső energiáját, amiből a deriváltat szintén kiszámíthatjuk. Az ideális gáz belső energiája nem függött a térfogattól, így rá $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$.

Most (és történetileg is így volt) a $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ deriváltat kísérleti tapasztalatok alapján fogjuk meghatározni. Erről szól a következő fejezet.

1.3.5. Gázok belső energiája és entalpiája: a Gay-Lussac és a Joule–Thomson kísérlet

Gázok belső energiájának hőmérséklet- és térfogatfüggésére vonatkozik a Gay-Lussac és a Joule–Thomson kísérlet.

A Gay-Lussac kísérletben (l. 1.24 ábra) (szobahőmérsékleten, atmoszférikus nyomáson) ideálisnak tekinthető gázok légüres térbe való szabad tágulását vizsgálták az 1.24 ábrának megfelelő módon. Egy csappal kettéosztott edény egyik felében volt a gáz, a másik felében vákuum. Az edényt egy vízfürdőbe helyezték, amit a környezettől hőszigeteltek. A csap kinyitásakor a gáz kitágult a légüres térbe. A vízfürdőnek a folyamat során bekövetkező hőmérsékletváltozását mérték, amire nullát kaptak.



1.24. ábra. Gay-Lussac kísérlet

A csap kinyitása után nemegyensúlyi állapotot állítottunk elő, az ezután lezajló folyamat irreverzibilis. Ugyanakkor a csap kinyitása előtt, és a tágulás befejeztével a rendszer

egyensúlyban van, így állapotjelzőkkel leírható. Jelöljük a gáz állapotjelzőit kezdetben p_1 , $V_1 = V$, T_1 és U_1 -gyel, a végén p_2 , $V_2 = 2V$, T_2 és U_2 -vel. Az (1.87) I. főtétel alapján a folyamatban

$$U_2 - U_1 = Q + W = 0, \quad (1.115)$$

hiszen a rendszer hőszigetelt volt és a hőfürdő hőmérséklete nem változott, így a gáz és a hőfürdő között sem volt hőcsere. Valamint a vákuumba tágulás miatt munkavégzés sem történt. A kísérletben a gáz hőmérsékletváltozása $\Delta T_{\text{gáz}} = -\frac{K_{\text{hőfürdő}}}{K_{\text{gáz}}} \Delta T_{\text{hőfürdő}}$ is nulla (hisz a teljes rendszer hőszigetelt), vagyis a belső energiára leszűrhetjük, hogy

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T &= 0, \end{aligned} \quad (1.116)$$

hiszen a folyamat során V és p változott, U és T nem, vagyis az ideális gáz belső energiája csak a hőmérséklettől függ, a térfogattól (nyomástól) nem, azaz $U = U(T)$.

Megjegyzés: A kísérlet elég pontatlan volt, mert a hőfürdő hőkapacitása jóval nagyobb, mint a gázé. A kísérletet később Joule megismételte, Ő már kapott is hőmérsékletkülönbséget, de csak olyan kicsit, ami a mérési hiba határát súrolta. A Gay-Lussac kísérlet pontatlansága ellenére nagyon fontos (volt) az ideális gáz absztrakciójának megszületéséhez: a gáz, aminek a hőmérséklete a Gay-Lussac kísérletben nem változik.

Eredményünk összhangban van az ideális gázra megalkotott mikroszkopikus megközelítésű kinetikus gázelmélet eredményével ((1.22) egyenlet). Az ideális gáz (1.2) állapotegyenletének felhasználásával kifejezhetjük az 1.3.4 fejezetben bevezetett entalpiát is

$$H = U + pV = U + nRT = H(T), \quad (1.117)$$

ami szintén csak a hőmérséklet függvénye.

Mivel a tapasztalat szerint C_V és C_p hőmérsékletfüggetlen, a $C_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$ és a $C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$ egyenleteket integrálva kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} U(T) &= nC_V T + U_0 \\ H(T) &= nC_p T + H_0, \end{aligned} \quad (1.118)$$

ahol U_0 és H_0 az integrációs konstansok. Ha az energia nullpontját úgy rögzítjük, hogy $U(T = 0 \text{ K}) = 0 \text{ J}$, akkor $U_0 = 0$. Hasonlóan $H_0 = 0$ választás lehetséges.

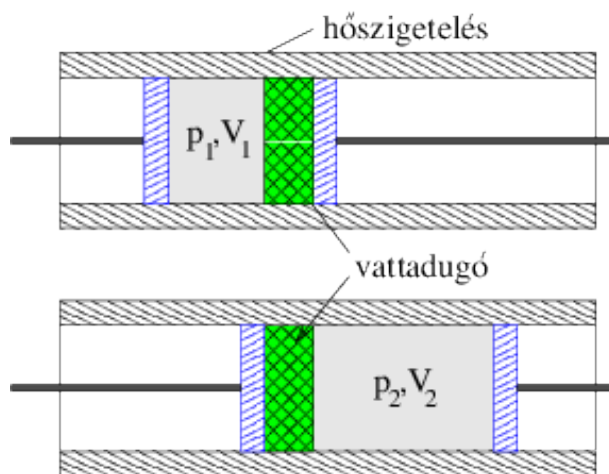
A van der Waals gáz belső energia kifejezését ((1.26) egyenlet) felhasználva megbecsülhetjük a Gay-Lussac kísérletben bekövetkező hőmérsékletváltozást valódi gázokra.

Mivel $U = nC_V T - \frac{n^2 a}{V}$ és a kísérletben $U_1 = U_2$, a hőmérsékletváltozásra

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{an}{C_V} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (1.119)$$

adódik. Mivel a kísérletben $V_2 > V_1$, a Gay-Lussac kísérletben a vdW gáz mindig lehűl. A lehűlés kicsi, ami magyarázza, hogy miért volt a hibahatáron belül Joule megismételt kísérletében.

A Joule–Thomson kísérletben (l. 1.25. ábra) egy hőszigetelt falú hengerben egy vat-



1.25. ábra. Joule–Thomson kísérlet

tadugó egyik oldalán gáz van. Két dugattyú lassú mozgatásával (a nyomást mindkét oldalon állandóan tartva) a gázt átnyomták-szívták a vattadugó másik oldalára. A folyamatban termoelemekkel mérték közvetlenül a gáz hőmérsékletét mindkét oldalon, így ez a kísérlet jóval pontosabb, mint az előbb tárgyalt Gay-Lussac kísérlet.

Megjegyzés: A vattadugó szerepe a gyorsulás akadályozása, fojtás, időnként szűkülettel szokták helyettesíteni.

Most is felírhatjuk a folyamat kezdetén és végén az állapotjelzőket. Kezdetben legyenek ezek p_1 (ez végig állandó a folyamat első részében), V_1 , T_1 és U_1 , a végén pedig $p_2 < p_1$ (ez végig állandó a folyamat második részében), V_2 , T_2 és U_2 .

Az (1.87) I. főtétel alapján

$$U_2 - U_1 = Q + W = W, \quad (1.120)$$

hiszen a rendszer hőszigetelt. A W munkavégzés a két részfolyamatban végzett munkavégzések összege, amiket könnyű kiszámítani, hisz azok állandó nyomáson történtek

$$W = - \int_{V_1}^0 p_1 dV - \int_0^{V_2} p_2 dV = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (1.121)$$

Az (1.120) és (1.121) egyenletekből $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$, átrendezve

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1, \quad (1.122)$$

vagyis az (1.106) egyenletben definiált entalpia megváltozása $\Delta H = 0$ a folyamatban.

Ideális gázokra (őket közelítik a szobahőmérsékletű, atmoszferikus nyomású gázok) a kísérletben mért $\Delta T = T_2 - T_1$ hőmérsékletkülönbség nulla, így

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T &= 0, \end{aligned} \quad (1.123)$$

hiszen a folyamat során V és p változott, H és T nem, vagyis ideális gázokra az entalpia csak a hőmérséklet függvénye, a nyomástól (térfogattól) nem függ, azaz $H = H(T)$. Amiből már –a gáztörvény felhasználásával– következik, hogy $U = U(T)$.

Nem ideális gázokra azonban a hőmérsékletváltozás általában nem nulla a Joule–Thomson kísérletben. A kísérletet hűtésre (ipari/háztartási hűtőgépekben, légkondicionáló berendezésekben), gázok cseppfolyósítására ma is alkalmazzák: ez a *Joule–Thomson effektus*. Jellemzésére bevezethetjük a $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ *Joule–Thomson együtthatót*, ami megmondja, hogy milyen a hőmérsékletváltozás a $dH = 0$ Joule–Thomson effektus során adott nyomásváltozás mellett. A $H(p, T)$ függvény teljes differenciálját a Joule–Thomson folyamatra felírva

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = 0 \quad (1.124)$$

a Joule–Thomson együtthatót kifejezhetjük. Ha felhasználjuk még a

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.125)$$

(1.205) összefüggést, a Joule–Thomson együtthatót kifejezhetjük mérhető mennyiségekkel

$$\begin{aligned} \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H &= - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{1}{nC_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \\ &= \frac{1}{nC_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{1}{nC_p} (TV\beta_p - V), \end{aligned} \quad (1.126)$$

ahol $\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ az állandó nyomású hőtágulási együttható.

A Joule–Thomson együttható az (1.123) egyenlet (vagy az állapotegyenlet) alapján ideális gázokra $\mu_{JT}^{id} = 0$.

A Joule–Thomson együtthatót van der Waals gázokra is kiszámíthatjuk. Az (1.126) egyenlet második sora alapján először kiszámítjuk a β_p hőtágulási együtthatót az (1.24) vdW állapotegyenlet segítségével a következő módon: az állapotegyenletet állandó nyomás mellett deriváljuk T szerint, majd a nyomást az állapotegyenlet segítségével kiküszöböljük, így

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R(V - bn)V^2}{RTV^3 - 2an(V - bn)^2}. \quad (1.127)$$

Visszaírva a Joule–Thomson együttható (1.126) kifejezésébe

$$\mu_{JT}^{vdW} = \frac{1}{nC_p} \left[\frac{RT(V - bn)V^3}{RTV^3 - 2an(V - bn)^2} - V \right] = -\frac{V}{nC_p} \frac{RTV^2bn - 2an(V - bn)^2}{RTV^3 - 2an(V - bn)^2}. \quad (1.128)$$

Az (1.128) egyenlet alapján a Joule–Thomson együttható nulla a

$$T_i = \frac{2a(V - bn)^2}{RV^2b} \quad (1.129)$$

ún. inverziós hőmérsékletnél. Az inverziós hőmérsékletnél nagyobb $T > T_i$ (kisebb $T < T_i$) hőmérsékletek esetén a van der Waals gáz Joule–Thomson együtthatója negatív (pozitív), azaz a gáz a Joule–Thomson tágulás során melegszik $dT > 0$ (lehül $dT < 0$), hiszen a folyamat során $dp < 0$.

Nem túl nagy nyomáson és nem túl alacsony hőmérsékleten $V \gg b$, így van der Waals gázokra az inverziós hőmérséklet az (1.129) egyenlet alapján közelítőleg $T_i \approx \frac{2a}{Rb}$.

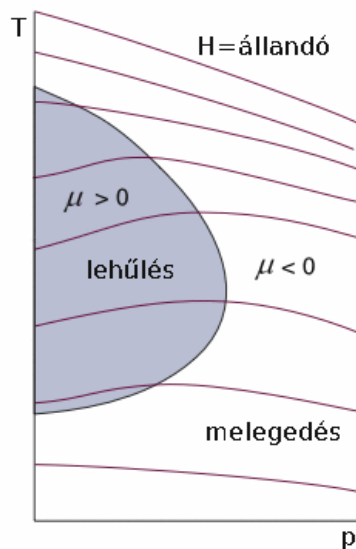
Megjegyzés: Reális gázokra a kísérletek igazolják az inverziós hőmérséklet létezését, de a kísérletileg meghatározott inverziós hőmérsékletek nem pontosan egyeznek az (1.128) képlettel, ami mutatja, hogy a valódi gázoknak a van der Waals állapotegyenlet csak közelítő leírása.

Megjegyzés: A kapott hőmérsékletváltozás jóval nagyobb, mint a Gay-Lussac kísérletben.

Minden tiszta anyagra, nem túl szélsőséges hőmérsékletek esetén minden T -hez található olyan nyomás pár, amit a Joule–Thomson effektusban alkalmazva $\Delta T = 0$ lesz, azaz a Joule–Thomson együttható nulla. A $p - T$ grafikonon ábrázolva a $H = \text{áll.}$ görbét (l. 1.26 ábra), a $\mu_{JT} = 0$ pontok az inverziós pontok (itt fordul meg a differenciális Joule–Thomson effektus kimenetele). Ezek együttese az inverziós görbe, ami elválasztja a $\mu_{JT} > 0$ és $\mu_{JT} < 0$ tartományt.

1.3.6. Ideális gáz reverzibilis állapotváltozásai, Carnot-körfolyamat ideális gázzal

A továbbiakban most egy ideig ideális gázokkal foglalkozunk. A rájuk vonatkozó eddig már megismert törvények:



1.26. ábra. Az inverziós görbe azon pontok összessége, ahol a Joule–Thomson együttható, ami megmondja, hogy a Joule–Thomson folyamatban a gáz felmelegszik, vagy lehűl, előjelet vált. *forrás: www.chem.queensu.ca*

- állapotegyenlet (l. (1.2)): $pV = nRT$
- belső energia (l. (1.118)): $U(T) = nC_V T$.
- entalpia (l. (1.118)): $H(T) = nC_p T$.

Az ideális gáz mólhőit kifejezhetjük a kinetikus gázelméletben levezetett (1.22) belső energia képletének segítségével. Mivel $U = \frac{f}{2}nRT$, és $H = U + pV = \frac{f+2}{2}nRT$, ezért

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R \\ C_p &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{f+2}{2} R. \end{aligned} \quad (1.130)$$

Innen $C_p - C_V = R$, amit az (1.112) egyenletből is megkaphatunk

$$C_p - C_V = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = R, \quad (1.131)$$

felhasználva az állapotegyenletet és azt, hogy a belső energia nem függ a térfogattól. A két fajhő hányadosát γ -nak nevezzük:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}. \quad (1.132)$$

C_p , C_V és γ mérhető mennyiségek, így a fenti összefüggések ellenőrizhetők. Nem túl alacsony hőmérsékleten (pl szobahőmérséklet), jól teljesülnek.

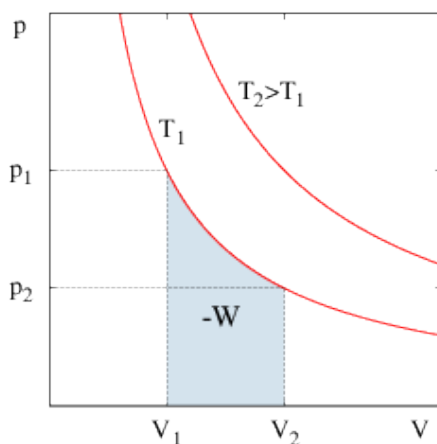
Megjegyzés: Ha a hőmérséklet túl alacsony, akkor a fenti összefüggések nem teljesülnek. Ez volt az egyik első utalás a klasszikus fizika sérülésére.

A fajhő szabadsági fokokkal való fenti kifejezése más anyagokra, például szilárd testekre is fennáll (nem túl alacsony hőmérsékleten). Szilárd testekben a szabadsági fokok száma 6 (3D rezgések), így $C_V = 3R$. Ez a *Dulong-Petit szabály*.

A továbbiakban ideális gázok reverzibilis (kvázisztatikus) állapotváltozásait tárgyaljuk.

1.3.6.1. Izoterm folyamatok

Izoterm folyamatban (l. 1.27 ábra) a hőmérséklet állandó $T = \text{áll.}$, így



1.27. ábra. Ideális gáz izotermái a p - V diagramon, különböző hőmérsékletekre. A gázon végzett munka (W) a görbe alatti terület -1 -szerese.

- $p = nRT \cdot \frac{1}{V} \sim \frac{1}{V}$ az állapotegyenletből
- $U = \text{állandó}$, mert U csak a hőmérséklettől függ
- a gázon végzett munka az 1.27 ábrának megfelelően

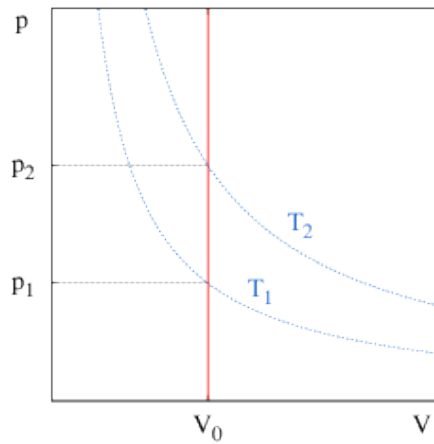
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.133)$$

- a gázzal közölt hő az I. főtétel miatt

$$Q = \Delta U - W = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (1.134)$$

1.3.6.2. Izochor folyamatok

Izochor folyamatban (l. 1.28 ábra) a gáz térfogata állandó $V_0 = \text{áll.}$, így



1.28. ábra. Ideális gáz izochor folyamata a p - V diagramon. Feltüntetettük a kezdő- és végállapotokon átmenő izotermákat is.

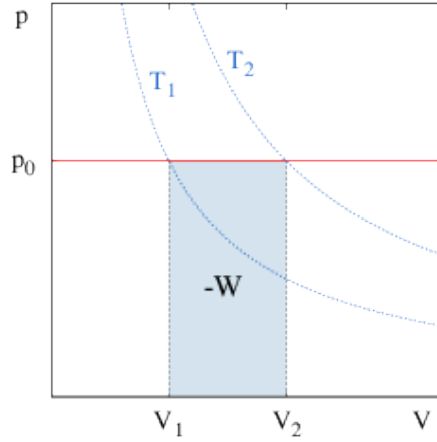
- $p = \frac{nR}{V_0} \cdot T \sim T$ az állapotegyenletből
- $U_2 - U_1 = nC_V(T_2 - T_1)$.
- a gázon végzett munka $W = 0$, hisz $\Delta V = 0$.
- a gázzal közölt hő az I. főtétel miatt

$$Q = \Delta U - W = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1). \quad (1.135)$$

1.3.6.3. Izobár folyamatok

Izobár folyamatban (l. 1.29 ábra) a gáz nyomása állandó $p_0 = \text{áll.}$, így

- $V = \frac{nR}{p_0} \cdot T \sim T$ az állapotegyenletből
- $U_2 - U_1 = nC_V(T_2 - T_1)$.



1.29. ábra. Ideális gáz izobár folyamata a p - V diagramon. Feltüntetettük a kezdő- és végállapotokon átmenő izotermákat is. A gázon végzett munka (W) a görbe alatti terület -1 -szerese.

- a gázon végzett munka az 1.29 ábrának megfelelően

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p_0(V_2 - V_1). \quad (1.136)$$

- a gázzal közölt hő az I. főtétel miatt

$$Q = \Delta U - W = nC_V(T_2 - T_1) + p_0(V_2 - V_1) = n(C_V + R)(T_2 - T_1) = nC_p(T_2 - T_1). \quad (1.137)$$

Ez onnan is látható, hogy állandó nyomáson a gázzal közölt hő az entalpiaváltozással egyenlő

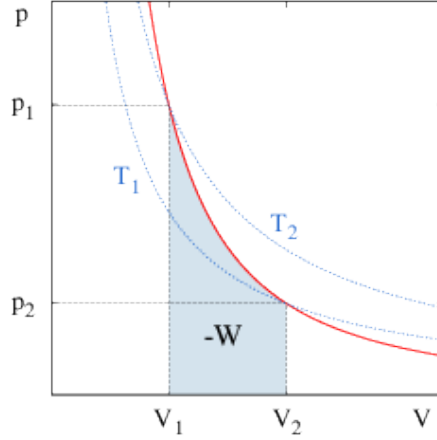
$$Q = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1). \quad (1.138)$$

1.3.6.4. Adiabatikus folyamatok

Adiabatikus folyamatban (l. 1.30 ábra) a gázzal közölt hő $Q = 0$.

- a gázzal közölt hő nulla a definíció miatt.
- $U_2 - U_1 = nC_V(T_2 - T_1)$.
- a gázon végzett munka az I. főtétel miatt

$$W = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = nC_V \left(\frac{p_2 V_2}{nR} - \frac{p_1 V_1}{nR} \right) = \frac{C_V}{R}(p_2 V_2 - p_1 V_1). \quad (1.139)$$



1.30. ábra. Ideális gáz adiabatikus folyamata a p - V diagramon. Feltüntettettük a kezdő- és végállapotokon átmenő izotermákat is. A gázon végzett munka (W) a görbe alatti terület -1 -szerese.

Az adiabata egyenletéhez felhasználjuk az I. főtétel elemi folyamatokra felírt alakját (1.88)

$$\delta Q = 0 = dU - \delta W = nC_V dT + p dV = nC_V dT + nRT \frac{dV}{V} = nC_V T \left(\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \frac{dV}{V} \right). \quad (1.140)$$

Felhasználva, hogy $R = C_p - C_V$ és $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, kapjuk $\frac{R}{C_V} = \gamma - 1$. Tehát a megoldandó egyenlet

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (1.141)$$

differenciálegyenlet lesz. Ennek megoldása

$$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{állandó}, \quad (1.142)$$

azaz

$$TV^{\gamma-1} = \text{állandó} = T_0 V_0^{\gamma-1}, \quad (1.143)$$

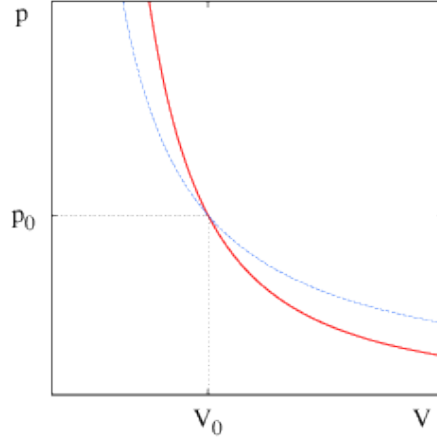
ahol (T_0, V_0) egy tetszőleges pont a T - V síkban felírt adiabatán.

Az állapotegyenlet segítségével átírhatjuk p - V változókra is

$$pV^\gamma = \text{állandó} = p_0 V_0^\gamma, \quad (1.144)$$

itt (p_0, V_0) egy tetszőleges pont a p - V síkban felírt adiabatán. Ezt használtuk az 1.30 ábrán az adiabaták felrajzolásakor.

A p - V diagramon adott (p_0, V_0) ponton átmenő adiabata mindig meredekebb az ugyanezen a ponton átmenő izotermánál (l. 1.31 ábra). Ezt úgy láthatjuk, hogy a



1.31. ábra. Adott ponton átmenő adiabata mindig meredekebb az ugyanezen a ponton átmenő izotermánál.

görbék deriváltjait kiszámoljuk:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dV}\right)_{iz} &= \frac{d}{dV} \left(\frac{p_0 V_0}{V}\right)_{V=V_0} = -\frac{p_0}{V_0}, \\ \left(\frac{dp}{dV}\right)_{ad} &= \frac{d}{dV} \left(\frac{p_0 V_0^\gamma}{V^\gamma}\right)_{V=V_0} = -\gamma \frac{p_0}{V_0}. \end{aligned} \quad (1.145)$$

Mivel $\gamma > 1$, az adiabata valóban meredekebb.

Az adiabata egyenletének felhasználásával is kiszámíthatjuk a munkavégzést (l. 1.30 ábra):

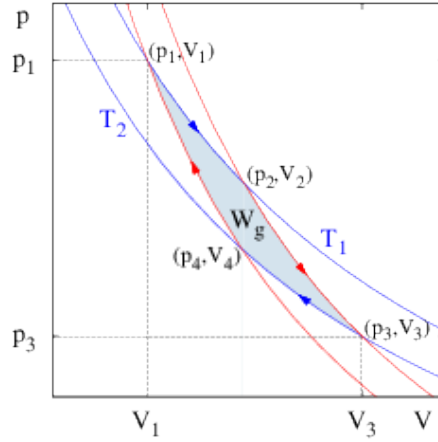
$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p_1 V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = -p_1 V_1^\gamma \left[\frac{1}{-\gamma+1} \frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} = \\ &= \frac{1}{\gamma-1} \left[\frac{p_1 V_1^\gamma}{V_2^{\gamma-1}} - p_1 V_1 \right] = \frac{1}{\gamma-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1), \end{aligned} \quad (1.146)$$

hiszen $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$. Mivel $\gamma - 1 = \frac{R}{C_V}$, így visszkapjuk az (1.139) képletet.

1.3.6.5. Carnot-körfolyamat ideális gázzal

Carnot a legjobb hatásfokú hőerőgépet keresve az 1.32 ábrán látható (később róla elnevezett) körfolyamatot vizsgálta.

A körfolyamatot két izoterma és két adiabata határozza meg, így az egész körfolyamat reverzibilis folyamat. Ezt a továbbiakban nem felejtjük, még ha nem is írjuk ki



1.32. ábra. Carnot-körfolyamat. A gáz által végzett munka (W_g) a közrezárt területtel egyenlő.

mindig expliciten. Az adiabatákat a gyakorlatban a rendszer hőszigetelésével, az izotermákat hőtartállyal (adott hőmérsékletű, nagy hőkapacitású rendszer) való kapcsolattal valósítják meg.

Számítsuk ki $n = 1$ mól ideális gázzal végzett Carnot-körfolyamat hatásfokát!

- $1 \rightarrow 2$ izoterm tágulás

$$\begin{aligned} Q_{12} &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \\ W_{12} &= -Q_{12} = -RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ W_{12}^{\text{gáz}} &= -W_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \end{aligned} \quad (1.147)$$

ahol W_{12} a gázon végzett munka és felhasználtuk, hogy ideális gáz izoterm folyamata során a belső energia állandó, valamint az (1.87) I. főtételt. A folyamatban tehát a gáz hőt vesz fel és munkát végez.

- $2 \rightarrow 3$ adiabatikus tágulás

$$\begin{aligned} Q_{23} &= 0 \quad \text{a definíció miatt} \\ W_{23} &= U_3 - U_2 = C_V(T_2 - T_1) \\ W_{23}^{\text{gáz}} &= -W_{23} = -C_V(T_2 - T_1) > 0, \end{aligned} \quad (1.148)$$

ahol W_{23} a gázon végzett munka. A folyamatban tehát a gáz munkát végez, hőcsere nincs.

- $3 \rightarrow 4$ izoterm összenyomás

$$\begin{aligned} Q_{34} &= RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \\ W_{34} &= -Q_{34} = -RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \\ W_{34}^{\text{gáz}} &= -W_{34} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0, \end{aligned} \quad (1.149)$$

ahol W_{34} a gázon végzett munka és itt is felhasználtuk, hogy ideális gáz izoterm folyamata során a belső energia állandó, valamint az (1.87) I. főtétele. A folyamatban tehát munkát végzünk a gázon, miközben az hőt ad le.

- $4 \rightarrow 1$ adiabatikus összenyomás

$$\begin{aligned} Q_{41} &= 0 \quad \text{a definíció miatt} \\ W_{41} &= U_1 - U_4 = C_V(T_1 - T_2) \\ W_{41}^{\text{gáz}} &= -W_{41} = -C_V(T_1 - T_2) < 0, \end{aligned} \quad (1.150)$$

ahol W_{41} a gázon végzett munka. A folyamatban tehát a gázon végzünk munkát, hőcsere nincs.

A gáz által a körfolyamat során végzett összes munka

$$\begin{aligned} W^{\text{gáz}} &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - C_V(T_2 - T_1) + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} - C_V(T_1 - T_2) \\ &= RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}, \end{aligned} \quad (1.151)$$

hisz az adiabatákon végzett munkák kiejtik egymást. Az adiabaták (1.143) egyenletét felhasználva

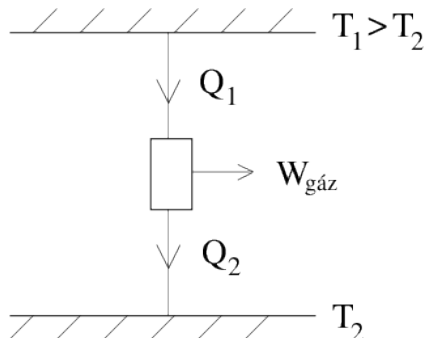
$$\begin{aligned} T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \\ T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1}, \end{aligned} \quad (1.152)$$

$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1}$ illetve $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$ következik, amit felhasználva a körfolyamatban a gáz által végzett összes munka

$$W^{\text{gáz}} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \quad (1.153)$$

Megjegyzés: Területek áthelyezésével grafikusan belátható, hogy a 1.32 ábrán a teljes munkavégzés épp a közrezárt területtel egyenlő. .

Elemezzük egy kicsit a körfolyamatot az (1.87) I. főtétel segítségével! A belső energia megváltozása körfolyamatban $\Delta U = 0$, így $Q + W = Q - W^{\text{gáz}} = 0$, vagyis $W^{\text{gáz}} = Q = Q_{12} + Q_{34} > 0$. A gáz a körfolyamatban több hőt vesz fel, mint amennyit lead, a különbség fordítódik munkavégzésre. Így a Carnot-körfolyamat a hőerőgép modellje. Mivel hőátadás csak az izotermákon (fix hőmérsékleten), hőtartállyal kapcsolatba hozva történik, az 1.33 ábrán látható sématis rajzzal is ábrázolhatjuk.



1.33. ábra. Carnot-körfolyamat, mint a hőerőgép modellje. A két hőtartállyal kapcsolatba hozott gép a T_1 hőmérsékleten Q_1 hőt felvesz, a $T_2 < T_1$ hőmérsékleten Q_2 hőt lead, miközben $W^{\text{gáz}}$ munkát végez. A megfelelő betűk már csak nagyságot jeleznek, előjelük a nyilaknak megfelelő.

A hatásfok (haszon/befektetés)

$$\eta = \frac{W^{\text{gáz}}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (1.154)$$

ahol $W^{\text{gáz}}$ a hőerőgép által végzett munka, ami a (1.87) I. főtétel alapján $W^{\text{gáz}} = Q_1 - Q_2$. Q_1 a hőerőgép által felvett hő (hőfelvétel az $1 \rightarrow 2$ szakaszon történik $Q_1 = Q_{12}$), Q_2 pedig a hőerőgép által leadott hő (hőleadás a $3 \rightarrow 4$ szakaszon történik $Q_2 = -Q_{34}$).

Megjegyzés: Carnot még nem ismerte az I. főtételt, anélkül, jóval bonyolultabban jutott el a hatásfok kiszámításához [5], de szerencsére a hőanyagelméletben nem hitt (miszerint a hő állapotjelző), ezért a körfolyamat során a felvett és a leadott hő meg kellene egyezzen.

Felhasználva a korábban kiszámolt (1.147) és (1.149) egyenleteket

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{-RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.155)$$

ahol az adiabaták egyenletéből következő $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$ összefüggést is felhasználtuk. Ennek alapján az ideális gázzal végzett (reverzibilis) Carnot körfolyamat hatásfoka

$$\eta_C = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.156)$$

Látjuk, hogy $\eta_C < 1$, hisz $T_1 > T_2$.

Ismét visszatérve a hő előjeles alakjához, a hatásfokot megadó (1.156) egyenletből következő $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$ egyenlet átírásából és átrendezéséből

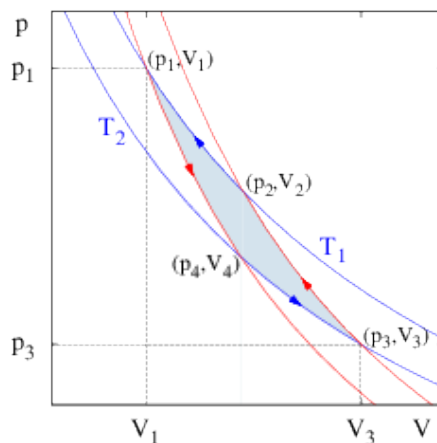
$$\frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_2} = 0. \quad (1.157)$$

Ha bevezetjük a $\frac{Q}{T}$ redukált hő fogalmát, ami egy fix hőmérsékleten történő hőátadás (előjelesen!) és az adott hőmérséklet hányadosa, az (1.157) egyenlet azt jelenti, hogy az ideális gázzal végzett (reverzibilis) Carnot-körfolyamatban a redukált hő összege nulla!

A következő fejezetben az (1.156) és (1.157) egyenleteket használjuk majd a Kelvin-féle termodinamikai (vagy abszolút) hőmérsékletskála, valamint az entrópia definiálásához, miután a II. főtétele következményeként belátjuk, hogy azok nemcsak ideális gázra, hanem minden anyagra érvényesek.

Előbb azonban beszéljünk még a fordított (hisz megfordítható!) Carnot körfolyamatról és használatáról a hőszivattyú és a hűtőgép modellezéséhez.

A fordított Carnot-körfolyamat az 1.34 ábrán látható. Az egyes szakaszokon a hő-



1.34. ábra. A fordított Carnot-körfolyamat.

átadásokat és a munkavégzéseket a fejezet elején leírt normál Carnot-körfolyamathoz teljesen hasonló módon számíthatjuk. A gáz a $4 \rightarrow 3$ izoterm tágulás során vesz fel $Q_{43} = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$ hőt (vagyis a hidegebb hőtartályból!) és a $2 \rightarrow 1$ izoterm összenyomás során ad le $Q_{21} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}$ hőt (a melegebb hőtartálynak!). A körfolyamat végigviteléhez a gázon munkát kell végeznünk, ami összesen

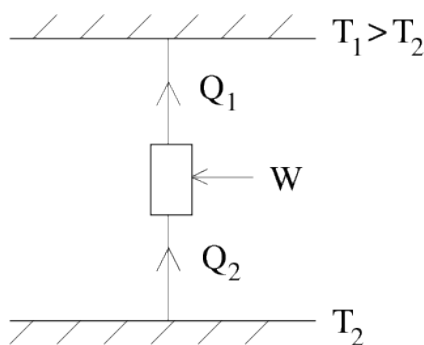
$$W = W_{43} + W_{21} = -RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} - RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad (1.158)$$

ahol ismét felhasználtuk, hogy az adiabatákon történő munkavégzések kiejtik egymást és az adiabata egyenletekből következő $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$ összefüggést.

Az (1.87) I. főtétel alapján tehát a körfolyamat során a gáz több hőt ad le, mint felvesz a munkavégzésünknek köszönhetően.

Vegyük észre, hogy (természetesen) a fordított folyamatban a gáz által végzett munka illetve felvett hő épp az eredeti folyamatbeli munkavégzés illetve hőátadás -1 -szerese.

A fordított Carnot-körfolyamatot felhasználhatjuk a hőszivattyú és a hűtőgép modellezésére. A teljesítménytényezők (haszon/befektetés) kiszámításához most az 1.35 ábrán látható sematikus rajzot használjuk.



1.35. ábra. Fordított Carnot-körfolyamat, mint a hőszivattyú és a hűtőgép modellje. A két hőtartállyal kapcsolatba hozott gép W munkavégzésünknek köszönhetően a T_2 hőmérsékleten Q_2 hőt felvesz, s $T_1 > T_2$ hőmérsékleten Q_1 hőt lead. A megfelelő betűk már csak nagyságot jeleznek, előjelük a nyilaknak megfelelő.

A *hőszivattyú* munkavégzés árán hőt juttat fel alacsonyabb hőmérsékletről magasabb hőmérsékletre. Teljesítménytényezője

$$K_{hsz} = \frac{Q_1}{W} = -\frac{Q_{21}}{W} = \frac{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta_C}, \quad (1.159)$$

ami 1-nél nagyobb is lehet.

A *hűtőgép* munkavégzés árán hőt von el. Teljesítménytényezője

$$K_{hg} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_{43}}{W} = \frac{RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{1 - \eta_C}{\eta_C}, \quad (1.160)$$

ami szintén lehet 1-nél nagyobb is.

1.3.7. II. főtétel és következménye a Carnot-körfolyamat hatásfokára

Tapasztalat, hogy nem minden folyamat megy végbe, amit az energiamegmaradás ((1.87) I. főtétel) megenged. A Gay-Lussac kísérletben (l. 1.3.5 fejezet) például a gáz szabad

tágulása közben lehűl. Ha ismét felmelegítjük akkor se húzódik vissza eredeti térfogatába. Az ilyen jellegű tapasztalatok együttesére vonatkozik a **termodinamika második főtétele** (*II. főtétel*), aminek különböző (belátható, hogy ekvivalens) megfogalmazásai ismertek:

- *Carnot* megfogalmazása (az I. főtétel ismerete nélkül!): Nem lehetséges adott hőmérsékleten egy rendszerrel hőt közölni és e hőt munkává alakítani úgy, hogy közben a rendszerben vagy környezetében semmi más változás ne menjen végbe [5].
- *Thomson (később lord Kelvin)* megfogalmazása: nincs olyan folyamat, ami pusztán abból állna, hogy egy test hőt veszít, ami teljesen munkává alakul.
- *Clausius* megfogalmazása: nincs a természetben olyan folyamat, ami pusztán abból állna, hogy hő hidegebb helyről melegebb helyre megy.
- *Planck* megfogalmazása: nem lehet olyan periodikusan működő hőerőgépet készíteni, amely egy hőtartályból felvett hőt teljes egészében munkává alakít. Azaz nem létezik $\eta = 1$ hatásfokú gép. Ez az I. főtétellel nem lenne ellentmondásban, csak a II. főtétellel, ezért a fenti megfogalmazást úgy is mondhatjuk, hogy nem létezik *másodfajú perpetuum mobile*.

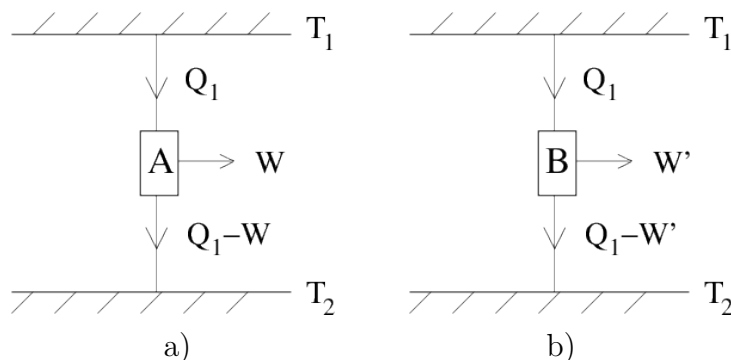
A II. főtétel tehát a termodinamikai folyamatok irányára ad megkötést. Az alkotórészek felőli mikroszkopikus képben azt jelenti, hogy a mikroszkopikus szabadsági fokok között szétszóródott energia nem tud teljes egészében makroszkopikusan hasznosulni. A valóságos esetekben ráadásul a makroszkopikus munka egy része is átalakul a mikroszkopikus szabadsági fokok energiájává: ez a disszipáció.

Carnot kereste a legjobb hatásfokú gépet, ahol nincs veszteség (ez lenne a súrlódásmentes mozgás hőtani megfelelője). Megalkotta a reverzibilis Carnot-körfolyamatot (nevezhetjük *ideális vagy reverzibilis gépnek*), ami ilyen, hisz reverzibilis folyamatban nincs disszipáció.

Az előző fejezetben kiszámítottuk az ideális gázzal végzett reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfokát és megállapítottuk, hogy a körfolyamatban a redukált hők előjeles összege nulla. A II. főtétel segítségével beláthatjuk, hogy ez nemcsak ideális gázra van így, a hatásfok és a redukált hők összefüggése anyagi minőségtől függetlenül érvényes. Ezt használhatjuk majd a (Kelvin-féle) termodinamikai hőmérséklet és az entrópia definiálására.

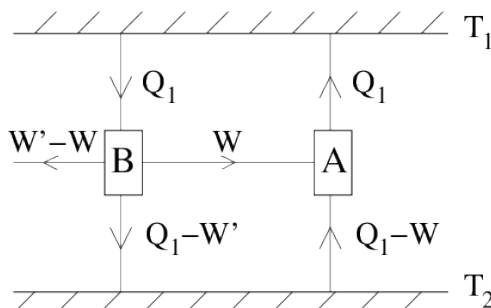
Először is lássuk be, hogy két, adott hőmérsékletű hőtartály között működő körfolyamatot végző gép hatásfoka nem lehet nagyobb, mint az ugyanezen hőtartályok között működő reverzibilis Carnot-körfolyamaté (ideális gépé). Vagyis az ideális gép hatásfoka maximális. (*Carnot-tétel*). Bizonyításunk indirekt lesz, vagyis tegyük fel állításunk ellenkezőjét, azaz hogy a T_1 és T_2 hőmérsékletek között működő gépek között létezik B gép, ami a T_1 hőmérsékleten ugyanakkora hőt felvéve több munkát végez, mint az A

reverzibilis gép. Jelöljük az A gép által a T_1 hőmérsékleten felvett hőt Q_1 -gyel (feltevésünk szerint a B gép is ennyit vesz fel), az általa végzett munkát W -vel. Ekkor a T_2 hőmérsékleten az A gép által leadott hő $Q_1 - W$ (l. 1.36.a ábra). Tegyük fel, hogy



1.36. ábra. a) Az A reverzibilis Carnot gép a T_1 hőmérsékleten Q_1 hőt felvéve W munkát végez. b) A feltételezett B gép a T_1 hőmérsékleten szintén Q_1 hőt felvéve $W' > W$ munkát végez.

a B gép munkája $W' > W$, azaz a B gép több munkát végez, mint az ideális gép (l. 1.36.b ábra). Kombináljuk őket, működtesse a B gép az A gépet fordított irányban W munkavégzéssel (l. 1.37 ábra). Ez lehetséges, hiszen A reverzibilis. Mivel a T_1 hőtár-



1.37. ábra. Az A és B gép összekapcsolása: a B gép hajtja a megfordított A gépet.

tályból felvett és neki leadott hők megegyeznek, a kombinált $A + B + T_1$ gép (amelybe a T_1 hőtartályt is beleépítjük), olyan gép lenne amely egyetlen (T_2) hőtartályból vesz fel hőt, és azt teljes egészében munkává alakítja, miközben semmi más nem változik. Ezzel ellentmondásba kerültünk a II. főtéttel. Tehát $W' \leq W$ állhat csak fenn, ami miatt $\eta_B \leq \eta_A$. A reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka tehát maximális.

Másodszor belátjuk, hogy a reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka független az anyagi minőségétől. A bizonyításhoz használjunk két reverzibilis Carnot-gépet: az A gép működjön ideális gázzal, B pedig valamilyen egyéb anyaggal. Az (1.156) képlet szerint $\eta_A = \eta_C$, ahol η_C az ideális gázzal végzett reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka. Az

előző bizonyítás alapján tudjuk, hogy $W' \leq W$, hiszen ott csak azt használtuk ki, hogy A reverzibilis Carnot-gép. Ha most fordítva járunk el, és A -val hajtjuk meg a megfordított B -t, akkor ismét alkalmazhatjuk az előző érvelést, amiből most $W \leq W'$ következik. Ezekből $W' = W$ adódik, azaz $\eta_B = \eta_A = \eta_C$. A Carnot-körfolyamat hatásfoka tehát anyagi minőségtől függetlenül $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$.

Megjegyzés: Ha olyan gépet üzemeltetünk, amely nem állandó hőmérsékletű hőtartályok között dolgozik, akkor a fenti érvek alapján azt is könnyen beláthatjuk, hogy ennek hatásfoka $\eta \leq 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}}$. Ha ugyanis eltekintünk a közbenső hőmérsékletektől, és a két extrémális hőmérséklet között reverzibilis Carnot-gépet üzemeltetnénk, akkor erre maximális hatásfokú gépet kapnánk a fenti hatásfokkal.

1.3.8. Termodinamikai hőmérsékletskála

Az előző fejezetben a II. főtétele alapján beláttuk, hogy a reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka anyagi minőségtől függetlenül $\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Ez lehetőséget ad egy anyagi minőségtől független, abszolút hőmérsékletskála definiálására. Ez a Kelvin által megalkotott ún. termodinamikai, vagy Kelvin-féle hőmérsékletskála.

