Mucza Szilvia — Kísérleti fizika 3. — IX. 8.

Simon Ferenc

- jegyzet: Ujjséghy Orsolya jegyzete
  Siroki Anna kézirat - tavalyi anyag
- 1 szabadon választott és 1 húzott tétel vizsgán
- gyakorlaton: 2 nagy ZH, 6 kis ZH

Tudományos megismerés folyamata



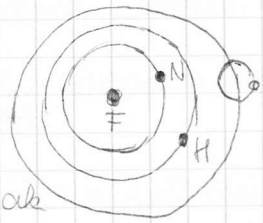
- Korrespondencia-elv
  pl. kvantummechanika tartalmazza a hagy. mechanikát
  spec. rel. elmélet ——— 11 ———
- Paradigmaváltás (1940. Thomas Kuhn)
  - teljes változtatás

példa: tömegvonzás törvénye

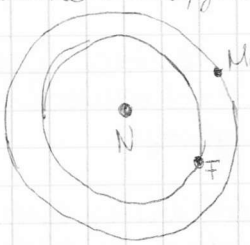
M: (megfigyelés:) bolygók mozgása — e — hurkok (retrográd mozgás)

FM: év, hónap, nap
E: a Hold 1 év alatt 12-szer kerüli meg a Földet
E: Ptolemaiosz (Kr.e. IV. sz.) geocentrikus világkép

- Körön mozgó kör



1610. Kopernikuszi forradalom:
heliocentrikus világkép,
kísérleti alapjai nem világosak



- magyarázza a retrográd mozgást egy egyszerűbb elmélet keretében (paradigmaváltás)

Galilei: 1610. Kopernikuszt bizonyította: Jupiter holdjai
Vénusz fázisai

Tycho Brache 1580. nagyon pontos bolygómegfigyelések
Kopernikuszi pályák nem elég pontosak →

E: Kopernikusz + körön mozgó körök

Kepler 1609-1616. ellipszis pálya
(Mars: nagy az ellipticitása)

Newton: 1680 egyetemes tömegvonzás törvénye $F \sim \frac{1}{r^2}$

↓

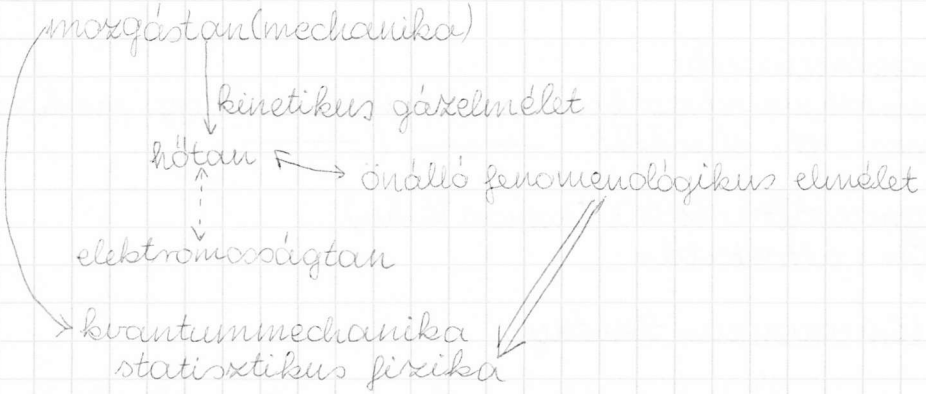
igazi elmélet

Hőtan / termodinamika

Miért tanuljuk?

- fizika fejlődéstörténetének megértéséhez fontos
- modern problémáknál hasonló gondolatmenet
- hétköznapi életben fontos
- kísérleti fizika módszertanát szemlélteti
- modern koncepciók: pl. fekete lyukak, univerzum entrópiája
- műszaki és biofizikai folyamatok megértése
- később kelleni fog: Statisztikus fizika
  Szilárdtestfizika

Termodinamika helye:



Hőtan története

1650. Otto v. Guericke → első vákuum
cáfolta Arisztotelészt: természet irtózik a vákuumtól

1656. Robert Boyle: öf. a gázok nyomása, térfogata és hőmérséklete között

1679. Denis Papin: Boyle tanítványa (kukta)

1697. Thomas Savery: első gőzgép (a kukta nyomásszelepéből mechanikai munka)

1712. Thomas Newcomen: javított gőzgép

1720. Joseph Black: mi a hő, kalorikum elmélet
hő egy szubsztancia, tömege 0.

- hőmennyiség
- fajhő
- hőkapacitás
- látens hő
- hőtágulás

1798. Count Rumford
ágyúcsövek fúrásakor hő keletkezik
mechanikai munka hővé alakul (I. főtétel)
⟶ kinetikus elmélet

(James Watt: Black segédje)

1824. Sadi Carnot
modern hőtan (II. főtétel)

1841. ~~Joule~~ James Joule: Joule-kísérlet

1850. Rudolf Clausius
kalorikum és kinetikus elmélet ekvivalens, ha a kalorikum megmaradását energiamegmaradással helyettesítjük

1860. Statisztikus termodinamika
Maxwell, Boltzmann, Planck, Clausius, Gibbs

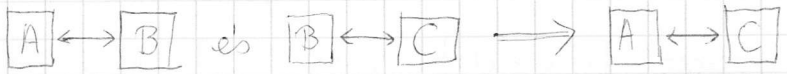
Nernst + Planck III. főtétel

Empirikus hőmérséklet

- Hétköznapi fogalom
- hőmérséklet és hőmennyiség nem azonos
  pl. láng ⟷ meleg vasdarab
  „melegebb" „több benne a hő"

Tapasztalatok:
- adott környezetben a testek hőmérséklete állandó
- érintkező testek hőmérséklete közös lesz
- fizikai tulajdonságok (hossz, sűrűség, halmazáll. stb.) hőmérsékletfüggő

Termikus egyensúly tranzitív:



egyensúlyban van

termodinamika 0. főtétele

Ezért lehet ún. empirikus hőmérsékletskálát definiálni

- mérendő tulajdonság
- skálatörvény (pl. lineáris változás)
- egység
- nulla pont

pl. Celsius-skála 0 – olvadó víz-jég keverék, 1 atm nyomás
higany hossza
lineáris törvény
egység – forrásban lévő víztől 100 egység van a 0 pontig

$x(t)$: higany hossza adott t hőmérsékleten

$$t(°C) = \frac{x(t) - x_0}{x_g - x_0} \cdot 100$$

x_0: 0 hőmérséklet
x_g: forráspontnál lévő hossz

Ideális gázhőmérsékleti skála

$pV = nRT$ egyesített gáztörvény

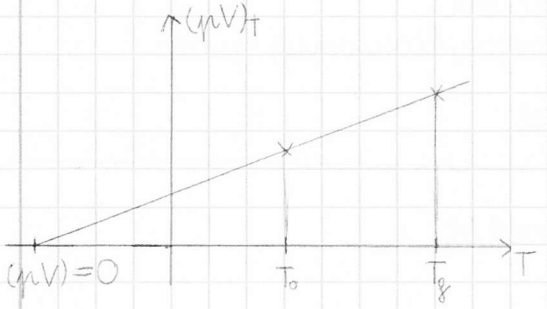
$R = 8{,}314 \frac{J}{K \cdot mol}$ gázállandó

$(pV)_T$ ← $p \cdot V$ szorzat adott T hőmérséklet mellett

mérjük $(pV)_T$ és $(pV)_0$ mellett

$$R = \frac{(pV)_g - (pV)_0}{n \cdot 100}$$

$(pV)_T$ mérhető, T meghatározható



$$T_0 = \frac{(pV)_0}{nR} = \frac{100 \cdot (pV)_0}{(pV)_g - (pV)_0} = 273{,}15\,K = 0°C$$

$$T(K) = t(°C) + 273{,}15$$

Kinetikus gázelmélet

Feltevések: – a részecskék apró gömbök $d \ll l$
↑ átmérő ↑ szabad úthossz: két ütközés közti átlagos távolság

– ∀ ütközés rugalmas
– nincs megkülönböztetett irány

Leírás: 6 dimenziós fázistérben $\underline{r}$: helyvektor
$\underline{v}$: sebességvektor

elemi térfogat $[x, x + dx]\ [v_x, v_x + dv_x]$
$[y, y + dy]\ [v_y, v_y + dv_y]$
$[z, z + dz]\ [v_z, v_z + dv_z]$

N db részecske van

$$\frac{dN}{N} \triangleq f(\underline{r}, \underline{v}, t) \cdot \underbrace{dx\,dy\,dz \cdot dv_x\,dv_y\,dv_z}_{d\tau}$$

$\frac{dN}{N}$: elemi térfogatban hány részecske van
$f(\underline{r}, \underline{v}, t)$: sűrűségfüggvény
$d\tau$: → elemi fázistérfogat

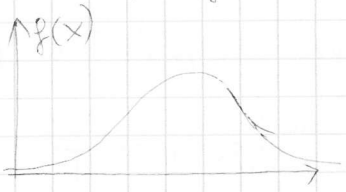
$$\int_{\text{teljes fázistér}} f(\underline{r}, \underline{v}, t)\, d\tau = 1,$$

adott fizikai mennyiség $q(\underline{r}, \underline{v}, t)$

$$\bar{q} = \int q(\underline{r}, \underline{v}, t)\, f(\underline{r}, \underline{v}, t)\, d\tau$$

átlag érték

Motiváció: pl. Gauss-fv:



$\bar{x} = \int x \cdot f(x)$

várható érték

pl. szórásnégyzet

$$\sigma_x^2 = \int x^2 f(x)\,dx - \left[\int x f(x)\,dx\right]^2 = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2$$

Ismétlés: $f(\underline{r}, \underline{v}, t)$: fázistérbeli sűrűségfüggvény

IX.15.

$$\int f(\underline{r}, \underline{v}, t)\,d\tau = 1$$

$$\downarrow$$

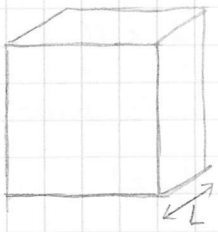
$$dx\,dy\,dz\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

q: fizikai mennyiség

$$\langle q\rangle = \bar{q} = \int q(\underline{r}, \underline{v}, t)\, f(\underline{r}, \underline{v}, t)\,d\tau$$

$$q = |\underline{p}| = m|\underline{v}|$$

Nyomás a kinetikus gázelméletben



$V = L^3$ kocka, részecskék a falat bombázzák

1 részecske v_x → átrepülési idő: $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$



$\Delta p_x = 2p_x = 2mv_x$

m = 1 részecske tömege

átadott erő: $\boxed{F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{m \cdot v_x^2}{L}}$

↑ nem precíz

- Nyomás:

$$p = \frac{N m v_x^2}{A \cdot L} = \frac{N m v_x^2}{V}$$

Pithagoraszi-tétel: $|\underline{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

bevezetve: részecskesűrűség: $n_V = \frac{N}{V}$ $\Longrightarrow$ $\boxed{p = n_V \cdot \frac{m\bar{v}^2}{3}}$

ez v átlagára vonatkozik

$\boxed{p = n_V \frac{m\bar{v}^2}{3}}$, ahol $\bar{v}$ átlagsebesség

- Átlagos mozgási energia

$\bar{E}_m = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$ $\quad \boxed{p = \frac{2}{3} n_V \bar{E}_m}$

- gázkeverékre: $\boxed{p = \frac{2}{3} \sum_i n_{V,i}\, \bar{E}_{m,i}}$ i.n. parciális nyomások additívak

Dalton-tv.

– Hőmérséklet a kinetikus gázelméletben

$pV = N k_B T$ empirikus összefüggés $pV \sim T$ és $pV \sim N$ ha T = áll.

k_B: Boltzmann-állandó
$k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

k_B: mértékegységválasztástól függ

$pV = nRT$ $\quad R = k_B \cdot N_A = 8{,}314 \cdot \frac{J}{mol\,K}$

n: anyagmennyiség

---

pl. $1\,bar = 10^5 Pa$ és $N = 6 \cdot 10^{23}$ db; $T = 300K$

$\longrightarrow V = 24{,}5 \cdot 10^{-3} m^3 = 24{,}5\,dm^3 = 24{,}5\,L$

– p megvan és $p = n_V \frac{m\bar{v}^2}{3}$ v. ö. $p = n_V k_B T$

$$\boxed{\frac{m\bar{v}^2}{3} = k_B T} \longrightarrow \boxed{\frac{2}{3}\bar{\varepsilon}_m = k_B T} \quad \boxed{\bar{\varepsilon}_m = \frac{3}{2} k_B T}$$

A hőmérséklet a részecskék átlagos mozgási energiájából származik.

3-as faktor oka: Pithagorasz-tétel
3 db független sebességkomponens

– Ekvipartíció tétele:

ha egy rendszernek f db négyzetes tag jelenik meg az energia kifejezésében, akkor mindegyikre $\frac{1}{2} k_B T$ energia jut.
(Bizonyítás: Statfiz)

– Szabadsági fokok:

– 1 atomos gázra: $f = 3$
transzlációs mozgás

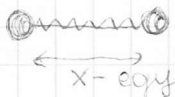
– 2 atomos gázra:



$E = E_{transz} + E_{forg}$

$\frac{1}{2}\Theta\omega^2 \longrightarrow f = 5$

– 2 atomos ami rezeghet is: $f = 7$



$\frac{1}{2} D x^2 + \frac{1}{2} m \dot{x}^2$

↓

redukált tömeg: $\frac{m \cdot M}{m + M}$

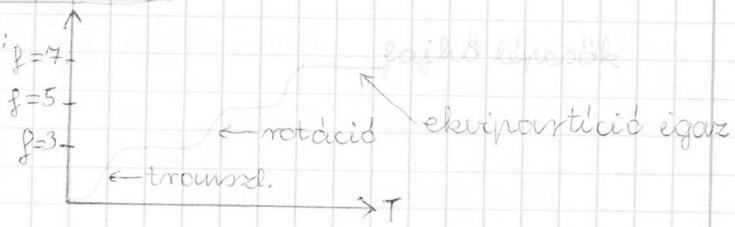
- Belső energia: (teljes energia)

$$\boxed{U = N \frac{f}{2} k_B T}$$ ideális gáz belső energiája

Ekvipartíció csak magas hőmérsékleten igaz, lejjebb a szabadsági fokok „kifagynak."

Fajhő: $$\boxed{C = \frac{dU}{dT} = N \cdot \frac{f}{2} k_B}$$

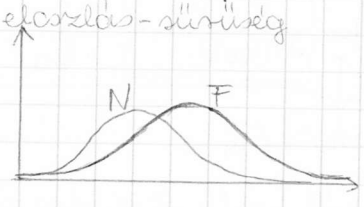
Kísérlet szerint:



Maxwell-féle sebességeloszlás

Matek: Gauss-fv.

pl. eloszlás-sűrűség



általában véletlen folyamatok sűrűségfv.-e:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

Gauss-fv.

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{\frac{-(x-\bar{x})^2}{2\sigma}}$$

$\bar{x}$: átlag
σ: szórás

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x)\,dx = 1$$

$$\int_{\bar{x}-\sigma}^{\bar{x}+\sigma} g(x)\,dx = 0{,}68$$

$\pm 2\sigma$ között: 95%
$\pm 3\sigma$ 99,7%



$$\boxed{\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot g(x)\,dx}$$

$$\boxed{\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 g(x)\,dx - \bar{x}^2}$$

szórásnégyzet

- Maxwell gondolatmenete:

$f(\underline{v})$-t keressük. A sebességkomponensek függetlenek.

$$f(\underline{v}) = f_1(v_x) \cdot f_2(v_y) \cdot f_3(v_z)$$

$$f_1(v_x) = f_2(v_y) = f_3(v_z) = A \cdot \exp(-\alpha v_x^2)$$

v_x előjelétől nem, csak v_x^2-től függ, alakja Gauss, A, α normálási konstansok

Ezzel $$\boxed{f(\underline{v}) = A^3 \exp(-\alpha \underline{v}^2)}$$

$$\underline{v}^2 = 3 v_x^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

A és α meghatározása:

$$\bar{v}_x^2 = A \int_{-\infty}^{\infty} v_x'^2 \exp(-\alpha v_x'^2)\, dv_x'$$

int. változób

$*$ u. ö. $\quad \sigma^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) dx$

Leolvasással: $f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\bar{v}_x^2}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\bar{v}_x^2}\right)$

Az $f(\underline{v})$ ennek a köbe:

$$\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} v^2 = \frac{2}{3} \frac{\bar{\varepsilon}_m}{m} = \frac{k_B T}{m}$$

$$\bar{\varepsilon}_m = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad \text{és} \quad \bar{\varepsilon}_m = \frac{3}{2} k_B T \quad \Longrightarrow \frac{1}{3} \bar{v}^2 = \frac{k_B T}{m}$$

$$\boxed{f(\underline{v}) = A^3 \exp(-\alpha \bar{v}^2) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{k_B T}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) =}$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_m}{k_B T}\right)$$

$\frac{1}{2} m v^2 = \varepsilon_m$

Ez a Maxwell-féle sebességeloszlás sűrűségfv-e

$\bar{\varepsilon}_m = \frac{3}{2} k_B T$ és átlagtól való eltérése is arányos T-vel

---

- általában $g(x)$ sűrűségfv:

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

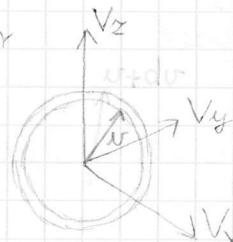
$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x'^2 g(x')\, dx' - \left[\int_{-\infty}^{\infty} x\, g(x)\, dx\right]^2$$

Gauss fv-re: $g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)$

erre $\int_{-\infty}^{\infty} x' g(x')\, dx' = 0$ tehát Gauss fv-re $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle$

Adott nagyságú sebességgel rendelkező részecskék száma

V-tér



adott $[v, v+dv]$-ban lévő sebességű részecskék száma

gömbhéjak v és $v+dv$ sugárral

A gömbhéjak közötti rész V-a: $4\pi v^2 dv$

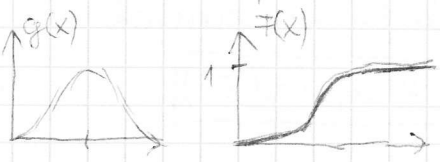
Az itt lévő részecskék:

$N 4\pi v^2 dv f(v) = F(v)$

$g(x)$: sűrűségfv.