Az elvi eljárás egyszerű: válasszunk egy hőtartályt, ennek hőmérsékletét válasszuk referenciának: legyen ez T_0 fok. Egy másik hőtartályt, amelynek hőmérsékletét meg szeretnénk határozni, kössük össze a referencia hőtartállyal egy reverzibilis Carnot-körfolyamaton keresztül. Mérjük meg ezen gép hatásfokát! A fenti képlet alapján megkaphatjuk a hőtartály hőmérsékletét mint

$$\begin{aligned} T &= T_0(1 - \eta_C), & \text{ha } T < T_0 \\ T &= \frac{T_0}{1 - \eta_C}, & \text{ha } T > T_0. \end{aligned} \quad (1.161)$$

A korábban definiált empirikus hőmérsékletskála (l. 1.1 fejezet) nyelvén úgy fogalmazhatunk, hogy a mérendő mennyiség az ismert és az ismeretlen hőmérséklet között működő reverzibilis Carnot-körfolyamat hatásfoka. Hogy a Celsius-skálával összekössük az így definiált hőmérsékletskálát, egységnek a normál nyomáson a jég olvadáspontja T_o és a víz forráspontja T_f közötti hőmérsékletkülönbség 100-ad részét választották

$$T_f - T_o = 100 \text{ K}. \quad (1.162)$$

Az új egység neve 1 K (1 Kelvin). Ezek után megmérve a T_o és T_f között működő ideális gép hatásfokát az

$$\eta = 1 - \frac{T_o}{T_f} = 0.268 \quad (1.163)$$

eredmény adódik. A két egyenletből $T_o = 273.1 \text{ K}$. Ismeretlen hőmérséklet méréséhez ezek után ezt használhatjuk a T_0 referencia hőmérsékletnek, ahonnan Carnot-körfolyamat hatásfokának mérésével (1.161) alapján az ismeretlen hőmérséklet meghatározható.

Megjegyzés: Ugyan elvileg egyszerű, de a termodinamikai hőmérséklet méréséhez hőmennyiségek mérésére van szükség. Ezt a gyakorlatban elég nehéz megvalósítani, ezért leginkább az elméletből levezetett összefüggések alapján szokták mérni.

Mivel a hatásfok $\eta \leq 1$, a Kelvin-hőmérséklet $T \geq 0$, azaz az abszolút hőmérséklet nem lehet negatív.

Megjegyzés: Olykor e fenti tulajdonság alapján nevezik a Kelvin-skálát abszolútnak.

Az $\eta = 1$ olyan reverzibilis Carnot-körfolyamattal lenne megvalósítható, amelynek alsó hőtartálya $T = 0$ hőmérsékletű. Ez azonban a másodfajú perpetuum mobile létezését jelentené, ami a II. főtételek ellentmondana. Ezért nem létezik olyan reverzibilis Carnot-körfolyamat, amelynek alsó hőtartálya $T = 0$ hőmérsékletű lenne. Más szóval az abszolút nulla hőmérsékletet Carnot-körfolyamattal nem érhetjük el. Az abszolút nulla hőmérséklet eléréséről majd az 1.3.14 fejezetben lesz bővebben szó.

Megjegyzés: Bizonyos nem-egyensúlyi rendszerek kapcsán (populáció inverzió) szoktak negatív abszolút hőmérsékletekről beszélni. Itt azonban valójában az $1/T$ inverz hőmérséklet megy át a nullpontján, így egy negatív hőmérsékletűnek nevezett rendszer nem „hidegebb”, hanem „melegebb” bármilyen normál rendszernél. Vagyis egy negatív hőmérsékletű rendszerrel kontaktusba hozott pozitív hőmérsékletű rendszer felmelegszik, nem lehűl.

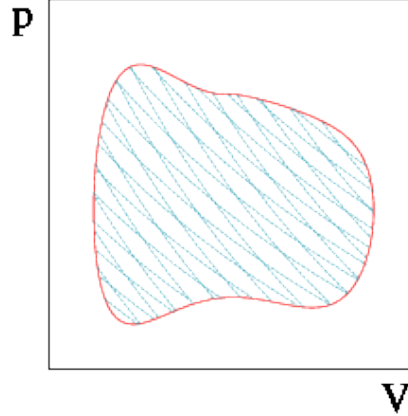
1.3.9. A második főtételek matematikai megfogalmazása, entrópia

Az 1.3.6.5 fejezetben kiszámolt hatásfokot egyrészt a hőekkel, másrészt a hőtartály hőmérsékletekkel kifejezve, majd átrendezve láttuk, hogy ideális gázra a reverzibilis Carnot-körfolyamatban a redukált hők összege nulla (1.157). Az előző fejezetben a II. főtétele felhasználásával bebizonyítottuk, hogy az (1.156) hatásfokot megadó és így a redukált hőkre vonatkozó (1.157) egyenlet is tetszőleges anyagra fennáll. Vagyis tetszőleges anyaggal végzett reverzibilis Carnot-körfolyamatban a redukált hők előjeles összege nulla. Felmerül a kérdés, hogy mit mondhatunk tetszőleges reverzibilis (kvázisztatikus) körfolyamatra?

1.3.9.1. Reverzibilis körfolyamatok, entrópia

A körfolyamatot sok kis reverzibilis Carnot-körfolyamat összegével közelítve, amit a p-V sík adiabatákkal és izotermákkal való behálózásával kapunk (l. 1.38 ábra), megmutatjuk, hogy tetszőleges reverzibilis körfolyamatra is igaz marad az, hogy a redukált hők összege nulla.

Írjuk fel minden egyes kis reverzibilis Carnot-körfolyamatra, hogy ott a redukált hők összege nulla. Összeadva az egyenleteket azt kapjuk, hogy a redukált hők összege a



1.38. ábra. Reverzibilis folyamatok Carnot-körfolyamatokkal történő közelítése

tetszőleges reverzibilis körfolyamatra is nulla $\sum_i \frac{\delta Q_i^{rev}}{T_i} = 0$, hisz a belső izoterma szakaszon fellépő hők két szomszédos körfolyamatban mindig ellentétes előjelűek, ezért az összegből kiesnek, így az összegben csak a határoló izotermák redukált hője marad meg. Közelítésünket az adiabata-izoterma behálózás sűrűbbé tételével finomíthatjuk. Végtelesen finom behálózás esetén közelítésünk pontosabbá válik, s az összeg integrálba megy át

$$\oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} = 0, \quad (1.164)$$

vagyis tetszőleges reverzibilis körfolyamatban a redukált hők körintegrálja anyagi minőségtől függetlenül nulla. Ez azt jelenti, hogy a redukált hő egy állapotfüggvény elemi megváltozásának (teljes differenciáljának) tekinthető. Clausiust követve ezt az állapotjelzőt *entrópiának* nevezzük és S -sel jelöljük, azaz elemi reverzibilis folyamatban $dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$.

Látjuk, hogy ezzel, legalábbis reverzibilis folyamatra az I. főtételben szereplő hőt is a kvázisztatikus munkavégzésnek (l. 1.3.3 fejezet) megfelelő alakra hoztuk $\delta Q^{rev} = X d\xi = T dS$.

Véges reverzibilis folyamat során történő entrópiaváltozást a folyamatot elemi folyamatokra felosztva, majd az egyes elemi folyamatokban történő entrópiaváltozásokat összeadva számíthatjuk

$$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T}. \quad (1.165)$$

Könnyedén beláthatjuk, hogy a most definiált entrópia extenzív állapotjelző. Tekintsünk egy két részre osztott rendszert, amely egy T hőmérsékletű hőtartályból vesz fel hőt reverzibilis módon. A teljes felvett hő a részrendszerek által felvett hők összege,

$\delta Q^{rev} = \delta Q_1^{rev} + \delta Q_2^{rev}$, ezért

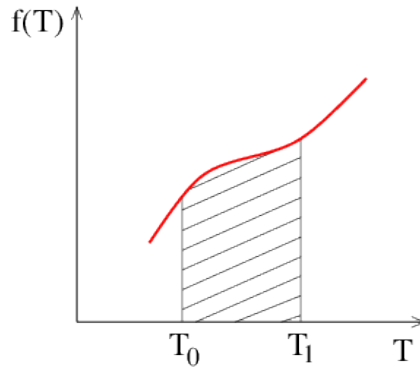
$$\Delta S = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_1^{rev} + \delta Q_2^{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q_1^{rev}}{T} + \int_A^B \frac{\delta Q_2^{rev}}{T} = \Delta S_1 + \Delta S_2. \quad (1.166)$$

Adiabatikus reverzibilis folyamatokban $\delta Q = 0$, így az entrópia állandó. Az adiabata görbék ezért $S = \text{állandó}$ (izentropikus) görbék.

Felhasználva, hogy a tapasztalat szerint a hőátadás arányos a hőmérsékletváltozással $\delta Q = nC(T)dT$ (l. (1.103)), egy R reverzibilis folyamat során könnyen kiszámíthatjuk az entrópiaváltozást, ha a folyamatra jellemző, általában hőmérsékletfüggő mólhő $C_R(T)$ ismert. Ha az entrópia T_0 -ban $S(T_0)$, akkor az R folyamat végén entrópiája

$$S(T_1) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q^{rev}}{T} = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{nC_R(T)}{T} dT = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} f(T) dT \quad (1.167)$$

lesz, ahol T_1 a folyamat végi hőmérséklet, s bevezettük az $f(T) = \frac{nC_R(T)}{T}$ függvényt. A folyamat során történő entrópiaváltozás tehát egyenlő az $f(T)$ görbe alatti területtel (l. 1.39 ábra).



1.39. ábra. Az entrópiaváltozás az $f(T) = \frac{nC_R(T)}{T}$ függvény integrálja (görbe alatti terület).

Ha a folyamat során a rendszerben elsőrendű fázisátalakulás is végbemegy (pl. halmazállapotváltozás) valamilyen T_f hőmérsékleten, akkor a fázisátalakulást kísérő ΔQ_f hőcsere (látens hő, l. 1.3.16 fejezet) miatt egy $\Delta S_f = \frac{\Delta Q_f}{T_f}$ extra entrópiakülönbség is megjelenik. A teljes folyamat során az entrópiaváltozás tehát

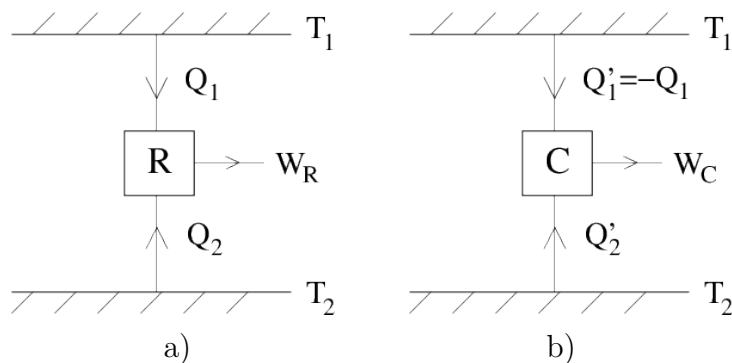
$$\Delta S = S(T_1) - S(T_0) = \int_{T_0}^{T_f} f(T) dT + \frac{\Delta Q_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_1} f(T) dT. \quad (1.168)$$

Sokáig azt hitték, hogy csak az entrópiakülönbségek definiálhatók, így csak annak van értelme. Az entrópiafüggvény meghatározáshoz ismerni kellene a függvényt egy T_0 alappontban. Később (l. 1.3.14 fejezet) látni fogjuk, hogy az entrópia nullpontjáról a Nernst kísérletei alapján kimondott III. főtétele rendelkezik, mely szerint az abszolút nulla fokon minden test entrópiája 0.

1.3.9.2. Irreverzibilis folyamatok

Mit mondhatunk irreverzibilis folyamatokra? ΔS -t tetszőleges két egyensúlyi állapot között ki tudjuk számolni, hiszen állapotfüggvény, így megváltozása független a folyamattól, ezért vehetünk egy reverzibilis folyamatot a két állapot között, amire a fenti módon ki tudjuk számítani az entrópiaváltozást.

De felmerül a kérdés, hogy van-e valamilyen kapcsolat irreverzibilis folyamatok esetén is az entrópia megváltozása és a redukált hő között? E kérdés megválaszolása érdekében először tekintsünk egy, T_1 és T_2 hőtartályok között működő tetszőleges körfolyamatot, (l. 1.40.a ábra)! A körfolyamat során $\Delta U = 0$ és az (1.3.2) I. főtétele alapján $Q_1 + Q_2 =$



1.40. ábra. a) Az R tetszőleges körfolyamat T_1 illetve T_2 hőmérsékleteken Q_1 illetve Q_2 hőt vesz fel, miközben W_R munkát végez. b) A C reverzibilis Carnot-körfolyamat ugyanezen hőtartályok között üzemelve Q'_1 illetve Q'_2 hőt vesz fel, miközben W_C munkát végez. Úgy választjuk a paramétereket, hogy $Q'_1 = -Q_1$ teljesüljön.

W_R , ahol Q_1 és Q_2 az 1. illetve 2. hőtartálytól felvett hő, W_R pedig a körfolyamat során a rendszer munkája. Tekintsünk most egy ugyanazon két hőtartály között működő reverzibilis Carnot-körfolyamatot (l. 1.40.b ábra). Erre is igaz, hogy $\Delta U = 0$, az I. főtétele következtében $Q'_1 + Q'_2 = W_C$ (ahol Q'_1 és Q'_2 az 1. illetve 2. hőtartálytól a Carnot-körfolyamat során felvett hő, W_C pedig a munkavégzés), emellett a redukált hőkre vonatkozó $\frac{Q'_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} = 0$ is teljesül.

Kombináljuk most a két körfolyamatot egymás után végeztetve őket és vizsgáljuk az így kapott $R+C$ rendszert! Ha R ciklusa után indítjuk C -t, miközben az R rendszert termikusan elszigeteljük, a hőtartályokból felvett hők nem módosulnak, hisz mindig csak

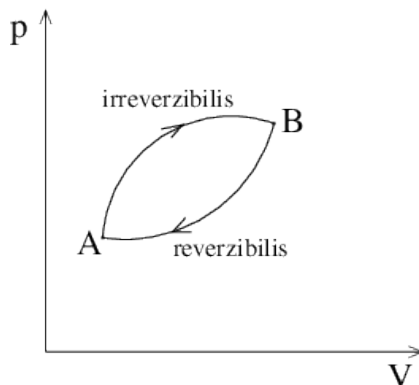
az egyik körfolyamat van a hőtartályokkal kapcsolatban. Egy ciklus során az R+C rendszer az 1. hőtartályból $Q_1 + Q'_1$, míg a 2.-ból $Q_2 + Q'_2$ hőt vesz fel. Mivel a belső energia változatlan, az I. főtétel alapján a kombinált rendszer munkavégzése $W_{R+C} = Q_1 + Q'_1 + Q_2 + Q'_2$.

Úgy választva a Carnot-körfolyamatot, hogy $Q'_1 = -Q_1$ teljesüljön (az izoterma szakaszok hosszának változtatásával bármilyen Q'_1 elérhető), akkor az 1. hőtartály változatlan marad, a kombinált rendszer munkavégzése pedig megegyezik a 2.-ból felvett hővel $W_{R+C} = Q_2 + Q'_2 = Q_2 - \frac{T_2}{T_1}Q_1 = Q_2 + \frac{T_2}{T_1}Q_1 = T_2(\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1})$. Ez a munkavégzés a II. főtétel alapján nem lehet pozitív, hisz akkor úgy végeztünk volna hasznos munkát, hogy csak egy hőtartálytól vettünk fel hőt. Így $W_{R+C} \leq 0$. Mivel a T_2 abszolút hőmérséklet nemnegatív, ebből $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0$ következik. Az egyenlőséggel vonatkozik a reverzibilis folyamatokra.

Tetszőleges körfolyamatra (melynél a hőfelvétel nem fix T_1 és T_2 hőmérsékleteken történik) felbontjuk a körfolyamatot infinitezimálisan kicsiny körfolyamatokra, ahol már fix hőmérsékleteken történik a hőcsere, így mindig igaz a fenti egyenlőtlenség. Összeadva az egyenlőtlenségeket, kiesnek a duplán számolt szakaszokon a hők, s marad a folyamatra vett körintegrál

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.169)$$

Ez a *Clausius-féle egyenlőtlenség*, ahol az egyenlőséggel reverzibilis folyamatokra vonatkozik. A Clausius-féle egyenlőtlenséget felhasználva kiszámíthatjuk egy véges irreverzibilis folyamatra is az állapotváltozást. Egészítsük ki a véges folyamatot körfolyamattá



1.41. ábra. $A \rightarrow B$ irreverzibilis folyamat körfolyamattá történő kiegészítése $B \rightarrow A$ reverzibilis folyamat hozzáadásával.

úgy, hogy a végpontból reverzibilis folyamattal megyünk vissza a kezdőpontba (l. 1.41 ábra). Az így kapott körfolyamat irreverzibilis, hisz egy része az, ezért a rá vonatkozó Clausius-féle egyenlőtlenség $\oint \frac{\delta Q^{irrev}}{T} < 0$. A körintegrált a két részfolyamatnak megfele-

lően felbontva

$$\oint \frac{\delta Q^{irrev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^{irrev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q^{rev}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^{irrev}}{T} + S_A - S_B < 0, \quad (1.170)$$

ahol felhasználtuk, hogy a reverzibilis részfolyamatra a redukált hő integrálja épp az entrópia megváltozásával egyenlő. Átrendezve $\int_A^B \frac{\delta Q^{irrev}}{T} < S_B - S_A$, elemi folyamatra $\frac{\delta Q^{irrev}}{T} < dS$ adódik.

Mivel a fenti összefüggésekhez a II. főtétele felhasználásával jutottunk, azokat a II. főtétele matematikai megfogalmazásának hívjuk. Összefoglalva tehát tetszőleges rendszer tetszőleges folyamatára (ill. körfolyamatára) a II. főtétele a következőképp fogalmazható meg matematikailag

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.171)$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A \quad (1.172)$$

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS. \quad (1.173)$$

Mindhármat szokás *Clausius-féle egyenlőtlenség*nek hívni. Az egyenlőségjel a reverzibilis folyamatokra vonatkozik.

1.3.10. A második főtétele következményei

Nézzük meg, mit tanulhatunk az (1.173) II. főtételeből?

- Reverzibilis (kvázisztatikus) folyamatokra az entrópia növekedése csak hőfelvétel során következhet be. Irreverzibilis folyamatoknál ez nincs így. Példaként a Gay-Lussac kísérletet említhetjük (l. 1.3.5 fejezet), ahol sem munkavégzés, sem hőcsere nincs, ugyanakkor a gáz szabad tágulása során, mely irreverzibilis folyamat, az entrópia növekszik. A pontos növekedést ideális gázra a később levezetett (1.182) képletből számíthatjuk.
- Irreverzibilis folyamatban a hőcserétől független entrópiaváltozást dS_{prod} *entrópiaprodukciónak* nevezzük. Ezzel a II. főtétele

$$dS = dS_{\text{prod}} + \frac{\delta Q}{T} \quad (1.174)$$

alakba is írható.

- Ha a rendszer zárt (vagy legalábbis hőszigetelt), azaz $\delta Q = 0$, akkor

$$dS = dS_{\text{prod}} \geq 0, \quad (1.175)$$

véges változásra $S_B - S_A \geq 0$. Ez azt jelenti, hogy zárt rendszerben bekövetkező (spontán) folyamatok során az entrópia nem csökkenhet. Reverzibilis (kvázisztatikus) folyamatok során zárt rendszer entrópiája állandó. A valódi folyamatok azonban mindig irreverzibilisek, emiatt zárt rendszerben a folyamatok mindig az entrópia növekedésének irányában zajlanak. Ez az *entrópiánövekedés tétele*.

- Zárt rendszerben az egyensúly akkor áll be, ha az entrópia elérte maximális értékét. Így zárt rendszer egyensúlyának jellemzésére a $dS = 0$ egyenlet használható.

Megjegyzés: Az entrópiánövekedés tétele csak a termodinamikai limeszben érvényes. Elszigetelt rendszer entrópiája átmenetileg csökkenhet is (véges rendszerre ez a mennyiség fluktuál). A csökkenés és a növekedés valószínűségének aránya azonban exponenciálisan csökken a rendszer méretével [15].

A fentiekre egyszerű példaként vegyünk egy zárt rendszerben elhelyezett kitérített ingát. Osszuk a zárt rendszert képzeletben két részre, az egyik (M) az inga makroszkopikus szabadsági fokait tartalmazza, a másik (A) a többi szabadsági fokot. A két részrendszer között δE energiaátadás történhet, amely az A rendszer entrópiáját $\delta S = \frac{\delta E}{T}$ mértékben növeli. Ha reverzibilis az inga mozgása, nem nő az entrópia, azaz $\delta E = 0$, emiatt az inga energiája nem csökken, az periodikusan mindig visszatér az eredeti helyzetébe. Ha irreverzibilis folyamatról van szó, azaz például van közegellenállás a rendszeren belül, akkor az inga mechanikai energiájának egy része hővé alakul, így $\delta E \neq 0$. A II. főtétel miatt $\frac{\delta E}{T} \geq 0$. Vagyis az energiaáramlás mindig az inga felől történik, ez az inga lassulásához, végül megállásához vezet. Egyensúlyban $\delta S = 0$, azaz $\delta E = 0$, vagyis az inga részrendszerének energiaváltozása nulla. Az inga energiája tehát szélsőértéket mutat egyensúlyban. Ez az energiaminimum elve: mechanikai rendszerben spontán végbemenő folyamatok a rendszer energiáját csökkenteni igyekeznek.

1.3.10.1. A termodinamika fundamentális egyenlete

Láttuk, hogy reverzibilis (kvázisztatikus) folyamatokban $\delta Q = TdS$, és $\delta W = -pdV$, amennyiben csak termikus és mechanikai kölcsönhatás van a rendszer és a környezete között. Ezek segítségével reverzibilis folyamatokra az (1.88) I. főtétel

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV \quad (1.176)$$

alakba írható. Ez a *termodinamika fundamentális egyenlete*, ami ha még az anyagmennyiség változását is megengedjük, akkor

$$dU = TdS - pdV + \mu dn. \quad (1.177)$$

N féle kölcsönhatás esetén az 1.3.3 fejezetben bevezetett jelölésekkel az (1.100) alapján

$$dU = TdS + \sum_{i=2}^N X_i d\xi_i = \sum_{i=1}^N X_i d\xi_i, \quad (1.178)$$

ahol $X_i - \xi_i$ az i . kölcsönhatásra jellemző mennyiségpárok (l. 1.1 táblázat).

Megjegyzés: Statisztikus fizikában az első főtételt kvázisztatikus folyamatokra a fundamentális egyenlettel adják meg, ahol a hőt $\delta Q \equiv TdS$ módon definiálják.

Az (1.177) fundamentális egyenletből kifejezhetjük az entrópiaváltozást

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV - \mu dn). \quad (1.179)$$

Véges megváltozásokra a kvázisztatikus folyamatot elemi lépésekre bontva az entrópiaváltozás az elemi entrópiaváltozások összege $\Delta S = \int dS$.

1.3.10.2. Az ideális gáz entrópiája

Az (1.179) egyenletben felhasználva az ideális gáz (1.2) állapotegyenletét és (1.118) belső energiáját, állandó anyagmennyiség ($dn = 0$) melletti folyamatokban a

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (1.180)$$

egyenletet kapjuk. Ez két parciális differenciálegyenletre vezet

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{nC_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{nR}{V}, \quad (1.181)$$

aminek megoldása

$$S(T, V, n) = nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} + S_0(T_0, V_0, n). \quad (1.182)$$

Az (1.2) állapotegyenlet segítségével az entrópiát más állapotjelzők függvényeként is kifejezhetjük. Például $T = \frac{pV}{nR}$ és $C_p = C_V + R$ felhasználásával

$$S(p, V, n) = nC_V \ln \frac{p}{p_0} + nC_p \ln \frac{V}{V_0} + S_1(p_0, V_0, n). \quad (1.183)$$

Hasonlóan, $V = \frac{nRT}{p}$ miatt

$$S(T, p, n) = nC_p \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} + S_2(T_0, p_0, n). \quad (1.184)$$

Megjegyzés: Ugyanezt az egyenletet kapjuk, ha az (1.177) fundamentális egyenlet segítségével kifejezzük az (1.106) entalpia megváltozását

$$dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp = T dS + V dp + \mu dn, \quad (1.185)$$

amiből az entrópia megváltozása $dn = 0$ folyamatokra, ideális gázra:

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V dp}{T} = nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p}, \quad (1.186)$$

ahol felhasználtuk az ideális gáz (1.118) entalpiáját és az állapotegyenletet. Ennek megoldása éppen az (1.184) egyenlet.

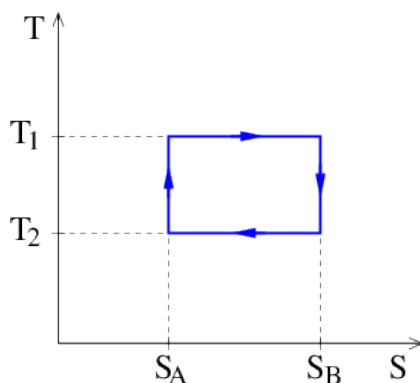
Az (1.182) egyenlet segítségével kiszámíthatjuk a Gay-Lussac kísérletben az entrópiaváltozást.

$$\Delta S = S(T, V_2, n) - S(T, V_1, n) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad (1.187)$$

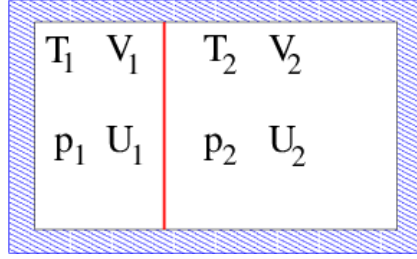
ahol felhasználtuk, hogy a kísérletben ideális gázra nem változik a hőmérséklet. Az entrópiaváltozás pozitív, ahogyan ezt vártuk is!

A reverzibilis adiabatikus folyamatoknál, ahogy ezt korábban megbeszéltük, az entrópia állandó. A fenti képletek segítségével könnyen megkaphatjuk az ideális gáz adiabatáinak (1.143) és (1.143) egyenleteit. A p - V diagramon az entrópia növelésével az adiabaták jobbra tolódnak. Azaz például ugyanazon hőmérséklethez nagyobb térfogat tartozik, az izoterm tágulás növeli az entrópiát.

A folyamatokat T - S diagramon is ábrázolhatjuk. A Carnot-körfolyamat például egy téglalap, l. 1.42 ábra.



1.42. ábra. Carnot-körfolyamat T - S diagramon.



1.43. ábra. Két részből álló zárt rendszer, köztük mechanikai (fal elmozdulhat) és termikus (hőcsere lehetséges) kölcsönhatással.

1.3.10.3. Entrópiaváltozás kiegyenlítődési folyamatokban

Tekintsünk egy zárt rendszert, ami két részből áll, köztük mechanikai (fal elmozdulhat) és termikus kölcsönhatás (hőcsere) megengedett, l. 1.43 ábra. A két részrendszer entrópiaváltozása

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 \quad (1.188)$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2. \quad (1.189)$$

Mivel a teljes rendszer zárt $dU = dU_1 + dU_2 = 0$, és $dV = dV_1 + dV_2 = 0$. A teljes rendszer entrópiaváltozása

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1, \quad (1.190)$$

ahol felhasználtuk az entrópia additivitását.

A II. főtétele szerint $dS > 0$, hiszen a valódi folyamatok mindig irreverzibilisek.

Vizsgáljuk először azt az esetet, amikor a két részrendszer nyomása megegyezik ($p_1 = p_2 = p$), s a köztük levő hőmérsékletkülönbség hatására megy végbe folyamat. A határozottság kedvéért legyen $T_1 > T_2$. Ekkor

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) (dU_1 + p dV_1) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta Q_1 > 0, \quad (1.191)$$

ahol felhasználtuk az (1.88) I. főtétele. Mivel $T_1 > T_2$, az egyenletből $\delta Q_1 < 0$ következik, vagyis a melegebb rész ad le hőt a hidegebbnek, ahogy vártuk is (a hő magától a melegebb helyről a hidegebb helyre megy).

Tekintsük most azt az esetet, mikor a két részrendszer hőmérséklete egyezik meg ($T_1 = T_2 = T$), és a nyomáskülönbség hatására megy végbe folyamat. A határozottság kedvéért most legyen $p_1 > p_2$. Ismét felírva az entrópiaváltozást

$$dS = \frac{p_1 - p_2}{T} dV_1 > 0, \quad (1.192)$$

amiből $p_1 > p_2$ felhasználásával $dV_1 > 0$ adódik, vagyis a nagyobb nyomású rész tágul a kisebb nyomású rész rovasára, szintén a várakozásunknak megfelelő módon.

Megjegyzés: Úgy is szokták mondani, hogy a spontán kiegyenlítődési folyamatok létezése a II. főtétel egyik megnyilvánulási formája.

1.3.10.4. Homogén rendszerek belső energiájának térfogatfüggése

Amikor az 1.3.4 fejezetben az állandó nyomáson és az állandó térfogaton vett mólhők különbségét levezettük (l. (1.112) egyenlet), az egyenletben szerepelt a belső energia térfogatfüggését kifejező parciális derivált. Akkor ezt a Gay-Lussac és a Joule–Thomson kísérletekből határoztuk meg (l. 1.3.5 fejezet), de jeleztük, hogy a II. főtétel és az entrópia segítségével pusztán az állapotegyenletből meg tudjuk majd határozni. Most levezetjük, hogy hogyan.

A belső energiát a térfogat és a hőmérséklet függvényének tekintve, teljes differenciálja

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (1.193)$$

Ezt beírva az entrópia változás (1.179) kifejezésébe kapjuk:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV. \quad (1.194)$$

Ha az entrópiát a hőmérséklet és a térfogat függvényének tekintjük, akkor a teljes differenciálja

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.195)$$

módon írható. Így azonosíthatjuk a két együtthatót mint

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.196)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]. \quad (1.197)$$

A Young-tétel szerint a vegyes parciális deriváltak megegyeznek, vagyis egy $f(x, y)$ függvény esetén

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}. \quad (1.198)$$

A termodinamikában alkalmazva ezt a Maxwell-relációkat kapjuk (l. 1.3.13 fejezet).

Most az entrópiára alkalmazva a fenti képletek alapján

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right] = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V \partial T} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T^2} - \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T \partial V},\end{aligned}\quad (1.199)$$

amiből a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (1.200)$$

egyenletet kapjuk. Vagyis az állapotegyenlet $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ -t is meghatározza.

Ideális gázra az (1.2) állapotegyenlet alapján $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$, amiből $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ -t ismét megkapjuk.

vdW gázra az (1.24) állapotegyenletet felhasználva

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V - bn}. \quad (1.201)$$

Emiatt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{nRT}{V - bn} - p = \frac{an^2}{V^2}. \quad (1.202)$$

Ezt integrálva kapjuk, hogy

$$U^{vdW}(V, T) = U(T) - \frac{an^2}{V}, \quad (1.203)$$

ami megegyezik (1.26) képlettel.

A levezetést tetszőleges kölcsönhatásra is elvégezhetjük analóg módon, ebből a belső energia extenzív változók szerinti parciális deriváltjaira kapunk összefüggést:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_T = -T \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_\xi + X, \quad (1.204)$$

ahol X és ξ a megfelelő kölcsönhatásra jellemző mennyiségpárok (l. 1.1 táblázat).

Hasonló gondolatmenettel az entalpia nyomás szerinti deriváltjára a következő összefüggést kapjuk

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.205)$$

amit már használtunk a Joule–Thomson együtttható mérhető mennyiségekkel való kifejezésekor az 1.3.5 fejezetben. Ezt az egyenletet is általánosíthatjuk tetszőleges kölcsönhatásra, ismét a $-p \rightarrow X$ és $V \rightarrow \xi$ helyettesítéssel. Ideális gázra most is megkapjuk a $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$ összefüggést.

A mólhő különbségek (1.112) egyenletébe visszaírva a (1.200) egyenletet, a mólhő különbségeket pusztán az állapotegyenlet alapján megkaphatjuk

$$C_p - C_V = \frac{T}{n} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.206)$$

Bevezetve a

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.207)$$

izoterm kompresszibilitást

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\beta_p}{\kappa_T}, \quad (1.208)$$

ahol β_p az (1.113) egyenletben definiált izobár hőtágulási együttható. Az itt felhasznált összefüggés onnan következik, hogy ha egy általános $f(x, y)$ függvény esetében f -et állandónak tartjuk, akkor ennek teljes differenciálja nulla:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = 0, \quad (1.209)$$

innen

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x}. \quad (1.210)$$

A mólhők különbsége így mérhető mennyiségekkel kifejezve

$$C_p - C_V = \frac{1}{n} \frac{\beta_p^2}{\kappa_T} VT. \quad (1.211)$$

Ideális gázra

$$\beta_p^{id} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{nR}{p} = \frac{1}{T} \quad (1.212)$$

$$\kappa_T^{id} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}, \quad (1.213)$$

amiből a mólhők különbségére a

$$C_p - C_V = \frac{1}{n} \frac{\beta_p^2}{\kappa_T} VT = \frac{VT}{n} \frac{p}{T^2} = R \quad (1.214)$$

képlet adódik, nyilvánvalóan egyezésben a korábban levezetett (1.131) egyenlettel.

1.3.11. Az entrópia statisztikus értelmezése

A makroszkopikus testek alkotórészeik felől megközelített leírására már láttunk példát az 1.2.1 fejezetben. A kinetikus gázelméletet ideális gázok leírására alkottuk meg, majd némileg megjavítva reális gázokra is alkalmaztuk. Az alkotórészek nagy száma miatt valószínűségi leírást alkalmaztunk, melyben a fizikai mennyiségeket átlagértékükkel azonosítottuk, ami jó közelítésnek bizonyult, hisz a relatív szórás $1/\sqrt{N}$ -nel arányos.

A statisztikus fizika a kinetikus gázelmülethez hasonlóan alkotórészeik statisztikus leírásával írja le a makroszkopikus rendszereket. Előnye, hogy nem csak ideális gázokra, hanem tetszőleges makroszkopikus rendszerre alkalmazható, akár klasszikus akár kvantummechanikával írjuk le az alkotórészeket és az egyensúlyi termodinamika levezethető belőle, az entrópia megfelelő mikroszkopikus definiálása esetén. Most csak röviden összefoglaljuk a statisztikus fizika alap gondolatait és eredményeit, részletes leírást a Statisztikus Fizika jegyzetben találunk [12, 13].

Továbbra is egyensúlyi állapotok leírásával foglalkozunk, melyekben a makroszkopikus rendszert állapotjelzőkkel (részecskeszám (N), energia (E), térfogat (V)) írjuk le. Megjegyezzük, hogy a statisztikus fizikában az anyagmennyiség megadására a mólszám helyett a részecskeszámot használják. A rendszer így megadott állapotát a statisztikus fizikában *makroállapot*nak nevezzük.

Az alkotórészek szempontjából is leírhatjuk a rendszert, az összes részecske fázistérbeli helyét (klasszikus fizikában ez a helyük és sebességük megadását jelenti) megadva egy adott pillanatban. A rendszer így megadott állapotát nevezzük a statisztikus fizikában *mikroállapot*nak.

Egy makroállapotot több mikroállapot is megvalósít. Ha feltételezzük, hogy egy zárt rendszer mikroállapotai egyformán valószínűek (ez ergodikus rendszerekben [12, 13] így van), akkor nyilván az a makroállapot lesz valószínűbb, amihez több mikroállapot tartozik: egy makroállapot valószínűsége a hozzá tartozó mikroállapotok W számával arányos.

Ha most feltesszük, hogy zárt rendszer egyensúlyában a legvalószínűbb állapotban valósul meg, vagyis abban az állapotban, amihez a legtöbb mikroállapot tartozik ($W = \max.$), akkor máris körvonalazódik az entrópia statisztikus bevezetésének útja, hiszen a termodinamikából tudjuk, hogy zárt rendszer egyensúlyát az entrópia maximuma határozza meg (l. az 1.3.10 fejezet), ezért S a W monoton függvénye kell legyen.

Ha figyelembe vesszük még, hogy az entrópia extenzív állapotjelző, W viszont független részrendszerekre összeszorozódik, akkor az entrópiát $S = k \ln W$ -ként definiálhatjuk (*Boltzmann-féle entrópia*), ahol k a Boltzmann állandó.

Megjegyzés: A szakirodalomban elterjedt, Plancktól származó „termodinamikai valószínűség” kifejezés W -re mai szemmel megtévesztő, hiszen a valószínűség egynél kisebb, míg a mikroállapotok száma legalább egy. A jó valószínűség a kedvező és az összes állapotok számaránya, hisz valamely részrendszert tekintve (vagy feltételt szabva) az összesnél kevesebb mikroállapot jöhet csak szóba. Az ennek alapján definiált entrópia (ami már

különböző p_i valószínűségű mikroállapotok esetén is működik) a *Gibbs-Planck-féle entrópia* $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$.

Megjegyzés: Az entrópia az informatikának is kulcsfontosságú fogalma. Erről bővebben [16]-ban olvashatunk.

Az energia és az entrópia ismeretében aztán az összes termodinamikai mennyiség származtatható a fundamentális egyenletből levezetett állapotegyenletek segítségével (l. az 1.3.13 fejezet).

Az entrópia valószínűségi definíciójának következménye, hogy a levezetett termodinamikai törvények nem abszolút mértékben, csak nagyon nagy valószínűséggel teljesülnek. Ezt mi két példával illusztráljuk.

Elsőként feltehetjük a kérdést, hogy mi a valószínűsége annak, hogy a Gay-Lussac kísérletben (l. az 1.3.2 fejezet) az ideális gáz visszahúzódik a kiindulási V térfogatba? A Gay-Lussac folyamat során az entrópiaváltozást egyrészt $\Delta S = S_2 - S_1 = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$ (az ideális gáz entrópia kifejezése alapján, l. 1.3.10.2 fejezet), másrészt a $\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$ (a statisztikus fizika alapján) kifejezéssel adhatjuk meg, ahol $V_1 = V$, $V_2 = 2V$. Összevetve a két kifejezést $\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N = 2^{10^{23}}$ adódik, ahol felhasználtuk, hogy $N \approx 10^{23}$ 1 mól gázra. Tehát a végállapot valószínűsége kb. $2^{10^{23}}$ -szorosa a kezdőállapotának, így a visszahúzóadás valószínűsége gyakorlatilag 0!

Másik példánkként nézzük meg, mi a valószínűsége egy melegebb testről (legyen pl. $T_1 = 301\text{K}$) egy hidegebb testre ($T_2 = 300\text{K}$) történő hőátadásnak? A tapasztalat szerinti spontán folyamatban, amikor a melegebb test ad le hőt a hidegebbnek (legyen pl. $\delta Q = 10^{-7}\text{J}$) az entrópiaváltozás a termodinamikai definíció alapján $\Delta S = S_2 - S_1 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2}$, míg a statisztikus fizika alapján $\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$. Ismét összevetve a két kifejezést $\frac{W_2}{W_1} = \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \approx e^{7 \cdot 10^{10}}$ adódik, tehát a végállapot valószínűsége kb. $e^{7 \cdot 10^{10}}$ -szerese a kezdőállapotának, így a fordított irányú hőátadás valószínűsége gyakorlatilag 0!

A fentiek alapján tehát szigorúan véve irreverzibilis folyamat nem létezik, csak épp megfordításának valószínűsége gyakorlatilag 0!

Nézzünk most két példát, hogyan néznek ki a statisztikus fizikai számítások?

1.3.11.1. A molekulák térbeli eloszlása külső erőter jelenléte nélkül

Osszuk fel a rendelkezésre álló gáztérfogatot ldb elemi cellára és jelöljük N_i -vel az i . cellában levő molekulák számát! A teljes részecskeszám ekkor $N = \sum_{i=1}^l N_i$. A mikroállapotok előfordulási valószínűsége $w = \left(\frac{1}{l}\right)^N$ (a részecskéket függetlenül helyezhetem be az ldb cellába), mindegyiké ugyanaz (vagyis a Boltzmann entrópia jó definíció). Egy makroállapotot az egyes cellák betöltöttsége jellemez: $N_1, N_2, \dots, N_l$, melyet több mikroállapot

is megvalósít, ezek számát az ismétléses permutáció képlete adja meg

$$W(N_1, N_2, \dots, N_l) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_l!}, \quad (1.215)$$

ahol felhasználtuk, hogy egy cellán belül a molekulákat felcserélve nem kapunk új makroállapotot!

Az egyensúlyi állapotot zárt rendszerben a termodinamikai valószínűség maximuma határozza meg, így az (1.215) egyenletben megadott W maximumát kell keresnünk az összrészecskeszám állandóságának (zárt rendszer) kényszere mellett. Mivel a logaritmus függvény monoton, kereshetjük $\ln W$ maximumát is, ami azért előnyös számunkra, mert majd felhasználhatjuk a

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad \text{ha } N \gg 1 \quad (1.216)$$

Stirling formulát [14].

$\ln W$ maximumának szükséges feltétele, hogy deriváltja nulla legyen

$$d \ln W = \sum_{i=1}^l \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} dN_i = 0. \quad (1.217)$$

A kényszerfeltételt a Lagrange-féle multiplikátor módszerrel [17] vesszük figyelembe, vagyis bevezetünk egy λ multiplikátort, s a vele megszorozott kényszerfeltételt hozzáadjuk a megoldandó egyenlethez, s azt oldjuk meg immár független megváltozásokra. Így a megoldandó egyenletünk

$$\sum_{i=1}^l \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda \right) dN_i = 0, \quad (1.218)$$

amiből az immár független megváltozások miatt

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda = 0 \quad (1.219)$$

következik $\forall i$ -re. Felhasználva az (1.216) Stirling formulát

$$\ln W \approx N \ln N - N - \sum_{i=1}^l (N_i \ln N_i - N_i), \quad (1.220)$$

amiből

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = -\ln N_i \quad (1.221)$$

következik. A korábbi egyenlettel összevetve $\ln N_i = \lambda$ adódik minden i -re. Az állandó értékét a $\sum_i N_i = N$ kényszerfeltételbe visszahelyettesítve kaphatjuk meg. Ezzel $N_i = \frac{N}{l}$, vagyis minden cellában ugyanannyi molekula van, azaz külső erőter jelenléte nélkül a molekulák eloszlása egyenletes.

1.3.11.2. A molekulák energiaeioszlása, Maxwell-Boltzmann eloszlás

Második példánk a molekulák energiaeioszlását vizsgálja. Most a lehetséges energiaértékek intervallumát osztjuk fel l db elemi cellára, ezekbe „pakoljuk” a részecskéinket. Megjegyezzük, hogy kvantummechanikában, ahol az energiaszintek diszkrétnek lesznek, ez a szintekre való elhelyezésnek felel meg. Jelöljük az i . cellában levő molekulák számát N_i -vel, energiájukat E_i -vel! Ekkor a teljes részecskeszám $N = \sum_{i=1}^l N_i$, az összenergia pedig

$E = \sum_{i=1}^l N_i E_i$. Ha egy részecske minden energiaállapota egyforma valószínűségű (vagyis nincsenek energiagátak a rendszerben, a rendszer ergodik), akkor minden mikroállapot előfordulási valószínűsége azonos, $w = \left(\frac{1}{N}\right)^N$.

Számolásunk az előző fejezetbelihez teljesen hasonló, egy makroállapotot most is az egyes cellák betöltöttsége jellemez: $N_1, N_2, \dots, N_l$, melyet több mikroállapot is megvalósít. Ezek száma most is

$$W(N_1, N_2, \dots, N_l) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_l!}, \quad (1.222)$$

csak az i index jelentése más, itt a molekulák energiáját határozza meg a cellaindex.