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x')\, dx'$$

Maxwell-féle sebességeloszlás-fv.



$$F(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

adott v_1 és v_2 között lévő részecskék száma:

$$N = \int_{v_1}^{v_2} F(v)\, dv \quad \text{és} \quad \bar{v} = \int_0^{\infty} v' F(v')\, dv' = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \text{és} \quad \overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$$

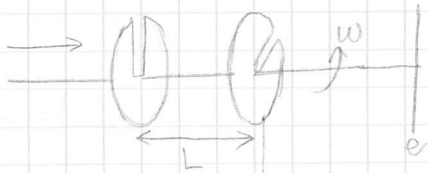
$F(v)$ mérése: - ütközések $T\uparrow$
- falon elmosódás



$$L \cdot d\varphi = L\omega \Delta t = \frac{L^2 \omega}{v}$$

$\Delta t = \frac{L}{v}$

- Stern-kísérlet
- Lammert-kísérlet



$$\varphi = \omega \cdot \Delta t = \frac{L}{v}\omega$$

$$v = \frac{L\omega}{\varphi}$$

$F(v)$ tipikus értékei és dimenziók

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \Rightarrow \left[\frac{mv^2}{2k_B T}\right] = 1$$

$$\left[\frac{m}{k_B T}\right] = \frac{kg}{J} = \frac{J s^2}{m^2 J} = \frac{s^2}{m^2} \qquad \left[\left(\frac{m}{k_B T}\right)^3\right] = \left(\frac{s}{m}\right)^3$$

$$[\bar{v}] = \left[\int v' F(v')\, dv'\right] = \frac{m}{s} \cdot \left(\frac{s}{m}\right)^3 \cdot \left(\frac{m}{s}\right)^2 \frac{m}{s} = \frac{m}{s} \quad \checkmark$$

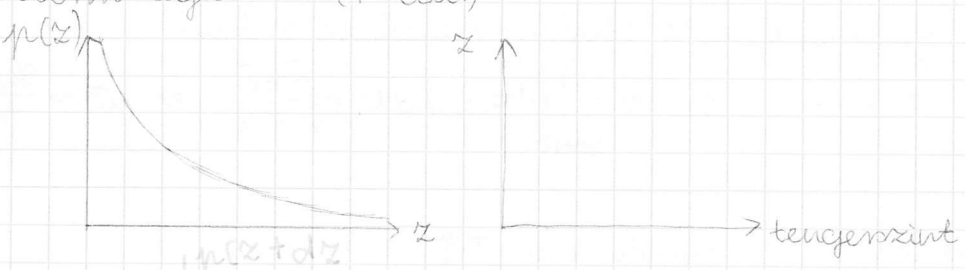
$$\left[\overline{v^2}\right] = \left[\frac{3k_B T}{m}\right] = \frac{m^2}{s^2} \quad \checkmark$$

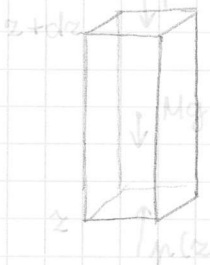
Tipikus értékek:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \approx \sqrt{\frac{8 \cdot 3 \cdot 10^2 \cdot 10^{-23}}{3 \cdot 4 \cdot 10^{-27}}} = 10^3 \frac{m}{s} \qquad (\text{He-ra } 4 \cdot 10^{-27} \text{kg})$$

Barometrikus magasságformula (mecha + egy. gáztv.)

Izoterm légkörben ($T = áll.$)





erők:

$$(p(z+dz) - p(z)) \cdot A + Mg = 0$$

$$p(z+dz) = p(z) + \left.\frac{dp}{dz}\right|_{z\ \text{helyen}} dz + \mathcal{O}(dz^2)$$

$$\rightarrow M = A \cdot dz \cdot \varrho$$

$$A \frac{dp}{dz} \cdot dz = -A\, dz\, \varrho g$$

$$\frac{dp}{dz} = -g \cdot \varrho(z)$$

$\varrho(z) = áll.$ (jó közelítés)

$$\varrho = \frac{Nm}{V} \qquad pV = nk_BT \rightarrow \varrho = \frac{pm}{k_BT}$$

$$\frac{dp}{dz} = -g \cdot \frac{pm}{k_BT} \qquad (\dot{x} = -a\,x \rightarrow x(t) = x_0 e^{-at})$$

megoldás: $p(z) = p_0 \cdot e^{-\frac{mgz}{k_BT}}$ és $p = \frac{N}{V} k_B T = n_V k_B T$

$$n_V(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_BT}}$$

$$n_V(z) = n_0 e^{-\frac{E_h}{k_BT}} \qquad E_{helyz} = mgz$$

Eloszlásfüggvény

$f(v)$ sebességeloszlás

Transzport folyamatok

Ha a fizikai mennyiségeknek (koncentráció, T, potenciál) térbeli eloszlása van, akkor áramlás (áramok) indulhatnak el.

pl. Különböző koncentráció → diffúzió (anyagáramlás)
hőmérséklet → hőáramlás, hővezetés
potenciál → töltésáramlás (áram)

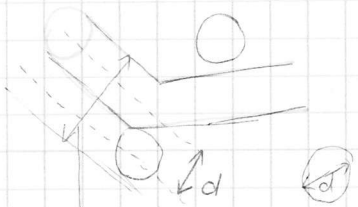
Legáltalánosabb (legelegánsabb) leírás: Boltzmann-egyenlet (1872)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{erő}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{diff.}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütközések miatt}}$$

- erő tag: külső erő, pl. $\vec{F} = q\vec{E}$

Itt: csak diffúzió + ütközési tag, utóbbi az ún. szabad úthossz közelítésben (– részecskék ütköző golyók)

1 részecske mozgását vizsgáljuk: d átmérőjű csőben mozogva



2d: kizárt csövek átmérője

Δt: két ütközés között eltelt idő.
A kizárt térfogat: $\boxed{\Delta t \cdot v \cdot d^2\pi = \mathcal{E} \cdot v \cdot \Delta t}$

$\mathcal{E}$ hatáskeresztmetszet $\mathcal{E} = d^2\pi$, $[\mathcal{E}] = m^2$

$v \cdot \Delta t = \bar{l}$: átlagos szabad úthossz
pl. elektronokra
$\Delta t = 10^{-15}\,s$
$v = 10^5 - 10^6\ \frac{m}{s}$
$\bar{l} = 10^{-8}\,m = 10\,nm$

$\mathcal{E} \cdot \bar{l} = \frac{V}{N}$ ← 1 részecske által elfoglalt térfogat

$pV = N k_B T \rightarrow \frac{V}{N} = \frac{k_B T}{p} = \mathcal{E} \cdot \bar{l}$

$$\boxed{\bar{l} = \frac{k_B T}{\mathcal{E} \cdot p}}$$

pl. $T = 300\,K$, ideális gáz
$p = 10^5\,Pa$

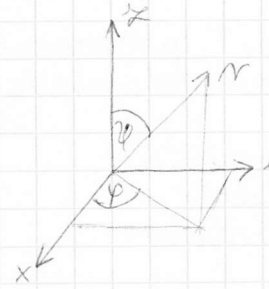
$\bar{l} \approx 1\,\mu m \gg d \approx 1\,\text{Å} = 10^{-10}\,m$

pl. 1 mbar He, $d = 3{,}1\ \text{Å} = 3{,}1 \cdot 10^{-11}\ m$

$\sigma = 3 \cdot 10^{-21}\ m^2$

$\bar{l} = 1\ mm$

Mateksos kitérő - integrálás gömbi koordinátákban



$(x, y, z) \to (r, \vartheta, \varphi)$

ϑ: polárszög

φ: azimut-szög

$x = r \sin\vartheta \cos\varphi$

$y = r \sin\vartheta \sin\varphi$

$z = r \cos\vartheta$

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$

$\vartheta = \text{arc tg} \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$

$\varphi = \text{arc tg} \frac{x}{y}$

$$\int dx\,dy\,dz \to \int r^2\,dr \int_0^{\pi} \sin\vartheta\,d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

~~Elemi felület: $d\Omega = \sin\vartheta$~~

- elemi felülethez tartozó térszög: $d\Omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$
- teljes térszög: 4π
- elemi felület: $dA = r^2 \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$ (gömb)

$$r^2 \int dA = r^2 \int_0^{\pi} \sin\vartheta\,d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4r^2\pi$$

- gömb térfogata:

$$\int_0^R r^2\,dr \int_0^{\pi} \sin\vartheta\,d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4}{3} R^3 \pi$$

Molekulaáram-sűrűség: $j = \frac{1}{4} n \bar{v}$

$f(v)$: sebességeloszlás sűrűségfüggvénye

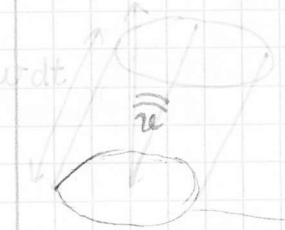
Azon molekulák száma, melyek $[v, v + dv]$ között vannak:

$$dN_v = N \cdot f(v)\,dv$$

$$dN_{dV, v, \vartheta, \varphi} = dN_v \cdot \frac{d\Omega_{\vartheta,\varphi}}{4\pi} \cdot \frac{dV}{V}$$

azon molekulák száma, amelyek a dV térfogatelemben vannak és sebességük iránya a ϑ, φ szögekkel jellemezhető $d\Omega_{\vartheta,\varphi}$ térszögbe esik.

$$d\Omega_{\vartheta,\varphi} = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$$



dA felületre beérkező molekulák száma: azok a részecskék, amelyek a megfelelő irányban haladnak, tehát benne vannak a lerajzolt térfogatelemben

Térfogatelem térfogata: $dV = \underbrace{v}_{\text{magasság}} \cdot dt \cdot \cos\vartheta \cdot dA$

Kijön: $D \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$

Gyakorlatban: ^{235}U és ^{238}U

UF_6 gáz → izotópok elkülönítése

Hővezetés:

1 részecske energiát visz: $\bar{\varepsilon} = \frac{f}{2} k_B T$

$$j_z^{hő} = \frac{f \cdot k_B}{8} (T_+ - T_-) \qquad \boxed{j_z^{hő} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dz}}$$

$$j_z^{hő} = -\lambda \cdot \nabla T \quad \text{Fourier-tv.}$$

λ - hővezetési tényező

$$\lambda = \frac{f \cdot k_B}{8} \cdot n_V \bar{v} \bar{l} \xrightarrow[\text{számoláshoz}]{\text{pontos}} \boxed{\lambda = \frac{f \cdot k_B}{6} n_V \cdot \bar{v} \bar{l}}$$

- analógia: $\vec{j} = \sigma \vec{E} \qquad \vec{E} = -\nabla \varphi$

$$\vec{j} = -\sigma \nabla \varphi$$

Reális gázok

1. Molekuláknak lehet véges kiterjedése
2. Lehet közöttük kölcsönhatás: vonzó, ún. kohéziós kh.

van der Waals 1873 (Nobel 1910): empirikus összefüggés, jól írja le a gázok állapotváltozásait

„Matiddlt levezetés":

$p = \frac{nRT}{V}$ véges részecsketérfogat miatt:

$V \longrightarrow V - b \cdot n$

↓

1 mol részecske által kitöltött tér.

Kizárt térfogat: $2r$ sugarú gömb

Kohéziós erők: → nyomást megváltoztatják

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \cdot \frac{n^2}{V^2}$$

„párkölcsönhatás":



visszahúzza a falt ól a részecskéket

$$\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Behelyettesítve: $0 - \frac{\pi}{2}$ (féltérszög) $0 - 2\pi$

$$dN_{dA,dt} = \int dN_{dV,v,\vartheta,\varphi} = \int dN_V \frac{\sin\vartheta}{4\pi} d\vartheta \, d\varphi \frac{dV}{V} =$$

$dN_{dA,dt}$: dt idő alatt dA-ba érk. részecskék

$$= \frac{dA \cdot dt}{4\pi} \cdot \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{N} \underbrace{\int_0^{v_{max}} v \cdot dN_v}_{\bar{v}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi =$$

$\frac{N}{V} = n_V$

$\int \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta = \frac{1}{2}\sin(2\vartheta)$

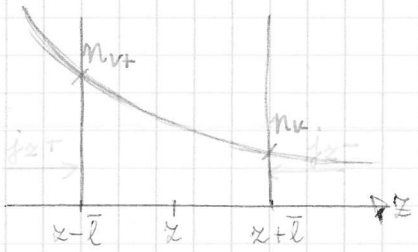
$\left[\frac{1}{2}\sin(2\vartheta) \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{2}$

$$= \frac{dA \cdot dt}{4\pi} \cdot \frac{2\pi}{2} \cdot n_V \cdot \bar{v} = \underline{\frac{1}{4} n_V \bar{v} \, dA \, dt}$$

Részecskeáram-sűrűség: $\boxed{j = \frac{dN_{dA\,dt}}{dA\,dt} = \frac{1}{4} n_V \bar{v}}$

$$[j] = \frac{db}{m^3} \cdot \frac{m}{s} = \frac{db}{m^2 \cdot s}$$

Diffúzió a szabadúthossz-közelítésben



$n_V(z)$: nem homogén

$\bar{l}$ nagyságú szakaszon vizsgáljuk a részecskeáramokat

itt: j_z: anyagáram-sűrűség $[j] = \frac{db}{m^2 \cdot s}$

diffúziós részecskeáram: $j_z^{diff} = j_{z+} - j_{z-}$

pl. hőáram-sűrűség: $[j] = \frac{J \cdot db}{m^2 \cdot s}$

pl. áramsűrűség: $[j] = \frac{C \cdot db}{m^2 \cdot s} = \frac{A}{m^2}$

$j = \frac{1}{4} n_V \bar{v}$, innen:

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

$$n_{V\pm} = n_V(z \mp \bar{l}) = n_V(z) \mp \frac{dn_V}{dz} \cdot \bar{l} + o(l^{-2})$$

→ 3D-gradiens

$$j_z^{diff} = \frac{1}{4} \bar{v} \cdot (-2) \cdot \bar{l} \left. \frac{dn_V}{dz} \right|_{z \text{ helyen}} = -\frac{1}{2} \bar{v} \bar{l} \left. \frac{dn_V}{dz} \right|_{z \text{ helyen}}$$

D: diffúziós állandó

Általában: dimenziófüggő konstans

$\boxed{\vec{j} = -D \cdot \nabla n_V}$ Fick-törvény

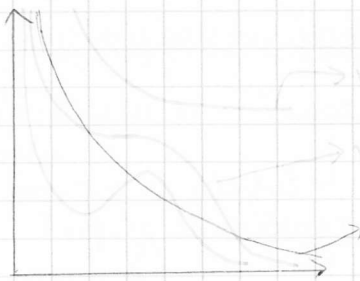
∇n_V: vektor

$[D] = \frac{m^2}{s}$ Ell: Bal old.: $\frac{db}{m^2 \cdot s}$

Jobb old.: $\frac{m^2}{s} \cdot \frac{db}{m^3 \cdot m} = \frac{db}{m^2 \cdot s}$

a részecskeáramot a sűrűség gradiense hozza létre.

Közülük: $p = \frac{nRT}{V}$

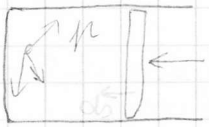


vdW gáz belső energiája

- Id. gáz belső energiája: $U = N \frac{f}{2} k_B T$
- gázon végzett munka:

$$U_{végső} - U_{kezdő} = \int \underline{F} d\underline{r}$$

elemi munka $dW = F ds = p \cdot A\, ds = p \cdot dV$



Csak a kohéziós erő (nyomás) ellenében végzett extra munkát számoljuk:

$$p_{koh}(V) = \frac{a n^2}{V^2}$$

$$U_{koh} = \int_{bn}^{V} p_{koh}(V')\, dV' = \left[-\frac{a n^2}{V} \right]_{bn}^{V} = -\frac{a n^2}{V} + \frac{a n}{b}$$

↓ kohézió miatti belső energia: $b \cdot n$ – ből V térfogatig tágul a gáz.