Az egyensúlyi állapot meghatározásához zárt rendszerben az (1.222) egyenletben megadott W maximumát kell keresnünk az összrészecskeszám és most az összenergia állandóságának (zárt rendszer) kényszerét is figyelembe véve. A (1.216) Stirling formula felhasználhatóságának érdekében most is $\ln W$ maximumát keressük, a $d \ln W = 0$ egyenlet alapján. A két kényszerfeltételnek megfelelően két Lagrange-féle multiplikátort, λ_1 és λ_2 -t vezetünk be, s a velük megszorozott kényszerfeltételeket hozzáadjuk a megoldandó egyenlethez, s azt oldjuk meg immár független megváltozásokra. A megoldandó egyenletünk most

$$\sum_{i=1}^l \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda_1 + \lambda_2 E_i \right) dN_i = 0, \quad (1.223)$$

amiből az immár független megváltozások miatt

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0 \quad (1.224)$$

következik $\forall i$ -re. Az (1.221) képletet felhasználva kapjuk

$$\ln N_i = \lambda_1 + \lambda_2 E_i. \quad (1.225)$$

Innen $N_i = A e^{-\beta E_i}$, ahol $A = e^{\lambda_1}$ és $\beta = -\lambda_2$. Az A és β értékét most is a kényszerfeltételekbe való visszahelyettesítés után kapjuk meg. A teljes részecskeszám

$$N = \sum_i N_i = A \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (1.226)$$

amiből $A = \frac{N}{Z}$, ahol bevezettük a

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (1.227)$$

ún. *állapotösszeget*. Ezzel

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i}. \quad (1.228)$$

A β együttható meghatározásához fejezzük ki az entrópiát N és E segítségével! Az (1.220) és a (1.228) egyenlet alapján

$$S = k \ln W = k \sum_{i=1}^l N_i \ln \frac{N}{N_i} = k \sum_{i=1}^l N_i \ln Z e^{\beta E_i} = k N \ln Z + k \beta \sum_i E_i N_i = k N \ln Z + k \beta E. \quad (1.229)$$

Az utolsó tagban felhasználtuk, hogy a teljes energia

$$E = \sum_i E_i N_i = \frac{N}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}. \quad (1.230)$$

Felhasználva, hogy az (1.179) egyenlet alapján $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$,

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (1.231)$$

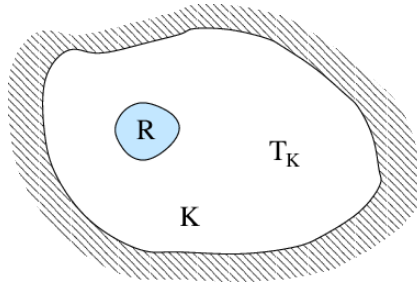
Így az E_i energiával rendelkező részecskék száma

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (1.232)$$

ahol $E_i = E_m + E_h$. Ez a *Maxwell-Boltzmann eloszlás*, a klasszikus részecskék statisztikája. Nem túl kis hőmérsékleten és nem túl nagy sűrűségeknél, ahol a kvantum hatások elhanyagolhatók alkalmazható. Folytonos energiaváltozókra áttérve a (1.232) képlet visszaadja a Maxwell-féle sebességeloszlás (1.32), és a Boltzmann eloszlás (1.51) kifejezését, amit a (1.54) képlettel foglaltunk össze.

1.3.12. A termodinamikai egyensúly feltételei, termodinamikai potenciálok

Ebben a fejezetben a termodinamikai egyensúly feltételeit keressük különböző körülmények között. Általános útmutatót a (1.173) $\frac{\delta Q}{T} \leq dS$ II. főtétele ad, ahol az egyenlőségjel reverzibilis (kvázisztatikus) folyamatokra vonatkozik. Zárt, vagy legalább hőszigetelt rendszerben spontán folyamatok során az entrópia növekszik, mígnem egyensúlyban eléri maximumát. Az egyensúly szükséges feltételét a $dS = 0$ egyenlet adja.



1.44. ábra. Az R rendszer termikus kölcsönhatásban áll T_K hőmérsékletű K környezetével, amivel együtt már zárt rendszert alkotnak.

Mit mondhatunk abban az esetben, ha a rendszer nem hőszigetelt, azaz termikus kölcsönhatásban áll környezetével? Vizsgálatunkhoz tekintsük az 1.44 ábrán látható R rendszert, ami termikus kölcsönhatásban áll az állapotát kvázisztatikusan változtató T_K hőmérsékletű K környezetével. Feltesszük, hogy K elég nagy méretű ahhoz, hogy a rendszerrel való kölcsönhatás hőmérsékletét nem változtatja, valamint, hogy $R + K$ együtt már zárt rendszert alkotnak. Ezért együttesükre az egyensúly feltétele

$$dS_{R+K} = dS + dS_K \geq 0, \quad (1.233)$$

ahol S_{R+K} és S_K jelöli az együttes rendszer ill. a környezet entrópiáját, valamint felhasználtuk, hogy az entrópia additív mennyiség. Ha a rendszer δQ hőt vesz fel a K környezetétől, a környezet entrópiája $-\frac{\delta Q}{T_K}$ -val változik, mivel állandó hőmérsékleten kvázisztatikus folyamatban δQ hőt adott le. Beírva az (1.233) egyenletbe, majd δQ -t a rendszerre felírt (1.88) I. főtételből kifejezve, átrendezés után a

$$dU - T_K dS - \delta W \leq 0 \quad (1.234)$$

feltételt kapjuk, ahol δW a rendszeren végzett munka. Ha ebből leválasztjuk a K környezet által mechanikai kölcsönhatásban végzett térfogati munkát, ami fluidumokra $-p_K dV$, akkor a K környezettel termikus és mechanikai kölcsönhatásban álló rendszer egyensúlyhoz vezető spontán folyamataira a II. főtétel következményeként

$$dU - T_K dS + p_K dV - \delta W_{\text{egyéb}} \leq 0, \quad (1.235)$$

ahol p_K a környezet nyomása.

Ha a rendszeren más munkavégzés nem történik, $\delta W_{\text{egyéb}} = 0$, akkor

$$dU - T_K dS + p_K dV \leq 0. \quad (1.236)$$

Ebből következően, ha a környezet olyan, hogy hőmérséklete (T_K) mellett nyomása (p_K) is állandó, az egyensúly felé tartó irreverzibilis folyamatokban az $U - T_K S + p_K V$ mennyiség csökken, míg egyensúlyban eléri minimumát.

A minimum szükséges feltétele $d(U - T_K S + p_K V) = 0$. Ebből $\left(\frac{\partial(U - T_K S + p_K V)}{\partial V}\right)_S = 0$ és $\left(\frac{\partial(U - T_K S + p_K V)}{\partial S}\right)_V = 0$ következik, amiket kifejtve $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p_K = 0$, illetve $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_K = 0$. Felhasználva, hogy az (1.177) fundamentális egyenlet alapján $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$, illetve $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, azt kapjuk, hogy egyensúlyban $p = p_K$ és $T = T_K$. Ezért ugyan (1.236) vegyesen tartalmazza a rendszer és a környezet adatait, ha a különböző körülmények között létrejövő egyensúly meghatározására szeretnénk használni, feltételeinkben p_K -t p -vel, T_K -t T -vel helyettesíthetjük.

Ha az egyensúly feltételéről többet szeretnénk mondani, szűkíteniünk kell a folyamatok körét. Tekintsük először az *állandó entrópia és állandó térfogat* mellett lejátszódó (izentropikus-izochor) folyamatokat. Entrópiaváltozás nélkül lejátszódó folyamatok pl. a csekély sűrűdésű, tisztán „mechanikai folyamatok”, melyekben az entrópiatermelés elhanyagolható (idealizált mechanikai rendszerek). Ekkor $dS = 0$ és $dV = 0$, így az (1.236) egyenletből $dU \leq 0$, vagyis egyensúlyban a *belső energiának minimuma van*. Ha ismét felírjuk a belső energia (1.176)

$$dU = TdS - pdV \quad (1.237)$$

teljes differenciálját, látjuk, hogy S és V U egyfajta *természetes változóinak* tekinthetők (természetesen más egyensúlyi változók segítségével is kifejezhetjük), hisz ha azok megváltozása nulla, U megváltozása is nulla. U minimuma tehát a természetes változóinak állandóságával jellemzett feltételek között határozza meg az egyensúlyt. Figyeljük meg, hogy mindegyik kölcsönhatáshoz tartozik egy természetes változó, a termikus kölcsönhatáshoz az S , a mechanikaihoz a V . Ha később az 1.3.13 fejezetben anyagi kölcsönhatást is megengedünk, akkor lesz egy harmadik természetes változó is.

Másodszor az *állandó nyomású* környezettel termikus kölcsönhatásban álló rendszerek *állandó entrópia* mellett lejátszódó folyamatait nézzük. Az (1.236) feltételből $dS = 0$ behelyettesítésével $dU + p_K dV = d(U + p_K V) \leq 0$ következik. Ebből következően az egyensúly felé tartó irreverzibilis folyamatokban az $U + p_K V$ mennyiség csökken, míg egyensúlyban eléri minimumát, ahol $d(U + p_K V) = 0$. Ha az egyensúly meghatározására akarjuk használni, p_K -t p -vel helyettesíthetjük, mellyel a feltétel az (1.106) egyenletben definiált entalpia segítségével fejezhető ki: $dH \leq 0$, vagyis egyensúlyban az *entalpiának minimuma van*. Az entalpia teljes differenciálja (1.185) alapján

$$dH = TdS + Vdp, \quad (1.238)$$

amiből leolvashatók az entalpia természetes változói: S és p . Ha ezek megváltozása nulla (izentropikus-izobár folyamat), H megváltozása is nulla. H minimuma tehát az S és p természetes változóinak állandóságával jellemzett feltételek között határozza meg az egyensúlyt.

Megjegyzés: Az izentropikus folyamatokban csak hőleadás történhet a rendszer részéről, hiszen a második főtétel alapján a teljes $R + K$ rendszer entrópiaváltozása $dS_{R+K} = dS_K = -\frac{\delta Q}{T_K} \geq 0$ kell legyen, amiből $\delta Q \leq 0$ következik.

Az állandó entrópia ritkán megvalósuló esetét elhagyva, vizsgáljuk most az *állandó hőmérsékletű* környezettel termikus kölcsönhatásban álló rendszerek *állandó térfogat* mellett lejátszódó folyamatait. Ekkor az (1.236) feltételből $dU - T_K dS = d(U - T_K S) \leq 0$ adódik. Ha ezt ismét az egyensúly meghatározására szeretnénk felhasználni, T_K -t T -vel helyettesíthetjük. Ha most Helmholtz nyomán definiálunk egy új állapotjelzőt az

$$F = U - TS \quad (1.239)$$

szabadenergiát, az (1.236) feltétel $dF \leq 0$ -ként írható. Egyensúlyban tehát a *szabadenergiának minimuma van*. A szabadenergia teljes differenciálja (1.239) alapján

$$dF = -SdT - pdV, \quad (1.240)$$

amiből leolvashatók a szabadenergia természetes változói: T és V . Ha ezek megváltozása nulla (izoterm-izochor folyamatok), F megváltozása is nulla. F minimuma tehát a T és V természetes változóinak állandóságával jellemzett feltételek között határozza meg az egyensúlyt.

A szabadenergia kifejezés onnan ered hogy ha megengedjük, hogy munkavégzés történjen (térfogati vagy egyéb), akkor az (1.234) alapján a rendszerből kinyerhető munkára a $\delta W^R = -\delta W \leq -dF$ egyenlőtlenség adódik, vagyis állandó hőmérsékleten a rendszerből kinyerhető maximális munka a szabadenergia csökkenésével egyenlő. Izoterm körülmények között tehát nem nyerhetjük ki egy rendszerből hasznos munkavégzésként az energia teljes megváltozását, csak az $U - TS$ szabadenergiáét.

Végül az *állandó hőmérsékletű és állandó nyomású* környezettel való kölcsönhatás esetét vizsgáljuk. Földi körülmények között (légköri nyomáson) a halmazállapotváltozások például ilyenek. Az (1.236) feltételből ekkor $dU - T_K dS + p_K dV = d(U - T_K S + p_K V) \leq 0$ adódik. Mivel ezt is az egyensúly meghatározására szeretnénk felhasználni, T_K -t T -vel, p_K -t p -vel helyettesíthetjük. Gibbs nyomán most is definiálunk egy új állapotjelzőt, a

$$G = U - TS + pV, \quad (1.241)$$

szabadentalpiát (vagy Gibbs-potenciált), amivel az (1.236) feltételből $dG \leq 0$. Egyensúlyban tehát a *szabadentalpiának minimuma van*. A szabadentalpia teljes differenciálja (1.241) alapján

$$dG = -SdT + Vdp, \quad (1.242)$$

amiből leolvashatjuk a szabadentalpia természetes változóit: T és p . Ha ezek megváltozása nulla (izoterm-izobár folyamatok), G megváltozása is nulla. G minimuma tehát a T és p természetes változóinak állandóságával jellemzett feltételek között határozza meg az egyensúlyt.

Megjegyzés: Korábban utaltunk rá, hogy egy termodinamikai rendszer nem jellemezhető kizárólag intenzív állapotjelzőivel. G esetében az intenzív p és T mellett az extenzív

anyagmennyiség n adja meg a hiányzó extenzív változót. Mivel most anyagi kölcsönhatásokat nem engedtünk meg, ez a függés expliciten nincs kiírva.

A szabadentalpia elnevezés is onnan ered, hogy izoterm-izobár körülmények között egy rendszerből kinyerhető maximális nem térfogati munka a szabadentalpia csökkenésével egyenlő, $\delta W^R = -W_{\text{egyéb}} \leq -dG$. Tehát izoterm-izobár körülmények között nem nyerhetjük ki egy rendszerből hasznos munkavégzésként az entalpia teljes megváltozását, csak a $H - TS$ szabadentalpiáját.

Mivel az e fejezetben használt állapotfüggvényeknek egyensúlyban minimuma van a mechanikai potenciálok analógiájára őket *termodinamikai potenciáloknak* nevezzük.

Megjegyzés: A $dU - T_K dS + p_K dV \leq 0 = d(U - T_K S + p_K V) \leq 0$ egyenlet alapján szokták definiálni a $\tilde{G} = U - T_K S + p_K V$ ún. *exergiát*, ami a rendszer és a környezet adatait vegyesen tartalmazza ugyan, de (1.236) alapján tetszőleges spontán folyamatban (1.236) csökken, míg egyensúlyban eléri minimumát. A rendszerből maximálisan kinyerhető nem térfogati munka ekkor az exergia csökkenésével egyenlő, ez magyarázza az elnevezést.

Megjegyzés: A fentiek alapján bármilyen, a termikus kölcsönhatással egyidejűleg fennálló kölcsönhatásra lehet egyensúlyi feltételeket levezetni. Például homogén elektromos térbe helyezett anyag esetén (ha a termikus kölcsönhatáson kívül más kölcsönhatás nincs) szoktak elektromos szabadentalpiát definiálni, $G_{el.} = U - \mathbf{E} \mathbf{P}^t - TS$, ahol $\mathbf{P}^t$ a rendszer teljes elektromos dipólmomentuma. Az egyensúlyt ekkor $G_{el.}$ minimuma jellemzi.

Megjegyzés: Az utóbbi három esetben az egyensúly felé vezető irreverzibilis folyamatokra kapott, a megfelelő termodinamikai potenciál (H , F ill. G) csökkenését adó feltételek levezetésekor nem használtuk fel, hogy a megfelelő állapotjelzők (p , T és V , ill. T és p) a folyamat során végig állandók és megegyeznek a környezetbeli értékkel. Így ezek olyan folyamatokra is érvényesek, ahol a rendszer megfelelő állapotjelzői csak a folyamat kezdetén és végén egyeznek meg a környezetbelivel, nem szükséges, hogy ez a folyamat egészére fennálljon [6].

Megjegyzés: Fontos megjegyeznünk, hogy az, hogy pl. állandó hőmérsékleten és nyomáson az egyensúlyhoz vezető irreverzibilis folyamatok során a rendszer szabadentalpiája csökken, természetesen olyan folyamatokra vonatkozik (pl. kémiai reakciók), amelyek során a test nincs egyensúlyban, így állapotát hőmérséklete és nyomása nem határozza meg egyértelműen.

Eddig csak az egyensúly szükséges feltételét, azaz hogy az $U - T_K S + p_K V$ mennyiség teljes differenciálja nulla, használtuk ki. Ebből állapítottuk meg, hogy az egyensúly leírására a II. főtételeből következő feltételekben használhatjuk a rendszer intenzív változóit a környezet változó helyett, hisz megegyeznek. Az elégséges feltétel, hogy a szélsőérték valóban minimum legyen, az, hogy az egyensúlyi állapottól való minden kis eltérés során az $U - T_K S + p_K V$ mennyiség megváltozása pozitív legyen [6]. Megjegyezzük, hogy ez

az egyensúly stabilitásának is a feltétele. Az egyensúly akkor stabilis, ha a rendszert az egyensúlyból kimozdítva olyan folyamatok indulnak el benne, amik visszaviszik az egyensúlyba. Feltételünk tehát

$$\delta U - T_K \delta S + p_K \delta V > 0. \quad (1.243)$$

A δU megváltozást (U -t S és V függvényének tekintve) másodrendig Taylor sorra fejtvé

$$\delta U \approx \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 \right). \quad (1.244)$$

Felhasználva, hogy $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T = T_K$ és $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = p = p_K$, vagyis az eltérések együtthatóiban T -t és p -t az egyensúlyi értékükkel helyettesítve, a feltétel

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \delta V^2 > 0. \quad (1.245)$$

Ez az egyenlőtlenség akkor áll fenn tetszőleges δS és δV megváltozások mellett, ha a $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V > 0$ és $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0$ feltételek teljesülnek. Belátható, hogy ez utóbbi fennáll, ha az előbbi mellett $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S > 0$ is teljesül, amiből

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_V} > 0 \quad (1.246)$$

és

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial V} \right)_S = \frac{1}{\kappa_S V} > 0 \quad (1.247)$$

következik, ahol bevezettük a

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (1.248)$$

adiabatikus kompresszibilitást. Az egyenletekből tehát az állandó térfogaton vett mólhő és az adiabatikus kompresszibilitás pozitivitása következik.

Megjegyzés: Az egyensúly stabilitására kapott feltételünk az elektromágnességtanból [2] már ismert *Le Chatelier-Braun elv* általános megfogalmazása. Termodinamikai rendszerekre úgy fogalmazhatnánk, hogy stabil rendszernek időben állandó környezettől érkező hatásra adott intenzív válasza csökkenti a hatást. Ez jól látszik a fajhők ill. a kompresszibilitások pozitivitásából: az állandó meleg környezetből beáramló hőtől a pozitív hőkapacitású test felmelegszik, ami csökkenti a hőbeáramlást; az állandó nagy nyomású környezet hatására összenyomódó pozitív kompresszibilitású test nyomása megnő, ami gátolja további összenyomódását.

Megjegyzés: A negatív hőkapacitás pl. azt jelentené, hogy a rendszert egy más hőmérsékletű hőtartállyal kontaktusba hozva a köztük levő hőmérsékletkülönbség nem csökkenne, hanem nőne, ezért nem tudnának termikus egyensúlyba kerülni. Bizonyos nem egyensúlyi rendszerek esetén mégis értelmes lehet bevezetni a negatív hőkapacitást. Ilyenek pl. a fekete lyukak, amelyek energia-leadás (Hawking-sugárzás) közben felmelegszenek. "Életük" végén kicsik és forrók.

Megjegyzés: Az új termodinamikai függvények bevezetésének fent leírt módszerét, amely a természetes változók cseréjével jár, *Legendre-transzformációnak* nevezik. Az általános recept az, hogy egy $f(\dots, x, \dots)$ függvényből az $y \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{\text{többi változó}}$ új változó bevezetésével egy új függvényt definiálunk a $\Psi(\dots, y, \dots) = f - yx$ módon, ami x helyett már y függvénye. A belső energia $U(S, V)$ függvényéből indulva, V -t $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$ -re cserélve kapjuk az entalpiát, S -t $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ -re cserélve kapjuk a szabadenergiát, s V -t és S -t is lecserélve kapjuk a szabadentalpiát.

1.3.13. Állapotegyenletek, Maxwell relációk, Euler egyenletek

Az eddigi vizsgálataink során az n mólszámot rögzítetten tartottuk. Mostantól anyagi kölcsönhatással járó folyamatokat is megengedünk, ahol tehát n megváltozik. Egyelőre egyfajta anyagot tekintünk, azaz homogén rendszert.

Ebben az esetben figyelembe kell venni a fundamentális egyenlet anyagmennyiséget tartalmazó részét is. A kémiai potenciált az (1.97) egyenletben úgy definiáltuk, hogy ez egységnyi anyagmennyiség rendszerbe juttatása során történő belső energia változás. Így anyagi kölcsönhatás esetén a fundamentális egyenlet a μdn taggal egészül ki, ami szintén $X d\xi$ alakú, ahol X a kölcsönhatáshoz tartozó intenzív mennyiség, $d\xi$ pedig a kölcsönhatáshoz tartozó extenzív mennyiség megváltozása. A termodinamikai potenciálok természetes változói között ekkor megjelenik az anyagi kölcsönhatáshoz tartozó természetes változó, n is.

Az előző fejezetben definiált termodinamikai potenciálokat (melyeknek bizonyos körülmények esetén egyensúlyban minimumuk van) és az entrópiát (aminek zárt rendszer esetén egyensúlyban maximuma van) együttesen a termodinamika *fundamentális függvényeinek* nevezzük. A fundamentális függvényekre vonatkozó fundamentális egyenleteket és a belőlük következő összefüggéseket, az ún. *állapotegyenleteket*, amiket a természetes változók szerint deriválva kapunk, a következőképp foglalhatjuk össze:

1. ha $U(S, V, n)$ függést tekintjük:

$$dU = TdS - pdV + \mu dn = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn, \quad (1.249)$$

innen következik

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu. \quad (1.250)$$

2. ha $H(S, p, n)$ függést nézzük

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} dn, \quad (1.251)$$

innen következik

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \mu. \quad (1.252)$$

3. ha $F(T, V, n)$ függést elemezzük

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} dn, \quad (1.253)$$

innen következik

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \mu. \quad (1.254)$$

4. ha $G(T, p, n)$ függést vesszük elő

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} dn, \quad (1.255)$$

innen következik

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu. \quad (1.256)$$

5. ezen felül nézhetjük az $S(U, V, n)$ összefüggést is:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} dn \quad (1.257)$$

innen következik

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (1.258)$$

Megjegyzés: Az entrópiára kapott állapotegyenleteket lehet felhasználni T , p és μ definiálására. Így járnak el pl. az axiomatikus termodinamika felépítésénél, vagy a statisztikus fizika és termodinamika kapcsolatának megteremtésekor.

Megjegyzés: Általános jellegzetesség, hogy az intenzív mennyiségek szerinti derivált a hozzá tartozó extenzív mennyiség negatívját, az extenzív szerinti derivált pedig a hozzá tartozó intenzív mennyiséget adja meg.

Az 1.3.10.4 fejezetben már szó volt az entrópia második deriváltjaira vonatkozó Maxwell-relációról (1.199), ami a vegyes parciális deriváltakra vonatkozó Young tétel termodinamikára való alkalmazása. Nézzük most mit mond a Young-tétel a többi fundamentális függvényre? Mivel az első deriváltakhoz már fizikai mennyiségeket rendeltünk, ezek a fontos összefüggések a fizikai mennyiségek deriváltjai között teremtenek kapcsolatot. A fundamentális függvényekre vonatkozó *Maxwell-relációk*, az anyagi kölcsönhatást most nem tekintve:

1. $U(S, V)$ esetén

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (1.259)$$

2. $H(S, p)$ esetén

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} = \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (1.260)$$

3. $F(T, V)$ esetén

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.261)$$

4. $G(p, T)$ esetén

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.262)$$

Fontos összefüggéshez juthatunk abból a tényből kiindulva, hogy a termodinamikai potenciálok extenzívek, természetes változóik pedig vagy extenzívek, vagy intenzívek. Ez azt jelenti, hogy ha a rendszer méretét λ -szorosára változtatjuk, akkor egyensúlyban az extenzív változók λ -szorosukra nőnek, az intenzív változók nem változnak. Ezért:

$$\begin{aligned} U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) &= \lambda U(S, V, n), \\ H(\lambda S, p, \lambda n) &= \lambda H(S, p, n), \\ F(T, \lambda V, \lambda n) &= \lambda F(T, V, n), \\ G(T, p, \lambda n) &= \lambda G(T, p, n) \end{aligned} \quad (1.263)$$

Az ilyen függvényekre igaz Euler tétele, melyet a következőképpen fogalmazhatunk meg egy változóra: ha egy $f(x)$ függvényre igaz, hogy $f(\lambda x) = \lambda f(x)$, akkor az $f(x) = cx$ homogén lineáris függvény, ahol $c = f'$. Ennek bizonyításához deriváljuk az egyenletet λ szerint: $xf'(x) = f(x)$, majd vegyük a $\lambda = 1$ helyen. Ez általánosítható több változó esetére is.

Az Euler-tételt U -ra alkalmazva megállapíthatjuk, hogy U mindhárom változójának homogén lineáris függvénye

$$U(S, V, n) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} n. \quad (1.264)$$

A korábban látott állapotegyenleteket felhasználva

$$U(S, V, n) = TS - pV + \mu n. \quad (1.265)$$

Hasonlóan

$$\begin{aligned} H(S, p, n) &= U + pV = TS + \mu n \\ F(T, V, n) &= U - TS = -pV + \mu n \\ G(T, p, n) &= U - TS + pV = \mu n. \end{aligned} \quad (1.266)$$

Ezen összefüggéseket a termodinamikai Euler-egyenleteknek nevezzük. Jelentőségük, hogy magukra a fundamentális egyenletekre, nem csak azok differenciáljaira vonatkoznak. Az utolsó egyenletből láthatóan G arányos n -nel. Emiatt μ jelentése: mólnyi szabadentalpia.

Megjegyzés: (1.265) összefüggés általánosítható:

$$U = \sum_{i=1}^N X_i \xi_i, \quad (1.267)$$

ahol $X_i - \xi_i$ az i . kölcsönhatásra jellemző mennyiségpárok (l. 1.1 táblázat).

Az U fenti alakjából

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dn + nd\mu. \quad (1.268)$$

Ezt összevetve az (1.177) fundamentális egyenlettel látjuk, hogy:

$$SdT - Vdp + nd\mu = 0. \quad (1.269)$$

Ez a *Gibbs-Duhem reláció*. Jelentése, hogy a rendszer a kölcsönhatások számával azonos mennyiségű intenzív paramétere nem független egymástól. Vagyis *egy rendszer pusztán intenzív paraméterekkel nem jellemezhető*.

Megjegyzés: Ez is általánosítható tetszőleges számú kölcsönhatás esetére:

$$\sum_{i=1}^N \xi_i dX_i = 0. \quad (1.270)$$

N kölcsönhatás esetén csak $N - 1$ független intenzív mennyiség létezik, a rendszer jellemzéséhez legalább egy extenzív mennyiségre szükség van.

A szabad energiára és szabad entalpiára az állapotegyenleteket felhasználva differenciálegyenleteket írhatunk fel, ezek a *Gibbs-Helmholtz egyenletek*. Állandó anyagmennyiség esetére felírva (és az n függést nem kiírva) az

1. ha ismerjük $U(S, V)$ -t, akkor

$$F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad (1.271)$$

amit a

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - \frac{F}{T^2} \quad (1.272)$$

azonosságot felhasználva

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V \quad (1.273)$$

alakba is írhatunk.

2. ha ismerjük $H(p, T)$ -t, akkor

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p. \quad (1.274)$$

A fentiek megfelelő

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V - \frac{G}{T^2} \quad (1.275)$$

azonosságot használva ezt is átalakíthatjuk

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p. \quad (1.276)$$

1.3.14. III. főtétel

Nernst kémiai reakciókkal foglalkozva alkotta meg a Nernst-tételt, amit aztán Planck általánosított III. főtétellé. Kémiai reakció alatt egy olyan több anyagot tartalmazó (azaz nem homogén) rendszerben végbemenő folyamatot értünk, ahol az egyes összetevők átalakulhatnak egymásba. A kémiai reakciók termodinamikai tárgyalásáról az 1.3.17.4 fejezetben lesz szó.

A kémiai reakciók tárgyalásakor két fogalmat érdemes bevezetni:

- *Kémiai affinitás* (azaz „hajlandóság”), jele A : azt jellemzi, hogy milyen gyorsan megy végbe egy adott reakció. A reakcióra való hajlandóság a rendelkezésre álló maximális munka mennyiségétől függ alapvetően. Ezért egy izoterm-izochor rendszerben $A_V = -\Delta F = F_1 - F_2$, egy izoterm-izobár rendszerben $A_p = -\Delta G = G_1 - G_2$. Az affinitás, vagyis a maximális kinyerhető munka pl. galvánelemekben lezajló reakciók esetén mérhető az elem elektromotoros erejének mérésével.
- *Reakcióhő*: a folyamatban a rendszer által leadott hő, vagyis az 1.87 I. főtételbe beírandó hő -1 -szerese: $\bar{Q} = -Q$. Ha $\bar{Q} > 0$, akkor a reakció hőtermelő (exoterm), $\bar{Q} < 0$ esetén pedig hőelnyelő (endoterm). Az I. főtételből állandó térfogat mellett:

$$\bar{Q}_V = -Q_V = -\Delta U = U_1 - U_2, \quad (1.277)$$

állandó nyomás mellett

$$\bar{Q}_p = -Q_p = -\Delta H = H_1 - H_2. \quad (1.278)$$

A Gibbs-Helmholtz egyenletek szerint:

$$A_V = F_1 - F_2 = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\partial(F_1 - F_2)}{\partial T} \right)_V, \quad (1.279)$$

itt az első tag éppen $\bar{Q}_V$, vagyis

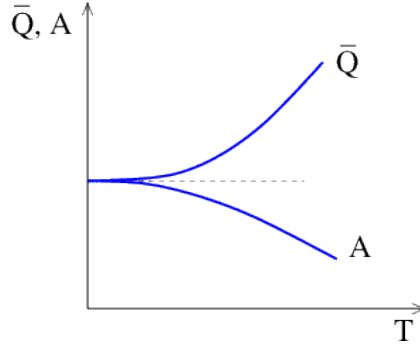
$$A_V = \bar{Q}_V + T \left(\frac{\partial A_V}{\partial T} \right)_V. \quad (1.280)$$

Hasonló egyenlet írható fel A_p és $\bar{Q}_p$ kapcsolatára

$$A_p = \bar{Q}_p + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_p. \quad (1.281)$$

Tehát $\bar{Q}_V$ illetve $\bar{Q}_p$ ismeretében megadható $\bar{A}_V$ illetve $\bar{A}_p$. Olykor ezeket az egyenleteket is hívják Gibbs-Helmholtz egyenleteknek.

Nernst a kémiai reakciók tanulmányozása során jutott el tétele megfogalmazásához: a reakcióhő és az affinitás közötti kapcsolatot vizsgálta különféle szilárd és cseppfolyós anyagokban a hőmérséklet függvényében. Tapasztalatai alapján kimondta (*Nernst-tétel*), hogy $T \rightarrow 0$ esetén A_V és $\bar{Q}_V$ azonos értékhez tart, és a két mennyiség hőmérsékletfüggésének meredeksége nulla felé közeledik. (l. 1.45 ábra). Azaz:



1.45. ábra. Nulla hőmérséklet felé tartva $\bar{Q}$ és A viselkedése.

$$\lim_{T \rightarrow 0} A_V = \lim_{T \rightarrow 0} \bar{Q}_V, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial A_V}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{Q}_V}{\partial T} = 0. \quad (1.282)$$

Az, hogy nulla hőmérsékleten $A_V = \bar{Q}_V$, az látszik a (1.280) egyenletből is (ha $(\frac{\partial A_V}{\partial T})_V$ véges marad). Hasonlóképpen, ezt az egyenletet deriválva kapjuk

$$0 = \left(\frac{\partial \bar{Q}_V}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 A_V}{\partial T^2} \right)_V, \quad (1.283)$$

amiből következik a $\left(\frac{\partial \bar{Q}_V}{\partial T} \right)_V = 0$, ha a második derivált véges marad. Nernst megfigyelése tehát valójában annak a konstatálása, hogy a A_V és $\bar{Q}_V$ első deriváltjai egymás felé tartanak.

Planck ezt általánosította úgy, hogy homogén szilárd és cseppfolyós anyagok esetén a belső energiára (a reakcióhő $-\Delta U$ volt) és a szabad energiára (az affinitás $-\Delta F$ volt) is érvényes, hogy $T \rightarrow 0$ esetén U és F , valamint a T szerinti deriváltjaik egymáshoz tartanak:

$$\lim_{T \rightarrow 0} U(T) = \lim_{T \rightarrow 0} F(T), \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial F(T)}{\partial T}. \quad (1.284)$$

Miután az entrópia $S = \frac{U-F}{T}$, ezért ennek nulla hőmérsékleti limesze a l'Hospital szabály alapján:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \frac{\left(\frac{\partial U(T)}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial F(T)}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_V} = \left(\frac{\partial U(T)}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial F(T)}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (1.285)$$

Mivel $S = - \left(\frac{\partial F(T)}{\partial T} \right)_V$, ezért az S nullához tartása az F érintőjének, és ezzel együtt U érintőjének eltűnését is magával vonja.

A fenti összefüggés a *termodinamika III. főtétele: homogén (szilárd vagy cseppfolyós) anyagok entrópiája az abszolút nulla hőmérsékleten nullává válik.*

Ideális gáz esetén úgy tűnik, hogy a III. főtétele nem érvényes, hiszen

$$S(T) = S_0 + nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}. \quad (1.286)$$

Emiatt $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = -\infty$. Ez azonban csak arra utal, hogy nulla hőmérséklet felé tartva az ideális gáz közelítés tarthatatlanná válik, ezért a fenti entrópia formula sem lesz érvényes. Ha gáz is marad egy anyag, a $T \rightarrow 0$ hőmérséklet közelében a kvantumos effektusok nem hagyhatók figyelmen kívül (gázelfajulás). A statisztikus fizika megközelítésében [12, 13] a (1.232) Boltzmann statisztika helyett kvantumstatisztikákat kell használnunk (Fermi-Dirac vagy Bose-Einstein statisztika), amelyek már a III. főtételel konzisztens eredményeket szolgáltatnak.

Közvetett tapasztalatok alapján kísérletileg is azt állíthatjuk, hogy gázokra is érvényes a III. főtétele, tehát abszolút nulla hőmérsékleten minden egyensúlyi homogén rendszer entrópiája nulla.

Alapvetően tehát a III. főtétele tapasztalati tényeken alapuló posztulátum. A statisztikus fizikai tárgyalásban megmutatható, hogy az alapállapot egyértelműségének következménye.

Megjegyzés: Előfordulhat, hogy az anyag nem egyensúlyi állapotba „fagy be” (üvegek, kondenzátumok). Ilyenkor véges ún. *maradék entrópiája* lesz a rendszernek. Amennyiben azonban kvantumos hatásokat is figyelembe veszünk az alapállapot véges rendszerekben egyértelmű, vagyis entrópiája nulla hőmérsékleten nulla (l. 1.3.11 fejezet) a III. főtételenek megfelelően.

Mivel $S(0) = 0$, ezért a korábbi (1.167) egyenletünket

$$S(T) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{nC_R(T')}{T'} dT' \quad (1.287)$$

alakba írhatjuk.

A III. főtétele következményei:

- Az (1.287) képlet jobb oldala csak akkor lehet nulla $T \rightarrow 0$ esetén, ha az integrandus számlálója $1/T$ -nél lassabban divergál. Emiatt

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_R(T) = 0. \quad (1.288)$$

Ez igaz valamennyi fajhőre, hőkapacitásra illetve mólhőre.

- az (1.113) β_p hőtágulási együttható a Maxwell relációk alapján

$$\beta_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (1.289)$$

Mivel $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$ a p -től függetlenül, ezért a p szerinti deriváltra is igaz lesz a nullához tartás, azaz

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta_p = 0. \quad (1.290)$$

A III. főtétel egy alternatív megfogalmazása az, hogy *a nulla abszolút hőmérséklet, bár tetszőlegesen megközelíthető, el nem érhető.*

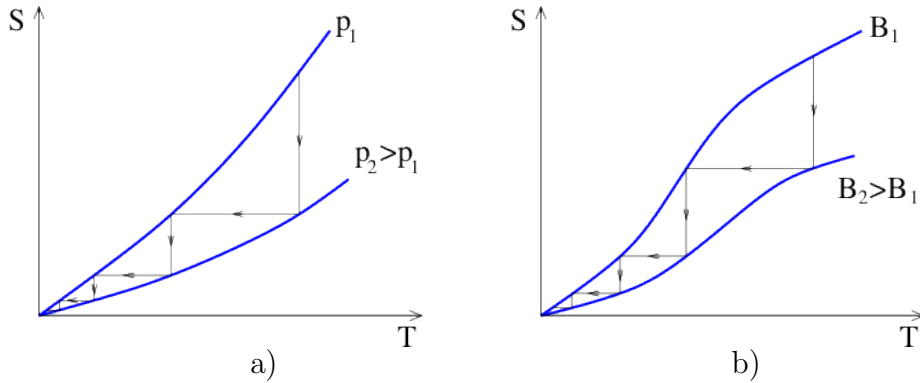
Ez szigorúan is bizonyítható, mi az alábbi megfontolásokkal élünk:

- Az 1.3.8 fejezetben láttuk, hogy az abszolút nulla hőmérsékletet Carnot-körfolyamattal nem érhetjük el. Mivel nincsen $T < 0$ rendszer, ezért hűtőgéppel vagy hidegebb testtel való érintkezés során sem érhető el a nulla hőmérséklet. Ha ugyanis vesszük a létező leghidegebb testet mint hőtartályt, és azzal lehűtjük az anyagunkat, onnantól már minden folyamat során csak hőfelvétel történhet. Mivel $\delta Q/C = \delta T$, és $C \geq 0$ ezért ez a hőmérséklet növekedésével jár. Ráadásul $T \rightarrow 0$ közelében $C \rightarrow 0$, ami kis hőfelvétel esetén is egyre nagyobb hőmérsékletnövekedést jelent.
- Az egyetlen lehetőség a hőmérséklet csökkentésére, ha adiabatikusan elszigeteljük a rendszert, és olyan folyamatot indítunk el benne, amely a hőmérsékletét csökkenti (*adiabatikus hűtés*). Gázoknál például ezt elérhetjük, ha egymás után elvégezzük a gáz izoterm összenyomását, majd adiabatikus tágulását, aminek során a gáz lehűl. Az S - T diagramon a folyamat az 1.46/a ábrán látható. Mivel az $S(T, p = \text{áll.})$ görbék mind a nullába futnak be, véges lépésben nem tudjuk elérni a nulla hőmérsékletet.
- Az adiabatikus hűtés egy gyakran használt változata az *adiabatikus lemágnesezés* eljárása, ami a gyakorlatban jól használható igen kis hőmérsékletek elérésére. Alapja, hogy egy paramágneses anyag izotermikus mágnesezésénél S csökken, adiabatikus lemágnesezésénél T csökken. Így, ha az 1.46/b ábrán látható utat követjük az S - T diagramon, az anyag lehűl, de véges lépésben most se érhetjük el a nulla hőmérsékletet.

1.3.15. Termodinamika anyagi kölcsönhatás jelenlétében, kémiai potenciál

A kémiai potenciál meghatározásához differenciálegyenletet írhatunk fel az (1.266) Euler-egyenlet alapján

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{V}{n} = v_M, \quad (1.291)$$



1.46. ábra. a) Adiabatikus hűtés. b) Adiabatikus lemágnesezés.

a móltérfogat.

Például ideális gázra az állapotegyenletből

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = v_M = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}. \quad (1.292)$$

Az differenciálegyenlet megoldásából $\mu_0(T) = \mu(T, p_0)$ jelöléssel

$$\mu(T, p) = \mu_0(T) + RT \ln \frac{p}{p_0}. \quad (1.293)$$

Megjegyzés: A jegyzetben a kémiában elterjedt módon mólbán mérjük az anyagmennyiséget, míg a statisztikus fizikában inkább darabszámban szokták mérni. Ott a

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}, \quad G = \mu N \quad (1.294)$$

összefüggések lesznek igazak.

Ha az anyag töltést is visz magával (pl. elektron vagy iontranszport), akkor, dG -vel jelölve most az anyag nélkül érvényes szabadentalpiát, az elektrokémiai szabadentalpia kifejezése:

$$dG_{\text{el.kém.}} = dG + \mu dn + \varphi dq = dG + \mu dn + \varphi e N_A dn = dG + (\mu + \varphi e N_A) dn. \quad (1.295)$$

Az anyagi kölcsönhatást jellemző intenzív változó tehát a kémiai potenciál helyett az ún. *elektrokémiai potenciál* lesz

$$\mu_{\text{el.kém.}} = \mu + \varphi e N_A. \quad (1.296)$$

Ha a töltés negatív (elektron transzport), akkor persze $\mu_{\text{el.kém.}} = \mu - \varphi e N_A$. Ha ekkor nem a mólnyi, hanem a darabszámra felírt szabadentalpiát tekintjük:

$$dG_{\text{el.kém.}} = dG + \mu dN + \varphi dq = dG + \mu dN - \varphi e dN = dG + (\mu - \varphi e) dN, \quad (1.297)$$

ahonnan $\mu_{\text{el.kém.}} = \mu - \varphi e$, amit szilárdtestfizikában majd sokat használunk.

1.3.16. Fázisátalakulások

A következőkben a fázisátalakulások, és a fázisegyensúly feltételei lesz a témánk, majd a termodinamikát a kémiai reakciók tárgyalásával zárjuk.

Érdekes két fogalmat már az elején tisztázni. Az egyik a *komponens* fogalma: ez a mi számunkra egy adott kémiai összetételű anyagot fog jelenteni.

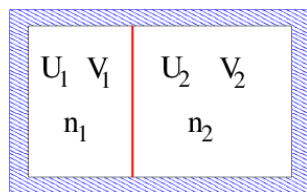
A másik fogalom a *fázis*. Ez egy adott anyag homogén része, amit fázishatár zár le. Ezen áthaladva bizonyos fizikai tulajdonságok ugrásszerűen megváltoznak. Fázist alkotnak az anyag egyes halmazállapotai, de a fázis fogalma ennél általánosabb, azaz minden halmazállapot külön fázis, de nem minden fázis külön halmazállapot. Lehetséges például szerkezeti átalakulás is, például a szilárdtestfizikából ismert paramágneses-ferromágneses fázisok között.

Egy fázisban lehet többféle komponens, és egy komponens előfordulhat több fázisban is. Inhomogénnek nevezzük azokat a rendszereket, ahol többféle komponens többféle fázisban található meg, melyek között anyagátadás lehetséges. A korábbiakban mindeddig egyetlen komponens egyetlen fázisával foglalkoztunk.

Először egy komponensű rendszereket fogunk tekinteni, ezekben vizsgáljuk meg a különböző fázisok egyensúlyának feltételeit. Vegyünk tehát egy inhomogén egy komponensű rendszert, melyben különböző fázisok találhatók. Mit mondanak erre a rendszerre a termodinamika általános elvei?

1.3.16.1. Zárt rendszer

Először tekintsünk egy zárt rendszert, amelyben az egyszerűség kedvéért *két fázis* legyen jelen. Az egyik rendszer állapotjelzői legyenek U_1 belső energia, V_1 térfogat és n_1 anyagmennyiség, a másiké U_2 , V_2 és n_2 (l. 1.47 ábra). Mivel a rendszerünk zárt, ezek a



1.47. ábra. Két fázisból álló inhomogén zárt rendszer, fázishatárral.

mennyiségek nem változnak a teljes rendszerben, azaz

$$\begin{aligned}
 U_1 + U_2 = U = \text{konstans} & \Rightarrow dU_2 = -dU_1 \\
 V_1 + V_2 = V = \text{konstans} & \Rightarrow dV_2 = -dV_1 \\
 n_1 + n_2 = n = \text{konstans} & \Rightarrow dn_2 = -dn_1.
 \end{aligned} \tag{1.298}$$

Az egyensúly feltétele az entrópia maximuma, aminek szükséges feltétele $dS = 0$. Mivel az entrópia extenzív mennyiség:

$$S = S(U_1, V_1, n_1) + S(U_2, V_2, n_2). \quad (1.299)$$

Ennek teljes differenciálja

$$\begin{aligned} dS = & \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, n_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, n_1} dV_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1} \right)_{U_1, V_1} dn_1 + \\ & + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, n_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, n_2} dV_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2} \right)_{U_2, V_2} dn_2 = 0. \end{aligned} \quad (1.300)$$

Figyelembe véve a megváltozások között fennálló kényszereket, a következő feltételeket kapjuk:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, n_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, n_2} = 0 & \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 = T_2 \\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, n_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, n_2} = 0 & \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow p_1 = p_2 \\ \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1} \right)_{U_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2} \right)_{U_2, V_2} = 0 & \Rightarrow -\frac{\mu_1}{T_1} = -\frac{\mu_2}{T_2} \Rightarrow \mu_1 = \mu_2. \end{aligned} \quad (1.301)$$

Vagyis az egyensúly feltétele a kölcsönhatásokhoz tartozó intenzív állapotjelzők egyenlősége.

1.3.16.2. Izoterm-izochor rendszer

Most olyan rendszert vizsgálunk, ahol a hőmérséklet és a térfogat állandó. Az általános leírás felé elmozdulva most megengedünk többféle (k -féle) fázist is. A rendszerben továbbra is fennmaradó kényszerek a teljes térfogat és teljes anyagmennyiség állandósága: $\sum_{i=1}^k V_i = \text{állandó}$ és a $\sum_{i=1}^k n_i = \text{állandó}$. A megváltozásokkal kifejezve $\sum_{i=1}^k dV_i = 0$ és a $\sum_{i=1}^k dn_i = 0$

Ebben az esetben, mint korábban láttuk (l. 1.3.12 fejezet), az egyensúly feltétele az F szabadenergia minimuma. Mivel extenzív mennyiség,

$$F = \sum_{i=1}^k F_i(T, V_i, n_i). \quad (1.302)$$

Egyensúlyban

$$dF = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F_i}{\partial V_i} \right)_{T, n_i} dV_i + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{T, V_i} dn_i = 0. \quad (1.303)$$

A kényszereket Lagrange-multiplikátorral vesszük figyelembe, vagyis a fenti differenciálhoz hozzáadjuk a nulla $\lambda_1 \sum_{i=1}^k dV_i$ és $\lambda_2 \sum_{i=1}^k dn_i$ kifejezéseket. A megoldandó egyenlet ekkor

$$\sum_{i=1}^k \left[\left(\frac{\partial F_i}{\partial V_i} \right)_{T, n_i} + \lambda_1 \right] dV_i + \sum_{i=1}^k \left[\left(\frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{T, V_i} + \lambda_2 \right] dn_i = 0. \quad (1.304)$$

Ez akkor teljesül, ha az immár független megváltozásokra

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F_i}{\partial V_i} \right)_{T, n_i} + \lambda_1 = 0 & \Rightarrow p_i = -\lambda_1 \\ \left(\frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{T, V_i} + \lambda_2 = 0 & \Rightarrow \mu_i = -\lambda_2 \end{aligned} \quad (1.305)$$

minden i -re, vagyis egyensúlyban az összes fázis kémiai potenciálja és nyomása megegyezik.

1.3.16.3. Izoterm-izobár rendszer

Végül olyan rendszert tekintünk, ahol a hőmérséklet és a nyomás állandó. Tekintsünk itt is többféle (k -féle) fázist.

Az egyensúly feltétele a szabadentalpia minimuma, azaz $dG = 0$, miközben figyelembe kell vennünk a $\sum_{i=1}^k n_i = \text{állandó}$ kényszerfeltételt, ami a megváltozásokkal kifejezve $\sum_{i=1}^k dn_i = 0$. Ezt, ahogyan korábban is tettük, egy λ Lagrange-multiplikátorral fogjuk figyelembe venni. A minimum feltételhez hozzáadjuk a λ -val megszorozott kényszerfeltételt, s az így kapott egyenletet oldjuk meg az immár független megváltozásokra.

A szabadentalpia extenzivitása következtében

$$G = \sum_{i=1}^k G_i(T, p, n_i). \quad (1.306)$$

A megoldandó egyenlet tehát

$$\sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p} dn_i + \lambda \sum_{i=1}^k dn_i = 0, \quad (1.307)$$

amiből következően

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \mu_i(T, p) = -\lambda \quad (1.308)$$

minden i -re, vagyis az egyensúly feltétele a kémiai potenciál homogenitása.

Megjegyzés: Érdekes módon az egyensúly feltételében a mólszámok (anyagmennyiségek) nem szerepelnek expliciten. Ez azt jelenti, hogy egyensúly a fázisok bármilyen megoszlása esetén lehetséges. Ez valóban tapasztalati tény a halmazállapotváltozásoknál.

Tehát anyagi kölcsönhatás esetén az egyensúly feltétele (T és p homogén) kiegészül az anyagi kölcsönhatáshoz tartozó intenzív változó, a μ kémiai potenciál homogenitásával.

Megjegyzés: Ha töltött részecskék transzportját tekintjük, akkor az elektrokémiai potenciál lép a kémiai potenciál helyébe.

Példaként nézzük meg, hogyan kapható meg az (1.51) barometrikus magasságformula a kémiai potenciál állandóságából. Tekintsünk tehát ideális gázt gravitációs térben, izotermikus atmoszférát feltételezve. A kémiai potenciál kifejezéséhez a tér nélküli esethez képest hozzáadódik egy magasságtól függő korrekció

$$\mu' = \mu(T, p) + \mu_g(z). \quad (1.309)$$

A $\mu_g(z)$ fizikailag azt az energiakülönbséget jelenti, amelyet a részecske megnyer, mikor z magasságba kerül (valamilyen referenciaponthoz képest). Ez tehát a részecskék helyzeti energiájával egyezik meg. A helyzeti energia ugyanis a részecskék belső energiájaként, végső soron pedig a kémiai potenciál részeként jelenik meg. Mivel az anyagmennyiséget mólból számoltuk, a potenciális energiát is egy móltra vonatkoztatva kell megadnunk, így

$$\mu_g(z) = N_A m g z + C, \quad (1.310)$$

ahol N_A az Avogadro-szám, m a molekulatömeg, a C konstans pedig a vonatkoztatási pont kémiai potenciáljától függő állandó.

A kémiai potenciál értéke z magasságban tehát

$$\mu'(T, p(z)) = \mu(T, p(z)) + N_A m g z + C, \quad (1.311)$$

ahol a nyomás magasságfüggését is kiírtuk.

A légkör akkor van egyensúlyban, ha a kémiai potenciál homogén, azaz független a magasságtól. A fenti egyenletet z szerint deriválva tehát nullát kell kapnunk:

$$\left(\frac{\partial \mu'(T, p(z))}{\partial z} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu(T, p(z))}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dz} + N_A m g = 0. \quad (1.312)$$

A jobb oldal első tagja $\left(\frac{\partial \mu(T, p(z))}{\partial p} \right)_T = v_M = \frac{V}{n}$ fajlagos térfogat (vagy fajtérfogat), ideális gázra $\frac{RT}{p}$. Vagyis azt kaptuk, hogy

$$\frac{RT}{p} \frac{dp}{dz} + N_A m g = 0. \quad (1.313)$$

Figyelembe véve, hogy $R = N_A k$, a fenti egyenletből

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT} dz, \quad (1.314)$$

és innen

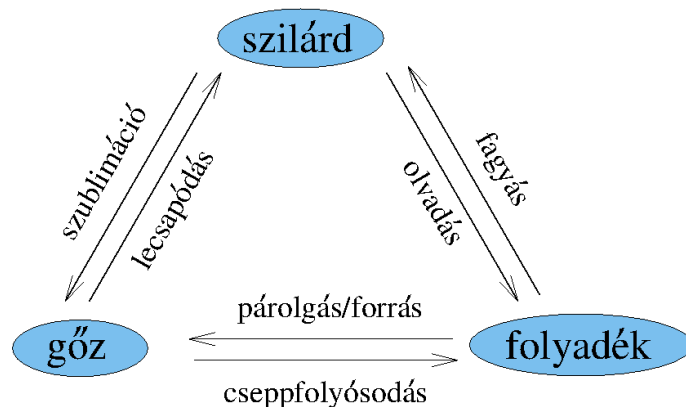
$$p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad (1.315)$$

ahol $p(0)$ a $z = 0$ szinten mérhető nyomás. Ez valóban megegyezik a barometrikus magasságformula (1.51) képletével.

1.3.16.4. Halmazállapotváltozások – tapasztalatok

A halmazállapotváltozások a leghétköznapiabb fázisátalakulások. Foglalkozunk össze röviden, milyen kísérleti tényeket ismerünk ezekről.

Három halmazállapottal, és a köztük levő, bármilyen irányban végigmenő reverzibilis átalakulásokkal foglalkozunk. A lehetséges folyamatokat a 1.48 ábra szemlélteti.



1.48. ábra. Halmazállapotok és halmazállapotváltozások.

Olvasás és fagyás. Tapasztalati tény az, hogy szilárd anyagokat melegítve a hőmérséklet egy ideig emelkedik, majd állandó T_o hőmérsékleten az anyag cseppfolyósodni kezd: T_o az olvasáspont. Megfordítva a folyamatot a cseppfolyós anyag ugyanezen hőmérsékleten kezd megszilárdulni, azaz a fagyáspont és az olvasáspont megegyezik.

Megjegyzés: A határozott olvasáspont a kristályos anyagok jellemzője, amorf anyagok (mint például az üveg) egy hőmérséklettartományban fokozatosan olvasznak meg.

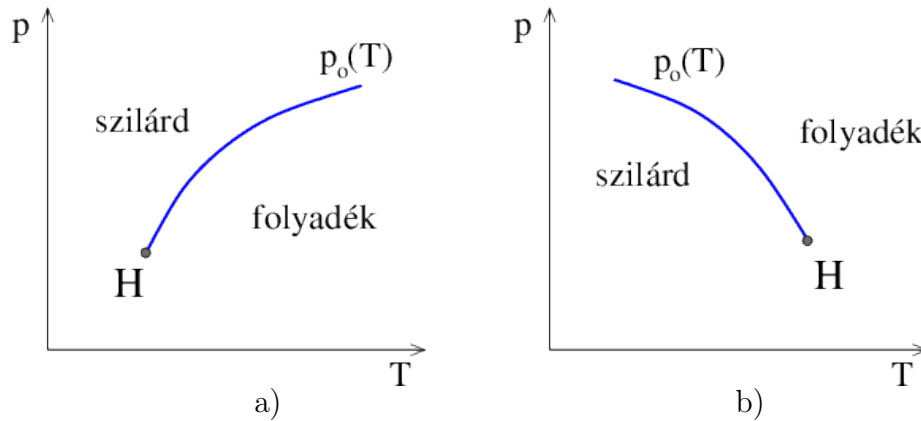
Megjegyzés: A hőmérséklet azért állandó az olvasás során, mert a betáplált hő lényegében az alkotórészek közötti kötések felszabadítására fordítódik. Emiatt a molekulák helyzeti energiáját növeli csak, a mozgását (amely a hőmérsékletben jelentkezik) nem.

Az olvasást illetve fagyást hőátadás kíséri. Definiálhatjuk az olvasáshőt illetve fagyáshőt, mely az egységnyi mennyiségű (pl. mólnyi vagy adott tömegű) anyag megolvasztásához szükséges, illetve fagyásakor felszabaduló hő. Víz esetében például ez $335 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, meglehetősen nagy érték.

Tapasztalat az, hogy az olvasék és a szilárd fázisú anyag mennyiségtől függetlenül egyensúlyban lehet megfelelő T és p értékek esetén. A fázisegyensúly tehát független a fázisok mennyiségétől. Ezt kaptuk korábban a fázisegyensúly termodinamikai vizsgálatából is.

Tapasztalat az, hogy a fagyás illetve olvasás megfelelő $p_o(T)$ viszony esetén következik be, amely függvény kimérhető. A p - T diagramon ábrázolva kapjuk a *fázisgörbét*,

jelen esetben az *olvadási görbét*. Az inverz reláció $T_o(p)$ megadja az olvadáspont nyomásfüggését.



1.49. ábra. a) Normális anyagok olvadási görbéje. b) Abnormális anyagok olvadási görbéje.

Az olvadáskor történő viselkedés alapján az anyagok kétfélék lehetnek (l. 1.49 ábra).

- *normális anyagok*: itt a fajlagos térfogat ($\frac{V}{n}$ illetve $\frac{V}{m}$) olvadáskor megnő; ezek melegítésre táguló anyagok. Ezekben az anyagokban az olvadáspont a nyomás növelésére nő azaz a fázisgörbére $\frac{dT_o}{dp} > 0$ vagy $\frac{dp_o}{dT} > 0$.
- *abnormális anyagok*: ezeknél a fajlagos térfogat ($\frac{V}{n}$ illetve $\frac{V}{m}$) olvadáskor lecsökken, vagyis a sűrűség megnő. Ezek az anyagok melegítésre összehúzódnak, és olvadáspontjuk a nyomás növelésére csökken, azaz a fázisgörbére $\frac{dT_o}{dp} < 0$ vagy $\frac{dp_o}{dT} < 0$.

Ilyen abnormális anyag a víz 4°C alatt: itt a sűrűség csökken a hőmérséklet csökkentésével, azaz $\rho_{\text{jég}} < \rho_{\text{víz}}$. Ennek következménye, hogy a jég úszik a vízben, és hogy a tó befagyása a felszínen kezdődik. Hogy a víz olvadáspontja a nyomás növekedésével csökken, arra jó kísérlet a *jégvágás* bemutatása: ha egy jégtömbön huzalt vetünk át, amelyre súlyokat kötünk, akkor a huzal alatt a nyomás megnő. Emiatt a jég olvadáspontja T_o lecsökken, és nulla fok körüli jégtömb esetén ez elég lehet ahhoz, hogy azon a nyomáson már a folyékony halmazállapot a stabilabb. A jég tehát megolvad a huzal alatt, a huzal behatol a jégtömbbe, a súlyok leesnek. A huzal felett azonban ismét normál körülmények uralkodnak, és a jégtömb újra egybe fagy (regeláció).

Szokás a korcsolyázást is a jég olvadáspontjának nyomás hatására való csökkenéseként értelmezni, azonban a konkrét számítások nem igazán támasztják alá ezt az értelmezést [18], mert az olvadáspont csökkenése normális emberi méreteket figyelembe véve igen csekély (kb. $\frac{1}{5}$ fok). Úgy tűnik, a súrlódás többet számít: így a valódi ok inkább a súrlódás hatására történő olvadás.

A fázisgörbe speciális pontja a H *hármaspont*, ahol a három fázis egyensúlyban van (l. 1.49 ábra). Csak az olvadás felől nézve a p_H alatt a szilárd és folyékony fázis nem lehet egyensúlyban.

Megjegyzés: Az, hogy a hőmérséklet emelésével a fajtérfogat növekszik együtt jár az olvadáspont nyomás hatására történő csökkenésével (és viszont), a Le Chatelier elv megnyilvánulása. Ezen elv szerint a rendszer válasza mindig csökkenteni igyekszik a külső hatást. Jelen esetben ez úgy érvényesül, hogy ha megnöveljük a külső nyomást, ezzel lecsökken az olvadáspont, az anyag megolvadhat, ezzel lecsökken a térfogata, ami csökkenti a külső nyomást.

Megjegyzés: Szennyezett anyag fagyáspontja lecsökken. Sózott jég például adott hőmérsékleten megolvad, eközben hőt von el a környezetétől. Ezt a jelenséget később számolni is fogjuk.

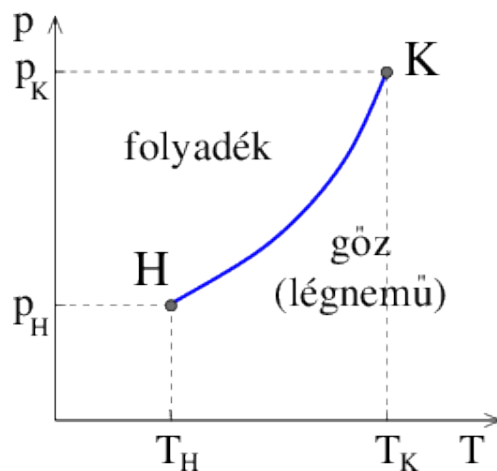
Megjegyzés: Fagyás során elérhető, hogy a rendszer nem egyensúlyi állapotában is hosszabb ideig fennmaradjon, azaz a folyadékok az adott nyomáshoz tartozó fagyáspont alá is hűthetők: ez a túlhűlés jelensége. Ekkor azonban a legkisebb zavar (pl. rázkódás) hatására azonnal megfagy a túlhűtött folyadék [19].

Párolgás, forrás és cseppfolyósodás. Folyadék minden hőmérsékleten párologhat, azaz légnemű halmazállapotba mehet át. A környezet sokfélesége miatt általánosságban leírni elég bonyolult ezt a folyamatot. Egyszerűsítésként nézzük a zárt térben történő párolgást.

Tapasztalat szerint adott hőmérsékleten egyensúly áll be a párolgás és cseppfolyósodás között, vagyis időegység alatt ugyanakkora mennyiségű anyag párolog el, mint amennyi cseppfolyósodik. A folyadék feletti térben meghatározott gőznyomás alakul ki: vagyis fázisegyensúly áll be. A folyadékával egyensúlyban levő gőzt *telített gőznek* hívjuk. A fázisgörbe, azaz a *gőznyomás görbe*, vagyis a telített gőz gőznyomásának hőmérsékletfüggése itt is kimérhető: $p_g(T)$ (l. 1.50 ábra). A tapasztalatok szerint a $\frac{dp_g(T)}{dT} > 0$, a hőmérséklet növelésével a telített gőz nyomása mindig nő.

Gáznemű halmazállapotban vizsgálva az anyagot, azaz a gőzt tekintve valamilyen T hőmérsékleten és p nyomáson azt találjuk, hogy ha $p < p_g(T)$ (ekkor beszélünk *telítetlen gőzről*), akkor (a kritikus ponttól távol, l. később) közelítőleg úgy viselkedik, mint általában a valódi gázok, azaz az ideális gáz (1.2) gáztörvénye nagyjából igaz az állapotjelzőire. Szabad térbe történő párolgásnál általában a gőz telítetlen marad, nem alakul ki fázisegyensúly. A folyadék folyamatosan párolog, mennyisége csökken. Hasonló módon telítetlen marad a folyadékával nem érintkező gőz az egyensúlyi hőmérséklet felett vagy az egyensúlyi nyomás alatt. Telített gőzt felmelegítve, illetve nyomását csökkentve telítetlenné válik.

A gáz (gőz) nyomása azonban nem haladhatja meg $p_g(T)$ -t. Ha adott hőmérsékleten egy zárt térbe helyezett gőzt összenyomunk, amikor a gőz nyomása eléri $p_g(T)$ -t, a gőz



1.50. ábra. Gőznyomás görbe.

telített lesz, elkezd lecsapódni, megjelenik a folyadék fázis. Emiatt a $p_g(T)$ értéket telítési gőznyomásnak is hívják. Az anyag nyomása mindaddig nem emelkedik tovább, amíg teljesen át nem alakul folyadékká. Hasonló jelenség játszódik le, ha állandó térfogat vagy nyomás esetén hűtjük a gőzt, előbb-utóbb a gőz nyomása meghaladja a telítési gőznyomást, a gőz telítésbe megy, és megindul a lecsapódás.

Molekuláris szinten a jelenséget megérthetjük a következőképpen. A folyadékból kilépő molekulák száma a hőmérséklettel arányos, T -vel nő. A légnemű halmazállapotból történő lecsapódás viszont a gőz sűrűségétől függ, ρ -val nő. A sűrűség arányos a nyomással $\rho \sim p$. Adott hőmérsékleten, ha a folyadék felől tekintve $N_{ki} > N_{be}$, akkor a nyomás nő a gőztérben, emiatt N_{be} is nő, egészen addig, míg $N_{ki} = N_{be}$ egyensúly ki nem alakul. Innen látható az is, hogy az egyensúlyi nyomás csak N_{ki} -től, azaz végső soron csak T -től függ.

Mindezek a jelenségek azonban csak akkor játszódnak le, ha a gáz hőmérséklete ill. nyomása kisebb mint egy meghatározott kritikus T_K érték, ill. a hozzá tartozó nyomás $p_K = p_g(T_K)$. Ezt a (p_K, T_K) pontot *kritikus pontnak* hívjuk, és ez a gőznyomás görbe vége (l. 1.50 ábra). A kritikus pontban a párolgáshő eltűnik, a fázisátmenet nem jár a fázisok együtt létezésével: a fázisátalakulás másodrendű lesz, erre később a 1.3.16.7 fejezetben még visszatérünk. A kritikus pont sajátossága, hogy ott az anyagbeli spontán sűrűségfluktuációk rendkívül megnőnek. Az eltérő sűrűségű helyek törésmutatója is eltérő, vagyis rajta a fény szóródik. Optikailag ezért a másodrendű fázisátalakulást az eredetileg átlátszó anyagokban (pl. vízben vagy CO_2 -ben) az anyag átlátszatlanná, opállossá válása jelzi. Ez a *kritikus opaleszcencia* jelensége.

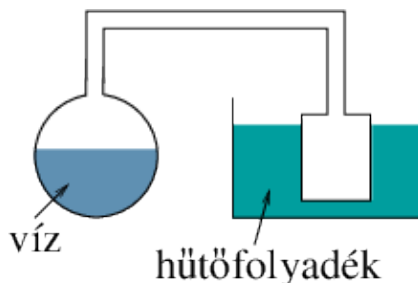
A kritikus nyomás illetve hőmérséklet felett megszűnik a különbség a folyadék és légnemű halmazállapot között. Az anyag a permanens folyadék (illetve permanens gáz) állapotban marad, nyomása tetszőlegesen növelhető, nincs fázisátalakulás, az anyag paraméterei folyamatosan változnak. A permanens folyadék sok különleges tulajdonsággal

rendelkezik, például általában rendkívül kicsi a viszkozitása. Emiatt érdemes gőzzel mosni a gőzmosodákban; a kávéból a koffein kioldását is permanens folyadék állapotban levő CO_2 -vel végzik.

A kritikus pontbeli viselkedés jól megfigyelhető a következő kísérletben, ahol a CO_2 (kritikus pontja $T_K = 31^\circ\text{C}$ és $p_K = 74\text{ MPa}$) kritikus opaleszcenciáját vizsgáljuk. A folyékony CO_2 -t vastagfalú, zárt üvegcsőbe helyezzük, amelyből a CO_2 gőzei kiszorították a levegőt. A csőben tehát szobahőmérsékleten a folyékony és a gáz halmazállapot is jelen van, látszik a meniszkusz, a fázishatár. A két fázis egyensúlyban van, azaz rajta vagyunk a fázisgörbén. Ha most elkezdjük melegíteni a csövet, a fázisgörbe mentén lassan elérjük a kritikus pontot. A kritikus pont felett a kísérletben azt tapasztaljuk, hogy a fázishatár eltűnik: ez a permanens gáz állapot. Hűtve az anyagot a kritikus pont alatt ködképződés során ismét megjelenik a folyadék fázis meniszkusza. A ködképződés a kritikus opaleszcencia jele.

A fázisgörbe másik végpontja a hármaspont (l. 1.50 ábra), amelyet az előző fejezetben már említettünk. Ebben a pontban a három fázis egyensúlyban van.

Tapasztalat az, hogy a párolgáshoz hő kell, vagyis a párolgó folyadék környezetétől hőt von el, azt lehűti. Ezt a mindennapi tapasztalataink is igazolják, például vizes ruhában fázunk. Lehet pontosabb mérést is végezni, például vizes ruhával letakart hőmérő kisebb hőmérsékletet mutat. Szélsőséges esetben a párolgás annyi hőt vonhat el, hogy a folyadék megfagy. Ennek demonstrálása a *kriofor* kísérlet (l. 1.51 ábra): felforralunk vizet, mely a



1.51. ábra. Kriofor vázlatos rajza.

felette levő térből kiszorítja a levegőt. Ezután lezárjuk az edényt, amelyben így kizárólag víz és telített vízgőz marad, levegő nem. A vízgőzt hűtőfolyadékkal hűteni kezdjük, ami lecsapódik, és a rendszerben a nyomás rendkívül gyorsan csökkenni kezd. A víz heves forrásnak indul, ezzel a maradéktól hőt von el, amely megfagy.

Ha a párolgó folyadékot állandó hőmérsékleten akarjuk tartani, akkor hőt kell vele közölni. Egységnyi anyagmennyiségre vonatkoztatva ezt nevezzük *párolgáshőnek*. Ez függ a hőmérséklettől, kisebb hőmérsékleten nagyobb az értéke. A párolgáshő oka a mikroszkópikus kép alapján az, hogy a gőz halmazállapotba való átkerülésnél a molekulák között kohéziós erőt le kell győzni, ezen felül a kialakuló gőz ki is tágul, az ehhez tarozó térfogati munkát is fedezni kell. Ez utóbbi általában nagyjából 10%-nyi effektust okoz.

A *forrás* speciális párolgás. Ekkor a párolgás a folyadék belsejében is elkezdődik, *buborékképződést* figyelhetünk meg. A *forráspont* T_{fo} az a hőmérséklet, ahol a folyadék telített gőzének nyomása megegyezik a folyadék adott helyén uralkodó nyomással. Sekély folyadék esetén a hidrosztatikai nyomás elhanyagolható az atmoszferikus nyomás mellett, így $p \approx$ külső nyomás. Ekkor a forráspont nyomásfüggése megegyezik a gőznyomás görbével. *Forráshőnek* nevezzük az egységnyi anyagmennyiség elforrálásához szükséges hőmennyiséget.

Vizsgáljuk meg kicsit jobban a buborékképződés jelenségét. Buborékképződés akkor lép fel, ha a gőz halmazállapot energetikailag kedvezőbb, mint a folyadék állapot. Adott hőmérsékleten és nyomáson a spontán folyamatok irányát a szabadentalpia csökkenése szabja meg, nézzük mi következik ebből? Tekintsünk egy r sugarú buborékot. Az ebben levő anyagmennyiség szabadentalpiája gőz illetve folyadék fázisban $\mu_g n$ illetve $\mu_f n$, ahol az ideális gáz állapotegyenletét használva $n = \frac{4r^3\pi p_g}{3RT}$. Adott hőmérsékleten és nyomáson a feltételezésünk szerint az anyag stabilabb a gőz fázisban, azaz $\mu_g < \mu_f$ (l. 1.3.16.6 fejezet), így a buborék képződéskor a szabadentalpia megváltozása $(\mu_g - \mu_f)n$ negatív. Ha azonban a buborék a folyadékban keletkezik, akkor a két fázis közötti határ jelenléte energiátöbbletet jelent, melynek nagysága az elválasztó felülettel arányos, $4\sigma r^2\pi$, ahol σ a *felületi feszültség*. Ezt a szabadentalpia változás kifejezésében figyelembe kell vennünk, így $\Delta G = (\mu_g - \mu_f)n + 4\sigma r^2\pi$. Emiatt akkor képződhet buborék, ha

$$\Delta G = \frac{4\pi(\mu_g - \mu_f)p_g}{3RT}r^3 + 4\sigma r^2\pi < 0. \quad (1.316)$$

A fenti összefüggés alapján létezik egy *kritikus buborékméret* $r_{krit} = \frac{3RT\sigma}{(\mu_f - \mu_g)p_g}$, amely feletti buborékok nőnek, az az alattiak pedig összehúzódnak. Pontosan a forráspontnál $\mu_f = \mu_g$, tehát a kritikus buborékméret végtelen. Emiatt a forráspontnál még nem indul be a térfogati forrás, csak a felület párolog erősebben. A hőmérsékletet növelve általában μ_f gyorsan növekszik, így már a folyadékban fellépő fluktuációk (pl. hőmérsékletkülönbségek, áramlások, stb. miatt) energiája elég lehet a kritikus buborék létrehozásához, ekkor a folyadék belsejében is megjelenhetnek a buborékok. A kritikus buborékméret arányos a felületi feszültséggel, emiatt a buborékok elsősorban ott keletkeznek, ahol lokálisan kisebb a felületi feszültség, azaz az edény fala mellett, illetve *kondenzációs magvak* körül. Egy adott hőmérsékleten a folyadék fázis instabillá válik, formálisan $\mu_f \rightarrow \infty$, ekkor a kritikus buborékméret nullává válik.

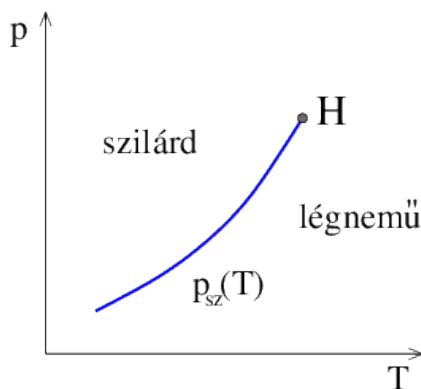
Ez a leírás alkalmas minden halmazállapotváltozásnál. Speciálisan a lecsapódás és a már említett fagyás esetében is képződnek „buborékok”, a másik halmazállapot cseppjei. Hűteni azonban sokkal zavarmentesebben lehet, mint melegíteni, vagyis könnyebben elérhető, hogy ne legyenek olyan belső fluktuációk, amelyek a cseppképződést elkezdenék. Ekkor a gőz illetve folyadék túlhűl. A maximális túlhűlés hőmérséklete az a hőmérséklet, ahol a gőz illetve folyadék fázis már instabil lesz, a kritikus cseppméret nullává válik. Túlhevíteni is lehet a folyadékot, azonban nem hőátadással, hanem a nyomás hirtelen csökkentésével.

A forrás és lecsapódás jelenségéhez tartozó egyéb kísérletek:

- Forrásban levő vizet üvegbe töltünk, a vízgőz kiszorítja a levegőt, ezután az üveg fedelét lezárjuk. Lehűtve a vízgőz lecsapódik, a nyomás lecsökken, és a folyadék újra forr. Ez demonstrálja, hogy a forráspont T_{fo} csökken a nyomás csökkentésével.
- Kuktában a főzés nyomását növeljük. Mivel a forráspont a nyomás növelésével nő, a vizet magasabb hőmérsékletig lehet melegíteni, így az ételt magasabb hőmérsékleten, gyorsabban lehet megfőzni.
- A túlhűlés és túlhevítés jelenségét részecskedetektorok építésére is használhatjuk. A Wilson-kamránál túlhűtött folyadékot (alkoholt) használnak, a buborékkamrában nyomáscsökkentéssel túlhevített folyadékot. A zavarmentes túlhűtés és túlhevítés következtében ott alakulnak ki csak buborékok a rendszerben, ahol kondenzációs magvak jelennek meg, melyeket az áthaladó ionizáló sugárzás által létrehozott töltések hoznak létre. A részecske pályájának nyomán tehát csepp- illetve buboréklánc képződik, ezzel megfigyelhetővé válik a részecske.

Szublimáció és lecsapódás. Szilárd anyag közvetlenül is átmehet gőz állapotba. Ennek szemléltető kísérlete, mikor szárazjeget (CO_2) teszünk egy lombikba, annak száját léggömbbel zárjuk el. Közöséges nyomáson a léggömb felfúvódik, mert a szárazjégből légnemű CO_2 szabadul fel. Lehűtve a lombikot folyékony N-nel a CO_2 szilárd halmazállapotba kerül, a gőz eltűnik a rendszerből, a külső légnyomás pedig a léggömböt egészen belepréseli a lombikba. Mindezen jelenségek folyékony halmazállapot megjelenése nélkül zajlanak le.

A gőzeivel egyensúlyban levő szilárd anyag leírása nagyon hasonló a folyadék és gőz fázisegyensúlyához. A fázisegyensúly itt is egy fázisgörbe mentén valósulhat meg, amit itt *szublimációs görbének* neveznek: $p_{sz}(T)$, (l. 1.52 ábra). Ez is a hármaspontban végződik,



1.52. ábra. Szublimációs görbe.

vagyis (p_H, T_H) felett nem lehet szilárd anyag gőzével egyensúlyban. A hármaspontra vonatkozó kísérlet az a szeleppel lezárt erős üvegcső, ahol a bezárt CO_2 egyszerre szublimál, olvad és forr. Az üvegcsőbe tett CO_2 elkezd szublimálni, egyensúlyba kerül a gőzével. A hőmérséklet növelésével lassan felkúszunk a fázisgörbén, elérjük a hármaspontot (CO_2 -re $T_H = -55^\circ\text{C}$, $p_H = 5.2$ bar), itt egyszerre történik olvadás, szublimáció és forrás. Ha itt most a szeleppel hirtelen lecsökkentjük a nyomást, akkor a szilárd fázisba jutunk, és a CO_2 forrás közben megfagy (szénsav hó).

A *szublimációs hő* egységnyi mennyiségű szilárd anyag adott hőmérsékleten gőzzé alakításához szükséges hő.

1.3.16.5. Fázisegyensúly feltételei egykomponensű rendszerekben

Több fázis esetén láttuk, hogy a fázisegyensúly feltétele valamennyi fázis kémiai potenciáljának egyenlősége

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) = \mu_3(p, T) = \dots \quad (1.317)$$

Vizsgáljuk most az egyensúly következményeit illetve feltételeit elméletileg, s vessük össze őket a tapasztalattal.

Kétféle fázis esetén

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \quad (1.318)$$

egyenlet adott hőmérséklet esetén megkötést jelent a nyomásra: $p = p(T)$, vagy adott nyomás esetén a hőmérsékletre $T = T(p)$. Az egyensúly végtelen sok T értékre fennállhat. Ez az összefüggés a korábban is látott fázisgörbe (l. 1.3.16.4 fejezet).

Háromféle fázis esetén a fenti egyenlethez jön a

$$\mu_1(p, T) = \mu_3(p, T) \quad (1.319)$$

feltétel, amely szintén egy $\tilde{p}(T)$ görbéhez vezet. A $p(T) = \tilde{p}(T)$ egyenlet megoldásából kapjuk azt a pontot, ahol a három fázis egyensúlyban van: ez a H *hármaspont*, (p_H, T_H) értékekkel.

Tiszta anyag hármaspontjának hőmérséklete egyértelműen meghatározott, és ez különösen alkalmas a hőmérséklet egységének rögzítésére. A víz hármaspontja pl. $T_H = 273.16$ K hőmérsékleten és $p_H = 610.6$ Pa nyomáson van. Az SI-ben ennek alapján 1 K-nek nevezzük a víz hármaspontja hőmérsékletének 273.16-od részét.

Háromnál több fázis egyfajta anyagnál nem lehet egyensúlyban. Több anyag több fázisa esetén az egyensúlyi fázisok számára a később bemutatandó Gibbs-féle fázisszabály ad megkötést (l. 1.3.17.2 fejezet).

Megjegyzés: Ez nem jelenti azt, hogy egy anyagnak nem lehet háromnál több fázisa! Pl. a kén esetén szilárd fázisban monoklin és rombos kristályszerkezet is lehetséges, vagyis négy fázisa van. A négy fázishoz több hármaspont is tartozik, de négyespont nincsen. A jégnek is valójában igen sok fázisát különböztethetjük meg.

Ha ismernénk a $\mu_i(p, T)$ kémiai potenciálokat, akkor fel tudnánk rajzolni a fázisgörbéket. Teljes egészében azonban nem ismerjük ezeket a függvényeket. Ugyanakkor lehet vezetni egy differenciálegyenletet a $p(T)$ fázisgörbére. Vegyünk most két fázist: a fázisgörbe az (1.318) egyenlet megoldása. Deriválva az egyenletet T szerint, és figyelembe véve, hogy a nyomás is a hőmérséklet függvénye, kapjuk a

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \quad (1.320)$$

egyenletet. Innen kifejezzük a fázisgörbe deriváltját

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T}. \quad (1.321)$$

Felhasználva, hogy

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{S}{n} = -S_M \quad (1.322)$$

a mólentropia, és

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{V}{n} = V_M \quad (1.323)$$

a móltérfogatot, írhatjuk, hogy

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{M2} - S_{M1}}{V_{M2} - V_{M1}}. \quad (1.324)$$

Ez a *Clausius-Clapeyron egyenlet*. A fázisátalakulás során egy mól anyag első fázisból második fázisába való átvitelekor $\Delta S_{M12} = S_{M2} - S_{M1}$ entrópiakülönbséget tapasztalunk, ami, hozzávéve, hogy az átalakulás fix hőmérsékleten zajlik le, $T\Delta S_{M12} = Q_{M12}$ hőátadással jár. Ez az *átalakulási vagy látens hő*. Ennek segítségével a Clausius-Clapeyron egyenlet átírható

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{M12}}{T(V_{M2} - V_{M1})}. \quad (1.325)$$

Megjegyzés: Ez az egyenlet természetesen csak akkor érvényes, ahol mind $V_{M2} - V_{M1}$, mind $S_{M2} - S_{M1}$ nem nulla.

A Clausius-Clapeyron egyenlet megoldásához ismerni kellene a látens hő és a móltérfogot hőmérsékletfüggését, amely azonban csak ritkán lehetséges. Ezért ez az egyenlet főként kvalitatív megállapításokra alkalmazható, vagy bizonyos közelítéseket kell tenni.

Számoljuk ki például folyadék és telített gőzének egyensúlyi görbét a kritikus ponttól távol. Itt jó közelítés az, ha $V_{Mf} \ll V_{Mg}$, a folyadék fajtérfogatát jóval kisebbnek

választjuk a gőz fajtérfogatánál, és amellet elhanyagoljuk. A gőz fajtérfogatát viszont az ideális gáz kifejezésével közelítjük

$$V_{Mg} = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}. \quad (1.326)$$

A látens hő, azaz ebben az esetben a moláris párolgáshő hőmérsékletfüggetlennek közelítve, a Clausius-Clapeyron egyenlet alakja

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{M12}p}{RT^2}, \quad (1.327)$$

aminek megoldása

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{Q_{M12}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \quad (1.328)$$

Átalakítva

$$p(T) = Ae^{-\frac{Q_{M12}}{RT}}, \quad (1.329)$$

ahol $A = p(T_0)e^{\frac{Q_{M12}}{RT_0}}$.

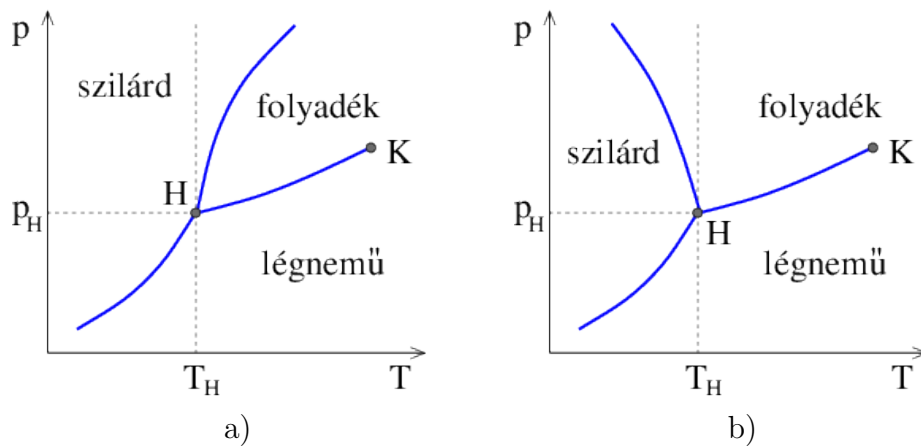
A Clausius-Clapeyron egyenletből kvalitatív megfontolásokat is tehetünk.

- folyadék-gáz átmenet esetén $V_{Mf} \ll V_{Mg}$ általában igaz. Ekkor $\frac{dp}{dT}$ előjelét Q_M előjele határozza meg. Mivel a párolgáshő pozitív, $Q_M > 0$, vagyis $\frac{dp}{dT} > 0$, a görbe meredeksége pozitív, azaz a forráspont nő, ha a külső nyomás nő.
- szilárd-folyadék átmenetnél igaz ugyan, hogy az olvadáshő pozitív, azaz $Q_M > 0$, azonban V_{Mf} és V_{Ms} viszonya nem mindig ugyanaz. Normális anyagoknál $V_{Mf} > V_{Ms}$, ezért, csakúgy mint az előbb, $\frac{dp}{dT} > 0$, azaz az olvadáspont nő, ha a külső nyomás nő. Abnormális anyagoknál azonban $V_{Mf} < V_{Ms}$, ezért $\frac{dp}{dT} < 0$, a görbe meredeksége negatív, azaz az olvadáspont csökken, ha a külső nyomás nő.
- szilárd-gáz átmenet esetén $V_{Ms} \ll V_{Mg}$, és a szublimációs hő pozitív, $Q_M > 0$. Itt is igaz tehát, hogy $\frac{dp}{dT} > 0$, a görbe meredeksége pozitív, azaz a szublimációs hőmérséklet nő, ha a külső nyomás nő.

1.3.16.6. Fázisdiagram

A fázisdiagram a p - T sík felosztása aszerint, hogy az adott nyomáson és hőmérsékleten milyen fázisban van egyensúlyban a rendszer. A korábbi kvalitatív megfontolások alapján felrajzolhatjuk vázlatosan a halmazállapotváltozások fázisdiagramját, l. 1.53 ábra. Ez a kvalitatív ábra a kísérleti tapasztalatokkal egyezik.

Ejtsünk néhány szót a két fázisból álló rendszer esetén az egyensúlyhoz vezető állapotváltozásokról (ún. kiegyenlítődési folyamat). Tegyük fel, hogy a két fázisban n_1



1.53. ábra. Vázlatos fázisdiagram a) normális és b) abnormális anyagokra.

és n_2 az anyagmennyiség, ezek kvázisztatikusan anyagmennyiséget cserélhetnek állandó hőmérséklet és nyomás mellett. Felírjuk a szabadentalpia kifejezését:

$$G = G(p, T, n_1, n_2) = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2. \quad (1.330)$$

Az egyensúly felé vezető úton $dG < 0$, és $n_1 + n_2 = \text{állandó}$, vagyis $dn_1 = -dn_2$. Emiatt

$$dG = (\mu_1 - \mu_2)dn_1 < 0. \quad (1.331)$$

Így, ha $\mu_1 > \mu_2$, akkor $dn_1 < 0$, $dn_2 > 0$, vagyis az 1 fázisból megy át anyag a 2 fázisba. Ha $\mu_2 > \mu_1$, akkor $dn_1 > 0$, $dn_2 < 0$, vagyis a 2 fázisból megy át anyag az 1 fázisba. Vagyis a nemegyensúlyi kiegyenlítődési folyamatok során mindig a nagyobb kémiai potenciálú fázisból megy át a kisebb kémiai potenciálúba. Ha a nyomás és a hőmérséklet állandó, akkor addig tart a folyamat, amíg a nagyobb kémiai potenciálú anyag elfogy, és az egész anyag a kisebb kémiai potenciálú fázisból áll: a kisebb kémiai potenciálú fázis lesz stabil. A minimumban a szabadentalpia $G_{\min} = (n_1 + n_2)\mu_{\min}$ lesz.

Ha $\mu_1 = \mu_2$, akkor $dG = 0$, függetlenül az anyagmennyiségek eloszlásától. Ez a fázisegyensúly már tárgyalt esete.