Teljes belső energia:

$$U = \frac{f}{2} N_{\text{részecske}} k_B T - \frac{a n^2}{V} + \frac{a n}{b}$$

ha $V \to \infty$ → adja vissza az ideális gáz energiáját
→ 0 energiát szabadon választjuk meg

$$U_{vdW} = \frac{f}{2} N k_B T - \frac{a n^2}{V}$$

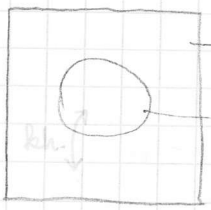
Diszkusszió: id. gázra: $U = U(T)$

vdW gázra: $U = U(T, V)$

Miért nem húzódik össze a gáz spontán?

Entrópia miatt!

Fenomenológikus hőtan



Fizikai mennyiségek:

- extenzív: μ, n, v, N, V, S (S: entrópia)
  - értéke a rsz. méretétől függ
  - a rsz. elsre additívak
- intenzív: pl. μ, p, T
  - kdm. pot.
  - értéke a rsz. méretétől független
  - kh során kiegyenlítődnek

- Egyensúly:
  akkor van, amikor a rsz. fizikai jellemzői nem változnak. Ekkor a fizikai mennyiségek ún. állapotjelzők

  0. főtétel másként: a rendszer magára hagyva eléri a termikus egyensúlyt

- Kölcsönhatások jellemzése:

  intenzív mennyiségek (r. termodinamikai erő) nem azonosak → változás oka ⟹ kiváltott hatás: extenzív mennyiség megváltozik

---

IX. 29.

- Analógia: $F = ma$

Kölcsönhatások:

kh.	intenzív	extenzív	szigetelés	
mechanikai	p $[p] = \frac{kg}{s^2 m}$	V $[V] = m^3$	merev fal	$[pV] = \frac{kg m^2}{s^2} = J$
anyagi	μ (kdm. pot.)* $[\mu] = J/mol$	n (anyagm.) $[n] = mol$	anyagáramlást akadályozó fal	$[\mu \cdot n] = J$
termikus	T $[T] = K$	S $[S] = \frac{J}{K}$	hőszigetelő fal	$[TS] = J$
elektrosztat.	φ (pot.) $[\varphi] = V$	q $[q] = As$	elektromosan szig. fal	$[\varphi q] = VAs = J$
elektromos dipol kh.	E $[E] = \frac{V}{m}$	p $[p] = Asm$	—— 11 ——	$[Ep] = J$
mágneses kh.	B $[B] = \frac{Vs}{m^2}$	m $[m] = Am^2$	mágneses árnyékolás	$[Bm] = J$

- nincs kh. → zárt rendszer

- Tapasztalat szerint: az állapotjelzők száma azonos a kölcsönhatások számával +1
  - annyi extenzív, ahányban részt vesz
  - +1 intenzív kell a leírásához

  Túl sok az állapotjelző = 2X kölcsönhatások száma → állapotegyenlet tükrözi

  $f(p, V, T \ldots) = 0$ lesznek az áll. jelzők közötti összefüggések

* egységnyi anyagmennyiség belső energiája

pl. ideális gázra

$$pV - nRT = 0 \longrightarrow f(p, V, n, T) = 0$$

pl. ha $T = áll.$ $n = áll.$ $\rightarrow pV = áll. \Longleftrightarrow$ Boyle-Mariotte öf.

Folyamat: állapotjelzők megváltozásai. (~~változási~~)

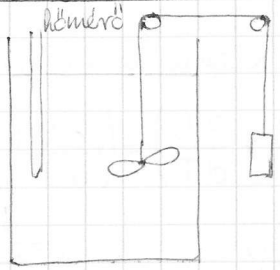
Kvázisztatikus folyamat: egyensúlyi állapotokon keresztül halad.

Reverzibilis folyamat: külső ~~folyamatot~~ hatásokat megfordítva a rendszer visszavezethető az eredeti állapotába.
(Valóságban nem létezik)

Mőtan axiómái

- I. főtétel: tapasztalat szerint a mechanikai munka hővé alakul (Rumford)

- Joule-kísérlet



pl. 1kg tömegű 1m-t lemegy Föld nehézségi erőtere:

$mgh \approx 10\,J$ munkát végez.

1kg víz $\quad c \cdot m \cdot \Delta T = 4{,}2 \frac{kJ}{kgK} \cdot 1kg \cdot \Delta T$

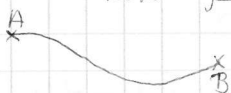
$\Longrightarrow \Delta T = 0{,}002K = 2mK$

Nehéz kísérlet!

Tapasztalat szerint: adott két állapot közötti átmenethez mindig azonos nagyságú munkát kell végezni!

- Munkatétel analógiája: $\Delta E_{kin} = \int \underline{F}\, d\underline{r}$

pl. nehézségi erőtér



$$E_B^{neh} - E_A^{neh} = \int_A^B \underline{F}^{neh}\, d\underline{r}$$

↓ nehézségi erőtér potenciális energiája

- Ezért definiálható új állapotjelző, ún. belső energia, amire:

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W_{A \to B}^{adiabatikus}$$

(nincs hőközlés, csak munka)

- állapotjelző, a többi fv.-e: $U = U(T, p, n)$
  $U = U(p, V, n)$
- ideális gáz: $U = U(T)$
- vdW gáz: $U = U(T, V)$

Tapasztalat szerint egy rendszer belső energiája munkavégzés nélkül is megváltoztatható egy másik testtel történő kontaktus révén. Ez a folyamat a hőközlés.
Ezzel a belső energia megváltozása:

$$\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W + Q$$

Előjeles mennyiségek!

↳ rendszerrel közölt hő

↳ rendszeren végzett munka

Hőtan I. főtétele – A belső energiát a rsz.-en végzett munka és a vele közölt hő változtatja meg.
– Ez az energiamegmaradás törvénye hőtani folyamatokban.

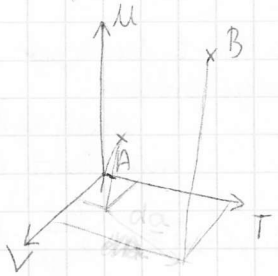
Hőtan I. főtétele elemi folyamatokra:

$$dU = \delta W + \delta Q \qquad \delta: \text{delta}$$

δW: úttól függ(het)

δQ: ez is úttól függ(het)

dU: teljes differenciál, mert ez állapotjelző



$U = U(T, V)$

$d\underline{a} = (dT, dV)$ elemi elmozdulásvektor

$$\nabla U = \left(\frac{\partial U}{\partial V}, \frac{\partial U}{\partial T}\right) = \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)$$

$V = \text{áll.}$

$$dU \triangleq \nabla U \, d\underline{a} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\boxed{dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \delta W + \delta Q}$$

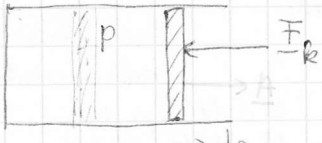
I. főtétel átírva:

átadott hő: $\delta Q = dU - \delta W$, ha adiabatikus folyamat $dU = \delta W$

$\longrightarrow \delta Q = \delta W_{ad} - \delta W$ ← hő megkapható a munkavégzésekből

Munkavégzés fajtái: ~~mechanikai~~

– mechanikai



$$\underline{F}_k = -p\underline{A} \qquad \delta W = \underline{F}_k \, d\underline{s}$$

$$\delta W = -p \cdot A \, ds$$

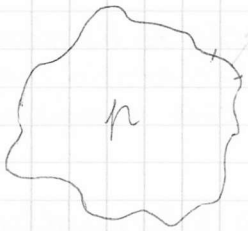
– térfogatváltozás: $dV = A\,ds$

$$\boxed{\delta W = -p\,dV}$$

$\delta W > 0$ külső erő végez munkát

$\delta W < 0$ gáz végez munkát (kitágul)

- Általánosabban:



Elemi Külső erő: $d\underline{F}_k = -p\,\underline{dA}$

$\underline{F}_k \cdot \underline{ds} = -pA\,ds$

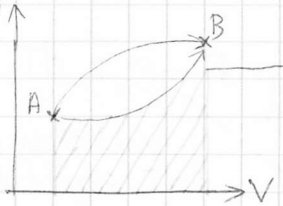
Az „A" felületre integrálunk:

$$\delta W_A = -\oint_A p\,\underline{n}\,dA \cdot \underbrace{ds}_{\text{nem int. vált}} = -pA\,ds = -p\,dV$$

Véges térfogatváltozásra:

$$W_{A\to B} = -\int_A^B p(V)\,dV$$

- más kölcsönhatás, pl. $\varphi, q \longrightarrow W_{A\to B} = \int_{q_1}^{q_2} \varphi(q)\,dq$



→ Különböző utak

$$-\int_A^B p(V)\,dV$$

A végzett munka a görbe alatti terület -1-szerese.

Munka általában: $\delta W^{mech} = -pdV$ $\quad \delta W^{anyagi} = \mu\,dn$

$$\delta W^{elsztat} = \varphi\,dQ$$

- általában: $\delta W = X_i\,d\xi_i$

(X_i: intenzív, ξ_i: extenzív)

- ha sok fajta munka van: $\delta W = \sum_i X_i\,d\xi_i$

→ I. főtétel kvázisztatikus folyamatok elemi folyamatára:

$$dU = \sum_i X_i\,d\xi_i + \delta Q \qquad \text{(reverzibilis folyamatra: } \delta Q^{rev} = T\,dS\text{)}$$

$$\boxed{dU = \sum_i X_i\,d\xi_i + T\,dS}$$

Tapasztalati hő

- Tapasztalat szerint $\delta Q = K\,dT$ a közölt hő lineárisan megváltoztatja az adott test hőmérsékletét

$K = cm = Cn$

↓ fajhő ↳ moláris fajhő/mólhő

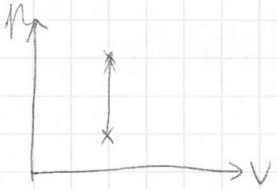
hőkapacitás

δQ folyamatfüggő $\Rightarrow$ c és C is az

$$c \triangleq \frac{1}{m}\cdot\frac{\delta Q}{dT} \qquad C = \frac{1}{n}\frac{\delta Q}{dT}$$

- 2 spec. eset: izobár $p = áll.$ C_p izobár mólhő
izochor $V = áll.$ C_V izochor mólhő

Ⅰ) $V = áll.$



$\delta W = 0 \Rightarrow dU = \delta Q \triangleq C_V n\,dT$

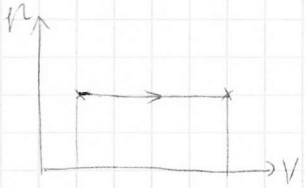
$U = U(T, V)$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\emptyset} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT = C_V n\,dT$$

minden elemi dT (dT együtthatói azonosak)

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

Ⅱ) $p = áll.$



$\delta W \neq \emptyset \qquad dU = \delta W + \delta Q$

$\delta Q = dU - \delta W \triangleq n C_p\,dT$

dt-ivel:

$\delta Q = dU + p\,dV$

- új fizikai mennyiség: H entalpia
(később: termodin. potenciál)

$H = U + pV$

$dH = dU + V\,dp + p\,dV \overset{\text{izobárra}}{\downarrow} = dU + p\,dV \longrightarrow \delta Q = dH = n C_p\,dT$

$H = H(p, T) \qquad dH = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}_{\emptyset} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right) dT$

$$\Longrightarrow \delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = n C_p\,dT$$

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

A kétfajta fajhő közötti összefüggés

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{és} \quad C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

I. főtétel:

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

(dU-t kif.; dV-t dT-re átírjuk)

$V = V(p,T)$-t tekintsük $\quad dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp}_{\text{izobár}\,\emptyset} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$

$$n C_p dT = \delta Q^{\text{izobár}} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] dT + n C_V dT$$

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

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

↑ ellenőrizhető, mérhető fizikai mennyiségek

β_p – izobár hőtágulási együttható

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

Ezen kívül:

$$\kappa_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$ izoterm kompresszibilitási együttható

Példa ideális gázra:

$pV = nRT \qquad U = \frac{f}{2} nRT \rightarrow U = U(T)$

$$dU|_V = n C_V dT = \frac{f}{2} nR\,dT$$

$$\boxed{C_V = \frac{f}{2} R}$$

$$dU|_p = \underbrace{n C_p dT}_{\delta Q} - p\,dV$$

$$n C_V dT = dU|_p = (n C_p - nR)dT \quad \Longrightarrow \quad \boxed{C_p - R = C_V} \Rightarrow C_p = \frac{f+2}{2} R$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = \gamma$$ fajhő együttható

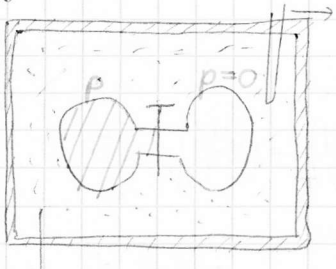
↓ mérhető f van benne!

He, Ne, Ar, Kr, Xe $\quad C_V = 1.500\,R$, $C_p = 2.500\,R$

~~De H_2, CO, N_2, Cl_2, Br_2~~ → rugalmas szabadsági fok is elkezd gerjeszthetővé válni

	H_2	He	N_2	Cl_2	Br_2
C_V/R	2,427	2,43	2,39	3,06	3,39
C_p/R	3,46		3,500		

Gay-Lussac kísérlet



hőmérő

Hőszigetelő tartály

a csapot kinyitjuk → magyarázás → fürdő hőmérséklete nem változik

$\Rightarrow$ $\delta Q = 0$ nincs hőközlés,
$\delta W = 0$ táguláskor 0 erő ellenében dolgozik

$\Downarrow$

U csak T függvénye

$\Rightarrow$ ekvivalens az ideális gáz definíciójával

vízfürdő

Pontatlan (nagy hőkapacitású víz) → „szerencsés rossz kísérlet"

Mit ad a G-L a vdW gázra?

$$U_{vdW} = U_{id} + U_{korr} = n \cdot C_V \cdot T - \frac{an^2}{V}$$

$$dU = \underbrace{\delta Q}_{\text{nincs hőközlés}} + \underbrace{\delta W}_{\emptyset} = \phi$$

$U = áll.$ $\qquad U_2 = U_1 \longrightarrow U_2 - U_1 = 0$

$$n C_V (T_2 - T_1) - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) = 0$$

$$T_2 - T_1 = \frac{an}{C_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) \qquad \text{ha } V_2 > V_1 \Rightarrow T_2 < T_1 \text{ lehűl}$$

Kísérlet: megfeszített gumi → E nő
elengedem → munkavégzés → lehűl
(I. főtétel miatt)

$\delta Q = n \cdot C_p \, dT \qquad (p = áll.)$

$$\delta Q = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + p\,dV =$$

$$= dT\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + dV\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \Longrightarrow n(C_p - C_V) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]$$

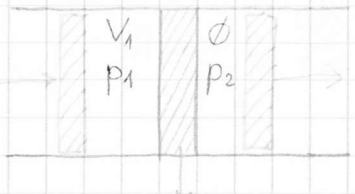
$V = V(p,T) \rightarrow dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp}_{p = áll.} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$

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

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

id. gáz $\quad C_p - C_V = R \rightarrow \frac{C_p}{C_V} = \gamma = \frac{f+2}{f}$

Joule – Thomson (lord Kelvin) kísérlet:



A dugattyúk úgy mozognak, hogy a kétoldali nyomás fix.

(Hőszigetelő edény, $\delta Q = 0$)

Bal oldalon: $V_1 \rightarrow 0$
Jobb oldal: $0 \rightarrow V_2$

$dU = -p\,dV$ elemi folyamatra

Teljes folyamatra:

$$U_2 - U_1 = -\int_{V_1}^{0} p_1\,dV - \int_{0}^{V_2} p_2\,dV = p_1V_1 - p_2V_2$$

– átrendezve: $U_2 + p_2V_2 = U_1 + p_1V_1$

$H_2 = H_1$ entalpia (itt megmaradó mennyiség)

– Entalpia állapot: $H = H(p,T)$

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

$$dT = -dp\,\frac{1}{nC_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

dp nem 0

– új fizikai mennyiség: J–T. együttható:

$$\mu_{J,T} \triangleq \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{nC_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \qquad [\mu_{J,T}] = \frac{K}{Pa} = \frac{K}{bar}$$

nem mérhető

μ_{JT} – megadja a hőm. megváltozását miközben p megváltozik (áll. H mellett)

① <u>Ideális gázra</u> $dT = 0 \rightarrow \mu_{JT} = 0 \longrightarrow$ ezért:

↑ $f-T$ kísérlet ezt adja

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \rightarrow \underline{\underline{H = H(T)}}$$

($\Leftrightarrow$ id. g. def.)