Mindez azt jelenti, hogy a fázisgörbe egyik oldalán az egyik, a másik oldalán a másik fázis kerülhet egyensúlyba, magán a fázisgörbén mindkét fázis együtt létezhet.

Ezek a megállapítások módosulnak akkor, ha a két fázis egymásba az egyik fázis térfogatában megjelenő buborékok illetve cseppek formájában mehet csak át. Ekkor a buborékok felületi feszültsége, ahogy ezt korábban tárgyaltuk, teljesen homogén átmenet esetén megakadályozza, hogy megtörténjen az átmenet. Ekkor az anyag az egyik fázisban maradhat még akkor is, ha az a fázis metastabil, a másik fázis energetikailag kedvezőbb lenne. Ezért fel szokták venni azokat a fázisgörbéket is, amelyek az egyik illetve a másik fázis instabilitásának vonalai, amin túl már nem létezhet az adott fázis. Ezen két vonal között bármelyik fázisban lehet az anyag. Az azonban továbbra is igaz, hogy együtt csupán a fázisgörbén létezhet a két különböző fázis.

1.3.16.7. Fázisátalakulások osztályozása

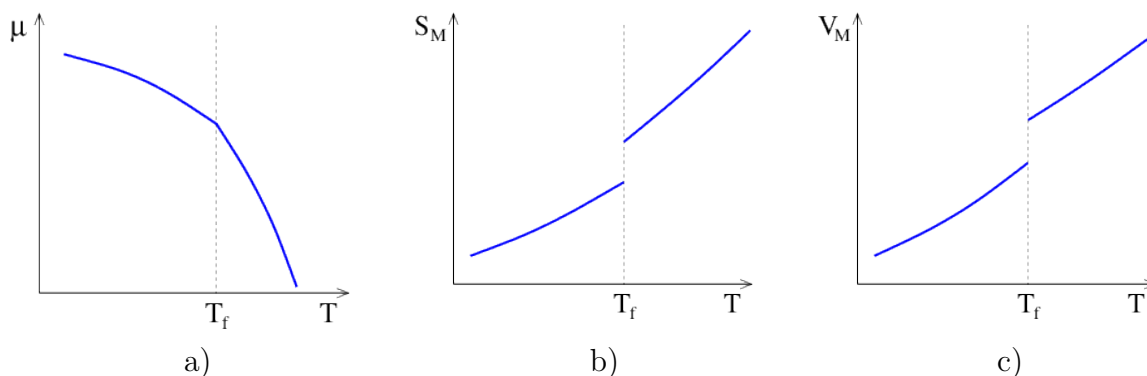
Fázisátalakulásnak nevezzük azt a folyamatot, mikor ez egyik fázis átalakul a másik fázisba. Láttuk, hogy az átalakulási pontban a két fázis együtt létezhet. Ezeket a pontokat, a $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$ egyenlet határozza meg. A fázisgörbe két oldalán az egyik illetve a másik fázis stabil. A fázisátalakulási ponton áthaladva az egyik fázisból az anyag teljesen átkerül a másik fázisba, eközben a nyomás és a hőmérséklet állandó marad.

A fázisátalakulásoknak két fajtáját szoktuk megkülönböztetni.

Elsőrendű fázisátalakulás esetén a két fázisnak eltérő az S_M fajlagos entrópiája és V_M fajtérfogata (illetve $\varrho_M = \frac{1}{V_M}$ sűrűsége). Mivel

$$S_M = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p, \quad \text{és} \quad V_M = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T, \quad (1.332)$$

ezért elsőrendű fázisátalakuláskor a kémiai potenciál első deriváltjai ugranak, innen ered az elnevezés, l. 1.54 ábra.



1.54. ábra. Elsőrendű fázisátalakulás során az a) kémiai potenciál folytonos, első deriváltjai, b) S_M és c) V_M ugranak.

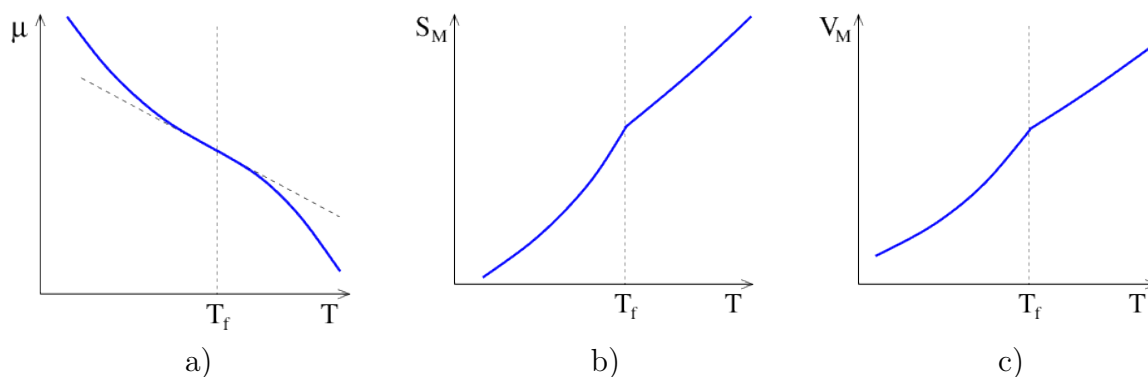
Az átalakulás során látens hő jelenik meg, $Q_M = T\Delta S_M$, ahol T az átalakulás hőmérséklete. Az fázisgörbére a Clausius-Clapeyron egyenlet lesz igaz. Elsőrendű fázisátalakulásoknál létezik a túlűtés illetve túlűvítés jelensége, mikor a felületi feszültség miatt nem tudnak kialakulni a másik fázisba átvivő kritikus buborékok (cseppek).

Fázisátalakulásoknál gyakran használt fogalom a *korrelációs hossz*. Ez azt a skálát jelenti, ahol a mikroszkopikus fizika átsap a makroszkopikus törvényekbe. A korrelációs hosszban levő molekulák egymásra közvetlenül hathatnak, az azon kívüliek egymástól függetlennek tekinthetők. Közönséges gáz esetén például a szabad úthossz adhatja meg ezt a skálát. Elsőrendű fázisátalakulások esetében a korrelációs hossz véges marad.

Másodrendű fázisátalakulás, vagy folytonos fázisátalakulás során a rendszerben a korrelációs hossz végtelenné válik. Ez azt jelenti, hogy a mikroszkopikus fizika minden

skálán kifejti hatását, más megfogalmazásban úgy mondhatjuk, hogy mindenféle méretű fluktuációk megjelennek a rendszerben. Miután nincsen skála a rendszerben, a másodrendű fázisátalakulás fizikáját leíró összefüggések is skálainvariánsok kell legyenek. Ezt a kérdést bővebben a statisztikus fizika tárgyalja [12, 13].

Másodrendű fázisátalakulásnál a kémiai potenciál mellett annak első deriváltjai is folytonosak, nincs látens hő (a folyadék-gáz fázisátmenet látens hőjének hőmérsékletfüggését mutatja az 1.57 ábra) és nincs fajtérfogat különbség, l. 1.55 ábra.



1.55. ábra. Másodrendű fázisátalakulás során az a) kémiai potenciál és első deriváltjai b) S_M és c) V_M is folytonosak.

Ugyanakkor a kémiai potenciál második deriváltjai már ugranak (ez indokolja az elnevezést), vagyis a

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \quad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.333)$$

kompresszibilitás, fajhő és hőtágulási együttható értékei mások a két fázisban. Igen sokszor ezek a mennyiségek a korrelációs hosszal együtt maguk is végtelenhez tartanak, ezek adják a fázisátalakulások körüli kritikus jelenségeket.

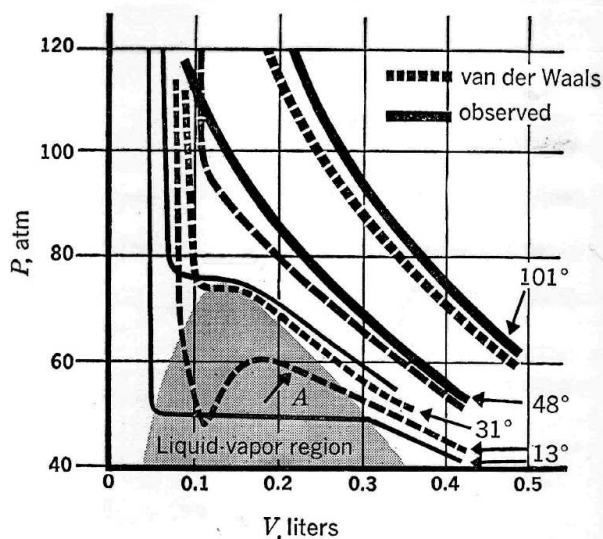
Másodrendű fázisátalakulást találunk a folyadék-gőz átalakulás kritikus pontjában (l. 1.3.16.8 fejezet). A kritikus pont felett megszűnik a fáziskülönbség, egy fázisunk van, a permanens gáz (vagy más elnevezéssel permanens folyadék).

Ugyancsak másodrendű fázisátalakulás figyelhető meg pl. a ferromágneses-paramágneses átalakulás kritikus pontjában (Curie-pontban).

Megjegyzés: Szilárd-folyadék halmazállapotváltozásnál a kísérletek szerint nincs kritikus pont, a fázisátalakulás mindig elsőrendű. Elméletileg sem várnánk kritikus pont megjelenését, hisz a rendezetlen folyadékból a rendezett szilárd fázisba nehezen tudnánk az átmenetet folytonosan elképzelni.

1.3.16.8. Valódi gázok izotermái

Állandónak tartott hőmérsékleten ábrázolva a p - v síkon ($v = \frac{V}{n}$ fajlagos térfogat) a gáz állapotjelzői által befutott görbét, kapjuk a gáz izotermáit, melyek kimérhetők. Valódi gázokkal végzett kísérletekben az 1.56 ábrán bemutatott görbéket kapjuk. Háromféle

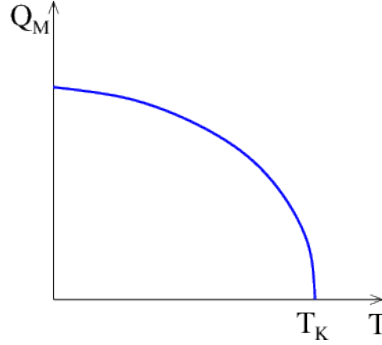


1.56. ábra. CO_2 kísérletileg mért izotermái (folytonos vonal), összehasonlítva a vdW állapotegyenlethez számolt izotermákkal (szaggatott vonal) forrás: ems.psu.edu <http://casey.brown.edu/>

görbét látunk.

- $T > T_K$ hőmérsékleteknél permanens gáz állapotot látunk, csak egy fázis van jelen minden nyomáson. Az izotermák az ideális gázéhoz hasonlóak.
- $T < T_K$ hőmérsékleteknél fázisátmenetet figyelhetünk meg. A gázt összenyomva, a fajlagos térfogat csökkentésével a nyomás növekszik, majd egyszerre elérjük a telítési nyomást. Ekkor a gáz cseppfolyósodni kezd, miközben a nyomása állandó marad. Ezen a szakaszon a folyadék és (telített) gőz fázis együtt van jelen egyensúlyban. A vízszintes szakasz két vége a folyékony v_f és a légnemű v_g fázis fajlagos térfogatának felel meg. A különböző hőmérsékleteken érvényes v_f és v_g pontokat összekötve kapjuk az ún. *határgörbét*, amely azt a tartományt határolja, ahol fázisegyensúly lehetséges. Jól láthatóan általában $v_f \neq v_g$, vagyis a fázishatáron a térfogatnak ugrása van, vagyis a kémiai potenciál p szerinti deriváltja ugrik (vö. 1.3.16.7 fejezet), ami jelzi a fázisátalakulás elsőrendű voltát.
- $T = T_K$ hőmérsékleten, a kritikus pontban a fázisegyensúly tartománya egyetlen ponttá zsugorodik. Itt az izoterma érintője vízszintes, és $v_f = v_g$. Ez utóbbit az

jelenti, hogy a kémiai potenciál p szerinti deriváltja folytonos lesz. A T szerinti derivált a látens hő, ez is eltűnik ebben a pontban. A látens hő hőmérsékletfüggését mutatja szematikusan az 1.57. ábra. T_K hőmérsékleten egy *másodrendű fázisátalakulás* megy végbe. A kritikus pont állapotjelzői az ún. kritikus adatok, a kritikus hőmérséklet T_K , a kritikus nyomás p_K és a kritikus térfogat v_K .



1.57. ábra. A látens hő (párolgáshő) a hőmérséklet függvényében. A kritikus pontban (T_K) a látens hő nulla.

A valódi gázok izotermái és a kritikus adatok a vdW gázmodell segítségével ki is számíthatók. A vdW gáz állapotegyenletét az (1.24) egyenletben adtuk meg. A fajlagos térfogattal kifejezve

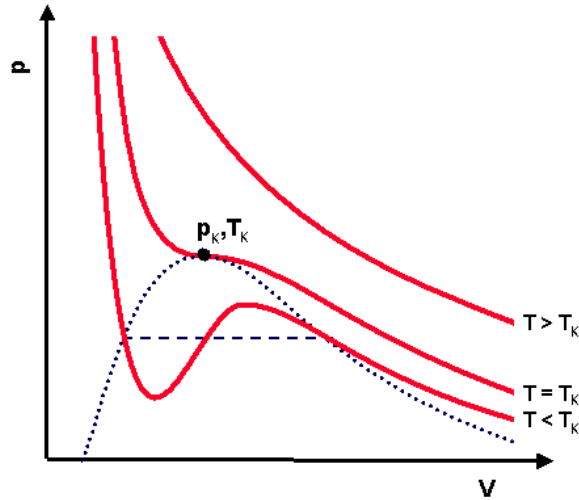
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.334)$$

ezt v^2 -tel szorozva harmadfokú egyenletet kapunk

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (1.335)$$

Adott T és p esetén vizsgálva a megoldásait, felrajzolhatjuk az izotermákat. Harmadfokú egyenletnek mindig van legalább egy valós gyöke. A másik két gyök az egyenlet együtthatóitól függően lehet egy fizikai jelentés nélküli komplex konjugált gyökpár, vagy lehetnek azok is valósak, ekkor 3 valós gyöke van az egyenletnek. Ezek a gyökök lehetnek mind különbözőek; vagy kettő egyenlő és az egyik különböző; vagy mindhárom egyenlő. Különböző T értékekre ábrázolva a megoldásokat (l. 1.58 ábra) láthatjuk, hogy van egy T_K érték, amelyre

- $T > T_K$ esetén csak egy megoldás van
- $T = T_K$ esetében általában egy megoldás van, kivéve a $p = p_K$ esetet, ahol három egybeeső gyök van
- $T < T_K$ esetén bizonyos p értékeknél három gyök van



1.58. ábra. A vdW állapotegyenletből számított izotermák. forrás: casey.brown.edu

Összehasonlítva a valódi gázok méréséből kapott 1.56 ábrával, láthatjuk a hasonlóságot. Az egy valós gyök a monoton p - v diagramnak felel meg. A háromszoros gyök megjelenése felel meg a kritikus pontnak. A $T < T_K$ esetén nem kapjuk meg a vízszintes szakaszokat, helyette egy „S” alakú szakaszt találunk. Ezen belül vannak olyan részek, ahol $(\frac{\partial p}{\partial V})_T > 0$. Ez nem értelmes fizikailag, hiszen itt az (1.207) izoterm kompresszibilitás negatív, az ilyen gáz nem stabil az összenyomással szemben. Fizikai értelmet ennek a szakasznak úgy adhatunk, ha egy állandó nyomású szakasszal kötjük össze két pontját. Hogy milyen nyomásnál válasszuk ezt az egyenest, arra a *Maxwell-konstrukció* ad útmutatást, mely szerint a munkavégzés a két pont között ugyanakkora legyen, akár az egyenes szakaszon, akár az eredeti görbén megyünk. Látható tehát, hogy a vdW gáz állapotegyenlete, bizonyos megkötésekkel a folyadék-gáz fázisátalakulás, és a folyadék fázis leírására is alkalmas.

Határozzuk meg a kritikus pont helyzetét! Feltéve, hogy a háromszoros gyök v_K -nál van

$$v^3 - (b + \frac{RT_K}{p_K})v^2 + \frac{a}{p_K}v - \frac{ab}{p_K} = (v - v_K)^3 = v^3 - 3v_Kv^2 + 3v_K^2v - v_K^3, \quad (1.336)$$

amiből az együtthatókat összevetve kapjuk, hogy

$$v_K^3 = \frac{ab}{p_K}, \quad 3v_K^2 = \frac{a}{p_K}, \quad 3v_K = b + \frac{RT_K}{p_K}. \quad (1.337)$$

Innen a kritikus adatok

$$v_K = 3b, \quad p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8a}{27Rb}, \quad (1.338)$$

ami a kísérleti adatokkal összevetve lehetőséget ad a vdW modell paramétereinek (a és b) meghatározására. Érdekes a vdW egyenlet paramétereit, a , b és R helyett a kritikus adatokkal felírni az állapotegyenletet:

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right) \left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T^*, \quad (1.339)$$

ahol bevezettük a dimenziótlan *redukált állapotváltozókat*:

$$T^* = \frac{T}{T_K} \quad p^* = \frac{p}{p_K} \quad v^* = \frac{v}{v_K}. \quad (1.340)$$

Az így kapott egyenletben nincsenek anyagi jellemzők, így ez egy *univerzális gázegyenletnek* tekinthető.

Ennek alapján kimondhatjuk a *megfelelő állapotok tételét*: két anyag egymásnak megfelelő állapotban van, ha a megfelelő redukált állapotváltozóik megegyeznek. A vdW állapotegyenlet alapján ha T^* és p^* megegyezik, akkor v^* is megegyezik, illetve adott T^* -hoz tartozó p^* - v^* izotermái azonosak.

1.3.17. Többkomponensű rendszerek

Többkomponensű rendszernek azokat a rendszereket nevezzük, melyek többféle kémiai anyagot tartalmaznak, általános esetben mindegyiket több fázisban. A továbbiakban azt vizsgáljuk, hogyan módosulnak a termodinamika egyenletei és mik a termodinamikai egyensúly feltételei több komponens jelenlétében?

Tekintsünk α darab komponenst ($k = 1, \dots, \alpha$), melyek mindegyike β darab fázisban ($i = 1, \dots, \beta$) fordul elő. Jelöljük a k . komponens mólszámát az i . fázisban $n_k^{(i)}$ -vel, így a k . komponens összmólszáma $n_k = \sum_{i=1}^{\beta} n_k^{(i)}$. Az anyagmegmaradást kifejező egyenlet ekkor $\sum_{k=1}^{\alpha} n_k = n = \text{állandó}$.

A többkomponensű rendszerben a különböző komponenseknek megfelelő anyagi kölcsönhatásokat külön kölcsönhatásként kell kezelnünk, így a termodinamika fundamentális egyenletében minden komponensre megjelenik egy, az adott komponens anyagi kölcsönhatásához tartozó $\mu_k dn_k$ tag. A fundamentális egyenlet így mechanikai, termikus és anyagi kölcsönhatás esetén a következő

$$dU = T dS - p dV + \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k dn_k. \quad (1.341)$$

Az Euler tétel segítségével (l. 1.3.13 fejezet), felhasználva, hogy U az S, V, n_k extenzív változóinak homogén lineáris függvénye, felírhatjuk az termodinamikai Euler összefügg-

géseket

$$\begin{aligned}
 U &= T S - p V + \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k n_k \\
 H &= U + p V = T S + \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k n_k \\
 F &= U - T S = -p V + \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k n_k \\
 G &= U - T S + p V = \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k n_k.
 \end{aligned} \tag{1.342}$$

Ha az Euler egyenletek felhasználásával felírjuk U teljes differenciálját és összevetjük a fundamentális egyenlettel, akkor az egykomponensű esethez hasonlóan (l. (1.269) egyenlet) megkapjuk a Gibbs-Duhem relációt

$$S dT - V dp + \sum_{k=1}^{\alpha} n_k d\mu_k = 0, \tag{1.343}$$

ami most is az intenzív állapotjelzők megváltozása között ad meg összefüggést, vagyis az intenzív állapotjelzők nem függetlenek (összhangban azzal a tapasztalattal, hogy legalább egy extenzív állapotjelzőre is szükségünk van a rendszer méretének megadásához).

1.3.17.1. Többkomponensű rendszerek egyensúlya

Vizsgáljuk most egy többkomponensű rendszerben a termodinamikai egyensúly feltételét! Mint mindig, erről most is a II. főtétele rendelkezik: zárt rendszerben az egyensúly feltétele az entrópia maximuma. Ha a rendszerünk nem zárt, akkor az 1.3.12 fejezethez hasonló módon vizsgálhatjuk, hozzávéve a rendszerünkhöz egy olyan környezetet, amivel együtt már zárt és az együttes rendszernek vizsgálva az entrópiáját, a különböző körülmények között különböző termodinamikai potenciálok minimumát kapjuk a rendszerünk egyensúlyának feltételeként.

1.3.17.2. Fázisegyensúly feltétele többkomponensű rendszerekben: Gibbs-féle fázisszabály

A halmazállapotváltozásokkal is motiválva, szorítkozzunk a továbbiakban az izoterm-izobár rendszerekre, ahol az egyensúlyt a szabadentalpia (G) minimuma szabja meg. Vizsgáljuk a fázisegyensúly feltételét egy α darab komponensből álló rendszerben, ahol általánosságban mindegyik komponens β féle fázisban lehet (ha valamelyik komponens

nincs jelen valamelyik fázisban akkor nyilván $n_k^{(i)} = 0$). A komponensek anyagmennyiségét egyelőre fixáljuk, vagyis nem engedünk meg kémiai reakciót, azaz $n_k = \sum_{i=1}^{\beta} n_k^{(i)} = \text{állandó}$.

A rendszer szabadentalpiája az egyes fázisok szabadentalpiájának összege $G = \sum_{i=1}^{\beta} G^{(i)}$, ahol $G^{(i)} = G^{(i)}(p, T, n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \dots, n_{\alpha}^{(i)})$ az i . fázis szabadentalpiája. A szabadentalpia minimumának, s így az egyensúlynak a szükséges feltétele

$$dG = \sum_{i=1}^{\beta} dG^{(i)} = \sum_{i=1}^{\beta} \sum_{k=1}^{\alpha} \left(\frac{\partial G^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} \right)_{T,p,n_k^{(j \neq i)}} dn_k^{(i)} = \sum_{i=1}^{\beta} \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k^{(i)} dn_k^{(i)} = 0. \quad (1.344)$$

A komponensek anyagmegmaradásából következő kényszerfeltételeket most is a korábban már alkalmazott Lagrange féle multiplikátor módszerrel vesszük figyelembe (1.3.11 fejezet), vagyis minden komponensre bevezetünk egy λ_k multiplikátort, s a velük megszorozott kényszerfeltételeket hozzáadjuk a megoldandó egyenlethez, s azt oldjuk meg immár független megváltozásokra. Az α darab kényszerfeltételből következően $\sum_{i=1}^{\beta} dn_k^{(i)} = 0$, így a megoldandó egyenletünk

$$\sum_{i=1}^{\beta} \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k^{(i)} dn_k^{(i)} + \sum_{k=1}^{\alpha} \lambda_k \sum_{i=1}^{\beta} dn_k^{(i)} = 0. \quad (1.345)$$

A véges szummákat felcserélve, felhasználva, hogy a megváltozások már függetlenek $\mu_k^{(i)} = -\lambda_k$ adódik minden i -re, vagyis az egyensúly feltételeként azt kapjuk, hogy minden komponensen belül fázisegyensúlynak kell lennie.

Részletesen kiírva az egyenleteket

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\beta)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\beta)} \\ &\vdots \\ \mu_{\alpha}^{(1)} &= \mu_{\alpha}^{(2)} = \dots = \mu_{\alpha}^{(\beta)}, \end{aligned} \quad (1.346)$$

jól látszik, hogy összesen $\alpha(\beta - 1)$ darab egyenletet kell megoldanunk.

Az egyenletrendszer megoldásának feltétele, hogy az egyenletek száma ne legyen több, mint a változók száma. Első ránézésre azt mondanánk, hogy a változók száma $2 + \alpha\beta$ ($p, T, n_k^{(i)}$). Azonban mivel a szabad entalpia a mólszámok homogén elsőrendű függvénye,

$$G^{(i)} = \sum_{k=1}^{\alpha} \mu_k^{(i)} n_k^{(i)}, \quad (1.347)$$

ezért a kémiai potenciálok már csak homogén nulladrendű függvényei lehetnek a mólszámoknak, vagyis csak az

$$x_k^{(i)} := \frac{n_k^{(i)}}{n^{(i)}} \quad (1.348)$$

módon definiált *mólkoncentrációktól* (vagy móltörtektől) függenek. Az $x_k^{(i)}$ mólkoncentráció megadja, hogy az i . fázisban mekkora a k . komponens aránya. Ezek nem függetlenek, hiszen összegük, $\sum_{k=1}^{\alpha} x_k^{(i)} = 1$. Tehát a független változóink valódi száma $2 + (\alpha - 1)\beta$ $(p, T, x_k^{(i)})$.

Az egyenletrendszer így akkor oldható meg, ha teljesül az

$$\alpha(\beta - 1) \leq 2 + (\alpha - 1)\beta \quad (1.349)$$

egyenlőtlenség, melyet átrendezve kapjuk a *Gibbs-féle fázisszabályt*

$$\beta \leq 2 + \alpha, \quad (1.350)$$

vagyis fázisegyensúly csak akkor állhat fenn, ha a fázisok száma legfeljebb 2-vel haladja meg a komponensek számát. Több fázis esetén a rendszer nem lehet egyensúlyban.

Ha nem az egyenlőségjel igaz, vagyis $\beta < 2 + \alpha$, akkor vannak nem meghatározott változók, amelyek tetszőleges értéket felvehetnek. Ezek számát hívjuk a rendszer termodinamikai szabadsági fokának $f := 2 + \alpha - \beta$. Ha $f = 0$, az egyensúly teljesen meghatározott, egy változó sem változtatható szabadon.

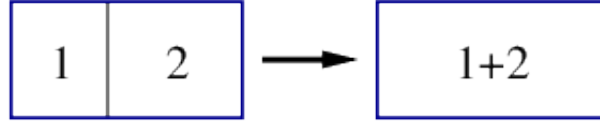
Tekintsük példaként az egy komponensű rendszer esetét ($\alpha = 1$). Egy fázis esetén ($\beta = 1$) $f = 2$, azaz két változó választható szabadon, pl. T és p . Két fázis esetén ($\beta = 2$) $f = 1$, azaz egy változó választható szabadon, ez lehet pl. a nyomás p . Ez adja ki a fázisgörbét a p - T diagramon. Három fázis esetén ($\beta = 3$) $f = 0$, vagyis minden változó meghatározott. Egyensúly csak a hármaspontban állhat fenn. Több fázis már nem lehet egyensúlyban!

1.3.17.3. Alkalmazás I.: Híg oldatok

Ebben a fejezetben a keveredés, elegyedés folyamatait vizsgáljuk, és megpróbáljuk leírni őket a több komponensű rendszer korábban megismert termodinamikájával.

Ideális gázok keveredése. Elsőként a legegyszerűbb esetet, az ideális gázok keveredését vizsgáljuk. Mivel minden komponens ideális gáz, ezért a keverék is ideális gázként viselkedik, nincs kölcsönhatás az egyes alkotóelemek között.

Tekintsük az 1.59 ábrán látható rendszert! Kezdetben az egyes gázok állapotjelzői legyenek $p, T, n_{1,2}$ és $V_{1,2}$, ahol az index jelzi, melyik összetevőről van szó. Az egyensúly miatt a nyomás és hőmérséklet értékeik megegyeznek. A fal eltávolítása után (keveredés) az állapotjelzők p', T', n' és V' . Az össztérfogat $V' = V_1 + V_2$, valamint az anyag



1.59. ábra. Ideális gázok keveredése

megmaradása miatt $n' = n_1 + n_2$. A fal gyors eltávolítása esetén a gáz belső energiája nem változik (l. Gay-Lussac-kísérlet 1.3.5 fejezet), vagyis ideális gáz esetén $T' = T$.

Az ideális gáz (1.2) állapotegyenlete szerint ezért felírhatjuk, hogy kezdetben

$$pV_1 = n_1RT, \quad pV_2 = n_2RT \quad (1.351)$$

ami miatt

$$p(V_1 + V_2) = (n_1 + n_2)RT. \quad (1.352)$$

A végállapotban az állapotegyenlet

$$p'V' = n'RT, \quad (1.353)$$

ahol $p' = p_1 + p_2$ az összetevők parciális nyomásának összege (l. (1.20) Dalton törvény). E két egyenletet összevetve $p' = p$.

A szabad entalpia megváltozása (keveredési szabad entalpia) a folyamatban

$$\Delta G_{kev} = G' - G. \quad (1.354)$$

Itt

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 = n_1 \left(\mu_{10} + RT \ln \frac{p}{p_0} \right) + n_2 \left(\mu_{20} + RT \ln \frac{p}{p_0} \right), \quad (1.355)$$

ahol felhasználtuk az ideális gáz korábban levezetett (1.293) kémiai potenciálját. Hasonlóan

$$G' = \mu'_1 n_1 + \mu'_2 n_2 = n_1 \left(\mu_{10} + RT \ln \frac{p_1}{p_0} \right) + n_2 \left(\mu_{20} + RT \ln \frac{p_2}{p_0} \right), \quad (1.356)$$

ahol a kémiai potenciál képletébe a parciális nyomásokat kellett beírni. Így

$$\Delta G_{kev} = n_1 RT \ln \frac{p_1}{p} + n_2 RT \ln \frac{p_2}{p}. \quad (1.357)$$

Ezt kifejezhetjük az egyes gázok móltörtjeivel. Az (1.348) képlet és az állapotegyenletek alapján

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{p_1 V / RT}{(p_1 + p_2) V / RT} = \frac{p_1}{p}, \quad (1.358)$$

hasonlóan $x_2 = \frac{p_2}{p}$. Vagyis

$$\Delta G_{kev} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2. \quad (1.359)$$

Mivel $x_{1,2} < 1$, ezért $\Delta G_{kev} < 0$, minden esetben negatív mennyiség, kifejezve azt, hogy az ideális gázok keveredése mindig spontán folyamat.

Kiszámíthatjuk a folyamat során bekövetkező entrópiaváltozást is (keverési entrópia)

$$\begin{aligned} \Delta S_{kev} &= S' - S = - \left(\frac{\partial \Delta G_{kev}}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} \\ &= -(n_1 R \ln x_1 + n_2 R \ln x_2). \end{aligned} \quad (1.360)$$

Ez mindig pozitív mennyiség $\Delta S_{kev} > 0$, ismét jelezve a spontán folyamatot.

Megjegyzés: A számolásban lényeges volt, hogy a gázokat különbözőnek tekintjük. Azonos gázok esetén a keveredési entrópiára nullát kapnánk. Érdekes, hogy ha a gázok közötti különbséget folytonosan tüntetjük el, akkor a fentiek szerint amíg bármilyen kis különbség is van az összetevők között, akkor van keverési entrópia, nulla különbség esetén nincsen. A keverési entrópia tehát a gázok közötti különbség nem analitikus függvénye. Ezt a furcsaságot nevezzük *Gibbs-paradoxonnak*, ami a kvantumos folyamatok figyelembe vételével feloldható [20]. Ekkor a keverési entrópia folytonos, bár gyorsan változó függvénye lesz a különbségnek.

A teljesség kedvéért nézzük meg még a térfogat, az entalpia és a belső energia megváltozását is a folyamat során, a szabad entalpia (1.359) képletét felhasználva.

A térfogatra írhatjuk, hogy

$$\Delta V_{kev} = V' - V = \left(\frac{\partial \Delta G_{kev}}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} = 0. \quad (1.361)$$

Valóban a teljes térfogatot kitölti a két összetevő össztérfogata.

Az entalpia ($H = G + TS$) és a belső energia ($U = H - pV$) változása, mivel a hőmérséklet és a nyomás nem változik úgy írható, mint

$$\Delta H_{kev} = \Delta G_{kev} + T \Delta S_{kev} = 0 \quad (1.362)$$

$$\Delta U_{kev} = \Delta H_{kev} - p \Delta V_{kev} = 0. \quad (1.363)$$

A belső energia változatlansága konzisztens azzal, hogy a rendszerrel sem hőt nem köztünk, sem munkát nem végeztünk rajta (l. 1.3.2 fejezet).

Híg oldatok kémiai potenciálja. Az ideális gázokat elhagyva nézzük az elegyedést általánosabban. Binér elegyeket tekintünk, ahol két komponens elegyedik egymással.

Ezek között is a híg elegyeket vizsgáljuk, amelyeknek a leírása viszonylag egyszerű, és gyakorlatilag is fontos.

A két komponenst jelölje A és B . Móltörtjeiket $x_A = \frac{n_A}{n}$ illetve $x_B = \frac{n_B}{n}$ módon jelöljük, ahol $n = n_A + n_B$. Híg elegynek nevezzük a keveréket, ha $x_B \ll x_A$.

A továbbiakban, tovább szűkítve vizsgálódásunk körét a híg oldatokkal, mint a híg elegyek egyik fajtájával fogunk foglalkozni. Itt a két komponens az oldószer (A) és az oldott anyag (B). Mind az oldószer és az oldott anyag is két fázisban lehet jelen, lehet pl. folyadék (f) és gőz (g).

Megjegyzés: A termodinamikai szabadsági fok ez esetben $f = 2$, így két változót választhatunk meg szabadon: T vagy p és x_A vagy x_B .

Elsőként híg oldatok kémiai potenciálját fogjuk meghatározni adott hőmérsékleten. Ekkor szabadon választható változónak (termodinamikai szabadsági fok) a hőmérsékletet és az oldott anyag móltörtjét választjuk, a nyomást a fázisegyensúly miatt a hőmérséklet már meghatározza. Emellett az alábbi feltevésekkel élünk:

- az oldott anyag (B) nem illékony, vagyis a gőz fázisban elhanyagoljuk a jelenlétét,
- a tiszta oldószer (At) híg gőzének kémiai potenciálját az ideális gáz kémiai potenciáljával közelítjük

$$\mu_{At}^{(g)}(T) = \mu_{A0}(T) + RT \ln \frac{p_{At}}{p_0}, \quad (1.364)$$

ahol p_{At} a tiszta oldószer egyensúlyi gőznyomása, p_0 pedig egy referencia nyomás, ahol $\mu_{At}^{(g)}(T) = \mu_{A0}(T)$.

Ha a tiszta oldószer (At) egyensúlyban van gőzével, akkor a kémiai potenciál a két fázisban megegyezik, vagyis a tiszta oldószer folyadék fázisának kémiai potenciálja

$$\mu_{At}^{(f)}(T) = \mu_{At}^{(g)}(T) = \mu_{A0}(T) + RT \ln \frac{p_{At}}{p_0}. \quad (1.365)$$

Ha a folyadék tartalmaz oldott anyagot is (oldat), mind gőznyomása, mind kémiai potenciálja eltér a tiszta anyagétól. Miután a gőzfázisban nincs jelen az oldott anyag, (1.364) továbbra is igaz, de a gőznyomás helyére a megváltozott értéket kell beírni. Mivel az oldat is fázisegyensúlyban van gőzével, így írhatjuk

$$\mu_A^{(f)}(T) = \mu_A^{(g)}(T) = \mu_{A0}(T) + RT \ln \frac{p_A}{p_0}. \quad (1.366)$$

Összevetve (1.365) képlettel, látható, hogy

$$\mu_A^{(f)}(T) = \mu_{At}^{(f)}(T) + RT \ln \frac{p_A}{p_{At}}. \quad (1.367)$$

Ideális híg oldatok gőznyomás-, forráspont-, fagyáspont-változása. Tovább egyszerűsödik a képlet az ún. ideális híg oldatok esetén, amikre igaz a Raoult törvény, vagyis $\frac{p_A}{p_{At}} = \frac{n_A}{n} = x_A$, azaz $p_A = p_{At}x_A$, ahol x_A az oldószer móltörtje.

Ennek alapján kifejezhető az ideális híg oldatok oldott anyag hatására bekövetkező egyensúlyi gőznyomás változása

$$\Delta p_g = p_A - p_{At}. \quad (1.368)$$

A relatív gőznyomás változás

$$\frac{\Delta p_g}{p_{At}} = \frac{p_A - p_{At}}{p_{At}} = x_A - 1 = -x_B. \quad (1.369)$$

Vagyis a relatív gőznyomás változás mindig negatív (az egyensúlyi gőznyomás csökken) és arányos az oldott anyag mólkonzentrációjával. Szokás ezt az összefüggést a gőznyomásra vonatkozó Raoult törvénynek is nevezni.

Az ideális híg oldatok kémiai potenciálja így

$$\mu_A^{(f)}(T) = \mu_{At}^{(f)}(T) + RT \ln x_A. \quad (1.370)$$

Az oldat kémiai potenciáljának felhasználásával magyarázható az a tapasztalat, hogy az oldott anyag jelenléte (adott nyomáson) megemeli az oldott anyag forráspontját és lecsökkenti a fagyáspontját. Ennek tárgyalásakor érdemes a szabadon választható változónak (termodinamikai szabadsági fok) a nyomást és az oldott anyag móltörtjét választani. A hőmérsékletet a fázisegyensúly feltétele már meghatározza.

Kezdjük a forráspont tárgyalásával. A fázisegyensúly feltétele a tiszta anyagra

$$\mu_{At}^{(f)}(T_f, p) = \mu_{At}^{(g)}(T_f, p), \quad (1.371)$$

az oldatra

$$\mu_A^{(f)}(T'_f, p) = \mu_A^{(g)}(T'_f, p) \approx \mu_{At}^{(g)}(T'_f, p), \quad (1.372)$$

mivel a gőzfázisban az oldott anyag jelenlétét továbbra is elhanyagoljuk. Felhasználva az oldat kémiai potenciáljának (1.370) kifejezését

$$\mu_A^{(f)}(T'_f, p) = \mu_{At}^{(f)}(T'_f, p) + RT'_f \ln x_A \approx \mu_{At}^{(g)}(T'_f, p). \quad (1.373)$$

Feltételezve, hogy elegendően híg oldatokra a forráspont kicsit tér el a tiszta anyag forráspontjától, azaz $\Delta T_f = T'_f - T_f$ kicsi, az egyenletben sorba fejthetünk T_f körül. Így lineáris rendig

$$\begin{aligned} \mu_A^{(f)}(T'_f, p) &= \mu_{At}^{(f)}(T_f, p) + \left(\frac{\partial \mu_{At}^{(f)}(T_f, p)}{\partial T} \right)_{p, T_f} \Delta T_f + R(T_f + \Delta T_f) \ln x_A \\ &= \mu_{At}^{(g)}(T_f, p) + \left(\frac{\partial \mu_{At}^{(g)}(T_f, p)}{\partial T} \right)_{p, T_f} \Delta T_f. \end{aligned} \quad (1.374)$$

Felhasználva a tiszta anyagra vonatkozó (1.371) egyenletet, valamint hogy $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_p = -S_M$, ahol S_M a moláris entrópia, az egyenlet ΔT_f -ben lineáris rendig

$$\ln x_A = \frac{S_M^{(f)}(T_f, p) - S_M^{(g)}(T_f, p)}{RT_f} \Delta T_f \quad (1.375)$$

(az eredetileg T_f' -fel való osztás csak másodrendű korrekciót okoz a T_f -fel való osztáshoz képest, amit elhagyunk). A mólenentrópiák különbsége kifejezhető a moláris párolgáshővel

$$S_M^{(f)}(T_f, p) - S_M^{(g)}(T_f, p) = -\frac{Q_M^{par}}{T_f}, \quad (1.376)$$

vagy felhasználva, hogy fázisegyensúly esetén a moláris szabadentalpiák (azaz a kémiai potenciálok) megegyeznek, azaz $\Delta G_M = 0$, vagyis $\Delta H_M - T \Delta S_M = 0$, az entalpia különbséggel

$$S_M^{(f)}(T_f, p) - S_M^{(g)}(T_f, p) = -\frac{\Delta H_M^{par}}{T_f}. \quad (1.377)$$

Az oldat hígsága miatt $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$, így az eredmény

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_M^{par}} x_B = \frac{RT_f^2}{Q_M^{par}} x_B. \quad (1.378)$$

A képletből látható, hogy a forráspont változás mindig pozitív, az oldott anyag megemeli T_f -et. Ezt a képletet szokás a forráspontra vonatkozó Raoult törvénynek is nevezni.

A fagyáspont változás hasonlóan vezethető le. A tiszta anyagra a fázisegyensúly

$$\mu_{At}^{(f)}(T_o, p) = \mu_{At}^{(sz)}(T_o, p). \quad (1.379)$$

Most a szilárd fázisban hanyagoljuk el az oldott anyag jelenlétét, vagyis

$$\mu_A^{(f)}(T_o', p) = \mu_A^{(sz)}(T_o', p) \approx \mu_{At}^{(sz)}(T_o', p). \quad (1.380)$$

A levezetésben most is felhasználjuk az oldat kémiai potenciáljára kapott (1.370) kifejezésünket, majd sorba fejtünk $\Delta T_o = T_o' - T_o$ mennyiségben. A fellépő moláris entrópia különbségeket most az olvadáshővel illetve az olvadáskor bekövetkező moláris entalpia-változással fejezzük ki

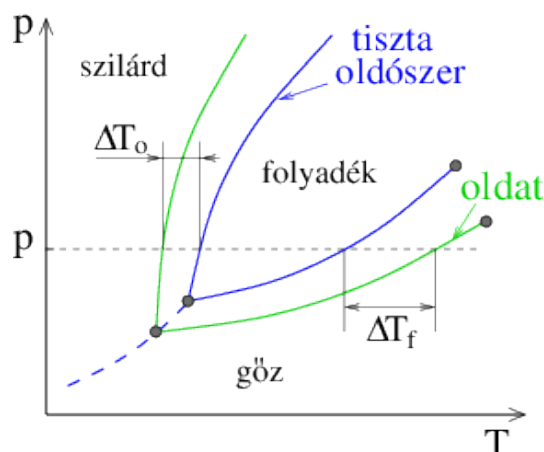
$$S_M^{(f)}(T_f, p) - S_M^{(sz)}(T_f, p) = \frac{Q_M^{olv}}{T_f} = \frac{\Delta H_M^{olv}}{T_f}. \quad (1.381)$$

Végeredményként az olvadáspont megváltozására a következő egyenletet kapjuk

$$\Delta T_o = -\frac{RT_o^2}{\Delta H_M^{olv}} x_B = -\frac{RT_o^2}{Q_M^{olv}} x_B. \quad (1.382)$$

Az olvadáspont változása mindig negatív, vagyis az olvadáspont csökken az oldott anyag jelenléte miatt. Ezért sózzuk télen az utakat, hiszen a só hatására 0 Celsius foknál alacsonyabb hőmérsékleten is folyadék fázisban maradhat (illetve oda kerülhet) az oldat. Hasonlóképpen érdemes a téltre otthagyt nyaralókban a WC csészékbe sót szórni. A fenti képletet szokás az olvadáspontra vonatkozó Raoult törvénynek is hívni.

Megjegyzés: A két eset összefoglalható úgy, hogy az oldódás hatására a folyadék stabilitási határa kitolódik, a keverési entrópia stabilizálja a folyadékot, l. 1.60 ábra. Mindehhez



1.60. ábra. Oldott anyag hatása a fázisdiagramra. Adott nyomás mellett a folyadék fázis stabilitása kitolódik. A forráspont nő $\Delta T_f > 0$, az olvadáspont csökken $\Delta T_o < 0$.

persze fontos volt az a tapasztalatokkal egyező feltételezésünk, hogy az oldott anyag nem képes sem a gőz, sem a szilárd fázisban megjelenni. Ennek köszönhető az is, hogy a 1.60 ábrán a szublimációs görbe változatlan maradt.

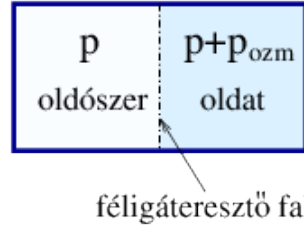
Ozmózis. Tekintsünk egy olyan rendszert, ahol oldat és oldószer között olyan félig áteresztő fal van, amelyen csak az oldószer tud átjutni, de nyomáskülönbséget elvisel (l. 1.61 ábra). A tapasztalatok szerint az oldószer átdiffundálva a falon nyomáskülönbséget hoz létre. Ez addig tart, amíg a fellépő nyomáskülönbség végül megakadályozza a további áthaladást. Ezt a jelenséget nevezzük *ozmózisnak*, az egyensúlyban kialakuló nyomáskülönbséget pedig *ozmózisnyomásnak*.

Híg, ideális oldat esetén az ozmózisnyomást ki tudjuk számolni. Egyensúlyban a kémiai potenciálok megegyeznek. Miután a két részrendszer között hőcsere lehetséges, ezért a hőmérsékletük közös lesz. Emiatt

$$\mu_{At}^{(f)}(p) = \mu_A^{(f)}(p + p_{ozm}). \quad (1.383)$$

Az (1.370) egyenletet felhasználva

$$\mu_{At}^{(f)}(p) = \mu_{At}^{(f)}(p + p_{ozm}) + RT \ln x_A. \quad (1.384)$$



1.61. ábra. Féláteresztő fallal elválasztott oldat és oldószer. Egyensúlyban a két oldal között nyomáskülönbség alakul ki, ez az ozmózisnyomás.

A kémiai potenciál teljes differenciálja

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp = -S_M dT + V_M dp. \quad (1.385)$$

Mivel most $dT = 0$, így marad a második tag. Ezért

$$\mu_{At}^{(f)}(p + p_{\text{ozm}}) = \mu_{At}^{(f)}(p) + \int_p^{p+p_{\text{ozm}}} V_M dp. \quad (1.386)$$

Behelyettesítve ezt az (1.384) egyenletbe

$$\int_p^{p+p_{\text{ozm}}} V_M dp = -RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \approx RT x_B, \quad (1.387)$$

ahol felhasználtuk az utolsó lépésben, hogy az oldat híg, azaz $x_B \ll 1$, ezért $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$.

Ha feltételezzük, hogy a v_M fajlagos térfogat nyomásfüggetlen a vizsgált tartományban, azaz $v_M(p) \approx v_M$, akkor az integrál elvégezhető, és

$$p_{\text{ozm}} \approx \frac{RT}{v_M} x_B. \quad (1.388)$$

Az ozmózisnyomás tehát arányos az oldott anyag koncentrációjával és a hőmérséklettel.

Megjegyzés: $p_{\text{ozm}} \sim T x_B$ arányosság érvényes marad minden (nemcsak ideális) híg oldatra [6].

Megjegyzés: A fordított ozmózis az a folyamat, amikor $p > p_{\text{ozm}}$ nyomást alkalmazunk az oldatra (vagy a töményebbre, ha mindkettő oldat). Ennek hatására az oldószer kiáramlik a féláteresztő hártán, vagyis az oldat hígul. Ezt alkalmazzák szennyvíz tisztításánál, vagy a tengervíz ivóvízzé alakításánál.

1.3.17.4. Alkalmazás II.: Kémiai reakciók

Végezetül olyan átalakulásokat tekintünk, ahol több komponens van jelen, melyek egymásba alakulhatnak, így a komponensek mennyisége nem állandó. Az ilyen rendszerekben is beállhat egyensúly, amikor már egyik anyag mennyisége sem változik: ez a *kémiai egyensúly*. A termodinamikát a kémiai egyensúly leírására, illetve az egyensúly felé vezető spontán folyamatok jellegének és irányának meghatározásához fogjuk használni.

Elnevezések

- reagensok, vagy kiindulási komponensek: $K_1, \dots, K_r$ (r darab)
- reakciótermékek, vagy végső komponensek: $K_{r+1}, \dots, K_{r+q}$ (q darab)
- reakció (pl. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$): tetszőleges anyagmennyiségre felírható átalakulási egyenlet. A komponensek egymáshoz viszonyított arányai, a *szttöchiometria arányok* („megfelelő” arányok) a reakció által rögzítettek. A reakcióegyenlet egy olyan mikroszkopikus lépés, amely tetszőleges számszor bekövetkezhet, amíg be nem áll az egyensúly. Ekkor még jelentős mennyiségű reagens lehet jelen a rendszerben. Ha a termékek mennyisége jóval nagyobb mint a reagensok mennyisége, akkor beszélünk teljesen végbemenő reakcióról.
- a reagensok és reakciótermékek szttöchiometria arányát ν_i -vel jelöljük. Ezekkel a reakcióegyenlet

$$\sum_{i=1}^r \nu_i K_i = \sum_{k=r+1}^{r+q} \nu_k K_k. \quad (1.389)$$

Az előző példában $K_1 = H_2$, $\nu_1 = 2$, $K_2 = O_2$, $\nu_2 = 1$, $K_3 = H_2O$, $\nu_3 = 2$.

- ξ a reakció előrehaladtának foka: a reakciótermékek növekedését, a reagensok mennyiségének csökkenését kifejező faktor. A reagensok mennyisége folyamatosan csökken, a reakciótermékeké folyamatosan nő, de ugyanolyan arányban. Ha kezdetben $n_1, \dots, n_r$ volt a reagensok mólszáma, akkor ξ előrehaladás után a reagensok mólszáma $n_1 - \xi\nu_1, \dots, n_r - \xi\nu_r$, a reakciótermékek mólszáma $\xi\nu_{r+1}, \dots, \xi\nu_{r+q}$. ξ segítségével szép, szemléletes megfogalmazás adható az egyensúly jellegének.

Tömeghatás törvénye, és a kémiai egyensúly feltétele. Állandó p nyomáson és T hőmérsékleten zajló reakciókkal fogunk foglalkozni. Ekkor az egyensúlyt a

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i n_i + \sum_{k=r+1}^{r+q} \mu_k n_k \quad (1.390)$$

szabadentalpia minimuma fogja meghatározni, ahol μ_i ill. μ_k az egyes komponensek kémiai potenciálja. ξ előrehaladási foknál

$$G = \sum_{i=1}^r \mu_i(n_i - \xi\nu_i) + \sum_{k=r+1}^{r+q} \mu_k \xi\nu_k. \quad (1.391)$$

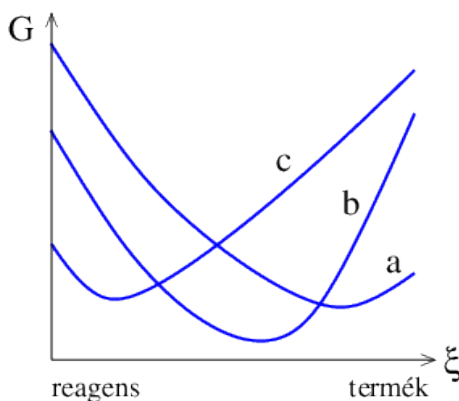
Az egyes anyagmennyiségek helyett tehát G tekinthető $G(p, T, \xi)$ függvénynek. G deriváltja ξ szerint

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = \sum_{k=r+1}^{r+q} \mu_k \nu_k - \sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i. \quad (1.392)$$

Ez a mennyiség mutatja meg, hogyan változik a szabadentalpia a reakció során. A szabadentalpiának folyamatosan csökkennie kell, ami ξ változását határozza meg, egészen addig, míg egyensúlyban eléri minimumát, ahol a fenti derivált nulla lesz:

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{T,p} = 0. \quad (1.393)$$

$G(\xi)$ minimuma lehet közel a kiindulási állapothoz, amikor a reagensek vannak túlsúlyban: ekkor beszélünk nem lejátszódó reakcióról. Ha $G(\xi)$ minimumában túlsúlyban vannak a termékek, azt mondjuk, hogy a reakció teljesen végbemegy (l. 1.62 ábra).



1.62. ábra. A szabadentalpia a ξ előrehaladási fok függvényében. a) Teljesen végbemenő reakció, egyensúlyban a termékek vannak túlsúlyban. b) Az egyensúly közel azonos reagens és termék aránynál valósul meg. c) A reakció nem játszódik le, az egyensúlyban a reagensek vannak túlsúlyban.

Ha a reagensek sztöchiometriai arányát negatívnak választjuk

$$\nu_i = \begin{cases} -\nu_i, & \text{ha } i \leq r \\ \nu_k, & \text{ha } r < k \leq r + q, \end{cases} \quad (1.394)$$

akkor ez az egyenlet egyszerű formát ölt

$$\sum_{i=1}^{r+q} \mu_i \nu_i = 0. \quad (1.395)$$

Ez a *tömeghatás törvénye*, a kémiai egyensúly feltétele legáltalánosabb formájában.

Tömeghatás törvénye ideális gázra. Alkalmazzuk az (1.395) egyenletet gázállapotú keverékekre, ahol a gázokat ideálisnak tekintjük. Az ideális gáz kémiai potenciálja (1.293) alapján

$$\mu(T, p) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right), \quad (1.396)$$

ahol $\mu_0(T) = \mu(T, p_0)$, ahol p_0 a vonatkoztatási nyomás. Gyakori, hogy p_0 -t a légköri nyomásnak $p_0 = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$ nyomásnak vesszük. Ilyen egységekben

$$\mu(T, p) = \mu_0(T) + RT \ln p, \quad (1.397)$$

a tömeghatás törvénye pedig

$$\sum_{i=1}^{r+q} \mu_{0i} \nu_i + RT \sum_{i=1}^{r+q} \nu_i \ln p_i = 0. \quad (1.398)$$

Az első tag ΔG_0 , az összes termék és reagens szabadentalpia-különbsége standard nyomáson. Az egyenletet átrendezve kapjuk

$$-\frac{\Delta G_0}{RT} = \sum_{i=1}^{r+q} \nu_i \ln p_i = \ln \prod_{i=1}^{r+q} p_i^{\nu_i}. \quad (1.399)$$

Bevezetve a

$$K_p(T) = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}} \quad (1.400)$$

jelölést, a *reakcióegyensúlyi állandót*, kapjuk

$$\prod_{i=1}^{r+q} p_i^{\nu_i} = K_p(T). \quad (1.401)$$

Ez a tömeghatás törvénye a gázok parciális nyomásaival kifejezve. Az egyes parciális nyomásokat számolhatjuk az ideális gáz állapotegyenletéből

$$p_i V = n_i RT. \quad (1.402)$$

Elosztva ezeket a gázkeverék állapotegyenletével, ami $pV = nRT$, ahol $p = \sum_i p_i$ (Dalton törvény) és $n = \sum_i n_i$, a parciális nyomásokat kifejezhetjük:

$$p_i = \frac{n_i}{n}p = x_i p, \quad (1.403)$$

ahol x_i -k a mólkonzentrációk vagy móltörtek. Ezzel

$$p^{\sum_i \nu_i} \prod_{i=1}^{r+q} x_i^{\nu_i} = K_p(T). \quad (1.404)$$

Bevezetve $\Delta\nu = \sum_i \nu_i$ mennyiséget, valamint a

$$K(T, p) = \frac{K_p(T)}{p^{\Delta\nu}} \quad (1.405)$$

kémiai egyensúlyi állandót, a tömeghatás törvénye felírható úgy, mint

$$\prod_{i=1}^{r+q} x_i^{\nu_i} = K(T, p). \quad (1.406)$$

Izobár-izoterm reakció esetén $K(T, p)$ állandó, ekkor a reagensek és termékek egyensúlyi mennyisége között jól meghatározott összefüggés áll fenn. Ha az egyensúlyi állandó növekszik, akkor a végtermékek aránya megnő, ha az egyensúlyi állandó csökken, akkor a végtermékek aránya lecsökken.

Megjegyzés: Ez az egyenlet oldott anyagok közti reakciókra is érvényes, ha az oldatot ideálisnak és hígnek tekintjük, hiszen az ott kiszámolt (1.370) kémiai potenciál az ideális gáz kémiai potenciáljával analóg alakú, a parciális nyomásokra pedig a Raoult törvény vonatkozik.

Nézzünk példát a fentiekre. Ammónia szintézisekor a következő kémiai reakció zajlik le



Ez azt jelenti, hogy

$$\nu_{N_2} = -1, \quad \nu_{H_2} = -3, \quad \nu_{NH_3} = 2. \quad (1.408)$$

Ezzel $\Delta\nu = -2$, és a tömeghatás törvénye úgy írható, hogy

$$\frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} = p^2 K_p(T), \quad x_{NH_3} + x_{N_2} + x_{H_2} = 1. \quad (1.409)$$

Ha a jobb oldal megnő, az a végterméknek kedvez: például a nyomás növelésével a megtermelt ammónia nagyobb arányát kapjuk. Ezért a reakciót nagy nyomáson érdemes végrehajtani (így is csinálják).

A ΔG_0 mennyiség arról ad számot, hogy egy elemi reakcióban mennyi a végtermékek és a reagensek energiájának különbsége. Ha ez pozitív, akkor a végtermékek energiája magasabb, energiát kell befektetnünk ahhoz, hogy előállítsuk azokat, míg $\Delta G_0 < 0$ esetben a termékek energiája kisebb a reagenseknél, és a különbség hő formájában felszabadul. Ennek alapján a kémiai reakciók alapvető típusai:

- endoterm (hőelnyelő) reakciók: itt $\Delta G_0 > 0$
- exoterm (hőtermelő) reakciók: itt $\Delta G_0 < 0$.

Ha eltekintünk ΔG_0 hőmérsékletfüggésétől, akkor $\frac{dK_p(T)}{dT} = \frac{\Delta G_0}{RT^2} K_p(T)$, azaz a derivált előjelét is ΔG_0 előjele szabja meg. Innen látható, hogy endoterm reakciók egyensúlyi állandója növekszik, ha a hőmérséklet nő, az exotermeké viszont lecsökken. Ez a Le Chatelier elvvel konzisztens, hiszen ha exoterm reakcióban növeljük a hőmérsékletet, akkor a fentiek miatt kevesebb végtermék lesz jelen a rendszerben, több a nagyobb energiájú reagens, vagyis az egyensúly eltolódása hőt von el a környezetéből, ami csökkenteni igyekszik a hőmérsékletet.

Hasonlóan a nyomásfüggés is a Le Chatelier elvvel összhangban áll. Ha $\Delta \nu < 0$, akkor több az adott reakcióban részt vevő reagens anyagmennyisége, mint a végtermékeké. Ha a nyomást növeljük, akkor a végtermékek felé tolódik az egyensúly, ami kisebb teret foglal el, ezzel csökkentve a külső nyomást.

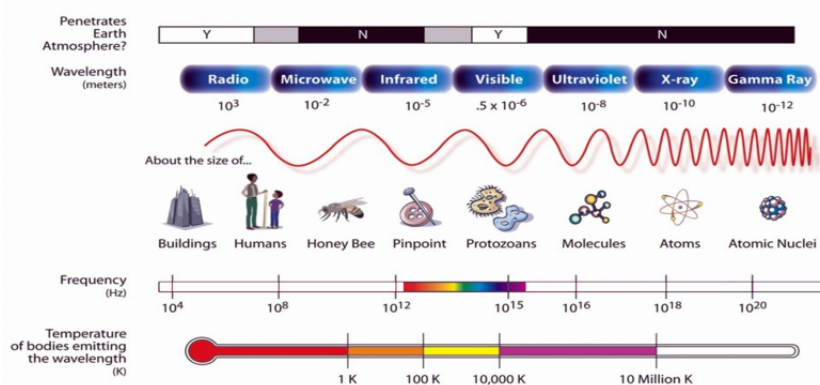
2. fejezet

A kvantummechanika alapjai

A 19. század végére a ma „klasszikus fizikának” nevezett leírásmód kiteljesedett. A Newtoni mechanika [1], a Maxwell-féle elektromosságtan [2], a termodinamika (l. 1. fejezet) – úgy érezték – mindent megmagyaráz. Már mikroszkopikus, a statisztikus fizika irányába mutató elképzeléseik is voltak (pl. Dalton, vagy Avogadro felfedezései). Ekkor, a 19-20. század fordulóján jöttek elő azok a problémák, melyek a gondolkodásunkat sok mindenben teljesen megváltoztatva a kvantummechanikához vezettek. A következő fejezetekben ezeket a témaköröket, a hozzájuk tartozó kísérleteket és a rájuk adott válaszok mentén kialakuló kvantummechanika alapjait tárgyaljuk.

2.1. Klasszikus mechanikából kivezető kísérletek

Az első megmagyarázhatatlannak tűnő kísérletek a frekvencia (hullámhossz) alapján osztályozott elektromágneses sugárzás (l. 2.1 ábra) anyaggal való kölcsönhatásának vizsgálatakor bukkantak fel. Kísérleti tapasztalat, hogy az anyagok kibocsátanak és elnyelnek



2.1. ábra. Az elektromágneses sugárzás spektruma. mmi.oregonstate.edu

elektromágneses sugárzást, melyeket frekvenciájuk (ν), ill. hullámhosszuk (λ) alapján osztályozhatunk. A klasszikus elképzelés szerint elnyeléskor az anyagban levő töltött részecskéket rezgésbe hozza a sugárzás elektromos tere által kifejtett erő, ami energiaátadással jár, míg a kibocsátás a rezgő (gyorsuló) töltések sugárzása. Az anyagot tehát atomi oszcillátorok összességéként képzelhetjük, melyek a rendszer sajátosságainak megfelelő frekvenciákon, a rezgés amplitúdójától függő energiával rezeghetnek.

Frekvencia (hullámhossz) függvényében mérve az anyag által egy adott ν frekvencia (λ hullámhossz) körüli $d\nu$ frekvenciaintervallumban ($d\lambda$ hullámhossz intervallumba) kisugárzott $e(\nu)d\nu$ ($e(\lambda)d\lambda$) energiasűrűséget, az anyagfüggő $e(\nu)$ ($e(\lambda)$) spektrális sugárzási energiasűrűség (angolul spectral radiant energy density), vagy röviden emissziós spektrum meghatározható. Az elnyelést az abszorpciós spektrummal szokás jellemezni, ami megadja, hogy az anyag az adott frekvencia (hullámhossz) körüli egységnyi frekvencia (hullámhossz) tartományban a ráeső elektromágneses sugárzás hányad részét nyeli el. Ez is anyagfüggő, de dimenziótlan, értéke nyilván 0 és 1 közé esik. Amelyik testre 1, azt hívjuk abszolút fekete testnek.

Megjegyzés: Spektroszkópiában ill. radiológiában szokás az $e(\nu)$ ($e(\lambda)$) spektrális sugárzási energiasűrűség helyett az $\varepsilon(\nu)$ ($\varepsilon(\lambda)$) ún. spektrális emisszióképességet (angolul spectral radiant emittance) mérni, vagyis az egységnyi felületen az adott frekvencia (hullámhossz) körüli egységnyi frekvencia (hullámhossz) tartományban kisugárzott teljesítményt (intenzitást). A két függvény közötti kapcsolat egyszerűen $\varepsilon(\nu) = ce(\nu)$ ($\varepsilon(\lambda) = ce(\lambda)$), ahol c a hullám sebessége az adott anyagban. Az elnyelést ekkor megfelelően a spektrális abszorpcióképesség jellemzi. Ha még a sugárzás térbeli (térszög szerinti) eloszlására is kíváncsiak vagyunk, akkor a kisugárzott teljesítményt $B(\nu)d\nu d\Omega$ ($B(\lambda)d\lambda d\Omega$) adja meg, ahol $B(\nu)$ ($B(\lambda)$) a spektrális sugársűrűség (angolul spectral radiance). Izotrop sugárzás esetén a spektrális emisszióképesség a spektrális sugársűrűség 4π -szerese.

A klasszikus oszcillátor energiája tetszőleges értéket felvehet, a sugárzási spektrumában minden frekvencia (hullámhossz) előfordulhat a gerjesztő hatástól függően, vagyis a színképe (spektruma) folytonos.

A továbbiakban mindenhol csak a frekvencia függvényében megadott spektrumokat fogjuk a képletekben ill. az ábrákon megadni. A hullámhossz függvényében megadottakat egyszerűen kaphatjuk az $e(\lambda) = e(\nu)\frac{c}{\lambda^2}$ és az $a(\lambda) = a(\nu)\frac{c}{\lambda^2}$ összefüggésekből.

2.1.1. Hőmérsékleti sugárzás

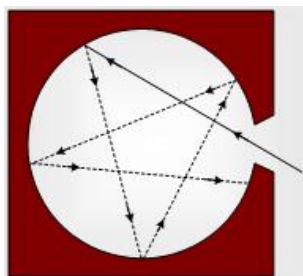
Az egyik legköznapiabb gerjesztő hatás a hőmozgás, ami az atomi oszcillátorokat sugárzásra gerjeszti. Tapasztalati tény, hogy a kisugárzott elektromágneses sugárzás frekvenciája (hullámhossza) csak a hőmérséklettől függ – innen jön az elnevezés. A különböző anyagok hőmérsékleti sugárzásának (vagyis adott hőmérsékleten az emissziós és abszorpciós spektrumának) vizsgálata során kiderült, hogy az emissziós és abszorpciós spek-

trumok nem függetlenek. Ezt Kirchhoff [Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) fizikus] már 1860-ban meg tudta magyarázni, miszerint ez épp a termikus egyensúly feltétele. Az erre vonatkozó Kirchhoff törvény kimondja, hogy

$$\frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)} = u(\nu, T), \quad (2.1)$$

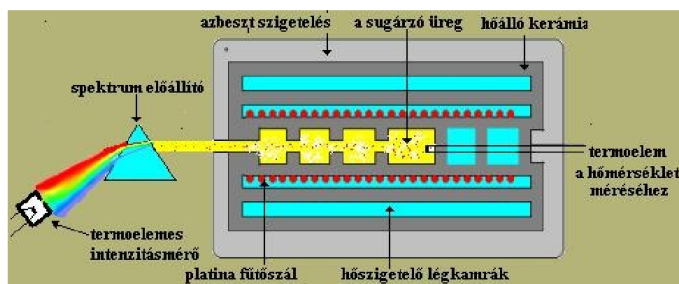
ahol az $u(\nu, T)$ univerzális (anyagtól független) függvény. Ha univerzális, bármilyen anyagban kimérhető, s mivel abszolút fekete test esetén $a(\nu, T) = 1$, és így $u(\nu, T) = e(\nu, T)$, fekete testet vizsgálva egyszerűen az emissziós spektrum méréseéből meghatározható.

Óriási kísérleti aktivitás kezdődött az abszolút fekete test hőmérsékleti sugárzásának vizsgálatára. Az abszolút fekete testet a 2.2 ábrán látható módon egy üreggel valósított-



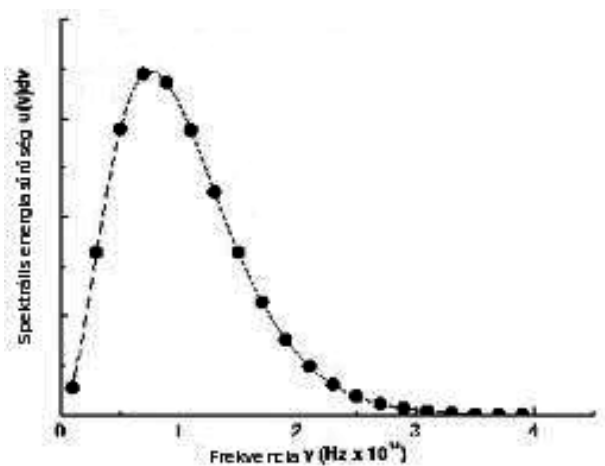
2.2. ábra. Abszolút fekete testet modellező üreg. *forrás: www.transtutors.com*

ták meg, melynek falán csak pici lyuk volt, hogy ne zavarja a benti termikus egyensúlyt az elektromágneses sugárzás és a falak között. Ezért szokás a hőmérsékleti sugárzást üregsugárzásnak is nevezni. Az üreg falát állandó hőmérsékleten tartva, a lyukon ki-jövő sugárzást optikai rácssal, vagy prizmával szétválasztva és különböző helyre eltérítve mérték a sugárzás spektrumát (l. a 2.3 ábra).

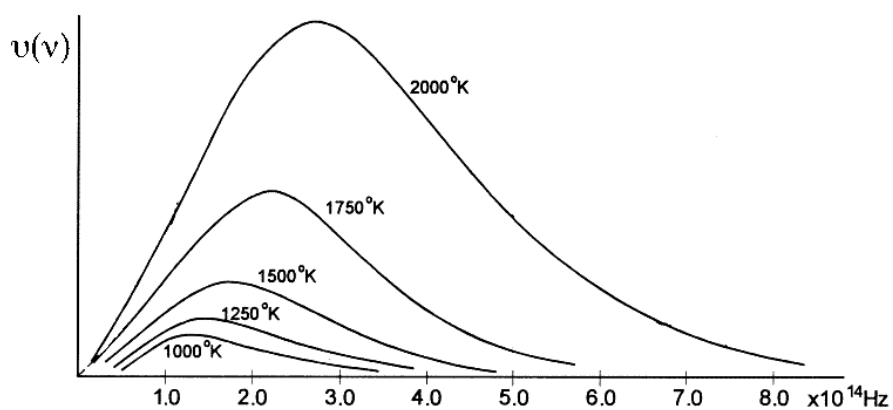


2.3. ábra. Az abszolút fekete test sugárzását vizsgáló kísérleti berendezés. (Tóth András gyűjteményéből.)

A kísérleti eredmények a 2.4 és a 2.5 ábrán láthatók. Jól látszik, hogy a hőmérséklet növelésével



2.4. ábra. Az abszolút fekete test emissziós spektruma. A folytonos görbe a Planck-féle sugárzási törvény (2.4) fittelését mutatja. forrás: www.psi.phys.wits.ac.za



2.5. ábra. Az abszolút fekete test emissziós spektruma különböző hőmérsékleteken. forrás: www.sciforums.com

- a maximális energiasűrűség nő,
- a teljes energiasűrűség, ami a spektrális energiasűrűség frekvencia szerinti integrálja (a görbe alatti terület) a Stefan-Boltzmann törvény [21] szerint nő

$$U(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu \sim VT^4. \quad (2.2)$$

- a maximum helyek a nagyobb frekvenciák felé tolódnak el.

A kísérleti eredmények magyarázatára két elméleti próbálkozás is volt a klasszikus fizikai képben. Az elsőt Rayleigh [John William Strutt Rayleigh (1842-1919) Nobel-díjas (1904) fizikus] és Jeans [James Hopwood Jeans (1877-1946) fizikus, matematikus és csillagász] alkotta meg, akik leszámolták az üregbeli, a fal atomi oszcillátorainak rezgése miatt kialakuló elektromágneses sugárzás állóhullám módusait, melyek mindegyikére adott T hőmérsékleten az ekvipartíció tétele alapján $k_B T$ energia jut. Az így kapott Rayleigh-Jeans törvény szerint

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} k_B \nu^2 T. \quad (2.3)$$

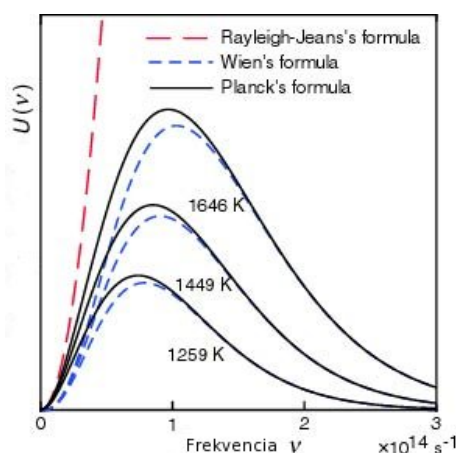
Ez kis frekvenciákra visszaadja a tapasztalatot, de nagy frekvenciákra végtelenhez tart, így a teljes kisugárzott energiára (frekvencia szerint integrálva) végtelent adna. Ez a probléma annak idején „ultraibolya katasztrófa” néven vonult be a történelembe.

A másik Wien [Wilhelm Wien (1864-1928) Nobel-díjas (1911) fizikus] nevéhez fűződik, aki egy termodinamikai gondolatkísérlet alapján a maximum helyek eltolódására adott meg összefüggést. Eszerint $\frac{\nu_m}{T} = \text{állandó}$, ahol ν_m a maximumhoz tartozó frekvencia, vagyis a maximum helye a hőmérséklet növelésével arányosan eltolódik a kísérleti tapasztalattal összhangban. Ez megkötést ad az $u(\nu, T)$ függvényre, amivel nagy frekvenciákra már nincs gond, hiszen azokra az így kapott függvény levág, ezért a frekvenciára integrált sugárzási energia véges lesz. Kis frekvenciákra azonban eltér a kísérleti görbétől.

A megoldást Planck [Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947) Nobel-díjas (1918) fizikus] adta meg, akinek igen meglepő, a klasszikus fizikának ellentmondó feltételezése elindította a tudományt a kvantumelmélet felé. Feltételezése szerint minden harmonikus oszcillátor, így az üregbeli elektromágneses sugárzás módusai is, csak meghatározott diszkrét adagokban (kvantumokban) tudnak energiát felvenni vagy leadni. E kvantumok nagysága $h\nu$, ahol ν a módus frekvenciája és h a Planck állandó. Ha adott hőmérsékleten az ekvipartíció tételének megfelelő $k_B T$ energia kisebb, mint egy módus frekvenciájához tartozó $h\nu$ energiakvantum, akkor az a módus nem veszi fel az ekvipartíció tétele szerint rá jutó energiát. Vagyis adott hőmérsékleten csak azokat a módusokat kell összeszámolnunk, amelyekre $h\nu < h\nu_{max} = k_B T$. A térfogategységre vonatkoztatott energiasűrűséget ekkor a

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.4)$$

Planck-féle sugárzási törvény adja meg. A kísérleti eredmények fitteléséből h meghatározható (l. 2.4 folytonos görbéje), értéke $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$. A (2.4) egyenlet határesetben tudja a Rayleigh-Jeans- (kis frekvenciákra) és a Wien-féle (nagy frekvenciákra) törvényt (l. 2.6 ábra), valamint a teljes kisugárzott energiára a (2.2) Stefan-Boltzmann törvényt.

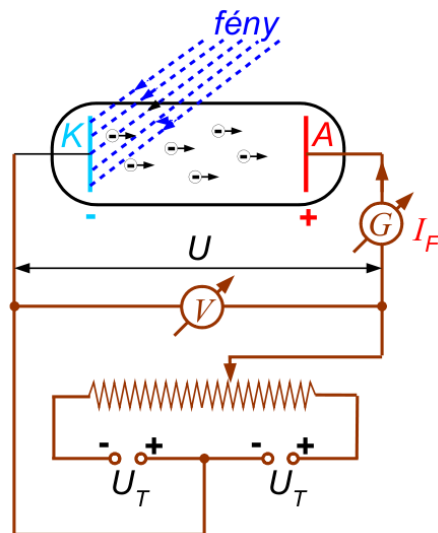


2.6. ábra. A Rayleigh-Jeans, a Wien és a Planck-féle sugárzási törvények összehasonlítása. forrás: www.kutl.kyushu-u.ac.jp

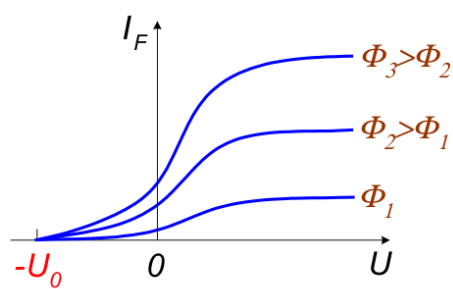
2.1.2. Fényelektromos jelenség (Fotoeffektus)

Bizonyos anyagok (pl. alkáli fémek) felületéről fénybesugárzás hatására elektronok lépnek ki. Lénárd Fülöp [Philipp von Lenard (1862-1947) Nobel-díjas (1905) fizikus] a 2.7 ábrán látható kísérleti elrendezésben megmérte a kiszabadított elektronok (ún. fotoelektronok) E_f energiáját.

A kísérletben egy vákuumcsőbe helyezett, elektromos kivezetéssel ellátott fotoeffektust mutató fémlemez (K - katód) és egy másik, ugyancsak kivezetéssel ellátott – a K fémlemével nem érintkező – elektród (A - anód) között mérték az áramot. A két kivezetést összekötő áramkörbe egy változtatható feszültséget (U) adó feszültségforrást, egy feszültségmérőt (V) és egy érzékeny árammérőt (G galvanométer) kötöttek, a 2.7 ábrán látható elrendezésben. Külső behatás nélkül az árammérő nem mutat áramot, hiszen a vákuumcsőben nincsenek töltéshordozók. Ha azonban a katódot fénnel megvilágítják, az U feszültségtől függően áram (az ún. fotoáram) jön létre. A tapasztalat szerint a fotoeffektus bekövetkezése meglepő módon függött a fény színétől. Ezt monokromatikus (csak egy szűk frekvenciatartományba eső fényt kibocsátó) fényforrás használatával vizsgálták. Egy küszöbfrekvencia (ν_k) alatt nem volt fotoáram. A katód és az anód közti U feszültséget egy negatív és egy pozitív érték között folyamatosan változtatták és azt tapasztalták, hogy az ún. U_0 lezárási feszültség (az a negatív feszültség, amire a fotoáram megszűnik) is csak a fény színétől függ, a fény intenzitásától nem (l. 2.8 ábra).



2.7. ábra. Lénárd Fülöp kísérlete. (Tóth András gyűjteményéből.)



2.8. ábra. A fotoáram az U feszültség függvényében különböző Φ intenzitásokra. (Tóth András gyűjteményéből.)

A töltéshordozók létrejöttéhez a fémbeli elektronok kötött állapotból való kiszabadításához a megvilágított fém elektród anyagára jellemző ún. kilépési munka (W) szükséges. A fotoeffektus energiamérlege így $E = W + E_f$, ahol E_f az elektronok mozgási energiája, amit a lezárási feszültség méréseéből kaphatunk (hisz $E_{f,max} = eU_0$). Amíg ez az energia nem áll rendelkezésre, addig a fotoáram nem indul be (l. 2.8 ábra).

Arra, hogy ez nem a fény intenzitásától (ahogy klasszikus fizikából elvárnánk), hanem csak a frekvenciájától függ, Einstein [Albert Einstein (1879–1955) Nobel-díjas (1921) fizikus] adta meg a magyarázatot (Nobel-díját is ezért kapta). Einstein a Planck-féle sugárzási törvény levezetésénél bevezetett $h\nu$ energiakvantumoknak merész fizikai értelmet adott. Feltételezte, hogy az nemcsak a sugárzó oszcillátor diszkrét energiaváltozásait adja meg, hanem a fény maga $h\nu$ energiájú energiakvantumokból (később született szóval fotonokból) áll, melyek nyugalmi tömeggel nem, de impulzussal és energiával rendelkeznek (l. relativitáselmélet [22]).

A fotoeffektus során egy elektron emissziójához pontosan egy foton energiája ($h\nu$) használandó el, aminek egy része fedezi a kilépési munkát, a fennmaradó $E_f = h\nu - W$ pedig a kilépő elektron mozgási energiája (ezt mérjük a kísérletben).

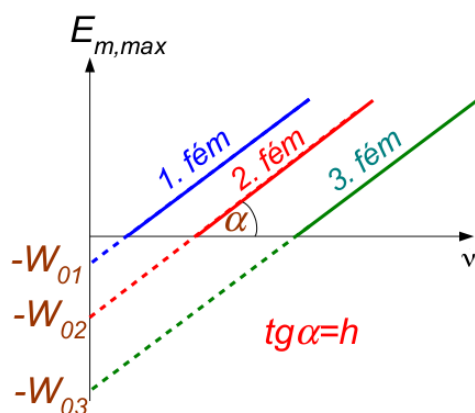
A fotonkép segítségével a kísérlet összes eredménye megmagyarázható:

- a lezárási feszültség (az elektronok maximális energiája) csak a foton energiájától, így frekvenciájától függ, és nem az intenzitástól (ami a fotonok számával arányos)
- ha a foton energiája nem éri el a kilépési munka nagyságát $h\nu < W$, akkor nincs fotoáram. Innen a küszöbfrekvencia $\nu_k = \frac{W}{h}$ meghatározható
- az $E_f = h\nu - W$ összefüggésből érthető, hogy a lezárási feszültség méréseéből kapható maximális kinetikus energia (l. 2.9 ábra) a frekvenciával egyenesen arányos (lineáris). Leolvasható, hogy a meredekség éppen a h Planck állandó, a tengelymetszetből ($\nu = 0$ -nál) pedig leolvasható a kilépési munka. Az így kapott értékek jól egyeznek a más mérésekből kapott eredményekkel.

Megjegyzés: Felmerül a kérdés, hogy nem lehet-e, hogy az elektron több fotonról gyűjtse össze a kilépéshez szükséges energiát. Ekkor mindig magasabb gerjesztett állapotba kerülne, s onnan távozna. Ennek a folyamatnak azonban egyrészt csekély a valószínűsége, másrészt a relaxáció (visszatérés az alapállapotba) igen gyorsan lezajlik, így a szokásos intenzitásoknál ($\sim$ fotonok száma) nem valósul meg. A nagy intenzitású fényforrások és az anyag kölcsönhatását manapság intenzíven kutatják.

Megjegyzés: Az itt leírt fotoeffektust szokták külső fotoeffektusnak is nevezni, megkülönböztetésül attól az esettől, amikor az elektron egy belső héjról lökődik ki.

Ebben a fejezetben újabb, a fény és anyag kölcsönhatását vizsgáló kísérleti tapasztalatot láttunk arra, amit ismét csak a Planck-állandó és az energiakvantumok felbukkanásával tudtunk magyarázni. A kísérlet magyarázatához feltételeztük továbbá, hogy az

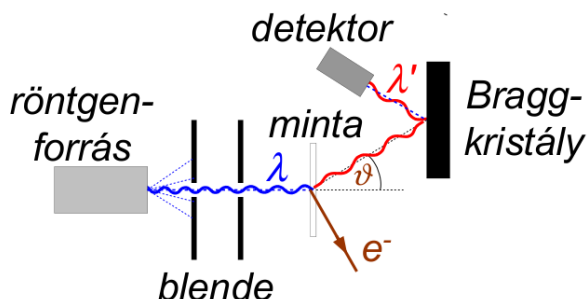


2.9. ábra. Maximális mozgási energia különböző anyagokra a frekvencia függvényében. (Tóth András gyűjteményéből.)

elektromágneses sugárzás részecske jellegét is mutat. Ez nem teljesen új hipotézis, hisz Newton már a fényvisszaverődés magyarázatához feltételezte, hogy a fényben valamiféle golyócskák terjednek, melyek a tükörrel rugalmasan ütközve visszaverődnek. De aztán jöttek Huygens interferenciajelenségeket vizsgáló kísérletei, melyeket az elektromágneses sugárzás hullámjellegével tudtak megmagyarázni, így a részecskekép feledésbe merült [23].

2.1.3. Compton effektus

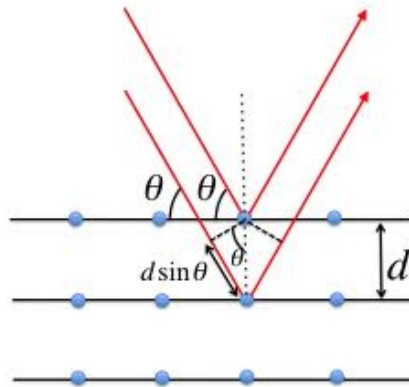
Ebben a fejezetben egy olyan kísérlettel (Compton effektus) foglalkozunk, amely szintén a fény foton képével magyarázható. A kísérletben Compton [Arthur Holly Compton (1892-1962) Nobel-díjas (1927) fizikus] röntgensugarak szórását vizsgálta lazán kötött (jó közelítéssel szabadnak tekinthető) elektronokon (pl. gázon).



2.10. ábra. Compton effektus kísérleti elrendezése. (Tóth András gyűjteményéből.)

A 2.10 ábrának megfelelően a beeső elektromágneses sugárzás hullámhossza λ (frek-

venciája $\nu = \frac{c}{\lambda}$) volt, a szórt sugárzásban mérték a λ' hullámhosszt ($\nu' = \frac{c}{\lambda'}$). A kísérleti elrendezésben a szórt fény hullámhosszának meghatározására Bragg-kristályon történő elhajlást használtak. A Bragg módszerben az ismeretlen hullámhosszú sugárzás egy jó minőségű, ismert rácscsillapódójú egykristály kristályrácsára esik. A rácscsillapódókról a sugárzás visszaverődik, és a párhuzamos síkokról visszavert hullámok között útkülönbség jön létre (l. 2.11 ábra). Akkor kapunk erősítést, ha a megfigyelési ponthoz vezető optikai



2.11. ábra. Bragg-feltétel. forrás: ic.sunysb.edu

úthosszak éppen a hullámhossz egész számú többszörösével különböznek egymástól. Az erősítés feltétele a Bragg-egyenlet, $2d \sin \theta = n\lambda$, ahol n egész szám, d a rácscsillapódók távolsága. Az erősítés szögének mérésével a hullámhossz a Bragg-egyenletből meghatározható.

Megjegyzés: Ismert hullámhosszú sugárzás alkalmazásával a módszert ismeretlen rácscsillapódó meghatározására is használják az anyagtudományban.

A klasszikus elektrodinamikában, rögzített szórócentrumon történő szórás esetén $\lambda' = \lambda$ (vagyis $\nu' = \nu$) eredményt várnánk. A kísérletben azonban azt tapasztalták, hogy a szórt sugárzás hullámhossza (frekvenciája) a szórési szögtől (θ) függően megváltozik, $\lambda' > \lambda$ (így $\nu' < \nu$) adódott. A hullámhossz szórési szögtől való függésére a

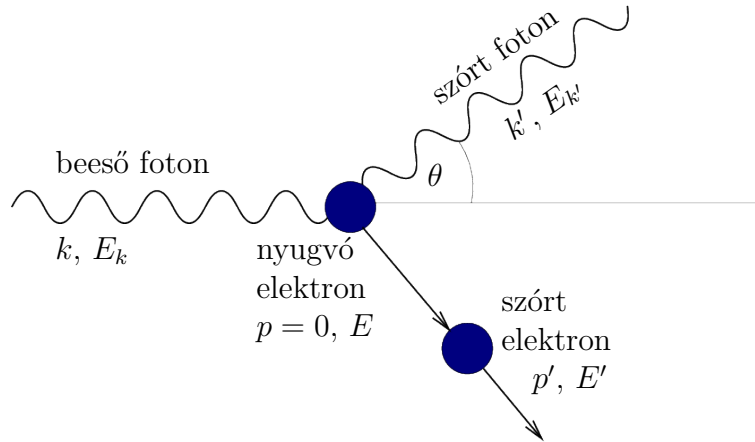
$$\lambda' - \lambda = \lambda_C(1 - \cos \theta) \quad (2.5)$$

összefüggést kapták, ahol λ_C állandó, az ún. Compton hullámhossz.

Ez az eredmény elég egyszerűen megkapható a fotonkép segítségével az impulzus- és energiamegmaradás felhasználásával (l. 2.12 ábra).