② <u>vdW gázra</u> dT -t írjuk tovább

$$dT = -dp \frac{1}{nC_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

– Majd jön: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ $\quad$ (áll. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \ldots$ is jön)

innen:

$$dT = -\frac{dp}{nC_V}\left[V - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

– vdW gáz állapotegyenlete:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad /\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\text{-hez } \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \underbrace{\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)}_{\frac{nRT}{V-nb}} + (V-nb)\left[\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p}_{0} - \frac{2an^2}{V^3}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = nR$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{\frac{nRT}{V-bn} - \frac{2an^2}{V^3}(V-bn)} = \frac{nR(V-bn)V^3}{nRT\cdot V^3 - (V-bn)^2\cdot 2an^2}$$

– közelítés: $V \gg bn$ $\rightarrow$ $V-bn$ helyére V-t írunk (kevés a rizárt térfogat)

$RT \gg \frac{an^2}{V}$ $\rightarrow$ kohéziós nyomás kicsi

– közelítéseket behelyettesítve $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$-t beírjuk

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{JT} = -\frac{1}{nC_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]$$

$$dT \approx \frac{dp}{C_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right] \longrightarrow \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\right] = \frac{K}{Pa} \qquad \underline{\text{dim. analízis}}$$

jobb oldal:

$$\left[\frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)\right] = \frac{1}{\frac{J}{molK}}\cdot\frac{molK}{J}\cdot\frac{m^3}{mol} = \frac{Km^3}{Nm} = \underline{\underline{\frac{K}{Pa}}}$$

(b: $\frac{m^3}{mol}$)

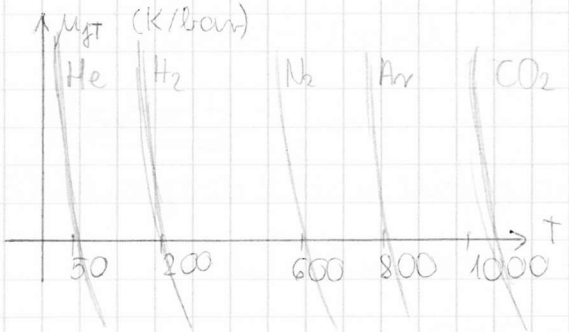
$$[a] = \frac{N}{m^2}\cdot\frac{m^6}{mol^2} = \frac{Nm^4}{mol^2} = \frac{Jm^3}{mol^2}$$

$$[RT] = \frac{J}{mol}$$

$$\left[\frac{a}{RT}\right] = \underline{\underline{\frac{m^3}{mol}}}$$

$$[C_p] = \left[\frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right] = \frac{1}{mol}\cdot\frac{J}{K}$$

- ha $dp<0$, akkor $dT>0$, ha $\frac{2a}{RT}-b$ (~~>0~~)<0
- ha $dp<0$ $dT<0$ (lehűl), ha $\frac{2a}{RT}-b>0$
- ∃ inverziós hőmérséklet: $T_I=\frac{2a}{Rb}$, itt előjelet vált



Technikai alkalmazás: gázok hűtése, cseppfolyósítása

Ideális gázok állapotváltozásai $pV=nRT$

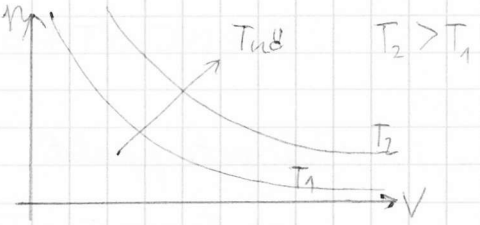
- reverzibilis, (~~kvázisztatikus~~) kvázisztacionárius → közelítések (áll. jelzőket használhatunk)

① Izoterm $pV=nRT=áll.$

$T=áll. \Rightarrow pV=áll.$

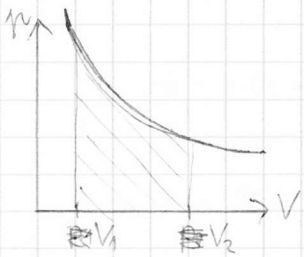
$\Downarrow$

$U=áll.$



$\Delta U=W+Q=Ø$ → végzett munka – leadott hő nagyság.

rendszer által végzett munka → felvett hőből származik



$$W=-\int_{V_1}^{V_2} p\,dV=-nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V}=nRT\cdot \ln\frac{V_1}{V_2}$$

$p=\frac{nRT}{V}$

Ha $V_1<V_2$, tágul → $W<Ø$, gáz végez munkát

$V_1>V_2$ $W>Ø$, külső erő —"—

---

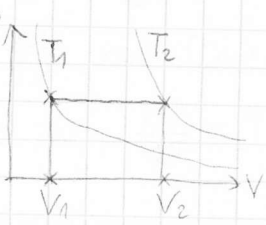
② Izochor $V=áll.$ $W=Ø$



$\Delta U=Q$ felvett hő a belső energiát növeli

$U_2-U_1=Q=nC_V(T_2-T_1)$

III Izobár $p = áll.$



$\Delta U = Q + W = U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$

$W = -p(V_2 - V_1)$

$U_2 + pV_2 - [U_1 + pV_1] = Q$

$H_2 - H_1 = Q$

- hasznos, ha $p = áll.$ mellett dolgozunk (kémia)

$H_2 - H_1 = Q = n C_p \Delta T = n C_p (T_2 - T_1)$

- ha $T_2 > T_1 \rightarrow Q > 0$

IV Adiabatikus (izentropikus)

$Q = \emptyset$ nincs hőközlés

$dU = \delta W + \delta Q$

$dU = -p\,dV$

$Q = n C_V dT + p\,dV$ (pl. $dV < 0$ összenyomjuk
$dT > 0$ felmelegszik)

- állapotegyenlet: $p = \frac{nRT}{V}$

$\rightarrow \emptyset = n C_V dT + \frac{nRT}{V} dV$

$\emptyset = n C_V \frac{dT}{T} + nR \cdot \frac{dV}{V}$ $\quad (R = C_p - C_V)$

$C_V \frac{dT}{T} + (C_p - C_V) \frac{dV}{V} = \emptyset$ $\quad \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1$ és $\gamma > 1$

$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = \emptyset$ *

$\ln T + (\gamma - 1) \ln V = \text{const}$

$\Downarrow$

$TV^{\gamma - 1} = áll.$

- Kicsit precízebben:

* $\frac{dT}{dV} = (1 - \gamma) \cdot \frac{T}{V}$ differenciálegyenlet

Ell. $TV^{\gamma - 1} = c$ megoldja

$T = c \cdot V^{1 - \gamma}$

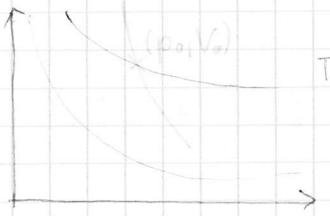
Bal old. $\frac{dT}{dV} = c(1 - \gamma) V^{-\gamma} = (1 - \gamma) \frac{T}{V}$

$c \cdot V^{1 - \gamma} = T$ ✓ lehet megold.

$T V^{\gamma-1} = \text{áll.}$ adiabata egyenlete

$pV = nRT \longrightarrow T = \frac{pV}{nR}$

$pV^{\gamma} = \text{áll.}$ vagy $p(V) = \text{áll} \cdot V^{-\gamma}$



- izoterma meredeksége: $p_0 V_0 = c_1$ és $pV = c_1$, $p = \frac{c_1}{V}$

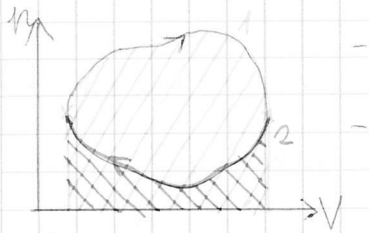
$$\left(\frac{\partial p}{dV}\right)_{p_0,V_0} = -\frac{c_1}{V_0^2} = -\frac{p_0 V_0}{V_0^2}$$

- adiabata meredeksége: $p_0 V_0^{\gamma} = c_2$ és $pV^{\gamma} = c_2$

$$\left(\frac{\partial p}{dV}\right)_{p_0,V_0} = -(\gamma) \cdot c_2 V^{-\gamma-1} = -\gamma p_0 V_0 \qquad p(V) = c_2 V^{-\gamma}$$

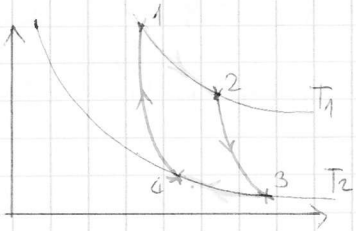
mivel $\gamma > 1 \Rightarrow$ az adiabata meredekebb

Körfolyamatok



- zárt görbe, van körüljárása
- rendszer visszajut a kezdőállapotba, $\Delta U = \emptyset$

- Nevezetes (ideális) körfolyamat: Carnot-körfolyamat



$\Delta U_{\text{körf}} = \emptyset$

$1 \to 2$: $Q_1 = Q_{12} = -W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = nRT_1 \cdot \ln\frac{V_2}{V_1} > \emptyset$

izoterm tágulás (a gáz munkát végez)

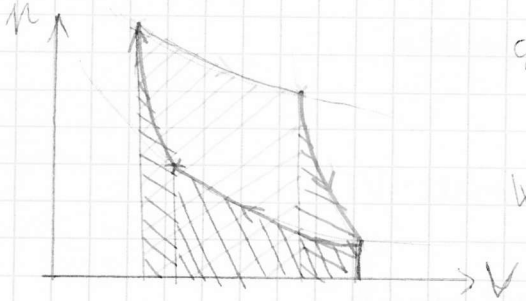
$2 \to 3$: $Q_{23} = \emptyset$ és $W_{23} = U_3 - U_2 = nC_V(T_2 - T_1) < \emptyset$

($U_3 \to nC_V T_2$, $U_2 \to nC_V T_1$)

$3 \to 4$: $Q_2 = Q_{34} = -W_{34} = nRT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} < \emptyset$

külső erők munkát végeznek

$4 \to 1$: $W_{41} = nC_V(T_1 - T_2) > \emptyset$



gáz által végzett munka:

$W_g = -W$

$W_g = -W_{12} - W_{23} - W_{34} - W_{41} =$

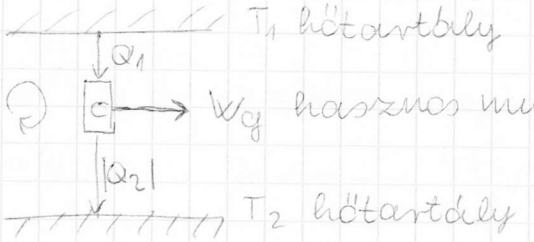
összege 0

$= nR\left[T_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln\frac{V_4}{V_3}\right]$

mivel $\Delta U = 0$ (Körf.) $\rightarrow$ $Q = W_g = Q_1 + Q_2$

$Q_2 < 0$

szemléletesen:



(Q_2 negatív)

- Carnot hatásfoka: $\eta \triangleq \frac{W_g}{Q_1} = \frac{\text{hasznos m.}}{\text{befektetett hő}} = \frac{Q_1+Q_2}{Q_1}$

$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ $\quad 0 \leq \eta \leq 1$

lehrva: $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln\frac{V_4}{V_3}}{\ln\frac{V_2}{V_1}}$

vannak összefüggések:

① $p_1V_1 = p_2V_2$ iz.

② $p_2V_2^\gamma = p_3V_3^\gamma$ ad.

③ $p_3V_3 = p_4V_4$ iz.

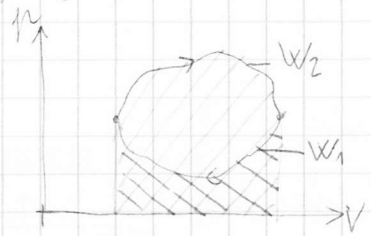
④ $p_4V_4^\gamma = p_1V_1^\gamma$ ad.

$\frac{②}{④} \rightarrow \frac{p_2}{p_4}\cdot\left(\frac{V_2}{V_4}\right)^\gamma = \frac{p_3}{p_1}\left(\frac{V_3}{V_1}\right)^\gamma$

$\left(p_2V_2^\gamma = p_3V_3\cdot V_3^{\gamma-1}\right.$

$\left.p_3V_3\cdot V_4^{\gamma-1}\right)$

Körfolyamatok



Körüljárás: ↻ hőerőgép
↺ hűtőgép

$W_1 > 0$, $W_2 < 0$ } $W_2 + W_1 < 0$

$W_{ö} = Q_1 + Q_2$

$\eta \triangleq \frac{W_{ö}}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

Carnot-körf.

$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln \frac{V_4}{V_1}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$

$p_1 V_1 = p_2 V_2$ ①

$p_2 V_2^{\gamma} = p_3 V_3^{\gamma}$ ②

$p_3 V_3 = p_4 V_4$ ③

$p_4 V_4^{\gamma} = p_1 V_1^{\gamma}$ ④

$\frac{②}{④} \rightarrow \frac{p_2 V_2^{\gamma}}{p_1 V_1^{\gamma}} = \frac{p_3 V_3^{\gamma}}{p_4 V_4^{\gamma}}$

és $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2}$; és $\frac{p_3}{p_4} = \frac{V_4}{V_3}$

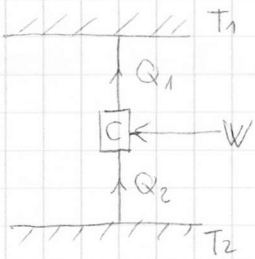
$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1}$ → ezért: $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln \frac{V_4}{V_3}}{\ln \frac{V_3}{V_4}} = -\frac{T_2}{T_1}$

$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ (és $T_2 < T_1$, $\eta < 1$)

Carnot-körf: $\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$

redukált hők összege a Carnot-folyamatra $\frac{Q}{T}$ ← 0.

Inverz Carnot körfolyamat (hűtőgép, hőszivattyú)



- munkát teszünk bele, hőt szivattyúz T_2-ből T_1 felé

$Q_1 = Q_2 + W$

- hatásfok helyett teljesítménytényező

$K_{sz} = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{\eta} > 1$

Hagyományos Carnot hatásfoka:

$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

- belsőégésű motor $T_2 \approx 400\,K$, $T_1 \approx 600\,K$

~~(példa)~~ $\eta = 20\%$ benzin esetén

- Paks: nyomottvizes reaktor 125 bar, 300°C

$\eta = 50\%$ $T_2 = 300\,K$ (Duna)

- Termodinamikai hőmérsékleti skála

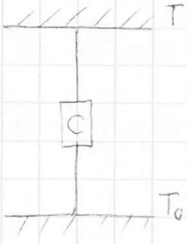
  - csak elvi jelentőség:

    $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, legyen T_g: forró víz, T_0: olvadó víz+jég } ezek között Carnot. $\eta = \frac{T_g - T_0}{T_g} = \eta_0 = 0{,}268$

    és $T_g - T_0 = 100$ egység (mérés)

    → meghatározható $T_g = 373{,}15$ és $T_0 = 273{,}15$

  Ismeretlen T hőmérséklet meghatározása:

  ha $t > t_0$ 

  - ezzel η-t mérünk:

$$T = \frac{T_0}{1 - \eta_T}$$

A hőtan II. főtétele

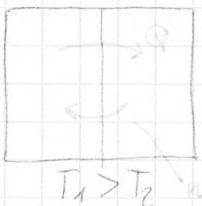
- Tapasztalat: pattogó golyó megáll → asztal melegszik
  2 test kontaktusban → melegebb lehűl
  Gay-Lussac kísérlet → gáz kitágul (ha nem ideális) és lehűl.

  - A tapasztalat szerint a spontánul végbemenő folyamatok iránya jól definiált.
  - Ezen folyamatok egyikének fordítottját sem tiltja az I. főtétel!
  - Azt sem tiltja, hogy ún. második fajú perpetuum mobile-t építsünk ($\eta = 1$).

$$\eta = \frac{W_g}{Q_{fel}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$, ez tart 1-hez, ha $T_2 \to 0$ -hoz

(tapasztalat szerint nem érhető el)

  - Hétköznapi megfigyelés:



  - definiáljuk a redukált hőt: $\frac{Q}{T}$ előjeles mennyiség

  negatív

  1-es rsz.-re: $-\frac{Q}{T_1}$
  2-es rsz.-re: $\frac{Q}{T_2}$
  } összegük: $-\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} < 0$ ha $T_1 > T_2$, ~~előjel megfordul~~ ~~részt~~

  redukált hők összegének előjele jól definiált

A hőtan II. főtétele:

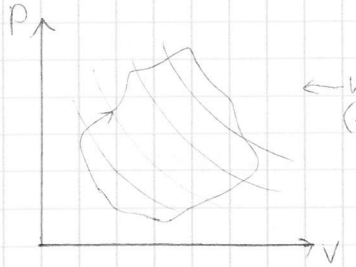
- 4 ekvivalens megfogalmazás:
  - Carnot (1825): nem lehetséges egy testtel közölt hőt teljesen munkává alakítani leadott hő nélkül.
  - Thomson (Lord Kelvin): nincs olyan folyamat, hogy egy test hőt vesszít, ami teljesen munkává alakul
  - Clausius: nincs olyan spontán folyamat, ami során hő megy hidegebb helyről melegebb helyre.
  - Planck: η nem lehet 1 (nem ∃ második fajú perpetuum mobile)

- A természetben az energia „szétszóródik".
- I. főtétel: mely folyamatok mehetnek végbe
  II. főtétel: mely folyamatok mennek végbe

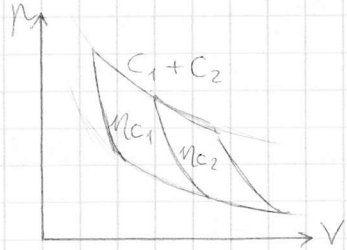
Carnot-tétel: - 2 hőtartály között működő reverzibilis gép hatásfoka maximális

- A két hőtartály között működő reverzibilis gép hatásfoka az anyagi minőségtől és a folyamat részleteitől független.