Ha egy álló elektron ($\mathbf{p} = 0$) ütközik egy mozgó fotonnal, az eredmény pedig egy mozgó elektron és egy foton, akkor az impulzus megmaradását ($\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{p}'$) felírhatjuk a koszinusztétel segítségével

$$p'^2 = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos \theta, \quad (2.6)$$



2.12. ábra. A Compton effektus magyarázata fotonkép segítségével. A bemenő (kimenő) foton impulzusa $\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}'$), impulzusának nagysága $k = \frac{h\nu}{c}$ ($k' = \frac{h\nu'}{c}$), energiája $E = h\nu$ ($E' = h\nu'$). A kezdetben nyugvó elektron impulzusa $\mathbf{p} = 0$, energiája $E = m_0c^2$, a meglökött elektron impulzusa $\mathbf{p}'$, impulzusának nagysága p' , energiája $\sqrt{m_0^2c^4 + p'^2c^2}$.

ahol $\mathbf{k}$ illetve $\mathbf{k}'$ a bemenő és kimenő foton impulzusa, $\mathbf{p}'$ pedig a meglökött elektron impulzusa. Másrészt, relativisztikus képleteket használva az energia megmaradásából

$$m_0c^2 + E_k = \sqrt{m_0^2c^4 + p'^2c^2} + E_{k'}, \quad (2.7)$$

ahol m_0 az elektron nyugalmi tömege. A foton nulla tömegű, ezért energiája $E_k = kc$.

A kvantumelmélet szerint a foton energiája $E = \frac{hc}{\lambda}$, innen impulzusa $k = \frac{h}{\lambda}$. Mind-ezeket összetéve megkapjuk a (2.5) képletet, ahol

$$\lambda_C = \frac{h}{m_0c} \quad (2.8)$$

a hibahatáron belül egyezik a kísérletekből kapott értékkel.

Ha a fenti elrendezést klasszikus hullámokkal próbálnánk leírni, akkor az energia és impulzus megmaradása ugyanígy igaz maradna, azonban az impulzus a térerősségek függvénye lenne, nem lenne kapcsolata a hullámhosszal. Vagyis ez a kísérlet, csakúgy, mint a fotoeffektus, azt bizonyítja, hogy a szórásban az elemi objektumok a fotonok, nem pedig a klasszikus hullámok.

2.2. Atommodellek

Hogy az anyag atomos szerkezetű, azaz létezik legkisebb, tovább nem bontható része, már az ókori görögöknél felvetődött. Abban az időben azonban nem tudtak arra kielégítő

választ adni, hogy mi tölti ki az atomok közti üres teret, és így miért nem esik át egymáson két anyagdarab.

A modern természettudomány számára a kémia volt az első terület, ahol az anyag atomos felépítésére evidenciát találtak. Az állandó súlyviszonyok törvénye szerint az anyagok mindig ugyanolyan arányban lépnek egymással reakcióba. A következő indirekt utalás az atomelmélet helyességére a kinetikus gázelmélet (l. 1.2 fejezet) sikere volt, ahol az atomok léteire alapozva, néhány viszonylag egyszerű feltevással a kísérletekkel jól egyező jóslatokat lehetett tenni. A Brown mozgás megfigyelése pedig az atomok egyik látható bizonyítéka volt.

A XIX. század végére, XX. század elejére az atomhipotézis elfogadottá vált. Ugyanakkor újabb felfedezések az atomok szerkezetére világítottak rá. Thomson [Joseph John „J.J” Thomson 1856-1940 Nobel díjas (1906) fizikus] a katódsugarak vizsgálatakor jött rá arra 1897-ben, hogy a katódsugárzás nem elektromágneses hullámokból áll, hanem egy új részecske, az *elektron* árama. A tömege is meghatározható volt e részecskének, és a H-atom tömegének mintegy 2000-ed részének adódott.

Ez a felfedezés rámutatott arra, hogy a „felbonthatatlan” atomnak belső szerkezete van. Elektronokból és – mivel az atom elektromosan semleges –, pozitív töltésekből áll.

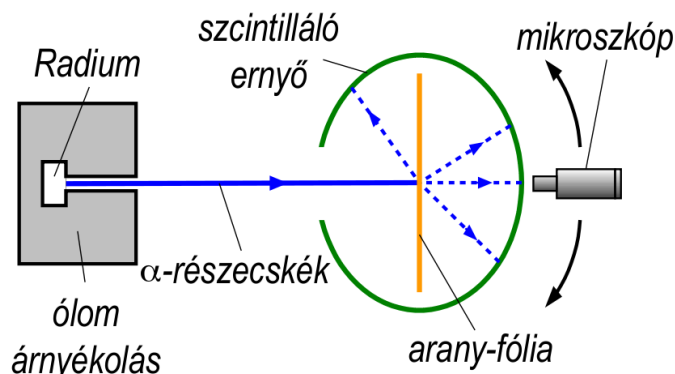
2.2.1. Thomson-féle atommodell

Thomson feltevése szerint az atomban a pozitív töltések hátterén a pontszerű elektronok egyenletesen elosztva úgy helyezkednek el, mint szilvák az Angliában közkedvelt szilvás pudingban (aki nem otthonos a szilvás puding terén, az gondoljon a mazsolás kalácsra). Ez volt a Thomson-féle „plum pudding” atommodell (1904).

Ez a modell a fénykibocsátást és fényelnyelést magyarázni tudta, ha feltesszük, hogy az elektronok el tudnak mozdulni (rezegni). Azonban a kibocsátott sugárzás részleteit már nem adta vissza helyesen, hiszen már abban az időben is tudták, hogy az atomok által kibocsátott sugárzás vonalas szerkezetű. Emellett elméleti gond is volt vele: pusztán elektrosztatikus erőkkel összetartott rendszer nem lehet stabil.

2.2.2. Rutherford-féle atommodell

A Thomson modell igazi kísérleti cáfolatát azonban a Rutherford kísérlet adta meg (l. 2.13 ábra). Rutherford [Ernest Rutherford 1871-1937 Nobel díjas (1908) kémikus és fizikus] korábban Becquerel [Antoine Henri Becquerel 1852-1908 Nobel díjas (1903) fizikus] munkatársaként radioaktív sugárzással foglalkozott. 1911-ben olyan kísérletsorozatba kezdett, ahol α részecskék (He^{2+} mag) szórását figyelték meg különböző vékony fém fóliákon (arany, platina, ezüst). A szóródott α részecskéket ZnS ernyőre bocsátották, ahol az fényfelvillanást okoz. Ezeket pedig mikroszkóppal figyelték meg Rutherford fiatal munkatársai.

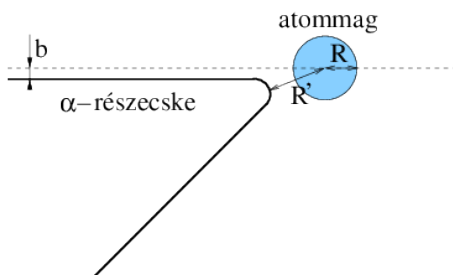


2.13. ábra. Rutherford kísérleti elrendezésének vázlata. (Tóth András gyűjteményéből.)

A kísérlet célja a „szilvás pudding” töltéseloszlásának meghatározása volt a szórási kép analízise segítségével. A Thomson modellben az atom belsejében kialakuló elektromos potenciál valamilyen lassan változó, véges magasságú görbével jellemezhető. Tekintve a beeső α részecskék igen nagy energiáját, a várakozás az volt, hogy az atomon csak kis szögű szórás fogtak megfigyelni. Ennek ellenére Rutherford megvizsgálta azt is, hogy a várakozással teljesen összeférhetetlen helyekre nem történik-e szórás, például az aranyfólia forrás felőli oldalán.

A kísérlet tapasztalata az volt, hogy a szórások többsége valóban kis szögű a várakozásoknak megfelelően. Azonban néha (aranyban 1 : 20000, platinában 1 : 8000 arányban) láttak igen nagy szögű visszaszórás! Ezt nem lehetett mással magyarázni, mint hogy az atomban van egy nagy tömegű, kis méretű, pozitív töltésű szórócentrum, amit *atommagnak* nevezett el.

Rutherford kiszámolta a pontszerű Coulomb-potenciállal rendelkező szórócentrumon elvégzett szórás szögeloszlását is, amely a kísérletekkel jól egyezett (a Coulomb potenciálon történő szórás azóta Rutherford szórásnak is nevezik).



2.14. ábra. A Rutherford szórás kinematikája. R az atommag sugara, R' a visszafordulás távolsága, b az impakt paraméter.

A 2.14 ábra szerint az atommag taszítása miatt a szóródó részecske csak egy bizonyos R' távolságra tudja megközelíteni a szórócentrumot. Ennél a távolságnál a szóródó

részecske sugár irányú sebessége nulla, a tangenciális sebessége pedig az impulzusmomentumával kifejezhető. Az energiamegmaradás feltétele

$$E = \frac{1}{2}m_\alpha v_\alpha^2 = \frac{1}{2}m_\alpha v^2 + V(R'), \quad (2.9)$$

ahol v_α az α -részecske kezdeti sebessége, v a legközelebbi pontbeli tangenciális sebesség. Az impulzusmomentum megmaradása szerint

$$L = m_\alpha v_\alpha b = m_\alpha v R', \quad (2.10)$$

ahol b az impakt paraméter (l. 2.14 ábra). R' -nek akkor van minimuma, azaz $V(R')$ -nek maximuma, ha $v = 0$, azaz $b = 0$, vagyis pontosan az atommag felé irányul a mozgás. Ennél közelebbről nem ismerhetjük meg az atommag töltéseloszlását ebből a kísérletből. Valójában R'_{min} a kísérlet felbontóképességét adja meg: ez a legkisebb távolság, amit még „láthatunk” vele.

Rutherford megfigyelései szerint a szórási kép konzisztens volt a Coulomb-potenciálból számolt eredményekkel. Ez akkor lehet, ha az atommag egy R sugarú gömbszimmetrikus töltéseloszlással írható le, amelyre $R < R'_{min}$. Ekkor ugyanis az elektrodinamika Gauss-tétele [2] szerint a töltéseloszlás ekvivalens egy középpontba helyezett ponttöltéssel.

Konkréten felírva Coulomb potenciálra a fenti képletet $v = 0$ -nál

$$\frac{1}{2}m_\alpha v_\alpha^2 = \frac{2eZe}{4\pi\epsilon_0 R'_{min}}, \quad (2.11)$$

hiszen az α részecskék a kísérletben nemrelativisztikusak voltak és felhasználtuk, hogy az α részecskék töltése $2e$, az atommag töltése Ze , ahol $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C az elemi töltés. Ezüst (Ag) maggal számolva $Z = 47$, az α részecske tömege $m_\alpha = 6.6 \cdot 10^{-27}$ kg, kezdeti sebessége $v_\alpha \approx 10^7$ m/s, így $R'_{min} = 6 \cdot 10^{-14}$ m-nek adódik. Az atommag sugara ennél biztosan kisebb: $R_{Ag\ mag} < R'_{min}$. Ez a Rutherford kísérletből származó felső korlát nincs is olyan messze a pontos értéktől, amely $R_{Ag\ mag} = 7 \cdot 10^{-15}$ m = 7 fm. Összevetve az Ag atom sugarával, amely $r_{Ag\ atom} = 1.35 \cdot 10^{-10}$ m = 1.35 Å, látjuk, hogy a két érték között kb. 5 nagyságrendnyi eltérés van.

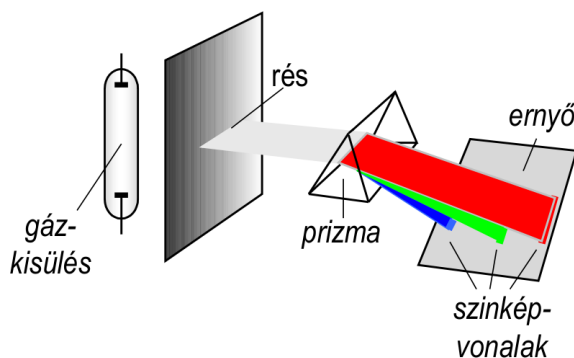
Mindez arra indította Rutherfordot, hogy módosítson a Thomson atommodellen, és kidolgozza a saját atommodelljét (Rutherford atommodell). A pozitív töltések ebben a modellben mind együtt, a kis méretű, az α részecskéhez képest nagy tömegű atommagban helyezkednek el. Az atommag adja az atom tömegének döntő részét. Körülötte keringenek a maghoz képest elhanyagolható tömegű, negatív töltésű elektronok. Mivel az atom semleges, egy olyan atomban, ahol az elektronok száma Z (vagyis az atom rendszáma Z), a mag töltése $Q_{mag} = Ze$, ahol e az elemi töltés. Az atom működését a bolygómodell analógiájaként képzelte (pici Naprendszer): a Nap szerepét az atommag játssza, az elektronok a bolygók, a gravitáció helyett a Coulomb vonzás hat. A pályákon a centrifugális erő tart egyensúlyt a vonzással.

A Rutherford atommodell problémája az, hogy a körpályán mozgó elektron gyorsul, ezért elektromágneses hullámokat kisugározva elveszteni energiáját és belezuhanna a magba.

Ennek feloldása egybeesett a vonalas színek kísérleti tapasztalatának megmagyarázásával, ezért először erről lesz szó a következő fejezetben.

2.2.3. Bohr-féle atommodell

A különböző anyagok által kibocsátott, természetben megfigyelhető sugárzások spektruma már viszonylag régen ismert volt. A Nap prizma által felbontott fényének folytonosnak tűnő spektrumában Fraunhofer [Joseph Fraunhofer 1787–1826 optikus], aki 1814-ben készíti el spektroszkópját, vékony sötét vonalakat fedezett fel. Ezután mások a XIX. század elején lángokban vagy kisülésekben hevített anyagok spektroszkópiai elemzését végezve (l. 2.15 ábra) azt tapasztalták, hogy azok színe nem folytonos, hanem vékony vonalakkal áll (l. 2.16 ábra). Az így nyert abszorpciós (elnyelési) és emissziós (kibocsátási) spektrum vonalai a tapasztalatok szerint ugyanazokon a frekvenciákon jelennek meg, vagyis az anyagok ugyanazt a fényt nyelik el, amit kibocsátani is képesek.



2.15. ábra. Spektrométer működési elve. (Tóth András gyűjteményéből.)

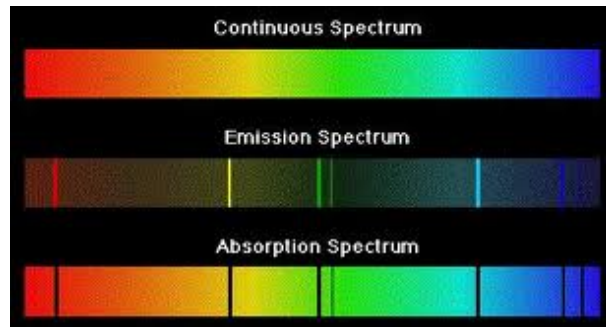
Spektrumvonalak sokaságának frekvenciáját jól le tudták írni két tag különbségeként (Rydberg-Ritz kombinációs-elv) [Johannes Robert Rydberg 1854-1919 fizikus, Walther Ritz 1878-1909 fizikus]:

$$\nu_{nm} = A_n - A_m. \quad (2.12)$$

H-atom esetén például nagyon jó közelítést jelentett az

$$\frac{1}{\lambda_{nm}} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.13)$$

képlet, ahol R_{∞} a Rydberg állandó.



2.16. ábra. Folytonos és emissziós ill. abszorpciós vonalas színeképek. *forrás: lahc.edu*

Bohr [Niels Henrik David Bohr 1885–1962 Nobel díjas (1922) fizikus] 1913-ban Planck és Einstein kvantumhipotézisére támaszkodva a fenti megfigyelést

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m \quad (2.14)$$

alakba írta (Bohr-féle frekvenciafeltétel). Ez megadta a vonalas spektrum értelmezését, ha feltételezzük, hogy *az atomi elektron csak diszkrét, meghatározott energiájú stacionárius pályákon mozoghat az atommag körül*. Ez képezi alapját a *Bohr-féle atommodellnek*.

- A stacionaritás azért fontos, mert ekkor a pályák időben állandóak, nincs gyorsulás, ezért nincs sugárzás sem: ezért a pályák időben stabilak lehetnek.
- Az emisszió magyarázata az, hogy ilyenkor az elektron alacsonyabb energiájú pályára kerül és az energiakülönbséget foton formájában kisugározza.
- Abszorpció esetén a beérkező foton energiáját elnyelve az elektron magasabb energiájú pályára kerül.

A (2.14) képlet így megfogalmazható úgy is mint az emisszió és abszorpció energiamérlege. Az is nyilvánvaló ebből a képből, hogy az emisszió és abszorpció esetén ugyanazok a frekvenciák jelennek meg.

A stacionárius pályák meghatározására Bohr egy feltételt szabott. A *Bohr-féle kvantumfeltétel* szerint a stacionárius körpályákon keringő elektron impulzusmomentuma

$$L = \hbar n, \quad (2.15)$$

ahol n egész szám és $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ (ejtsd: h vonás) a Planck-állandó alapján bevezetett konstans.

Ezzel a feltevással a H-atom vonalas színeképét kvantitatíve is tökéletesen magyarázni tudta a modell! Az atommag vonzásából adódó Coulomb-erő tart egyensúlyt a centrifugális erővel (az elektronhoz rögzített koordináta-rendszerben):

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}, \quad (2.16)$$

ahol m az elektron tömege és $-e$ a töltése. Az egyenletből

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2}, \quad (2.17)$$

melyből az $L = mvr$ kifejezést felhasználva:

$$L = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 v}. \quad (2.18)$$

A Bohr-féle kvantumfeltétel alapján tehát az n -ik körpályára

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar n} = c \frac{\alpha}{n}, \quad (2.19)$$

ahol bevezettük az

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137} \quad (2.20)$$

finomszerkezeti állandót (pontosabban $1/136.93$). A stacionárius körpályák sugara tehát

$$r_n = \frac{\hbar n^2}{m c \alpha} = a_B n^2, \quad (2.21)$$

ahol $a_B \approx 0.53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0.53 \text{ \AA}$ az $n = 1$ -es körpálya sugara, a *Bohr-sugár*. Az elektron energiája pedig

$$E_n = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{4} m v^2 = -\frac{\alpha^2 m c^2}{2 n^2}. \quad (2.22)$$

A negatív energia kötött állapotot jelent. A legalacsonyabban fekvő alapállapot energiája $E_1 = \alpha^2 m c^2 / 2 = 13.6 \text{ eV}$, melyet az atomfizikában az energia Rydberg egységként használnak. Ezzel $E_1 = 1 \text{ Ry}$ és

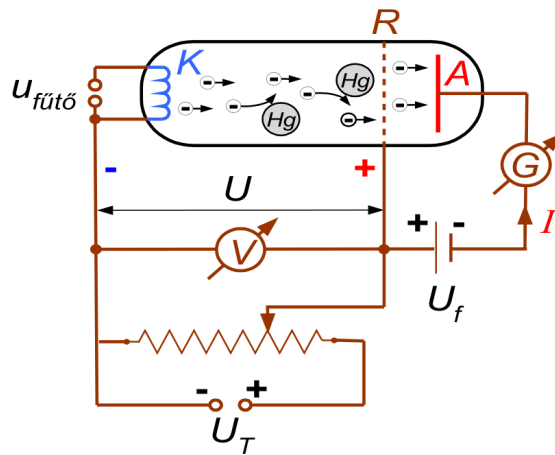
$$E_n = -\frac{1}{n^2} \text{ Ry}. \quad (2.23)$$

Az energiaszintek különbsége, s így a spektrumvonalak frekvenciái pedig

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{1}{h} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ Ry}. \quad (2.24)$$

A (2.24) kifejezés egyezik Rydberg képletével (2.13), ha figyelembe vesszük, hogy $\lambda\nu = c$. A Rydberg állandó $R_\infty = 1/(hc) \text{ Ry}$ módon fejezhető ki.

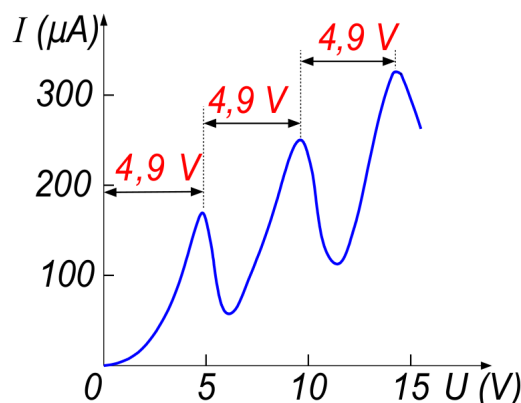
A H-atom vonalas spektrumának magyarázata mellett, a Bohr modell diszkrét energiaértékekkel megkülönböztethető, stabil elektronpályáinak létezését meggyőzően bizonyította a *Frank-Hertz kísérlet* [James Franck 1882-1964 Nobel díjas (1925) fizikus, Gustav Ludwig Hertz 1887-1975 Nobel díjas (1925) fizikus]. A kísérletben (l. 2.17 ábra) egy alacsony nyomású Hg-gőzt tartalmazó csőben a K fémszál izzítása útján e^- -kat keltettek,



2.17. ábra. Frank-Hertz kísérlet. (Tóth András gyűjteményéből.)

majd a fémszál és egy, az elektronok számára átjárható R rácson át a A anód felé gyorsították azokat. Az elektronok útjuk közben ütközhetnek a Hg-atomokkal, és ha ezután átjutottak a rácson, akkor egy gyenge fékező elektromos erőterbe kerültek, melyet az R és A közé kapcsolt U_f fékezőfeszültséggel biztosítottak, hogy a kis energiájú elektronok ne érjék el az A anódot. Ezek után árammérővel mérték az A -ra átjutott e^- -ok mennyiségét.

A mérési eredmény szerint a feszültség-áram karakterisztikában rezonanciaszerű le-töréseket észleltek (l. 2.18 ábra): az áram a feszültség növelésének hatására növekszik, majd U_1 feszültség elérésekor hirtelen leesik, aztán tovább növekszik, majd $2U_1$ feszültségnél újra leesik, stb. Az U_1 feszültség az elektronok $E_m = eU_1$ mozgási energiájának felel meg, ami épp megegyezett a Hg-atom színeképvonalaiból meghatározható energiaszint különbségekkel.



2.18. ábra. Frank-Hertz kísérlet eredménye. (Tóth András gyűjteményéből.)

A kísérletet a Bohr modell alapján a következőképp magyarázathatjuk:

- amíg az elektronok ütközése a Hg-atomokkal rugalmas, addig az áramerősség nő a feszültséggel,
- az áramerősség letörése annak a következménye, hogy az ütközés rugalmatlanná válik, mikor a Hg-atomok fel tudnak venni az e^- -től energiát, ami magasabb energiájú állapotba gerjeszti őket. Az U_1 feszültség érték megegyezik a spektroszkópiából meghatározható energiakülönbséggel ($E_2 - E_1 = 4.9\text{eV}$ a Hg-ban),
- a második, harmadik stb. letörést a 2, 3, ... Hg-atommal ütközött elektronok árama adja.

Kimérték azt is, hogy amikor a Hg-atomok gerjesztett állapotból visszatérnek az alapállapotba, $h\nu = 4.9\text{ eV}$ -os sugárzást bocsátanak ki.

A kísérlet tökéletesített változatával a Hg-atom más diszkrét energiaszintjeinek létezését is sikerült kimutatni.

2.3. Anyaghullámok

2.3.1. de Broglie feltevés, az anyaghullámok kísérleti igazolása

A Bohr-féle atommodell klasszikus tömegpontnak kezeli az elemi részecskéket. Ugyanakkor az elektromágneses sugárzásnak, a klasszikus elektrodinamikában megismert hullámtermészete mellett a részecskeszerű tulajdonságait is kezdték megismerni (l. [2.1.1](#), [2.1.2](#) és [2.1.3](#) fejezetek). Ez vezette de Broglie-t [Louis-Victor-Pierre-Raymond de Broglie 1892-1987 Nobel díjas (1929) fizikus] 1924-ben arra a feltevésre, hogy esetleg fordítva is működik a dolog, és a részecskék is mutathatnak hullámjelenségeket. A foton impulzusára érvényes a $p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$ összefüggés, de Broglie ezt általánosította részecskékre. Eszerint egy p impulzusú részecske által képviselt hullám hullámhossza (de Broglie hullámhossz)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}. \quad (2.25)$$

Ha a vektor jelleget is figyelembe vesszük, akkor bevezethetjük a $\mathbf{k}$ hullámszámvektort (v. hullámszámot), amelynek hossza $k = 2\pi/\lambda$, iránya a részecske mozgásának iránya. Erre

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (2.26)$$

Ez a képlet jól illeszkedik a relativitáselmélet [\[22\]](#) elképzeléseihez is, ahol $(\omega, \mathbf{k})$ és $(E, \mathbf{p})$ is négyesvektort alkotnak. Emiatt ha E és ω arányosak, akkor ugyanilyen összefüggésnek kell lennie $\mathbf{p}$ és $\mathbf{k}$ között is.

A de Broglie feltevés jól magyarázta a Bohr-féle kvantálási feltételt is. Egy pálya akkor lehet stacionárius, ha azon állóhullámok alakulnak ki, vagyis a pálya $2\pi r$ területére a hullámhossz egész számszor fér rá. Ezzel

$$2\pi r = n\lambda = \frac{nh}{p}, \quad \text{azaz} \quad L = pr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar, \quad (2.27)$$

megkapjuk a Bohr által megsejtett feltételt.

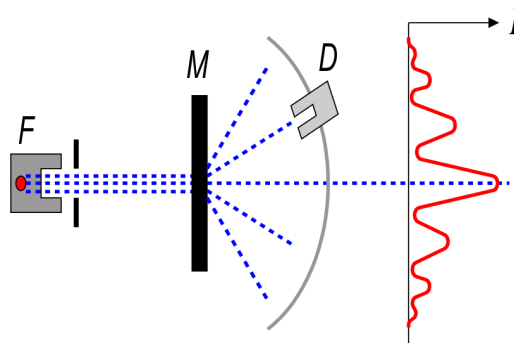
A részecskék hullámtermészetére vonatkozó jóslat kísérleti igazolására nem kellett sokat várni, ezt három évvel de Broglie javaslatának megszületése után 1927-ben Thomson [Sir George Paget Thomson, 1892-1975, Nobel díjas (1937) fizikus], és tőle függetlenül Davisson [Clinton Joseph Davisson 1881-1958 Nobel díjas (1937) fizikus] és Germer [Lester Halbert Germer 1896-1971 fizikus] végezték el.

A kísérlet alapelve az, hogy ha az elektronok hullámok, akkor interferenciát kell mutatniuk, vagyis egy optikai rácson erősítést és kioltást kell látnunk. Ha U feszültség hatására gyorsítjuk őket, és az elektronok nemrelativisztikusak maradnak, akkor a hullámhosszukra felírható:

$$eU = \frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad \text{azaz} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}. \quad (2.28)$$

$U \sim 100$ V-os nagyságrend esetén $\lambda \sim 10^{-10}$ m hullámhossz jön ki. Az optikai rácscsállandója is ez a nagyságrend kell legyen, hogy mérhető effektust kapjunk. Szerencsére a kristályos anyagok ilyen rácscsállandójú természetes rácsként szolgálnak!

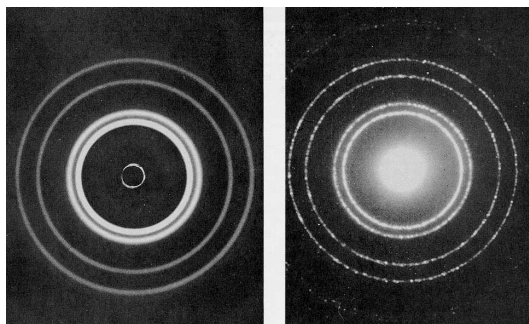
2.3.1.1. Thomson kísérlet



2.19. ábra. A Thomson módszer kísérletének vázlata és eredményének síkmetszete. (Tóth András gyűjteményéből.)

A 2.19 ábrán látható kísérletben az F forrásból kilépő felgyorsított elektronok az M polikristály (a polikristályos anyag rendezetlenül elhelyezkedő, szabályos atomelrendeződésű kristályszemcsékből áll) lemezen haladnak át (sokszor ezért por (powder) módszernek is nevezik ezt a módszert). Az eredményül kapott diffrakciós kép szintén a 2.19 ábrán

látható. Mivel az anyag polikristályos, ezért a szórási képben összekeverednek az irányok (néha még forgatják is a mintát, hogy felerősítsék a homogenizációt), és végül a fotolemezen rögzített végeredményen koncentrikus körök láthatóak. Ez a röntgendiffrakciónál használatos Debye-Scherrer módszer megfelelője. A 2.20 ábra bal oldalán egy *Al* fólián áthaladó röntgensugárzás, jobb oldalán pedig ugyanazon a fólián áthaladó elektronnyaláb diffrakciós képét láthatjuk.



2.20. ábra. *Al* fólián áthaladó röntgensugárzás (bal oldalon) és elektronnyaláb (jobb oldalon) diffrakciós képe. forrás: lahc.edu

Felmerülhet a kérdés, hogy nem az e^- által keltett röntgensugarak diffrakcióját látjuk-e a kísérletben. A diffrakciós kép mágneses tér hatására tapasztalt megváltozása (ami röntgensugaraknál nem következik be) azonban ezt kizárja.

Megjegyzés: A körök sugara az elektronokat gyorsító feszültség négyzetgyökével fordítottan arányos, így a feszültséget változtatva a körök mérete is változik. A módszert használják ismeretlen kristályos anyag rácsállandójának meghatározására is.

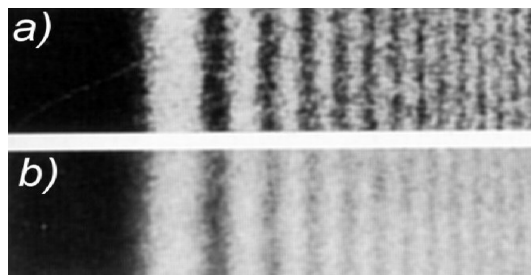
2.3.1.2. Davisson és Germer kísérlete

Davisson és Germer az elektronok egykristályról történő visszaverődését vizsgálta. A maximális intenzitáshelyeket a $2d \sin \theta = n\lambda$ Bragg feltétel határozza meg, csakúgy, mint az elektromágneses hullámok szórásakor (l. 2.1.3 fejezet). A kristályszerkezetet (rácsállandót) ismerve az elektronok hullámhosszát meghatározták.

2.3.1.3. Elhajlási és interferencia kísérletek

Azóta a részecskék hullámtermészetét számos további kísérlettel vizsgálták.

- Egy kísérletben az elektronnyaláb elhajlását vizsgálták kristály éle mellett. A 2.21a. ábra mutatja az elhajlás eredményeképpen kapott felvételt. A 2.21b. ábrán az ugyanitt bekövetkező fényelhajlás képét látjuk. (Persze ehhez a kiváló egyezéshez a fény hullámhosszának és a forrás-akadály távolságának a beállításával játszani kellett.)



2.21. ábra. Elhajlás kristály élen. (Tóth András gyűjteményéből.)

- Elhajlási kísérleteket más részecskékkel is végeztek azóta (pl. neutronokkal, különféle ionnyalábokkal).
- A szintén a hullámtulajdonságot bizonyító kétréses kísérletet (l. 2.22 ábra és 2.3.2 fejezet) azóta elektronokon (1961.) kívül neutronra (1978.), sőt C_{60} molekulákra (1999.) is megvalósították.

Megjegyzés: Elektronok szórását anyagvizsgálatra is felhasználhatjuk, hasonlóan a röntgendiffrakcióhoz: ezen alapul az elektronmikroszkóp működése.

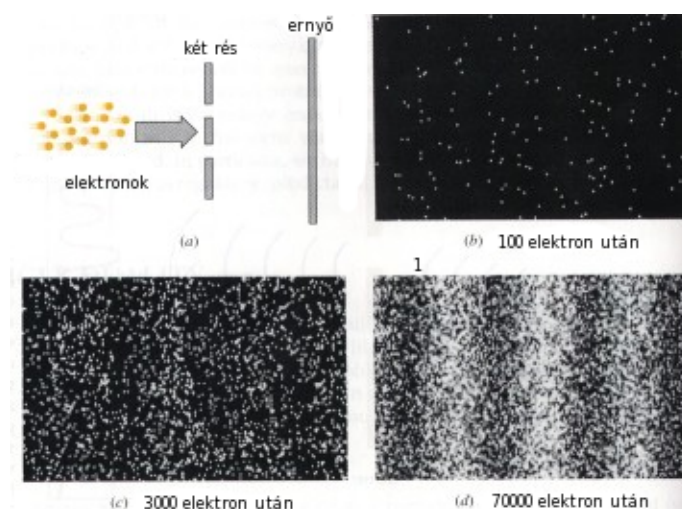
Mindezen kísérletek egyértelműen bebizonyították a részecske-hullám kettősség (dualitás) létezését!

2.3.2. Hullámfüggvény

Az anyagi részecskékre is vonatkozó részecske-hullám kettősség de Broglie által felvetett ötlete alapján (mely gyorsan kísérleti igazolást is nyert) a részecskéket hullámfüggvénnyel írjuk le, melyet Schrödinger [Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger 1887-1961 Nobel díjas (1933) fizikus] nyomán $\Psi(\vec{r}, t)$ -vel jelölünk. Rögtön feltehetjük a kérdést, hogy mi a hullámfüggvény jelentése? A fénynél ez az elektromos térerősség volt, a vízhullámoknál a vízfelület változó magassága, de vajon mi lesz anyaghullámok esetében? A választ Born [Max Born 1882-1970 Nobel díjas (1954) fizikus és matematikus] adta meg, aki $|\Psi|^2$ -t, mint megtalálási valószínűséget értelmezte (Ψ -t ezért szokták valószínűségi amplitúdónak is hívni). Annak a valószínűsége, hogy a $\Psi(\vec{r}, t)$ anyaghullámmal leírt részecskét t időpillanatban az $\mathbf{r}$ hely körüli dV térfogatban találjuk: $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$. Így egy véges V térfogatban a megtalálási valószínűség $\int_V |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV$. Mivel a részecskét a teljes térben valahol biztosan megtaláljuk, a teljes térre integrálva 1-t kell kapnunk, ami normálási feltételt ad Ψ -re:

$$\int |\Psi(\vec{r}, t)|^2 dV = \int \int \int |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1. \quad (2.29)$$

Ha szemléletes képet szeretnénk e jelentés mibenlétéről, akkor gondoljunk a kétréses kísérletre (l. 2.22 ábra), melyet olyan kis intenzitásoknál is elvégeztek, melyek egyszerre csak egy részecske mérőberendezés-beli jelenlétének felelnek meg. Mindig csak egy detektor szólal meg, egy pontban feketedik meg az ernyő (hogyan hol, az a véletlen múlik), de a sok véletlen eseményből végül kirajzolódik a jellegzetes interferenciakép. Ez kizárja azt a lehetőséget, hogy sok-részecske kollektív jelenséget látunk. Ilyenkor egyetlen elektron interferál önmagával!



2.22. ábra. Kétréses kísérlet. forrás: physics.bu.edu

Tegyük fel a kérdést, mi történik két anyaghullám lineáris kombinációjával az időbeli fejlődés során? A tapasztalat szerint anyaghullámok lineáris kombinációja óriási pontossággal megőrződik, így a szuperpozíció elve a kvantummechanika egyik alaptörvénye (mindeztidáig nem sikerült a sérülését kimutatni). Ugyanakkor a külső hatások könnyen elronthatják az interferenciaképet (dekoherenciát okoznak), ezért nem egyszerű az ilyen kísérletek megvalósítása.

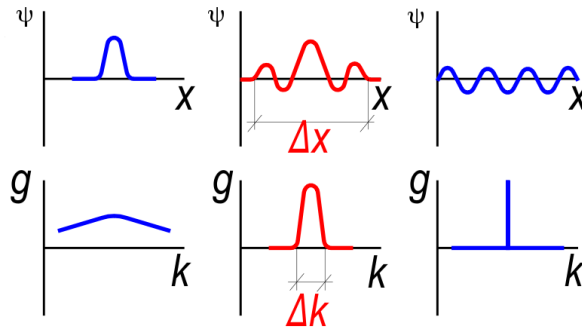
2.3.3. Hullámcsomag modell, határozatlansági relációk

Ha a de Broglie feltevés alapján egy határozott hullámhosszat rendelnénk az anyaghullámokhoz, gondban lennének, mert ez térben végtelen kiterjedést jelentene, ami ellentmondana a részecske jellegnek. A részecske-hullám kompromisszum szemléletes megoldása a hullámcsomag modell. A hullámcsomag modellben a szuperpozíció elvét felhasználva az anyaghullámot több részhullám szuperpozíciójaként írjuk le (ez matematikailag Fourier

integrálnak felel meg), melyet az egyszerűség kedvéért egy dimenzióban tárgyalunk

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{ikx - i\omega(k)t} dk. \quad (2.30)$$

Az így összeadott hullámok legtöbb helyen és időben közel 0-vá adódnak össze, kivéve azokat az (x, t) -ket, melyekre a fázis k szerinti deriváltja eltűnik, azaz amikre $\frac{\partial}{\partial k}[kx - \omega(k)t] = x - \frac{\partial\omega(k)}{\partial k}t = 0$, vagyis a $v_{csop} = \frac{\partial\omega(k)}{\partial k}$ csoportsebességgel mozgó pontok. E képnek korlátja a diszperzió, aminek következtében a hullámcsomag keletkezik és szétfolyik, vagyis nem túl hosszú életű. Ugyanakkor felhasználhatjuk a Heisenberg-féle [Werner Karl Heisenberg 1901-1976 Nobel díjas (1932) fizikus] határozatlansági relációk [9, 12, 24] szemléltetésére, melyről bővebben és precízebben a Kvantummechanika jegyzetben lesz szó [12, 24]. Könnyen láthatjuk (s ezt illusztráltuk a 2.23 ábrán), hogy minél



2.23. ábra. A határozatlansági reláció szemléltetése a hullámcsomag modellel 1D-ban. (Tóth András gyűjteményéből.)

rövidebb tartományra akarjuk korlátozni a hullámcsomagunkat ($\sim \Delta x$), annál többféle hullámszámú hullámot kell összekevernünk ($\sim \Delta k$), vagyis $\sim \Delta x$ és $\sim \Delta k$ nem függetlenek. Részletesebb matematikai számítás alapján $\Delta x \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2}$, amit részecskére, a $p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$ összefüggés segítségével az

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.31)$$

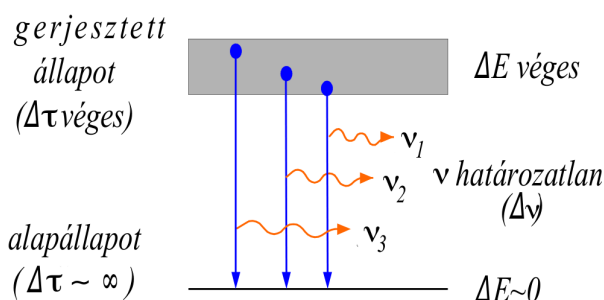
alakba írhatunk. Ez a *Heisenberg-féle határozatlansági reláció*, ami szerint mikrorészecske helye és impulzusa csak az egyenlet által megadott mértékben lehet határozott. Fontos megjegyeznünk, hogy precízen [9] a határozatlansági relációkban szereplő bizonytalanság a mennyiség szórása (átlagától való eltérés négyzete átlagának a négyzetgyöke).

Ha a hullámcsomag lecsengését nem térben, hanem időben vizsgáljuk, a fentiekhez hasonló módon felírhatjuk a $\Delta t \cdot \Delta \omega \geq \frac{1}{2}$ összefüggést. Vagyis, ha egy esemény időpontját $\sim \Delta t$ pontosan akarjuk körülhatárolni, akkor a megfelelő $\sim \Delta \omega$ intervallumból

kell rezgéseket összeraknunk. A részecskékre fennálló $E = h\nu = \hbar\omega$ összefüggés alapján kvantummechanikában ez a következő összefüggésre vezet

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.32)$$

Ez azt jelenti, hogy egy energiaszintet Δt ideig mérve az energia értékét csak ΔE pontossággal tudjuk meghatározni. Ennek következményeként egy véges idő alatt ($\Delta\tau$) elbomló részecske energiája nem lehet teljesen határozott, az energiabizonytalanság $\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\Delta\tau}$ (l. 2.24 ábra). Emiatt az azonos atomokból álló atomsokaság színképében a vonalak kiszélesednek,



2.24. ábra. A természetes vonalszélesség szemléltetése. (Tóth András gyűjteményéből.)

sednek, az átmenet során keletkező fotonok frekvenciabizonytalansága $\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \geq \frac{1}{4\pi\Delta\tau}$. Ezt nevezzük a spektrumvonalak *természetes kiszélesedésének*, $\Delta\nu$ -t pedig a *természetes vonalszélességnek*.

A $\hbar \rightarrow 0$ határesetben a határozatlansági relációk szabta korlátok eltűnnek. Ez az elsőként Bohr által megfogalmazott korrespondencia elvének – mely szerint a kvantummechanika bizonyos határesetben átmegy a klasszikus mechanikába – egyik kifejezése [9].

2.3.4. Schrödinger egyenlet

A hullámfüggvény meghatározásához szükségünk van egy hullámegyenletre, ami a szuperpozíció elve alapján lineáris kell legyen. Ha a szokásos (az előző fejezetben is használt) valós hullámfüggvények között keresnénk az anyaghullámot leíró hullámfüggvényt, rögtön ellentmondásba ütköznénk az anyagmegmaradás törvényével. Hiszen, ekkor pl. egy felületről visszaverődő és önmagával interferáló részecskét leíró hullámfüggvény a szuperpozíció elve alapján olyan állóhullám lenne, ami periódusonként kétszer eltűnik. Ezt oldotta fel Schrödinger annak a feltételezésével, hogy a hullámfüggvényt komplex alakban kereste. Nem csak úgy, ahogy korábban pl. elektrodinamikából, vagy hullámtanból láttuk, hogy komplex mennyiségekkel számolunk, aztán vesszük a végén a valós részt, mert csak az fizikai. A kvantummechanikai hullámfüggvény lényegileg komplex, épp ezáltal téve lehetővé az atombeli stacionárius pályákat (l. 2.2.3 fejezet). Ugyanis ezek

időfüggése majd látjuk a 2.3.5 fejezetben $\sim e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$, aminek abszolútérték négyzete, s így a megtalálási valószínűség időben állandó, vagyis az anyagmegmaradás nem sérül.

Az anyaghullámokat leíró hullámegyenletet 1926-ban alkotta meg E. Schrödinger, akinek gondolatmenetét (egyszerűség kedvéért 1 dimenzióban (1D)) most csak vázoljuk. Az 1D-s komplex síkhullám egyenlete $\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$, amit a részecskére vonatkozó $p = \hbar k$ és $E = \hbar \omega$ összefüggésekkel $\Psi(x, t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$ alakba írhatunk. Ha a részecske energiája klasszikusan $E = \frac{p^2}{2m}$ (csak mozgási energiája van), akkor ez korlátozza a síkhullám alakját. Hogyan? Vegyük észre, hogy az idő szerinti deriválás $(\frac{\partial}{\partial t}) \Psi$ -re $-\frac{i}{\hbar}E$ -vel való szorzásként hat. A hely szerinti deriválás $(\frac{\partial}{\partial x}) \frac{i}{\hbar}p$ -vel való szorzásként, a hely szerinti kétszeres deriválás $(\frac{\partial^2}{\partial x^2})$ pedig $-\frac{1}{\hbar^2}p^2$ -tel való szorzásként. Az energia kifejezését megadó egyenletünket így átírhatjuk egy, a Ψ -re vonatkozó differenciálegyenletté, ami már tetszőleges Ψ -re vonatkozik, függetlenül attól hogy a levezetéséhez egy síkhullámot tekintettünk. Az így kapott hullámegyenlet

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}. \quad (2.33)$$

Erőterek jelenlétében, legegyszerűbb esetben helyfüggő helyzeti energia esetén $E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$ klasszikusan. Ha $E = \text{állandó}$, akkor $p = p(x)$ helyfüggő lesz. Ha $V(x)$ sima, vagyis a hullámhosszon belül csak elhanyagolhatóan változik, akkor továbbra is fenn tarthatjuk a $p = \hbar k$ összefüggést, mellyel k is helyfüggővé válik. A helyfüggő impulzus továbbra is a $\frac{\partial}{\partial x}$ deriválással, p^2 a $-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ kapható meg a hullámfüggvényből, így az energiakifejezés átírásából adódó hullámegyenlet

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x)\Psi \quad (2.34)$$

lesz. Schrödinger zseniális megérzése (vagy bátorsága?) az volt, hogy az egyenletet tetszőleges, nem sima (mint pl. az elektrosztatikus helyzeti energia az atomban) helyzeti energiák esetén is alkalmazza. A 2.3.7 fejezetben majd látjuk, hogy az ennek alapján kapott egyenlet eredményei a valósággal nagy pontossággal egyeznek, így ma már azt is mondhatjuk, hogy az m tömegű, $V(x)$ potenciállal jellemzett erőterben mozgó részecskét leíró (2.34) Schrödinger egyenlet kísérleti tapasztalat.