Ezzel ekvivalens: Minden 2 azonos hőtartály között működő reverzibilis hőerőgép hatásfoka egyenlő, anyagi minőségtől és a folyamat részleteitől független.
A Carnot-körfolyamat is ilyen, maximális hatásfokú, reverzibilis folyamat.

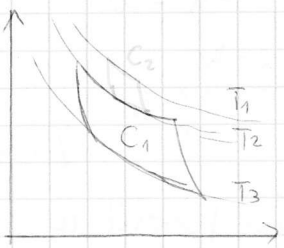


← nem vonatkozik rá a Carnot-tétel (több izoterma, nem hőtartály

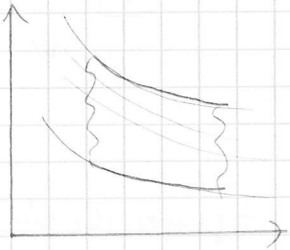


azonos izotermák

$\eta_{C_1} = \eta_{C_2}$



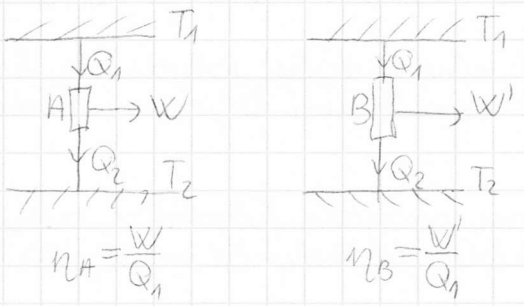
Mindent ki tudunk számolni ezzel a folyamatra.



nem adiabata, kis Carnot-folyamatokkal közelítem

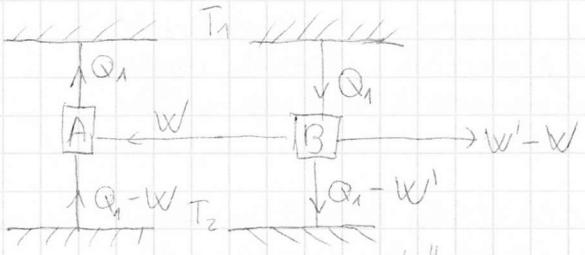
Áll: Két azonos hőtartály közötti reverzibilis gép hatásfoka egyenlő.

Bizt: indirekt. A rev. folyamat, η_A, és $\exists B$ rev. folyamat, amire $\eta_B > \eta_A$

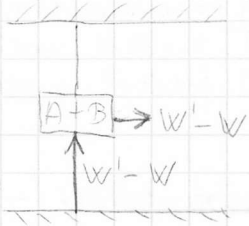


$\eta_A = \frac{W}{Q_1}$ $\eta_B = \frac{W'}{Q_1}$ felett hőkk egyenlők

A: hőszivattyú
B: hőerőgép



Az összeadott gép:



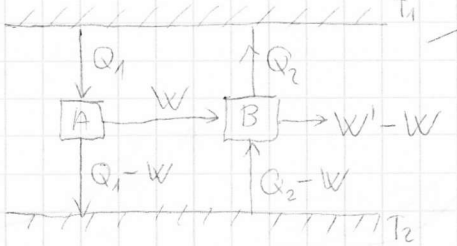
↯ ellentmondás: hőtan II. főtétele
↯ $\eta \neq 1$

Áll: A Carnot-körfolyamat hatásfoka független az anyag minőségétől (nem csak id. gázra igaz)

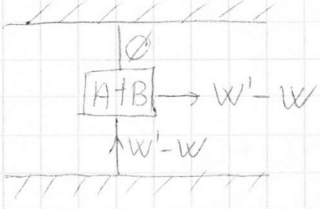
Bizt: Tekintsünk 2 Carnot-t azonos T_1 és T_2 között:

A: id. gáz
B: valami más anyag

$\eta_A = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_C$ (η_{carnot})

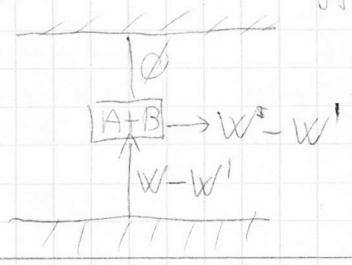


→ Az összeg gép:



↯ ellentmondás: II. főtétel

A fenti dolgot megfordítjuk: $\rightarrow W - W' \leq \emptyset$

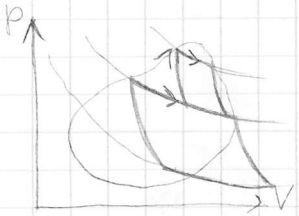


$W - W' \neq \emptyset$

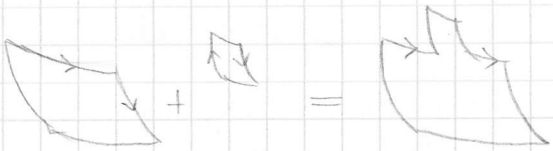
tehát $\eta_B = \eta_A = \eta_C$

Az entrópia

Carnot-ra: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$



- tetszőleges körfolyamatra: (reverzibilis)
- Közelítsük Carnot-val



közös belső izoterma kiesik!

Tetszőleges folyamat bármilyen pontosan megközelíthető Carnot-k összegeként.
A teljes körfolyamatra a redukált hők összege 0.

$$\oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} = 0$$ (analógia: konzervatív erőterek)

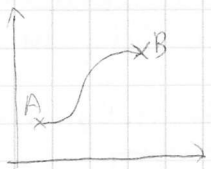
⟶ a redukált hő $\frac{\delta Q}{T}$ állapotfüggvény teljes differenciálja (Clausius)

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}}$$ entrópia teljes differenciálja

$$\delta Q^{rev} = T\,dS$$

- véges reverzibilis folyamatra:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

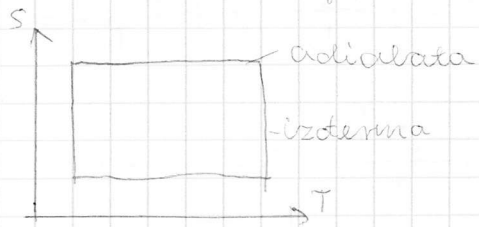


- Tulajdonsága: - entrópia extenzív, mert a hőmennyiség additív

S = áll. izentropikus ⇒

$dS = 0$ ⟶ adiabatikus ⇒

Carnot: (S-T diagram)



tetszőleges rev. folyamat

$$= S(T_0) + \int_{T_0}^{T} n \cdot C_k(T) \cdot \frac{1}{T}\,dT$$

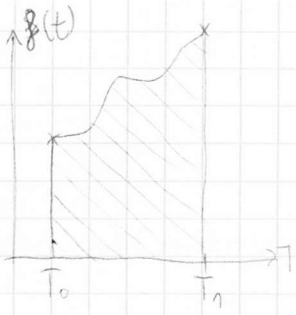
S: állapotjelző

↓

tetszőleges reverzibilis folyamatra megadható

$$\boxed{S(T_1) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q^{rev}}{T}} =$$

III. főtétel

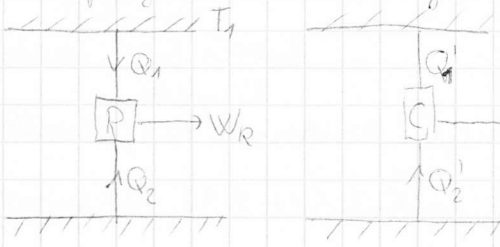


$$S(T_1) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} f(T)\,dT_1$$

ahol $f(t) = \frac{nC_R(T)}{T}$

Irreverzibilis folyamatok

- Irrev. folyamatokra milyen a redukált hők összege



$Q_1' = -Q_1$

-egymás után hajtjuk végbe:

(körf. $\Delta U = \phi$)

Carnot-ra $\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = \phi$

- a kombinált R+C rendszerre:

$$W_{R+C} = W_R + W_C = \underbrace{Q_1 + Q_1'}_{\phi} + Q_2 + Q_2' = Q_2 + Q_2' = Q_2 - \frac{T_2}{T_1}Q_1' =$$

(Q_2': Carnot → $\frac{T_2}{T_1}Q_1'$)

$$= Q_2 + \frac{T_2}{T_1}Q_1 = T_2\left(\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}\right)$$

II. főtétel: $W_{R+C} \leq \phi \rightarrow T_2$ pozitív $\Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq \phi$

$=$, ha mindkettő rev.
$<$, ha a folyamat bmely kis részlete irrev.

- Beláthatók körfolyamatra (ha van irrev. részre):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq \phi$$

Clausius-egyenlőtlenség
(ekvivalens a II. főtétellel)

- Véges irreverzibilis folyamatra:



erre $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$, szétbontva:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \underbrace{\int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T}}_{S_B - S_A} + \int_B^A \frac{\delta Q^{irrev}}{T} =$$

$$= \int_B^A \frac{\delta Q^{irrev}}{T} + S_B - S_A < \phi$$

$$\int_B^A \frac{\delta Q^{irrev}}{T} < S_B - S_A$$

II. főtétel matematikai alakja

II. főtétel matematikai alakja:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq \emptyset \qquad \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A \qquad \frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

Következmények:

- reverzibilis folyamatban az entrópia hőfelvétellel nő
- irreverzibilisben van ún. entrópiaprodukció.

→ II. főtétel: $dS = \delta S_{prod} + \frac{\delta Q}{T}^{rev}$

- zárt rendszerben: $\delta Q = \emptyset$

$$\rightarrow \left.\begin{array}{l} dS = dS_{prod} \\ \| \\ S_B - S_A \geq \int \frac{\delta Q}{T} = \emptyset \end{array}\right\} dS_{prod} \geq \emptyset$$

- Entrópianövekedés tétele: spontán folyamatban az entrópia nem csökkenhet
  - egyensúlyban az entrópia maximális (ez a legvalószínűbb állapot)

Univerzum jövője: entrópiamaximum → hőhalál

reversible computing: információs entrópia

X. 20. Ismétlés:

Kőtan II. főtétel: leadott hő $\neq 0$; hő $\not\leftrightarrow$ munka; $\eta < 1$

η_c maximális, anyagi mennyiségtől független

$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \Longrightarrow S$ létezik, $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T} \longrightarrow S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} f(T')\,dT'$

$\oint \frac{\delta Q^{irrev}}{T} < 0$ általában: $\boxed{\begin{aligned} &\oint_B \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{Clausius-egy.} \\ &\int_A \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A = \Delta S \\ &\frac{\delta Q}{T} \leq dS \end{aligned}}$

- zárt rendszerben:

$$0 = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A \qquad dS = d S_{prod} + \frac{\delta Q}{T}$$

↑ entrópia nem csökkenhet spontán folyamatban

- információs entrópia: 1 bit $\rightarrow k_B T \cdot \ln 2$

$100\,W = 100\,\frac{J}{s} \longrightarrow 1\,TFlops = 10^{13}\,\frac{bit}{s}$

$10^{-11}\,J \longleftarrow 1\,bit$

Landauer-entrópia: $S_{Land} = k_B \cdot \ln 2$

$10^{-21}\,J \longleftrightarrow 1\,bit$

10^{10}-szer rosszabb hatékonyságúak a sz.gépek

A termodinamika fundamentális egyenlete (I. + II. főtétel benne van)

$dU = \delta Q + \delta W$

- reverzibilis folyamatra: $\delta Q = T\,dS$ és $W = -p\,dV$

$\boxed{dU = T\,dS - p\,dV}$

- látszólag csak reverzibilisre jó.

DE: igaz irreverzibilisre is, mert a kezdő- és végállapotokban S, T, p, V állapotjelzők jól definiáltak

- átírva: $\delta Q^{irrev} + \delta W^{irrev} = \delta Q^{rev} + \delta W^{rev}$

(irrev. folyamatot tudom helyettesíteni egy megfelelő reverzibilissel)

- Ha anyagmennyiség is változik:

$dU = TdS - pdV + \mu dn \rightarrow \boxed{dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dn)}$

$\delta W^{anyagi} = \mu dn$ ez is fund. egy.

- legáltalánosabban:

$dU = TdS + \sum_i x_i d\xi_i$ x_i = intenzív (p, μ)
ξ_i = extenzív (V, n)

A munkavégzés irreverzibilis folyamatokban:

$\delta Q \leq TdS$

és $dU = \delta Q + \delta W$ $\delta Q^{rev} + \delta W^{rev} = \delta Q^{irrev} + \delta W^{irrev}$ /$-TdS$

$\delta W^{rev} = (\delta Q^{irr} - TdS) + \delta W^{irrev}$

negatív szám, ≤ 0

$\boxed{\delta W^{rev} \leq \delta W^{irrev}}$

- inverz folyamatokban munka:

pl. súrlódásos dugattyú

$\delta W = -pdV + \delta W^{inrev}$

↓ súrlódási munka

- entrópiaváltozás:

$dS = dS^{prod} + \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \delta Q = T(dS - \underbrace{dS^{prod}}_{poz.})$

↕ vö. Clausius

$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$, innen: $\boxed{\delta W^{irr} = T\,dS^{prod}}$

$\Rightarrow$ a produkciós entrópiát az irreverzibilis munkák hozzák létre.

Ideális gáz entrópiája

$dU + pdV - TdS = 0$ (fund.egy.)

$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$

$dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$ ← csak id. gázra igaz

ideális gáz: $U = U(T)$
$dU = n C_V dT$
$pV = nRT$

- S-t tekintsük, mint T, V függvénye $S = S(T, V)$

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

$$dS = n C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

együtthatóknak meg kell egyezni:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{n C_V}{T} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{nR}{V}$$

- integrálva: T_0-tól T-ig; V_0-tól V-ig

$$\boxed{S(T, V) = S(T_0, V_0) + n C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}$$

- Ellenőrzés (HF): $S(T, V)$ kielégíti a fenti két diffegyenletet
- Ha $S(T_0, V_0)$ ismert, akkor $S(T, V)$ meghatározható
- 2 alternatív alakja: $p \leftrightarrow V$ csere $\qquad V = \frac{nRT}{p}$

$$\boxed{S(T, p) = S(T_0, p_0) + n C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

$p \leftrightarrow T$ csere $\qquad T = \frac{pV}{nR}$

$$\boxed{S(p, V) = S(p_0, V_0) + n C_V \cdot \ln\left(\frac{pV}{p_0 V_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) =}$$

$$= S(p_0, V_0) + n C_V \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n C_V \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) =$$

$$= S(p_0, V_0) + n C_V \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n C_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

- Diszkusszió:

$T_0 = \phi \qquad S(T = \phi, V) = ?$ $\Longrightarrow$ ideális gáz modellje nem lehet érvényes abszolút 0 ($T \to 0$) fokig.

Gay-Lussac kísérletben: $V_1 \to V_2$-re tágul, $T = áll.$

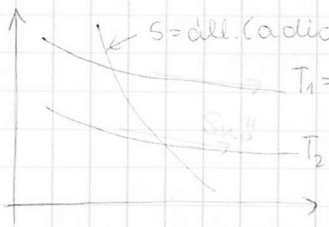
$$\left.\begin{aligned} S_1(T, V_1) &= S(T_0, V_0) + n C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) \\ S_2(T, V_2) &= S(T_0, V_0) + n C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_0}\right) \end{aligned}\right\} S_2 - S_1 = \Delta S = nR \ln\frac{V_2}{V_1} > \emptyset$$

$\Downarrow$ irreverzibilis a folyamat!

- Megjegyzés: Gay-Lussac: egyszerre izoterm és adiabatikus
  $\to$ látszólag lehetetlen
  megoldása: a folyamat irreverzibilis és nem ábrázolható p-V diagramon.

A folyamat során az állapotjelzők nem jól meghatározottak.

- Entrópia: a p-V diagramon:



izotermára $S \neq$ áll.

$$S(p_1 V) = S(p_0, V_0) + n C_V \ln\left(\frac{p_1}{p_0}\right) + n C_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

izotermára: $p = \frac{nRT}{V}$

behelyettesítve:

$$S(p_1 V)_{izoterm} = S(p_0, V_0) - n C_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n C_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) =$$

$$= S(p_0, V_0) + nR \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

izoterm tágulás → S nőtt (logaritmikusan)
↳ kisebb erő hatására, nem spontán folyamat

ln-re emlékezni!

de csökkenhet is, mert ez csak egy részfolyamat

Entrópia kiegyenlítődési folyamatok

T_1, p_1, V_1 U_1	T_2, p_2, V_2 U_2
①	②

mech + hőcsere lehetséges, zárt rendszer

Elemi lépésben:

$$dS_1 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{p_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{dU_2}{T_2} + \frac{p_2}{T_2} dV_2$$

$dU_1 = -dU_2$ (zárt rendszer)

- ha a tdjes térf. állandó: $dV_1 = -dV_2$

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

1.) $p_1 = p_2$, de $T_1 > T_2$,

innen: $dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)(dU_1 + p\,dV_1) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \delta Q$

II. főtétel: $dS > 0 \rightarrow \delta Q_1 < 0 \rightarrow$ 1-es test lehűl
(V.ö. klasszikus-megfogalmazás)

2.) $p_1 > p_2$, $T_1 = T_2 = T$

$$dS = \frac{p_1 - p_2}{T} dV_1$$

II. főtétel: $dS > 0 \longrightarrow dV_1 > 0$

① -es rendszer tágul

A változás az intenzív paraméterek (p és T) kiegyenlítődésig tart. Ekkor S maximális lesz.

A spontán kiegyenlítődési folyamatok leírása a II. főtétel következménye (és fordítva)

Ismétlés: $\delta Q = n C_p dT = dU + p dV$

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

$n C_p dT = dV \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] + n C_V dT$

$V = V(p, T)$, innen $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot dT$,

beírva:

$n(C_p - C_V) = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}_{V\beta_p} \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]$

$V\beta_p$ (izobár hőtágulási együttható)

Homogén rendszerek belső energiájának térfogatfüggése

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = ?$ $\qquad U = U(T, V)$

(1) $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ ← „matek"

Fund. egy:

$dS = \frac{1}{T}(dU + p dV)$ ← „termodin"

$dS = dV\left[\frac{p}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{dU}{dV}\right)_T\right] + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT$

$S(T, V)$

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ ← „matek"

– 2 oldalon az azonos tagok eh.-i egyenlőek:

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

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

– Young-tétel: $\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$

$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \overbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{T} - \frac{p}{T^2}}^{(*)} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)$

$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}$ (mert T és V független változók.)

A két oldal egyenlő:

$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{T} - \frac{p}{T^2} - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p}$

- ideális gázra: $p = \frac{nRT}{V}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T} \longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \longrightarrow$$ V.o. G-L kísérlet $U = U(T)$

- vdW gázra:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \longrightarrow p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-nb}$; leírva: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V-nb} - p = \frac{an^2}{V^2}$

$p + \frac{an^2}{V^2}$

$U^{vdW} = U^{id}_{\text{ő}} - \frac{an^2}{V}$ (volt!)

konkrét esetben volt, itt látjuk az általános termodin. összefüggések használát

---

Általában: $\exists$ Fund. egy. $dS = \frac{1}{T}(dU - \sum x_i \, d\xi_i)$

$\left(\frac{dU}{d\xi}\right)_T = x_i - T\left(\frac{\partial x_i}{\partial T}\right)_{\xi_i}$ $\quad V \sim \xi_i$, $-p \sim x_i$

Hasonlóan:

$H = U + pV$ kijön (HF): $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, mert $H = H(T,p)$, $U = U(T,V)$

segítség: $dH = dU + p\,dV + V\,dp$, $dU = T\,dS - p\,dV$ $\Big\}$ $\boxed{dH = T\,dS + V\,dp}$

$dS = \frac{1}{T}(dH - V\,dp)$

---

pl. ideális gáz

$V = \frac{nRT}{p}$ $\xrightarrow{\text{behe.}}$ $V - T\frac{nR}{p} = 0 \Rightarrow H = H(T)$ ideális gázra

---

Volt: $c_p - c_V = \frac{1}{n} V \beta_p \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]}_{T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_V} = \frac{1}{n} V \beta_p T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = ?$

Tekintsünk egy $f(x,y)$ függvényt

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

$\left(\frac{dy}{dx}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}$

ezért: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{(-1)\cdot\beta_p\cdot V}{(-1)\cdot\kappa_T V} = \frac{\beta_p}{\kappa_T}$

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

izoterm kompresszibilitási tényező (el.)

– visszaírva:

$c_p - c_v = \frac{1}{n} V T \frac{\beta_p^2}{\kappa_T}$ összefüggés mérhető fizikai mennyiségek között

– ideális gázra:

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

$\kappa_T^{id} = -\frac{1}{V}\cdot\frac{p}{nRT}\cdot\frac{nRT}{p^2}(-1) = \frac{1}{p}$

így $(c_p - c_v)^{id} = \frac{1}{n}\cdot VT\,\frac{1}{T^2}\cdot p = \frac{pV}{nT} = R$

X.27.

Ismétlés: II. főtétel ⟶ entrópia nem csökkenhet
zárt rendszerben az entrópia egyensúlyban maximális
(megj: univerzum nincs egyensúlyban)

entrópia ⟷ összefügg a legvalószínűbb állapottal
(Boltzmann hipotézis)

Fund. egy.: $\left.\begin{array}{l} dU = \delta Q + \delta W \\ \quad\;\; \| \qquad \| \\ dU = TdS - pdV \end{array}\right\}$ együtt igaz!

Id. gázra $S(V,T) = S(V_0,T_0) + nC_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$

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

levezetés – mat. $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$
– term. $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$
– mat. $dS =$

$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T}$

$c_p - c_v = \frac{1}{n} TV \frac{\beta_p^2}{\kappa_T}$

Entrópia és termodinamika statisztikus értelmezése

A rendszernek ha van egyensúlyi állapota → állapotjelzők
$p, V, T, n, \mu \ldots$

Boltzmann-hipotézis: Az egyensúly a legvalószínűbb állapot
→ Ebből megkaphatóak a mérhető mennyiségek
→ Ellenőrizzük, tapasztalattal összevetjük

Új fogalmak:

- Makroállapot: p, V, T jellemzi. Megadja, hogy milyen makroszkopikus állapot valósul meg.
- Mikroállapot: Ha részecskéket meg tudnánk különböztetni, akkor ezek (r, v) paramétereinek sokasága.
- Adott makroállapotot sok kül. mikroállapot valósíthat meg.
- Boltzmann: Az a makroállapot valósul meg, melyet a legtöbb mikroállapot hozhat létre.

Entrópia értelmezése:

II. főt. → S_{max} egyensúlyban
mikroállapotok száma: W
→ $S(W)$ a W monoton fv-e (Boltzmann)

Tudjuk, hogy S extenzív 2 alrendszerben $S = S_1 + S_2$

W két alrendszerben: $W = f(W_1, W_2) = W_1 \cdot W_2$ (statisztika)

$S = g(W)$ → fv-t keresünk, aminek tulajdonságai:

$$S = S_1 + S_2 = g(W_1, W_2) = g(W_1) + g(W_2)$$

$\boxed{S \sim \ln(W)}$ additív fv.

↓ dimenziótlan, $[S] = \frac{J}{K}$

$S = k_B \cdot \ln(W)$ $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

Boltzmann-összefüggés

- Gibbs-féle összefüggés (nem levezetett):

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i) \qquad p_i < 1;\ \sum_i p_i = 1$$

i-edik makroállapot valószínűsége

Ha S megvan → Fundamentális egyenlettel minden hőtani mennyiség előáll.

Következmények:

Termodinamikai folyamatok nem abszolútak (csak valószínűségiek.

- Kitekintés: még 2 helyen lesz valószínűség:
  - kvantummechanika, pl. egyetlen részecske elbomlik vagy sem?

    Einstein: „Isten nem kockázik" → vannak ún. rejtett változók tévedett: kvantumos valószínűség elvekben más, mint a statfizes (Bell kísérletek, 1970.)
  - káosszelmélet (más): kezdeti feltételektől erősen függő jövő

    (Laplace: determinisztikus a világ)

Példa: Gay-Lussac $V_1 \to 2V_1$

Mennyi annak a valószínűsége, hogy visszamegy?

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR \cdot \ln 2 = N k_B \ln 2 = k_B \cdot \ln 2^N$$

$$\Delta S = k_B (\ln W_2 - \ln W_1) = k_B \cdot \ln(W_2 / W_1)$$

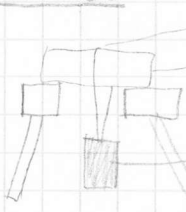
végáll.

$$\frac{W_2}{W_1} = 2^N = 2^{6 \cdot 10^{23}}$$

1 mol gázra

- annak a valsége, hogy visszafelé lezajlik: $\frac{1}{2^{6 \cdot 10^{23}}}$

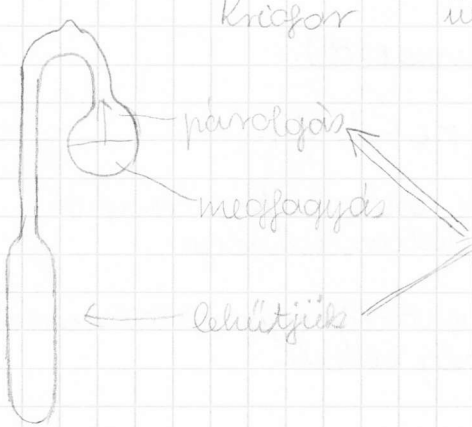
Kísérletek



jég egyben marad nyomásfüggő halmazáll. vált

- felforralt víz
- felső rész lehűtése → víz újból elkezd forrni
- nyomásfüggés

Kráfar üveg - rossz hővezető



- csepplolyós nitrogén fagyasztása
  - nitrogéngáz elszivattyúzása
  - kettős falú edény + szivattyú
    heves forrás (nyomáscsökkenés), majd fagyás

- palack, pumpa → nagy nyomás, oldóképesség nő
  lecsökkent nyomás → kondenzáció, felhő keletkezik

- jüst palackban → nagy nyomás → átlátszó
  kis nyomás → kicsapódik

- só → jég megolvad az edényben → hőelvonás a környezetéből, edény alatt megfagy a víz

  (télen → sózott talaj → fölül lehűl

- szárazjég → gázfejlődés → zörgés hallatszik (gázfejlődés miatt)
  szublimáció

- szárazjég hármaspont - fölül olvad, alul forr

  - szelep megnyitása → forrás közben megfagy, buborékok belefagynak

lehűtés → gáz eltűnik

- palackban magas nyomású gáz (bután)
  - 1mm-re folyékony nitrogénbe tesszük → V lecsökken

- Másik példa: Mennyi annak a valószínűsége, hogy egy porszem a környezeténél 1mK-nel hidegebb lesz?

  1 porszem ~ 1 µg, 1mK

  átadott hő: $c = \frac{1kJ}{kgK} \rightarrow \delta Q = 1nJ$

  $$\delta Q = cm\Delta T$$

  entrópiaváltozás: $\Delta S = S_2 - S_1 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = k_B \cdot \ln\frac{W_2}{W_1}$

  $T_1 = 300K$ $\quad$ $300K - 1mK$

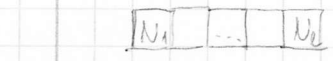
  $$10^{-17}\frac{J}{K} = 10^{-23}\frac{J}{K} \cdot \ln\frac{W_2}{W_1}$$

  $$10^6 = \ln\frac{W_2}{W_1} \rightarrow \boxed{W_2 = W_1 \cdot e^{10^6}}$$

  ~ pl. majom véletlenszerűen Shakespeare-drámát gépel

  $$26^{10^5} \approx e^{3\cdot 10^5} \approx e^{10^6}$$

Példa a maximális valószínűségre



ℓ db „kis doboz" (fázistér állapotait felosztom)
ebbe rakok N részecskét:

$$\sum_{i=1}^{\ell} N_i = N \quad \text{kényszerfeltétel}$$

Mennyi ebben a modellben a megvalósítható mikroállapotok száma?
ismétléses permutáció, mert a részecskék megkülönböztethetetlenek

↳ $\forall$ számjegy külön 9 jegyű szám $\Rightarrow 9!$

pl. 2-es 2x szerepelhet $\frac{9!}{2!}$

Az eredeti példában:

$$W(N_1, N_2 \dots N_\ell) = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \dots N_\ell!}$$

W maximumát keresem $\sum N_i = N$ feltétel mellett

W helyett $\ln W$ maximumát keresem ($\ln$ szig. mon.)

Matek $\ln N! = N \cdot \ln N - N$ ha N nagy

↓ Stirling-formula $\quad N! = \sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N$

$$\ln N! = \ln\sqrt{2\pi N} + N \ln N - N$$

– levezetés: $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots \ln N \approx \int_1^N \ln x \, dx =$

$$= \left[x \ln x - x\right]_1^N = N \ln N - N - 1 \approx N \ln N - N$$

– maximum: ~~(ld. előbb részletesen)~~

$\ln W$ maximumának szükséges feltétele:

$$\not\emptyset \quad d \ln W = \emptyset = \sum_{i=1}^{\ell} \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} dN_i \quad \text{mert } W = W(N_1, N_2, \dots N_\ell)$$

– Általában: $f(x,y)$ maximumát keresik $g(x,y) = c$ feltétel mellett.

új függvény $\Lambda = f(x,y) + \lambda(g(x,y) - c)$ ahol $\Lambda = \Lambda(x, y, \lambda)$

$\exists$ olyan x_0, y_0, λ_0 számhármas, amire $d\Lambda(x_0, y_0, \lambda_0) = \emptyset$
(szükséges feltétel)

Ez az ún. Lagrange-féle multiplikátor módszer.

Itt $\Lambda = \ln W + \lambda N$

$$d\Lambda = \sum_{i=1}^{\ell} \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda\right) dN_i = \emptyset$$

dN_i-k függetlenek, ezért $\forall i$-re teljesülni kell

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda = \emptyset$$

Stirling: $\ln W = N \ln N - N - \left[\sum_{i=1}^{\ell} \ln N_i!\right] =$

$= N \ln N - N - \left[\sum_{i=1}^{\ell} N_i \ln N_i - N_i\right] =$

$= N \ln N - \sum_{i=1}^{\ell} N_i \ln N_i$

ezért $\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = -\ln N_i - 1 \approx -\ln N_i$

$-\ln N_i + \lambda = 0 \Rightarrow \underline{N_i = e^{\lambda}}$ és $\forall N_i$ egyenlő

$\longrightarrow N_i = \frac{N}{\ell} = e^{\lambda}$

<u>bm.:</u> entrópia statisztikus értelmezése XI.3.

$S = k_B \ln W$ — Boltzmann-hipotézis
↳ mikroállapotok száma

$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ Gibbs entrópia formula
p_i: i-edik mikrodll. valósége

$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dn) \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$

---

játék modell 

$N_1, N_2, \ldots N_\ell$

Boltzmann + termo II. $\longrightarrow$ mikroállapotok száma maximális

$\sum_i N_i = N$ és $W(N_1, N_2, \ldots N_\ell) = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot \ldots N_\ell!}$

W_{max} helyett $(\ln W)_{max}$

$\ln N! \approx N \ln N - N$ Stirling-formula

Lagrange multiplikátor

$d\left(\ln W(N_1, \ldots N_\ell) + \lambda \underbrace{\left(\sum_i N_i - N\right)}_{=0}\right) = 0$, ez a maximum szükséges feltétele

- ekvivalens: $\underbrace{\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda = 0}$ (ℓ db független egyenlet)

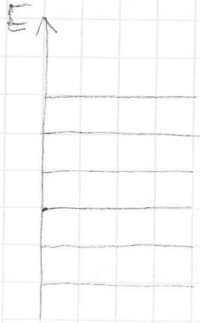
$\downarrow$

$-\ln N_i + \lambda = 0 \qquad \forall i$-re $N_i = e^{\lambda} = \frac{N}{\ell}$

$\lambda = \ln \frac{N}{\ell}$

Energiaeloszlás

- általában



diszkrét energiaszintek, E_i

ezerint osztályozzuk a részecskéket

$\sum_i N_i = N$ és $\sum_i N_i E_i = E (= U)$ (kényszerfeltételek)

Fél: két multiplikátor kell

$d(\ln W(N_1, \dots, N_\ell) + \lambda_1 (\sum_i N_i - N) + \lambda_2 (\sum_i N_i E_i - E)) = 0$

$W(N_1 \dots N_\ell) = \frac{N!}{N_1! \dots N_\ell!}$ (ld. előző példa)

$\longrightarrow \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0$ (N_i szerinti parc. deriváltat)

$\downarrow$

$-\ln N_i + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0$

$N_i = e^{\lambda_1} e^{\lambda_2 E_i}$

(nem azonosak, hanem $N_i = N_i(E_i)$)

$N_i = A \cdot e^{-\beta E_i}$ ahol $A = e^{\lambda_1}$ és $\lambda_2 = \beta$

- visszahelyettesítés, $\sum_i N_i = N \longrightarrow \sum_i N_i = A \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{\text{állapot összeg: } Z} = N$

$\downarrow$

$A = \frac{N}{Z}$

$\boxed{N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i}}$ Maxwell-Boltzmann betöltési szám függvény

- emlékeztető: barometrikus magasságformula

$p(h) = p(0) e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$

- β meghatározása: $N_i \to W \to S$

$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i}$ és $W = \frac{N!}{N_1! \dots N_\ell!}$

$\ln W = N \ln N - N - \left(\sum_i [N_i \ln N_i - N_i] \right)$

$N_i \ln N_i = N_i \left[\ln \frac{N}{Z} - \beta \cdot E_i \right]$

$\uparrow$

Maxwell-Boltzmann eloszlás

ennek:

$\ln W = N \ln N - \left[\ln \frac{N}{Z} \cdot \underbrace{\sum_i N_i}_{N} - \beta \cdot \sum_i N_i E_i \right]$

$\ln W = N \ln N - (N \ln N - N \ln Z - \beta E)$

$\ln W = N \cdot \ln Z - \beta \cdot E$

– tudjuk, hogy $S = k_B \cdot \ln W$

ezért: $\boxed{S = k_B N \cdot \ln Z - k_B \cdot \beta \cdot E}$ volt: $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} = k_B \cdot \beta$ itt: $U = E$

$\Downarrow$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ termodinamikai hőmérséklet

– Mit ad a Gibbs-féle entrópia?