Hogy változik az egyenlet 3D-ban? A $\mathbf{k}$ hullámvektor (melynek iránya merőleges a hullámfronta, nagysága pedig $\frac{2\pi}{\lambda}$) segítségével a részecske impulzusa $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$. Így egy síkhullám $\Psi(\mathbf{r}, t) \sim e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$ alakú, egy részecskére vonatkozóan pedig $\Psi(\mathbf{r}, t) \sim e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\mathbf{r} - Et)}$. Az idő szerinti deriválás $(\frac{\partial}{\partial t})$ most is $-\frac{i}{\hbar}E$ -vel való szorzásként hat Ψ -re. A hely szerinti deriválás pedig a gradiens vételét jelenti, ez hat Ψ -re $\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}$ -vel való szorzásként. A hely szerinti második deriválást most a Laplace operátor végzi, vagyis a $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, melynek Ψ -re való hatása $-\frac{1}{\hbar^2}p^2$. Az így előálló 3D-ós hullámegyenlet (Schrödinger egyenlet) a kvantummechanika alapegyenlete:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\mathbf{r})\Psi. \quad (2.35)$$

Mivel mind részecske, mind hullám jellemzőket is tartalmaz alkalmas a részecske-hullám kettősség leírására.

2.3.5. Schrödinger egyenlet stacionárius megoldásai

Az atompályák leírásához keressük a nem sugárzó, időben állandó (stacionárius) megoldásokat $\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\Phi(\mathbf{r})$ alakban! A megtalálási valószínűség $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\Phi(\vec{r})|^2 =$ ekkor időben állandó. A (2.35) egyenletbe behelyettesítve kapjuk a stacionárius Schrödinger egyenletet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Phi + V(\mathbf{r})\Phi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}\right] + V(\mathbf{r})\Phi = E\Phi. \quad (2.36)$$

Ebből következően a stacionárius állapotok energia sajátállapotok (hisz az egyenlet bal oldalán épp az energiaoperátor Ψ -re vett hatása áll), így a stacionárius Schrödinger egyenlet megoldása sajátérték probléma.

A (2.36) egyenlet megoldásával különböző helyzeti energiák esetén ki tudjuk számítani a lehetséges energiaértékeket, vagyis az energiaspektrumot, valamint a hullámfüggvény ismeretében a megtalálási valószínűség helyfüggését. A megoldás során figyelembe kell vennünk, hogy a hullámfüggvény normált (most csak kötött állapotok vizsgálatára szorítkozunk), egyértékű (pl. gömbszimmetrikus potenciál esetén a hullámfüggvény szögfüggése legyen 2π szerint periodikus), valamint különböző tartományokban adott véges potenciálok esetén a hullámfüggvény és első deriváltja a határfelületek mentén folytonos kell legyen.

2.3.6. Alkalmazások

Számos jelenség, mint például a kötött állapotok kialakulása potenciálgödörben, potenciálfalon történő szóródás és áthaladás valószínűsége nagymértékben független a potenciál $V(r)$ részleteitől. Ezért már egy egyszerű modell is sok tanulsággal szolgálhat. Erre nézünk most néhány példát.

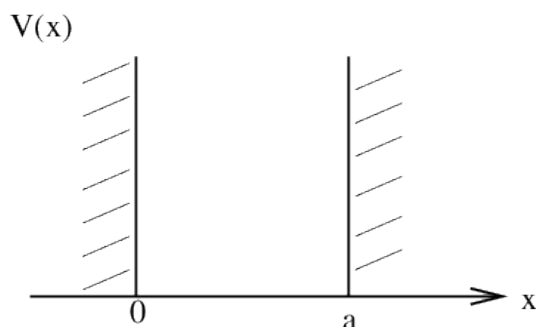
2.3.6.1. Részecske végtelen magas potenciálfalak között

Tekintsünk egy egy dimenziós rendszert, amelyben egy részecskét bezárunk két végtelen magas potenciálfal közé (l. 2.25 ábra). A rendszer stacionárius Schrödinger egyenlete

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = (-E + V(x))\Phi(x), \quad (2.37)$$

ahol a potenciál

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{ha } 0 < x < a \\ \infty, & \text{ha } x \geq a, x \leq 0 \end{cases} \quad (2.38)$$



2.25. ábra. Végtelen magas potenciálgödör potenciálja.

Ahol a potenciál végtelen, ott a részecske nem fordulhat elő, azaz ott a hullámfüggvény nulla: $\Phi(x) = 0$. Ha most is megkövetelnénk a folytonosságot $\Phi(x)$ -re és $\Phi'(x)$ -re is, akkor azonosan nulla megoldást kapnánk. A folytonosság azonban csak akkor következik a Schrödinger-egyenletből, ha a potenciál véges. Végtelen potenciálfalnál a derivált határozatlan ($0 \cdot \infty$ típusú probléma), aminek csak úgy lehet értelmet adni, ha először véges potenciálra számolunk, aztán tartunk V -vel végtelenbe. Így általában véges értéket kapunk a deriváltra. A hullámfüggvény folytonossága a derivált végességéből már következik.

Ha $0 < x < a$, a megoldandó Schrödinger egyenlet

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\Phi(x) = 0 \quad (2.39)$$

alakú lesz. Ez ugyanaz, mint a korábban már látott, a két végén rögzített rezgő húr leíró differenciálegyenlet, $k^2 = 2mE/\hbar^2$ megfeleltetéssel [1]. A megoldást itt is kereshetjük $\Phi(x) = A \sin(kx)$ alakban. A határfeltételek ($\Phi(x=0) = 0$ illetve $\Phi(x=a) = 0$) akkor teljesíthetők, ha

$$k_n = \frac{n\pi}{a}, \text{ ahol } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.40)$$

Visszahelyettesítve a fenti alakot a lehetséges energiaszintekre az

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}k_n^2 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.41)$$

kifejezést kapjuk (az $n = 0$ a $\Phi \equiv 0$ megoldásnak felel meg, itt nem fordul elő). A rendszer lehetséges energiaszintjei tehát csupán egy diszkrét halmaz elemei lehetnek, vagyis az energia „kvantált”.

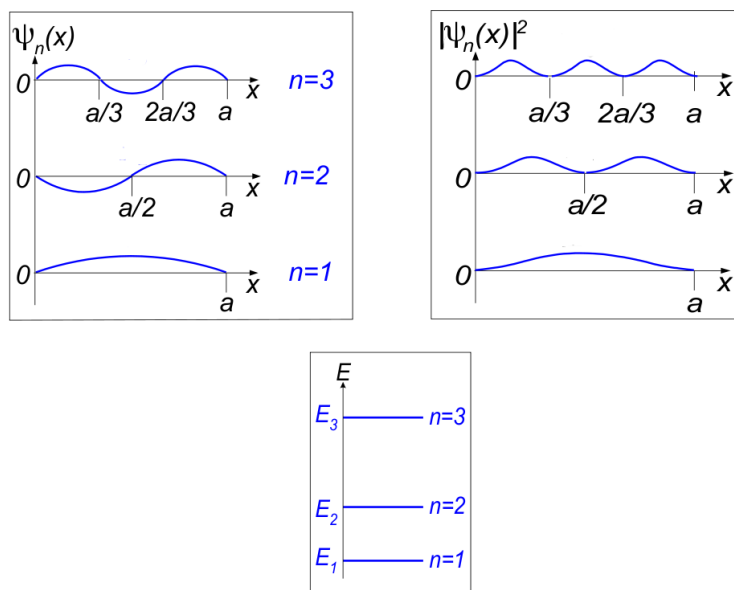
A normálási feltétel

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Phi_n(x)|^2 = A^2 \int_0^a dx \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{A^2 a}{n\pi} \int_0^{n\pi} dy \sin^2 y = \frac{A^2 a}{2} = 1. \quad (2.42)$$

Innen $A = \sqrt{2/a}$, vagyis a normált megoldás

$$\Phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.43)$$

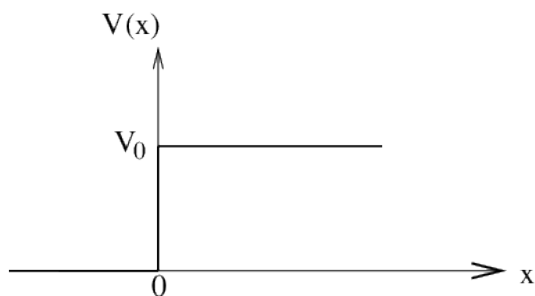
Az első három hullámfüggvényt, a megtalálási valószínűségeket és az energiákat a 2.26 ábrán láthatjuk .



2.26. ábra. Az első három hullámfüggvény, megtalálási valószínűség és energiaszint végtelen magas potenciálgödörben. (Tóth András gyűjteményéből.)

2.3.6.2. Részecske áthaladása potenciállépcsőn

Egy másik egy dimenziós problémában egy potenciállépcsőt vizsgálunk. Ennek leírásához



2.27. ábra. Potenciállépcső potenciálja.

válasszuk a következő potenciált (l. 2.27 ábra):

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{ha } x > 0 \\ 0, & \text{ha } x \leq 0 \end{cases} \quad (2.44)$$

A hozzá tartozó Schrödinger egyenlet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + V(x)\Phi(x) = E\Phi(x), \quad (2.45)$$

azaz

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \Phi(x) &= 0, & \text{ha } x > 0 \\ \frac{d^2\Phi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Phi(x) &= 0, & \text{ha } x \leq 0. \end{aligned} \quad (2.46)$$

A két tartományban a megoldás hasonló az előbb megoldott feladathoz, a megoldásokat pedig illeszteni kell a hullámfüggvény és deriváltja folytonosságának feltételéből (a részletesebb számolás majd kvantummechanika órán lesz). Itt csak néhány megfontolást és az eredményt ismertetjük, valamint a következményeket diszkutáljuk. Különösen érdekes az az eset, mikor $E < V_0$, ekkor ugyanis klasszikusan nem tud a részecske átjutni a lépcsőn.

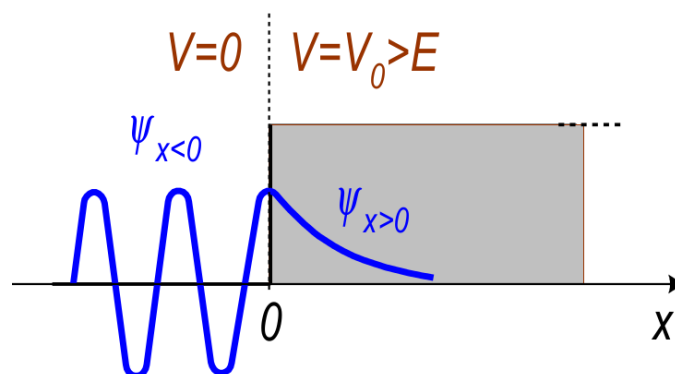
Megfontolások:

- Állandó $V(x) = V_0$ potenciál esetén a megoldás

$$\Phi(x) \sim \exp \left[\pm \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} x \right]. \quad (2.47)$$

- Ha $E > V_0$, akkor a gyökjel alatt negatív szám áll, vagyis a lineárisan független megoldások pl. $\Phi(x) \sim e^{\pm ikx}$, ahol $k = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$. A két előjel fizikailag a jobbra (+) és balra (−) haladó síkhullám megoldásokat jelenti (lineáris kombinációjukkal $\sin(kx)$ illetve $\cos(kx)$ állóhullámokat is elő lehet állítani, ahogy az előző feladatban láttuk).
- Ha $E < V_0$, akkor a két lineárisan független megoldás $\Phi(x) \sim e^{\pm \kappa x}$, ahol $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$.

A jelen esetben a lépcső előtt $V = 0$, utána $V = V_0$. A legérdekesebb eset $0 < E < V_0$ esetben áll elő. Ekkor $x \leq 0$ esetben a megoldás $Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$, $x > 0$ -nál pedig $A'e^{-\kappa x} + B'e^{\kappa x}$. A normálhatóság csak akkor teljesül, ha a végtelenben ($x \rightarrow$



2.28. ábra. A hullámfüggvény helyfüggésének sematikus vázlata potenciállépcső esetén.
(Tóth András gyűjteményéből.)

∞) a megoldás véges, vagyis $B' = 0$ esetben. Az együtthatókat a hullámfüggvény és deriváltjának folytonosságából kaphatjuk meg. Mindenesetre a megoldás jellege:

$$\Phi(x > 0) = C e^{-\frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}x}, \quad (2.48)$$

míg $\Phi(x \leq 0)$ -ra oszcilláló megoldást kapunk ((l. 2.28 ábra). A feladat tanulsága az, hogy a klasszikusan tiltott tartományban, jelen esetben $x > 0$ helyen a részecske tartózkodási valószínűsége nem nulla a kvantummechanikai számolások szerint!

Megjegyzés: $V_0 > 2mc^2 > E$ esetén lép fel a *Klein-paradoxon*: ekkor részecske-antirészecske pár keletkezik, s így több verődik vissza, mint amennyi beesett.

2.3.6.3. Áthaladás potenciálgáton: az alagúteffektus

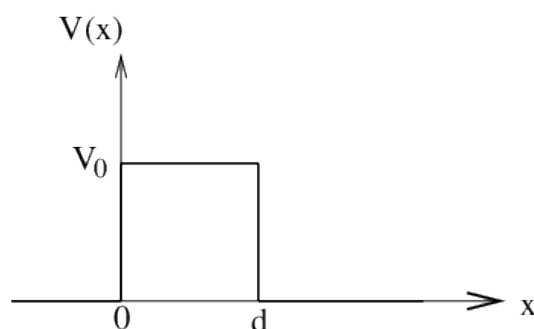
Az előző feladat eredményéből az következne, hogy ha a potenciállépcső véges, akkor a túloldalon is lesz valamekkora tartózkodási valószínűsége a részecskének. Ezt vizsgáljuk meg most. Tekintsük a 2.29 ábrán látható potenciált, amelyre

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & \text{ha } 0 < x < d \\ 0, & \text{ha } x \leq 0, x \geq d \end{cases} \quad (2.49)$$

Ez egy négyszögletes potenciálfalat ír le. A Schrödinger egyenlet a konstans potenciálú részekben ugyanaz, mint a korábban látott esetben, a megoldásdarabokat, szintén a korábbi eljárásnak megfelelően, a hullámfüggvény és deriváltja folytonosságának megkövetelésével illeszthetjük.

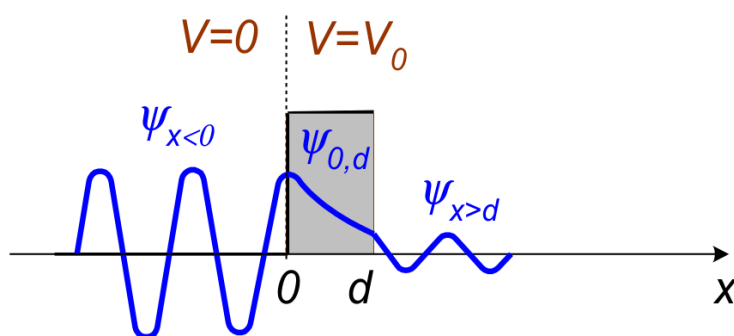
Az érdekes tartomány most is az $0 < E < V_0$ eset. Ekkor a három elkülönülő tartományban a megoldás

$$\Phi(x < 0) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad \Phi(0 < x < d) = C e^{\kappa x} + D e^{-\kappa x}, \quad \Phi(x > d) = E e^{ikx} + F e^{-ikx}. \quad (2.50)$$



2.29. ábra. Potenciálfal potenciálja.

A végtelenbeli határfeltételek azt írják elő, hogy honnan érkezzon hullám a potenciálgátra. Ha a $+\infty$ -ből nem akarunk hullámot beküldeni, akkor $F = 0$ -t kell választanunk (most a normálás nem követeli meg a D együttható nulla voltát). Az $x = 0$ és $x = d$ helyen felvett folytonossági feltételekből E/A meghatározható. Innen látható, hogy a



2.30. ábra. A hullámfüggvény helyfüggésének sematikus vázlata potenciálfal esetén. (Tóth András gyűjteményéből.)

részecske tartózkodási valószínűsége nem nulla a potenciálgát túloldalán (l. 2.30 ábra), ahova klasszikusan (részecskeként leírva) nem érkezhette meg:

$$|\Phi(x > d)|^2 = |E|^2 \sim e^{-2\kappa d} = e^{-2d\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar}. \quad (2.51)$$

Ez a jelenség az alagúteffektus.

- a valószínűség exponenciálisan csökken a falvastagsággal, s annál kisebb, minél nagyobb E eltérése V_0 -tól (vagyis minél távolabb van az energia a falon klasszikusan való átjutás energiájától)
- a feladat megoldása kiterjeszthető folytonosan változó magasságú potenciálokra is (szemiklasszikus közelítés, WKB). Ha minden dx potenciáldarabon elfogadjuk a

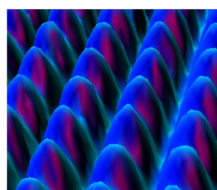
fenti megoldást, láthatóan a teljes átjutás valószínűsége a

$$|\Phi(x > d)|^2 \sim e^{-2 \int_0^d dx \sqrt{2m(V(x)-E)/\hbar}} \quad (2.52)$$

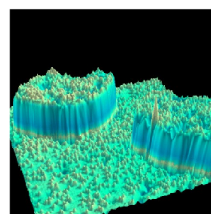
formulát adná.

Több kísérleti tapasztalat is igazolja az alagúteffektus létezését, és rengeteg gyakorlati alkalmazása van:

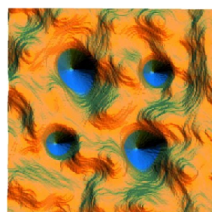
- α -részecskék kiszabadulása a magból (α -bomlás, Gamow, 1928)
- áram áthaladása vékony oxidrétegen, például fémek érintkezésénél. Alagúteffektus nélkül nem működne a villanykapcsoló!
- pásztázó alagútmikroszkóp (STM: Scanning Tunneling Microscope, 1981. Binnig-Röhrer). Ennek működési elve az, hogy egy hegyes tűt mozgatnak egy felülethez igen közel, tipikusan nm-es távolságban. Áram az alagúteffektus miatt folyik, így erősen függ a minta aktuális távolságától. Ilyen módon a felület rendkívül részletes, atomi méretekig terjedő felbontású képét lehet megkapni. A tűre adott potenciállal a felületen elhelyezkedő atomokra, molekulákra erőhatást lehet kifejteni, így azok egyedi mozgatása is lehetséges (l. 2.31 ábra)
- mobiltelefon (SIM-kártya) flash memóriájában a bitek beírása alagúteffektussal történik.



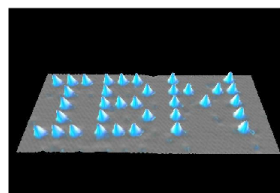
Ni (110) felület



Cr clusters on Fe



Ge atoms on Cu



Xe atoms on Ni

2.31. ábra. Pásztázó alagútmikroszkóp (STM) felvételek.

forrás:

www.almaden.ibm.com/vis/stm/gallery.html

2.3.7. Hidrogén atom (kvalitatív tárgyalás)

Eddig egy dimenziós példákat néztünk, és láttuk, hogy bizonyos esetekben diszkrét, kvantált mennyiségek jellemzik a hullámfüggvényeket, az energiaszinteket. Egy dimenzió esetén egy ilyen kvantált mennyiség megjelenésére volt lehetőség (pl. a k_n kvantált hullámszám a (2.40) egyenletben). Általában is ezeket a mennyiségeket, amelyek valamilyen mennyiség kvantáltságát fejezik ki, kvantumszámoknak nevezzük.

Három dimenzióban jóval komplikáltabb lesz a Schrödinger egyenlet, és ritkán oldható meg analitikusan. Egy analitikusan tárgyalható probléma a H-atom hullámfüggvényeinek és energiaszintjeinek meghatározása. A megfelelő Schrödinger-egyenlet:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x, y, z))\Phi(x) = 0, \quad (2.53)$$

ahol $U(x, y, z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ a Coulomb potenciál, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ és m az elektron tömege.

Megjegyzés: Valójában a (2.53) egyenletben m az elektron és a proton redukált tömege, mivel azonban a proton tömege közel 2000-szerese az elektron tömegének, ez nagyjából az elektron tömege.

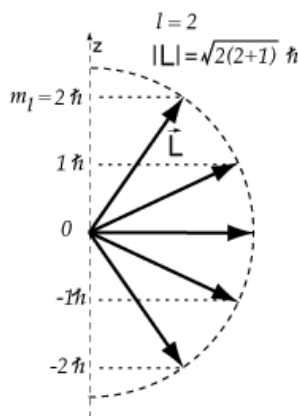
Most nem tudunk kitérni a probléma részletes tárgyalására, az majd a kvantummechanika előadás feladata lesz, csak röviden vázoljuk a megoldás menetét.

A potenciál gömbszimmetrikus, ezért a problémát érdemes gömbi koordináta-rendszerben tárgyalni. Ekkor az egyenlet szétválasztható differenciálegyenlet, ezért a hullámfüggvényt kereshetjük $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ alakban. Behelyettesítve, a három függvényre (R , Θ , Φ) három közönséges differenciálegyenlet kapunk, melyek megoldhatók. A megoldások három kvantumszámmal jellemezhetők, az n főkvantumszámmal, ℓ mellékkvantumszámmal, valamint az m mágneses kvantumszámmal. Ha $E < 0$, azaz klasszikusan a kötött (ellipszis) pályák tartományában vizsgálódunk, akkor mindhárom kvantumszám diszkrét értékeket vehet fel: $n = 0, 1, 2, \dots$, $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ valamint $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$ (összesen $2\ell+1$ érték). Láthatóan a kvantumszámok lehetséges értékei között összefüggés van.

A kvantumszámok fizikai jelentése a következő:

- a főkvantumszám n határozza meg az energiaszinteket: $E_n = -\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}$. Ez megegyezik a Bohr modellből az 2.2.3 fejezetben korábban kapott eredménnyel (korábban $E_n = -\frac{1}{n^2} Ry$ módon jelöltük az energiaszinteket), és nagy pontossággal visszaadja a H-atom színeképét (a tökéletes egyezéshez figyelembe kell venni egyéb, finomabb effektusokat, mint például a proton és elektron mágneses momentumának kölcsönhatását, spin-pálya kölcsönhatást [25])
- a mellékkvantumszám ℓ határozza meg az elektron impulzusmomentumát: $L = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$

- a mágneses kvantumszám m adja meg az elektron impulzusmomentumának valamely kitüntetett (z) irányra vett vetületének lehetséges értékeit: $L_z = \hbar m$ (l. 2.32 ábra). Elnevezése arra utal, hogy mágneses térben az elektron energiája $\mathbf{m}$ mágneses dipólmomentumától függ ($E = \mathbf{mB}$), és az impulzusmomentumhoz mágneses momentum társul. Emiatt az energiaszintek mágneses térben való felhasadása m -től függ (Zeemann-effektus 1896.).



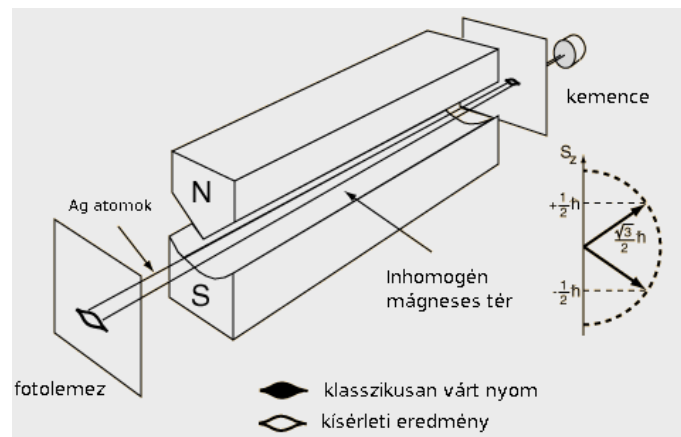
2.32. ábra. Az impulzusmomentum z komponensének kvantáltsága $l = 2$ esetben. *forrás: labman.phys.utk.edu*

Megjegyzés: A centrális potenciálnak köszönhető az, hogy a rendszerben a teljes impulzusmomentum és annak z komponense megmarad: ez szolgáltatja az ℓ és m kvantumszámokat. Teljesen általános potenciál esetén csupán egy sorszám (a főkvantumszám) jellemzi az energiaszinteket. Általában is igaz, hogy minden megmaradó mennyiség egy újabb kvantumszámot eredményez, amikkel az azonos energiájú állapotok megkülönböztethetők.

2.3.8. A mágneses momentum kvantáltságára vonatkozó kísérletek

A mágneses momentum kvantáltságát kísérletileg először Stern [Otto Stern 1888-1969 Nobel díjas (1943) fizikus] és Gerlach [Walther Gerlach 1889-1979 fizikus] vizsgálták 1922-ben (Stern-Gerlach kísérlet).

- Ezüst (Ag) atomokból álló nyálábot inhomogén mágneses téren vezettek át (l. 2.33 ábra). Emiatt az atomi mágneses dipólusokra eltérítő erő hat. Az eltérített nyálábot detektálták. Klasszikusan az atomok mágneses momentuma folytonos változó, ezért az eltérülésre, így a detektált részecskékre is folytonos eloszlást kapnánk. Ha a



2.33. ábra. Stern-Gerlach kísérlet. Jobb oldalon $s = 1/2$ spin z komponensének kvantáltsága látható. forrás: hyperphysics.phy-astr.gsu.edu

kvantummechanika igaz, akkor a mágneses momentumnak csak diszkrét lehetséges értékei vannak, vagyis a nyaláb véges sok diszkrét részre bomlik.

- A kísérlet célja a Bohr-féle atommodell tesztelése volt (1922-ben még nem létezett Schrödinger-egyenlet). Sommerfeld [Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld 1868-1951 fizikus] érvelése alapján az Ag atomok elektronjai $L = 1$ állapotban lennének, ezért 2 részre kell hasadnia a nyalábnak. S bár először nem találtak effektust, a felbontás finomításával megtalálták a két diszkrét nyalábot. Ezzel igazolódni látszott a Bohr-féle atommodell (ahol az impulzusmomentum kvantáltsága $\pm n\hbar$).

A kísérletnek azonban több érdekes, nem várt eredménye is volt. Az egyik, hogy az inhomogén mágnes elforgatásával elfordultak a felhasadt nyalábok. Ez azért furcsa, mert ha az elektronok impulzusmomentuma (mágneses momentuma) már eleve rögzített, bár kvantált lenne, akkor az impulzusmomentumra merőlegesen elforgatva a mágnezt nem szabadna felhasadást tapasztalnunk. Ez arra utal, hogy valahogyan az elektron impulzusmomentuma nem volt eredetileg meghatározva. Később a kvantummechanikai állapot pontos értelmezése, a hullámfüggvények szuperpozíciója tette lehetővé ennek az eredménynek az értelmezését. A másik eredmény azzal kapcsolatos, hogy a Sommerfeld-féle gondolatmenet több helyen is hibás volt: először is az Ag atom elektronja $L = 0$ állapotban van, ez pedig azt jelentené, hogy egyáltalán nem hasad fel a nyaláb. Másrészt ha valóban $L = 1$ lenne igaz, akkor három részre kellene hasadnia a nyalábnak (l. az előző fejezetet). A kísérletben talált két részre hasadás oka még magyarázatra várt.

A mágneses tér hatását az atomokra az atomi színeképek vizsgálatával is elvégezhetjük: ez a korábban már említett Zeemann-effektus [Pieter Zeeman 1865-1943 Nobel díjas

(1902) fizikus]. Megfigyelték az ún. *anomális Zeemann-effektust* is, amikor a színekpvo-
nalak csupán két részre hasadtak. Mivel az $L = 0$ pályák nem hasadnak fel, az $L = 1$ az
 $m = -1, 0, 1$ beállításának megfelelően három részre hasad, a két részre való felhasadás az
atomi pályamomentummal nem volt magyarázható.

Egy harmadik kísérletben arra kerestek bizonyítékot, hogy atomi szinten is igaz az
impulzusmomentum és a mágneses momentum összefüggése (Einstein-de Haas kísérlet,
1916.). Klasszikusan ugyanis egy r sugarú körpályán v sebességgel keringő elektron im-
pulzusmomentuma $L = mvr$. Ugyanakkor mindez $I = q/T$ áramot is képvisel, ahol T
a periódusidő $T = 2\pi r/v$. Az ehhez a köráramhoz tartozó mágneses dipólmomentum
 $m = r^2\pi I = \frac{1}{2}qvr$. Ez kifejezhető az impulzusmomentummal $m = \gamma L$, ahol $\gamma = \frac{q}{2m}$, a gi-
romágneses faktor. Einstein és de Haas azt vizsgálta, hogy ez az összefüggés megváltozik-
e a kis méretek tartományában. A kísérleti elrendezésben torziós inga átmágnesezésekor
fellépő impulzusmomentum-változást mérték meg. Érdekes módon a vártnál kétszer na-
gyobb eredményt kaptak.

Mindezen kísérletek mögött valójában az elektron „saját tengely körüli pörgése” áll,
amely gondolatot először Uhlenbeck [George Eugene Uhlenbeck 1900-1988 fizikus] és Go-
udsmi [Samuel Abraham Goudsmi 1902-1978 fizikus] vetette fel. Ezt a pörgést *spinnek*
nevezték el. A Stern-Gerlach kísérlet illetve az anomális Zeemann-effektus magyarázatá-
hoz az kell, hogy ez a saját perdület kétszeresen degenerált legyen. Mivel s impulzusmo-
mentum esetén a degeneráltság $2s + 1$, ez $s = 1/2$ esetén teljesülhet (l. 2.33 ábra jobb
oldala)!

A Schrödinger-egyenletben az elektront pontszerű részecske helyett hullámfüggvénnyel
reprezentáljuk, vagyis a „saját tengely” fogalom nem igazán hasznos. Ehelyett használ-
hatjuk az elektromágneses hullámok polarizációjának leírásánál látott technikát, és a
spint inkább a polarizáció két irányának képzelhetjük. Azonban ellentétben az elekt-
romágneses hullámokkal, ahol a polarizáció csak transzverzális lehet, a spin a térben
szabadon orientálódhat. Erre utal a Stern-Gerlach kísérlet egyik tanulsága, amikor az
elforgatott mágneses térben elforgatott folt jelent meg.

Matematikailag mindezt úgy fogalmazhatjuk meg, hogy az elektron hullámfüggvénye
valójában két komponensű:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow}(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_{\downarrow}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (2.54)$$

A Schrödinger egyenletnek a hullámfüggvény két komponensét is figyelembe vevő kiter-
jesztése a *Pauli-egyenlet*.

A kvantummechanika relativisztikus kiterjesztése először Diracnak sikerült [Paul Ad-
rien Maurice Dirac 1902-1984 Nobel díjas (1933) fizikus].

Megjegyzés: Valójában Schrödinger is relativisztikus összefüggést írt fel először, azonban
a belső inkonzisztenciák miatt inkább a nemrelativisztikus közelítést adta közre.

A Dirac-egyenletben az elektron hullámfüggvénye négy komponensű (bispinor). A
Dirac-egyenletből helyesen lehet megállapítani az elektron giromágneses faktorát, vala-

mint jóslatot ad az antirészecske létezésére. Az antirészecske a részecske ellentétes töltésű párja, amely a töltését kivéve minden más tulajdonságában ugyanolyan, mint a részecske. Elektronnál ez a pozitron, melyet Dirac jóslata alapján 1929-ben fedeztek fel.

Maradva a nemrelativisztikus leírásnál, és visszatérve a H-atomhoz, láttuk, hogy ott 3 kvantumszámmal (n, ℓ, m) lehetett jellemezni egy energiaállapotot. Most emellé még bejön a spin kvantumszám is; általános spin esetén ugyanolyan képlet írja le az ehhez tartozó teljes impulzusmomentumot $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, és annak z komponensét $S_z = m_s\hbar$ (ahol $m_s = -s \dots s$) mint korábban a mellékvantumszám és mágneses kvantumszám esetén. Elektronra $s = 1/2$ így $m_s = \pm 1/2$. A hullámfüggvényt jellemző kvantumszámok tehát n, ℓ, m, m_s .

Az energiaszintek jellemzésére a spektroszkópiában használt elnevezések:

- $n = 1, 2, 3 \dots$ megfelel $K, L, M, N, \dots$ nagy betűknek, ezek az elektronhéjak.
- $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$ megfelel $s, p, d, f \dots$ kis betűknek, ezek az alhéjak. *Megjegyzés:* Ezek eredete: *sharp, principal, diffuse* és *fundamental* angol szavakból jön, amelyek a spektrum jellemzőit írták le még a kvantummechanika születése előtt.

Például

- K héjhoz az $1s$ alhéj tartozik
- L héjhoz a $2s$ és $2p$ alhéjak tartoznak
- $\dots$

Az energia csak n -től függ (ha nem vesszük figyelembe a már említett finomabb effektusokat). Ebben az esetben egy energiaszint elfajultsága a két spinbeállítás, az $m = -\ell, \dots, \ell$ mágneses beállítás $2\ell+1$ lehetséges értéke, valamint az $\ell = 0, \dots, n-1$ lehetséges értékei alapján

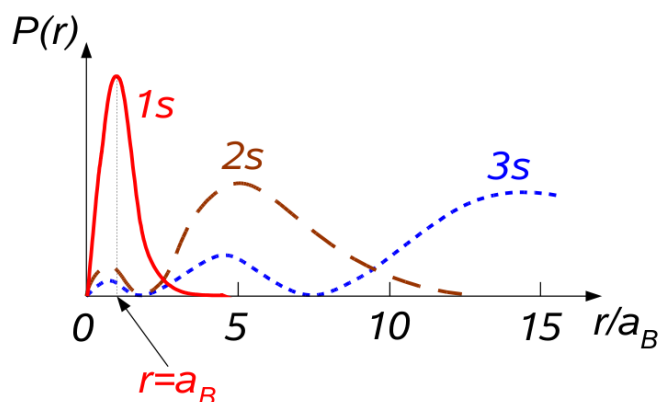
$$2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2n^2. \quad (2.55)$$

Az energiaszintek elfajultsága mindig szimmetria következménye, jelen esetben a centrális potenciál forgási szimmetriája áll a háttérben.

Az elektron megtalálási valószínűsége egy adott helyen a Schrödinger egyenlet megoldásából kapott $\Psi_{n,\ell,m,m_s}(\mathbf{r})$ hullámfüggvényből a

$$dP(\mathbf{r}) = |\Psi_{n,\ell,m,m_s}(\mathbf{r})|^2 dV. \quad (2.56)$$

módon számítható (l. 2.3.2 fejezet). A számítások alapján az s -állapotban a hullámfüggvény, így a megtalálási valószínűség is *gömbszimmetrikus*. A radiális sűrűségek (azaz az r és $r+dr$ sugár közötti megtalálási valószínűség) a H-atom s -állapotaiban a 2.34 ábrán



2.34. ábra. Radiális megtalálási valószínűség a H-atom s állapotában. (Tóth András gyűjteményéből.)

láthatók. A magtól mért távolság egysége a Bohr-sugár, $a_B = 0.53 \cdot 10^{-10} \text{m} = 0.53 \text{\AA}$. A sugár legvalószínűbb értéke, $r^2|\Psi|^2$ maximuma, $r = a_B$ -nél található.

Összehasonlítva a Bohr-féle atommodellt a kvantummechanika eredményeivel a következő megállapításokat tehetjük:

- a Bohr-modell helyesen adja meg a H-atom energiáit, bonyolultabb atomoknál azonban már nem használható. *Megjegyzés:* A Bohr-modell megjavításaként használatosak ún. héj modellek, ahol a bonyolultabb atomokbeli többi elektron hatását effektív (árnyékolási tényezővel módosított) rendszámmal veszik figyelembe.
- a Bohr-modellben az elektron pontszerű objektum, amely az alapállapot esetén egy a_B sugarú pályán kering. A kvantummechanikában az elektront hullámfüggvény írja le, ebből adott hely helyett csupán egy megtalálási valószínűség számítható: ennek maximuma van a Bohr-sugárnál.
- a Bohr-féle modell nagy problémája, hogy a gyorsuló elektron, így a körpályán mozgó elektron is sugároz. Ilyen módon az elektron nem keringhetne stabilan a proton körül, hamarosan beleesne a magba. A kvantummechanika ezt a problémát a stacionárius pályák fogalmával oldotta meg: itt a megtalálási valószínűségek nem változnak időben, így nincs sugárzás, az energiaszintek stabilak (csakúgy mint egy áramkörben folyó állandó áram esetén: ott is mozognak a töltések, de minthogy az elrendezés stacionárius, nincs sugárzás). *Megjegyzés:* A magasabb energiaszintek a valóságban nem stabilak, elbomlanak az $1s$ állapotba: ehhez az elektronok és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatásának pontosabb leírása kell.

A kvantummechanika illetve a Schrödinger egyenlet egyik korai, nagy sikere volt, hogy számot tudott adni a periódusos rendszer szerkezetéről. Az energiaszintek pontos leírásához azonban figyelembe kell venni az e^-e^- kölcsönhatást is. A legegyszerűbb közelítés az, ha a többi elektront csupán elektromágneses hatásával vesszük figyelembe, hatásukat egy átlagos potenciállal közelítjük. Ez az *átlagtér* közelítés vagy Hartree-közelítés.

Megjegyzés: Sok elektront tartalmazó rendszerek pontos leírása a rendszer bonyolultságának növekedtével rendkívül nehézé válik, különösen, ha a több atommagból álló molekulákról van szó. A kérdés ma is igen aktuális, a kvantumkémia egyik központi kérdése. Ezen a téren egyre pontosabb és pontosabb, nagy számítógépes kapacitást igénylő numerikus módszerek kifejlesztése történik.

Miután a teljes probléma továbbra is gömbszimmetrikus, a teljes rendszerre is jó jellemzést adnak a H-atomnál megismert n, ℓ, m, m_s kvantumszámok, azonban itt a teljes impulzusmomentumot és spint kell figyelembe venni. Az energiaszintekben az ℓ szerinti elfajultság megszűnik, az energiaszintek sorrendje

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, \dots \quad (2.57)$$

lesz.

Felmerülhet a kérdés, hogy ha az alapállapot az $1s$ állapot, miért nem kerül az összes elektron ebbe az állapotba? Erre a választ a *Pauli-elv* adja meg, amely szerint egy rendszerben csak különböző állapotú elektronok fordulhatnak elő, vagyis az elektronok legalább egy kvantumszámukban különböző pályákat foglalhatnak el. Ez alapvetően egy tapasztalati tény rögzítése volt, de az elektronok egy igen fontos tulajdonságára világít rá. Alapvető oka, hogy az elektronok *fermionok*, ami azt jelenti, hogy egy több elektron rendszer együttes hullámfüggvénye a részecskék felcserélésére antiszimmetrikus kell legyen (ellentétben a *bozonokkal* ahol a hullámfüggvény szimmetrikus kell legyen – bozonok például a fotonok). Az antiszimmetria miatt egy pályán nem lehet két elektron, vagyis minden alhéjon csak véges számú elektron tartózkodhat:

- s -pályán: 2
- p -pályán: $6 = 2 \cdot (2 \cdot 1 + 1)$
- d -pályán: $10 = 2 \cdot (2 \cdot 2 + 1)$
- f -pályán: $14 = 2 \cdot (2 \cdot 3 + 1)$.

Emiatt

- K héjon 2 elektron lehet ($1s$)
- L héjon 8 elektron lehet ($2s, 2p$)

- M héjon 18 elektron lehet ($3s, 3p, 3d$)

A (2.57) alatt felsorolt energiaszinteknek van egy érdekes tulajdonsága: bárhol is állunk meg benne, a legmagasabb főkvantumszámnak mindig az s vagy p állapotával találkozunk. Például a $4p$ állapot után nem a $4d$ állapot jön (bár elvileg jöhetne), hanem az $5s$, vagyis megnyílik az ötödik szint. Mivel a nagyobb főkvantumszámhoz fizikailag nagyobb kiterjedésű pályák tartoznak, ezért az atomok legkülső elektronjai mindig s vagy p állapotúak. Két atom kölcsönhatásánál, vagyis a kémiai kötések magyarázatánál tehát az s és p állapotokat kell csupán figyelni. A belül védetten meghúzó d és f állapotoknak a kémiai kötésekben nem, csak az anyag finomabb tulajdonságainak meghatározásában (optikai, mágneses) jut szerep.

A kvantummechanika másik nagy sikere volt a kovalens kémiai kötések magyarázata. Korábban semmiképpen nem lehetett magyarázni, miért is lesz két H-atomból H_2 molekula. Heitler és London a Schrödinger egyenlet közelítő megoldásával már 1929-ben megadták a kovalens kémiai kötés értelmezését: egy molekula alapállapotú energiája mélyebbnek adódik a két szabad atom alapállapotú energiájánál.

Irodalomjegyzék

- [1] Vankó Péter: Kísérleti fizika 1., http://fizipedia.bme.hu/index.php/K%C3%ADs%C3%A9rleti_fizika_1.#Tananyag
- [2] Koppa Pál: Kísérleti fizika 2.
- [3] Sükösd Csaba: Kísérleti Magfizika
- [4] Tóth András, Bevezetés a Termodinamikába, Műegyetemi Kiadó, 2007.
- [5] Feynman: Mai Fizika IV., Műszaki Könyvkiadó, 1985.
- [6] L. D. Landau és E. M. Lifszitz: Elméleti Fizika V. és X., Tankönyvkiadó Vállalat, 1987.
- [7] Nagy Károly: Termodinamika és Statisztikus Fizika, Tankönyvkiadó, 1991.
- [8] Geszti Tamás: Termodinamika, <http://complex.elte.hu/~geszti/okt/termo4.pdf>
- [9] Geszti Tamás: Kvantummechanika, Typotex Kiadó 2007.
- [10] T.Biro: Is there a temperature?, Springer 2011, Chapter 2
- [11] <http://hu.wikipedia.org/wiki/Brown-mozg%C3%A1s>
- [12] Török János, Orosz László, Kertész János: Elméleti Fizika II.
- [13] Deák András, Kertész János, Zaránd Gergely: Statisztikus fizika
- [14] Bronstejn–Musiol–Mühlig–Szemengyajev, Matematikai kézikönyv, Typotex Kiadó, 2010.
- [15] http://en.wikipedia.org/wiki/Fluctuation_theorem
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Entropy_%28information_theory%29
- [17] http://en.wikipedia.org/wiki/Lagrange_multiplier

- [18] <http://weltderphysik.de/de/6271.php>
- [19] <http://www.youtube.com> INSTANT ICE
- [20] A. Jakovác, Representation of spectral functions and thermodynamics, Physical Review D86, 085007 (2012).
- [21] http://en.wikipedia.org/wiki/Stefan%E2%80%93Boltzmann_law
- [22] Jakovác Antal, Orosz László, Takács Gábor: Elektrodinamika és relativitáselmélet
- [23] Simonyi Károly: A fizika kultúrtörténete, Akadémiai Kiadó, 2011.
- [24] Varga Imre, Udvardi László, Szunyogh László, Újfalusi László: Kvantummechanika
- [25] 1. https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_atom