$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ itt $N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i} \rightarrow p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$

$\sum_i p_i = 1$

$\ln p_i = -\ln Z - \beta \cdot E_i$

$S = -k_B \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} (-\ln Z - \beta E_i)$

$S = +k_B \cdot \ln Z \cdot \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i}}_{1} + \beta k_B \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} E_i}_{\frac{E}{N}}$

(Undorszóke)

$\boxed{\frac{S}{N} = k_B \cdot \ln Z + k_B \beta \cdot \frac{E}{N}}$ a két entrópia kifejezés azonosat ad

---

Kvantumstatisztikák

– Klasszikus: Maxwell-Boltzmann
– kvantumos: Fermi-Dirac és Bose-Einstein

– Tapasztalat szerint 2-féle elemi részecske létezik:

– <u>fele spinű</u>, $S = \frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \ldots$

pl. elektron, kvarkok, neutrínó } fermionok

– <u>egész spinű</u>, $S = 0 \cdot \hbar, \hbar, 2\hbar, \ldots$

pl. – foton
– gluon
– Higgs-bozon
– $(W^{\pm}, Z^0)$
} bozonok

(spin: saját impulzusmomentum)

értéke: $[\hbar] = J \cdot s$

$[r \times p] = \frac{kg m^2}{s} = J \cdot s$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$

→ $\hbar$-nak egész vagy fele többszöröse

- Tapasztalat szerint a fermionok követik a Pauli-elvet, a bozonok nem!

- Fermionok: adott állapotban csak 1 részecske lehet → [nem lehetnek azonos kvantumállapotban

- Bozonok: adott állapotban tetszőleges számú részecske lehet.

1, Fermionok

- adott állapotban ∅ vagy 1 részecske

p_0 p_1 és ~~(feltételezés)~~ $p_0 + p_1 = 1$

- Boltzmann Ansatz:

a rendszer energiája E
+1 részecske: $E + \varepsilon$

$$\left.\begin{aligned} \frac{p_1}{p_0} &= \frac{e^{-\beta(E+\varepsilon)}}{e^{-\beta E}} \\ p_1 + p_0 &= 1 \end{aligned}\right\} \quad p_0 = \frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \quad \text{és} \quad p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$$

$1 + e^{-\beta\varepsilon} = \hat{z}$

- adott állapot betöltési valószínűsége

$$\langle N \rangle = \sum_i n_i p_i = 0 \cdot p_0 + 1 \cdot p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{1+e^{\beta\varepsilon}}$$

Fermi-Dirac eloszlásfüggvény

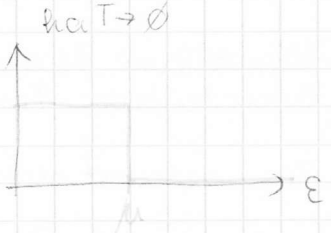
Általában egy rendszerre μ kémiai potenciálé ("átlagenergia"), ezzel

$$f_{FD} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}$$

$T \to \infty$ $\quad f_{FD} \approx \frac{1}{1+1+\beta(\varepsilon-\mu)}$

$T \to 0$ $\quad \varepsilon < \mu \quad f_{FD} \to 1$

$\varepsilon > \mu \quad f_{FD} \to 0$



- Bose-Einstein eloszlásfv., ∀ állapotban több részecske is lehet

$N_i = 0, 1, \ldots, \infty$ $\quad$ eredetileg n részecske van, +1-et adunk (+ ε energia)

és $\sum_i p_i = 1$ $\quad$ $\frac{p_{n+1}}{p_n} = e^{-\beta\varepsilon}$ $\quad$ (n db egyenlet)

- ~~(feltétel)~~ a megoldása az egyenletrendszernek:

$$p_n = \frac{e^{-n\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + \ldots + "e^{-\infty\beta\varepsilon}"}$$ jó!

- nevező (állapotösszeg):

$$1 + q + q^2 + \dots + q^n = \frac{1-q^{n+1}}{1-q} \quad \text{mértani sor}$$

$$1 + e^{-\beta\varepsilon} + \dots = \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}} = Z$$

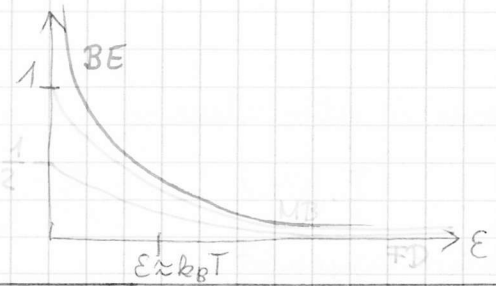
$$\langle N \rangle = \sum_i n_i p_i = \frac{1}{Z} \cdot \sum_0^\infty n \cdot e^{-n\beta\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon)} \underbrace{\sum_0^\infty e^{-n\beta\varepsilon}}_{Z} =$$

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\varepsilon)} = (-1)\frac{1}{Z}(-1) \cdot \frac{1}{(1-e^{-\beta\varepsilon})^2} \cdot (-1) e^{-\beta\varepsilon} (-1) =$$

$$Z = \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}} \quad \Big\| \quad = (1-e^{-\beta\varepsilon}) \frac{1}{(1-e^{-\beta\varepsilon})^2} \cdot e^{-\beta\varepsilon} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}-1}$$

Bose-Einstein eloszlásfüggvény

ha $\varepsilon \to 0$ (alapállapot) $g_{BE} \to \infty$
(Bose-Einstein kondenzáció)



$\varepsilon > k_B T$ esetén a kvantumstatisztikák a MB-hoz tartanak.

Termodinamikai egyensúly, termodinamikai potenciálok, fundamentális fvek

Tapasztalat szerint: létezik egyensúly

- II. főtétel Clausius-egyenlőtlenség $\frac{\delta Q}{T} \le dS$

- Példák:

1, Egyensúly termikusan izolált rendszerben $S = \max.$

mivel $dS \ge 0$, egyensúlyban $dS = 0$.

- adiabatikus folyamatokban vehet részt

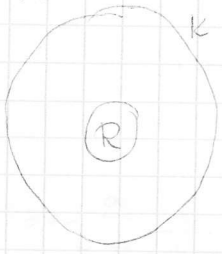
Fund. e.: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p\,dV}{T}$

- ha $dS = 0$, akkor megoldandó:

$$\frac{dU}{T} + \frac{p\,dV}{T} = 0 \quad \text{(adiabata egyenlete)}$$

pl. ideális gázra $TV^{\gamma-1} = \text{áll.}$
$pV^\gamma = \text{áll.}$

2., Egyensúly termikus és mechanikai kcsh. mellett



Környezet – nagy, p_k, T_k konstansnak tekinthető

rendszer $K \leftrightarrow R$ mech + term kcsh.

R+K: zárt rendszer

$dS_{R+K} = \underbrace{dS_R}_{\| \; dS} + dS_K \geq 0$ (rendszerre index nélküli jelzés)

az R δQ hőt vesz föl

$dS_K = -\frac{\delta Q}{T_K}$ és R-re: $dU = \delta Q + \delta W$

$\delta Q = dU - \delta W$

$dS_{K+R} = -\frac{\delta Q}{T_K} + dS \geq 0$

δQ-t első főtételből beírom és átrendezem

$T_K dS - dU + \delta W \geq 0$ (II. főt.)

$dU - T_K dS - \delta W \leq 0$ Mester-egyenlet

– A K által végzett mechanikai munka

$\delta W_{mech} = -p_K dV$ és $\delta W = \delta W_{mech} + \delta W_{egyéb}$

ha ezzel:

$dU - T_K dS + p_K dV - \delta W_{egyéb} \leq 0$

$dU - T_K dS + p_K dV \leq 0$

ha csak mechanikai munka van $\delta W_e = 0$

Létezik egy fizikai mennyiség, aminek ez a teljes differenciálja, ez a mennyiség egyensúlyban minimális

(ez a mennyiség folyton csökken és egyensúlyban minimális)

$d\underbrace{(U - T_K S + p_K V)} = 0$ egyensúlyban

ez a mennyiség az egyensúly felé haladva csökken, ott a teljes differenciálja 0.

$U = U(S, V)$ Ez a feltétel a parciális deriváltak eltűnésével ekvivalens

$\left(\frac{\partial (U - T_K S + p_K V)}{\partial V}\right)_S = 0$ és $\left(\frac{\partial (U - T_K S + p_K V)}{\partial S}\right)_V = 0$

$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p_K = 0$ és $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_K = 0$

- A fund. egyenlet:

$$dU = T\,dS - p\,dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

- kölcsönhatás: $-p + p_k = \emptyset$, $T - T_k = \emptyset$ } egyensúlyban: $p = p_k$, $T = T_k$

(ez a triviális eredmény)

- Konkrétabb esetekre:

1) S és V állandó $\longrightarrow dU \leq \emptyset$

egyensúlyban U minimális

és $dU = T\,dS - p\,dV$. Azt láthatjuk, hogy $U = U(S,V)$, U-nak S és V a természetes változója.

új fogalom: termodinamikai potenciál $U = U(S,V)$

(analógia: mechanika (pl. gravit. erőtér) ill. elektrosztatika

U potenciál a tapasztalatokat összefoglalva (I. főtétel)

Ism: termodin pot-ok XI. 10.

$$\oint \underline{E}\,d\underline{r} = \emptyset \Longrightarrow \text{létezik } \varphi \text{ potenciál } \underline{E} = -\nabla\varphi$$

$$\int_A^B \underline{E}\,d\underline{r} \rightarrow \text{útól független}$$

$$\oint \underline{E}_{\text{sztat}}\,d\underline{r} = \emptyset$$

① S és V állandó

m.e.* $\longrightarrow dU \leq \emptyset \rightarrow$ egyensúlyban a belső energia minimális

$U = U(S,V)$ — termodin potenciál, S és V a természetes változói

Fund.e. $dU = T\,dS - p\,dV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \; ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

- ha van anyagcsere is:

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dn$$

* I. + II. főtétel: master-egyenlet

$$dU - T_k\,dS - \delta W \leq \emptyset$$

↓ ha csak térf.-i W van

$$dU - T_k\,dS + p_k\,dV \leq \emptyset$$

$U = U(S, V, n)$ U-nak extenzívek a saját változói

---

② S és p állandó, $dS = 0$, nincs hőcsere

$$dU + p_k dV = dU + \underbrace{p_k dV + V dp_k}_{d(p_k V)} - \underbrace{V dp_k}_{\parallel 0} = d\underbrace{(U + p_k V)}_{H} \leq 0$$

H: entalpia
egyensúlyban minimális

- általában: $H = H(S, p)$ és $H = U + pV$

$$dH = dU + d(pV) = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \; ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

- H: entalpia, természetes változói S és p

---

③ T és V állandó

$$dU - T_k dS = dU - \underbrace{T_k dS - S dT_k}_{-d(T_k S)} + \underbrace{S dT_k}_{0} = d\underbrace{(U - T_k S)}_{F} \leq 0$$

F: szabad energia, Helmholz-féle szabadenergia

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT =$$

$$= TdS - TdS - SdT - pdV = \underline{-SdT - pdV}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \; ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \; ; \quad F = F(T, V)$$

T és V állandó → F-nek minimuma van egyensúlyban

---

④ T és p állandó

$$dU - T_k dS + p_k dV \underset{\text{lásd ②, ③}}{\geq} d\underbrace{(U - T_k S + p_k V)}_{G} \leq 0$$

G: szabadentalpia
Gibbs-potenciál
Gibbs-féle szabadenergia

Ha T és p = áll. → G-nek minimuma van

$$G = U - TS + pV \longrightarrow \quad dG = -SdT + pdV$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \; ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$G = G(T, p)$$

Termodinamikai potenciálok szemléletes jelentése

U: rendszerben tárolt mechanikai (mozgás, forgás, rezgés) energia

H: $dH = dU + pdV - Vdp = \delta Q - pdV + pdV - Vdp = \delta Q$

$H = U + pV$ — I. főtétel — $\emptyset$, ha $p = áll.$

- az entalpia megváltozása ekkor a felszabaduló vagy elnyelt hő nagysága (pl. kémiai reakciók)

F: $dU - T_k dS + p_k dV \leq \emptyset$

$dU - T_k dS - \delta W \leq \emptyset$

$dF_{T=áll.} = d(U - T_k S) = dU - dT_k \cdot S - T_k dS$

$\emptyset$, ha $T_k = áll.$

$dF_T = dU - T_k dS$ + Mester-egyenlet

$dF_T - \delta W \leq \emptyset \longrightarrow dF_T \leq \delta W = -\delta W_h$

δW_h ↓ hasznos munkavégzés

$dF_T \leq -\delta W_h$

$-dF_T \geq \delta W_h \longrightarrow$ ha a rendszer hasznos munkát végez, $\delta W_h > \emptyset \longrightarrow \delta F_T < \emptyset$

$\Longrightarrow$ hasznos munka során F csökken

- a rendszer által maximálisan végezhető mechanikai munka mértéke (gépészet)

G: $dG = -SdT + Vdp$

- ha T és $p = áll. \longrightarrow dG = \emptyset$

$U = U(S, V)$

$U = U(S, V, n) \longrightarrow dU = TdS - pdV + \mu dn$

$\underline{dG} = d(U - TS + pV) = TdS - pdV + \mu dn - d(TS) + d(pV) = \underline{\mu dn}$

- nem térfogati munkavégzés mértéke izoterm és izobár folyamatban (kiolvasása)
- p-V diagramon nem ábrázolható

A termodinamikai potenciálok természetes változói

$U = U(S, V, n)$ $\quad dU = TdS - pdV + \mu dn$

$H = H(S, p, n)$ $\quad dH = TdS + Vdp + \mu dn$

$F = F(T, V, n)$ $\quad dF = -SdT - pdV + \mu dn$

$G = G(T, p, n)$ $\quad dG = -SdT + Vdp + \mu dn$

A termodinamikai potenciálok amikor ezen természetes változókkal vannak kifejezve: ún. fundamentális függvények

– Legendre-transzformáció (változócsere)

$L(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$ (szabad tömegpont)

~~Legendre Lagrange~~ transzformáció: $\dot{x} \to p$, mert „p jobb, mint $\dot{x}$."

pl. $E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$

$H(x, p, t) \triangleq \cancel{L(x, \dot{x}, t) - \dot{x} \cdot p = ?}$ $\quad \dot{x}\, p - L(x, \dot{x}, t) =$

Hamilton fv. — „hosszú" — „rövid"

$= \frac{p}{m} \cdot p - \frac{p^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$ ← szabad tömegpont Hamilton fv.-e

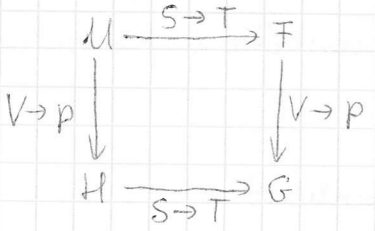
– Harmonikus oszcillátor:

$L(x, \dot{x}, t) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} D x^2$

$H = \dot{x} \cdot p - L = \frac{p^2}{2m} + \frac{Dx^2}{2}$

$H = H(S, p) = U(S, V) + pV$

H az U-ból $V \to p$ cserével kapott Legendre-transzformált
F – " – $S \to T$ – " –
G – " – $S \to T$ és $V \to p$ – " –



nyilak: Legendre-tr.

$F = U - TS$
$H = U + pV$
$G = H - TS + pV$

A fundamentális függvények deriváltjai

$U = U(S,V)$ $\quad dU = T\,dS - p\,dV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p\,;\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$

$H = H(S,p)$ $\quad dH = T\,dS + V\,dp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V\,;\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$

$F = F(T,V)$ $\quad dF = -S\,dT - p\,dV \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p\,;\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$

$G = G(T,p)$ $\quad dG = -S\,dT + V\,dp \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V\,;\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

Ezek állapotegyenletek.

- Általában:

$P = U - X\cdot\xi \qquad dU = \ldots + X\,d\xi\,;\ U = U(\ldots,\xi)$

↓ új termodin potenciál

$dP = T\,dS - p\,dV - \xi\,dX$

$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = +X\,; \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right) = -\xi$

- Entrópia: nem termodinamikai potenciál

$S = S(U,V)$

$dS = \frac{1}{T}(dU + p\,dV) \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}\,;\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$

- S adja a statfiz és a termodinamika közötti kapcsolatot

Összefüggések az állapotjelzők között (Maxwell-relációk)

$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ mindkét oldal: $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$, a Young-tételt felhasználva

$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

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

Maxwell-relációk (a 4 potenciálból)

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\cdot\beta_p\,; \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{JT}\,; \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = -\frac{V\beta_p}{-V\kappa_T} = \frac{\beta_p}{\kappa_T}$

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

f=áll.

$$\Longrightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = \frac{-\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}$$

pl. $S = S_0 + n C_V \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n C_p \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$ (ideális gáz)

$pV = nRT$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \overset{?}{=} -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

Bal o.: $V = \frac{nRT}{p} \longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$ ✓

Jobb o.: $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{nC_V}{p} + nC_p \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

$\frac{\partial V}{\partial p} = \frac{-nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{nC_V}{p} + nC_p\left(-\frac{1}{p}\right) = \frac{n}{p}(C_V - C_p) = \frac{-nR}{p}$ ✓

Állapotegyenletek

$dF = -SdT - pdV \longrightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ és $F = U - TS$

elvégzi $\longrightarrow$ $\boxed{F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V}$ $\longrightarrow$ F is előállítható, ha $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)$ ismert

$G = U - TS + pV = H - TS = F + pV$

$dG = -SdT + Vdp \longrightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

$\boxed{G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}$ $\longrightarrow$ Gibbs-Helmholz-egyenletek

---

Euler-egyenletek

Tudjuk, hogy $U = U(S, V, n)$, csak extenzív változók

$S \to \lambda S$, $V \to \lambda V$ és $n \to \lambda n$ $\longrightarrow$ $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda U(S, V, n)$

minden extenzívtől lineárisan függ. (Tapasztalat)

$dU = TdS + pdV + \mu dn$

$H(\lambda S, p, \lambda n) = \lambda H(S, p, n)$

$F(T, \lambda V, \lambda n) = \lambda F(T, V, n)$

$G(T, p, \lambda n) = \lambda G(T, p, n)$

Euler-tétel: ha van $f(x)$, amire $f(\lambda x)=\lambda f(x)$ akkor $f(x)=c\cdot x$, ahol $C=f'(x)$.

-Biz: $\frac{\partial f(\lambda x)}{\partial \lambda} = x \cdot \frac{\partial f(\lambda x)}{\partial x}$ és $f(\lambda x)=\lambda f(x)$

$\frac{\partial f(\lambda x)}{\partial x} = \lambda f'(x)$ és $\frac{\partial f(\lambda x)}{\partial \lambda} = f(x)$

$x \cdot \lambda \cdot f'(x) = f(x)$ $\lambda=1$-re

$x f'(x) = f(x)$

$\Downarrow$

$f(x)=c\cdot x$, csak ez a megoldás

- Többváltozós függvényre hasonlóan megkapható

$U=U(S,V,n)$-re alkalmazzuk

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn$$

és $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T$; $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p$; $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu$

- innen: Euler-tétellel együtt:

$U = TS - pV + \mu n$ ⟶ Euler-egyenlet U-ra

(Ellt)

$H = U + pV = TS + \mu n$

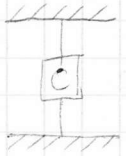
$F = U - TS = -pV + \mu n$

$G = U - TS + pV = \mu \cdot n$

A hőtan III. főtétele

$$S(T,V) = S(T_0,V_0) + n\,c_V \ln\frac{T}{T_0} + n\,R\cdot\ln\frac{V}{V_0}$$

ideális gázra igaz, $T_0 \to \emptyset$ esetén nem igaz

pl. Carnot 

$T_2 \to \emptyset$ ellentmond a II. főtételnek

- Tapasztalatok: Walther Nernst (vegyész), reakcióhő T függ. - ében

$\underbrace{\Delta U = U_2 - U_1}$

kémiai reakciókban a hőmérséklet csökkenésével a reakcióhő csökken és $\emptyset$ - hoz tart.

- Planck: matematizálta

$$\lim_{T\to\emptyset} U(T) = \lim_{T\to\emptyset} F(T)$$

$$\text{és} \quad \lim_{T\to\emptyset} \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \lim_{T\to\emptyset} \frac{\partial F(T)}{\partial T} = \emptyset$$

} következménye

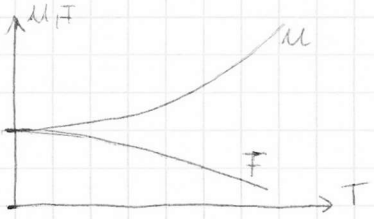
$F = U - TS$

$S = \frac{U-F}{T}$

innen $\lim_{T\to\emptyset} S(T) = \lim_{T\to\emptyset} \frac{U-F}{T} =$ ↓ l'Hospital

$$= \lim_{T\to\emptyset}\left(\frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\partial F}{\partial T}\right) = \emptyset$$

- Planck szemléltetés:



- egyenlőek és „odasimulnak"

$$\lim \frac{\partial U}{\partial T} = \lim \frac{\partial F}{\partial T}$$

- Következmény:

$$S = S(\emptyset) + \int_0^T \frac{\partial Q}{T'} = S_0 + n\int_\emptyset^T C_{\text{folyamat}}(T')\,dT'\cdot\frac{1}{T'}$$

mivel $\lim_{T\to\emptyset} S(T) = \emptyset \longrightarrow \lim_{T\to\emptyset} C_{\text{folyamat}}(T) = \emptyset$

- 3 alternatív megfogalmazás a III. főtételre

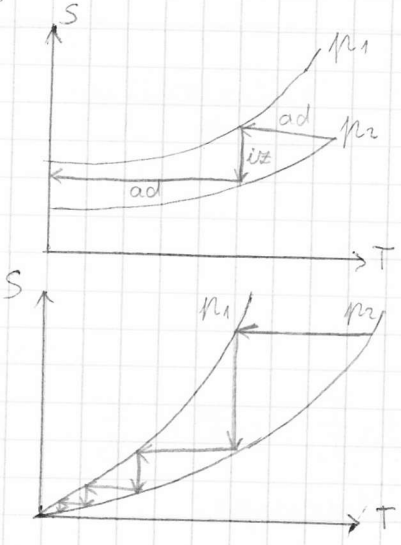
① Planck $U(T) = F(T)$ ha $T = \emptyset$

② $S(0) = \emptyset$

③ $C(T \to \emptyset) = \emptyset$

④ $T = \emptyset$ nem érhető el véges számú lépésben

- Gondolatkísérlet:



- adiabatikus hűtés:
  izoterm + ad. kombináció

← valóságban

XI.24.

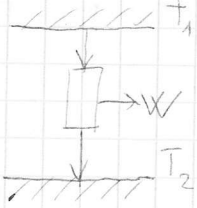
III. főtétel

1.) $\lim_{T\to 0} U(T) = \lim_{T\to 0} F(T)$

2.) $\lim_{T\to 0} S(T) = 0$

3.) $\lim_{T\to 0} C(T) = 0$

II. vs III. főtétel

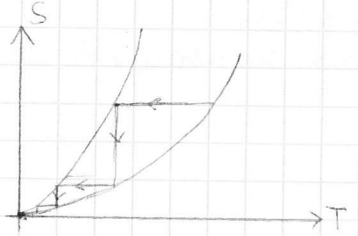


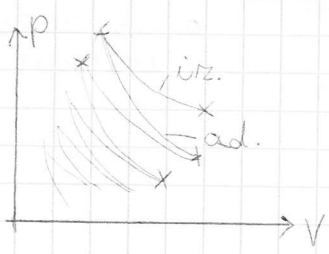
II. $\eta \to 1$

Carnot-ra:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- olyan mintha T_2 nem lehetne 0 már a II.-ből
- III. főt. $\to T_2 \neq 0$





adiabatikus hűtés

- 3 megjegyzés:

1, ideális gáz: $S(T,V) = S(T_0,V_0) + n C_V \ln\frac{T}{T_0} + nR\ln\frac{V}{V_0}$

ha $T\to 0$, a képlet nem érvényes

2, más fizikai mennyiségek:

$$\beta_p(T) = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}(-1)\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 \longrightarrow \beta_p = 0 \text{ is eltűnik}$$

↓ Maxwell

$$G(T,p) = U - TS + pV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

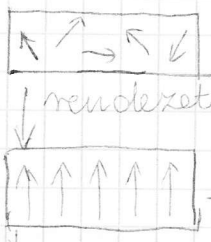
3, $S = k_B \cdot \ln(W)$

↳ mikroállapotok száma

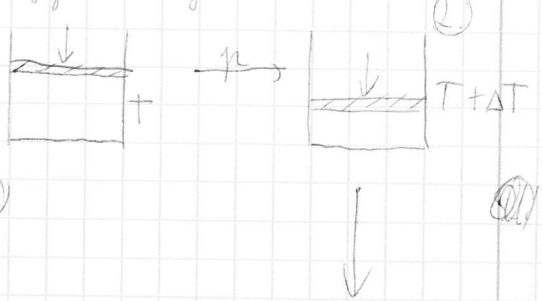
$T = 0 \to W = 1$ csak 1 félekép valósulhat meg valódi alapállapot

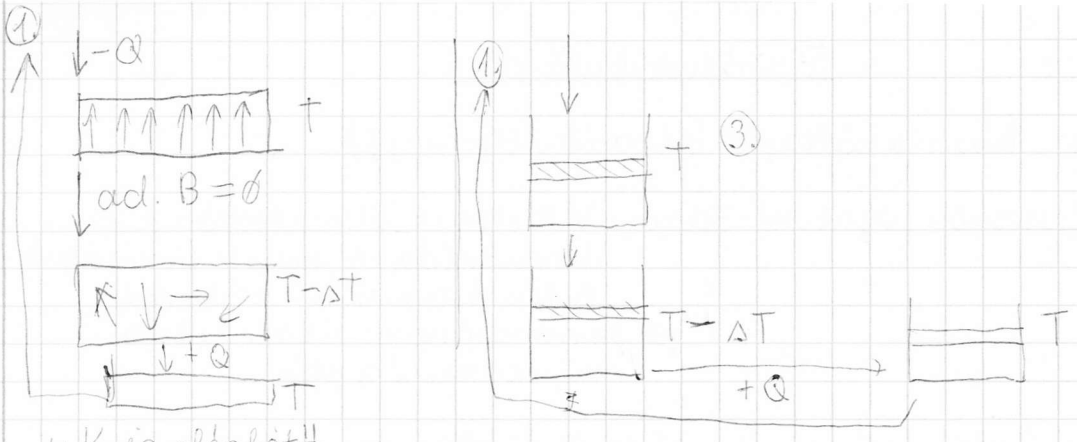
- Adiabatikus hűtés

- adiabatikus lemágnesezés (hidegelőállítás)



hagyományos hűtés

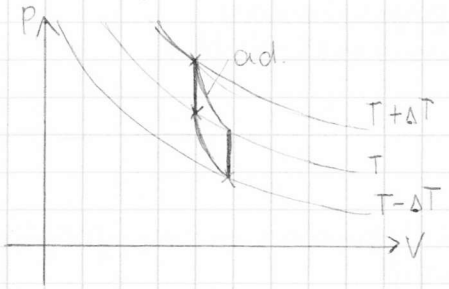




- μK is elérhető

- rendeződés → mágneses entrópia csökken, hőmérséklethez tartozó entrópia nő
- rendezetlen lesz → mágneses entrópia nő, hőmérsékleti entrópia csökken

p - V diagramon:



Fázisátalakulások

- Volt: halmazállapot (pl. szilárd, csepp.)

Általánosabb fogalom: Fázis: ∀ halmazáll. változás fázisátalakulás, de nem ∀ fázisátalakulás halmazáll. változás
pl. ferromágneses átalakulás, szupravezetés, stb.

- Fázishatár választja el a fázisokat, ezen a határon bizonyos fizikai mennyiségek ugrásszerűen változnak.

- Komponens: Adott kémiai összetételű anyag. Mi csak egykomponensű anyagokkal foglalkozunk.

- Halmazállapot-változások:

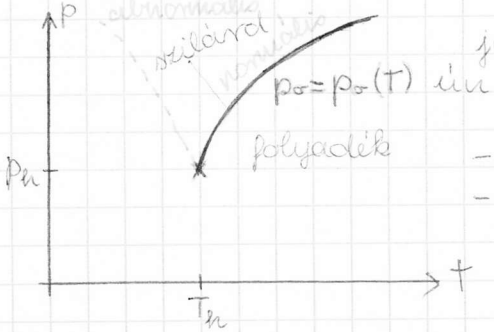
① szilárd ↔ folyadék (fagyás, olvadás)
② folyadék ↔ gőz (párolgás, cseppfolyósodás)
③ szilárd ↔ gőz (szublimáció, meopszilárdulás)
pl. CO_2

Olvadás, fagyás

① Tapasztalat:
- szilárd t., állandó nyomáson hőt közölve → cseppfolyósodik
- olv. v. fagyáspont, olv. v. fagyáshő

T = áll., mert a közölt hő a molekulák közti kötések feltörésére fordítódik

- ezalatt T = áll., megolvad
fordítva: hőt vonunk el, megfagy



jön: hármaspont - p_{hn}, T_{hn}
$p_o = p_o(T)$ ún. olvadási görbe

- normális: $p \uparrow \rightarrow T_o \uparrow$ pl. CO_2, fagyás-nál összemegy
- abnormális: $p \uparrow \rightarrow T_o \downarrow$
pl. víz, fagyásnál tágul

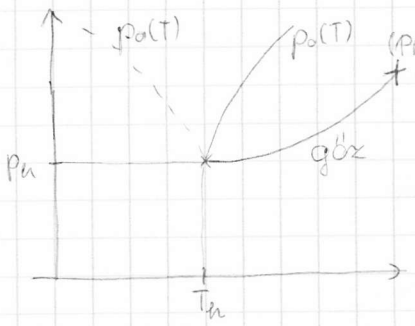
- összefüggés: Le-Chatelier-Braun-elv:

„rendszer a külső hatásra úgy reagál, hogy a hatást csökkentse"

pl. megnyomott jég megolvad, V csökken → jó nő

- az olvadási görbén: - szilárd + folyadék keveréke

② Párolgás, cseppfolyósodás



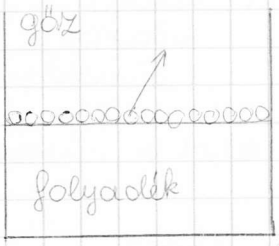
Csak zárt térben figyelhető meg, (pl. kukta, Papin)

300°C, 125 bar víz

pl. vízsugár szivattyú
20 mbar, 300K-en ennyi a víz egyensúlyi gőznyomása

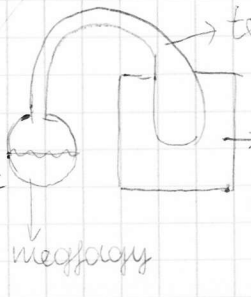
- Gőznyomás görbén: folyadék + gőz egyensúlyban van. Ez az ún. telített gőz, p csak T függvénye. Nincs állapotegyenlet. (V-től nem függ)
- Ha felfűtjük → ún. túlhevített gőz → kb. van állapotegyenlet.

- Molekuláris kép:



- T: átlagtól való eltérés mértékét is jelenti
- nyitott edénynél a párolgás E-t von el
- Példák: windchill, dezodor, fagyasztásos érzéstelenítés

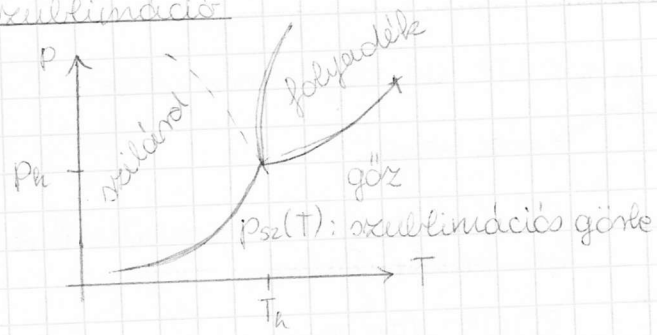
- Kriofór



- párolgáshő miatt van
- edény (forró) → víz ráöntve → p csökken (~~forr~~ forr) lásd: lélegzéskísérlet
  zárt

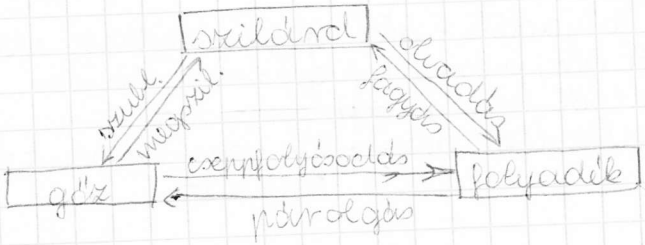
- Tapasztalat szerint: ∃ p_{kr}, T_{kr}, ún. kritikus pont, efölött eltűnik a folyadék-gőz közti különbség.
  (Lehet olyan folyamatot létrehozni, hogy nem megyünk át fázishatáron)

③ Szublimáció



– Hármaspontban: mindhárom fázis egyensúlyban van

Összefoglalás



pl. víz hármaspontja: $T_h = 273,16\,K$ ←V.ö.→ $273,15\,K$ (1 baron a víz olvadáspontja)

$T_k = 647\,K$
$p_k = 218\,bar$

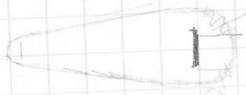
$p_h = 610,6\,Pa$

ez alapján pontosabban lehet a hőmérsékleti skálát megadni

CO_2 $T_h = -56,6\,°C$ $p_h = 5,1\,bar$ $T_k = 31,04\,°C$ $p_k = 72,8\,bar$

Kísérletek

– Katódsugárcső



– elektron egyenes vonalban terjed
– mágnes → elektronsugár eltérül (Lorentz-erő hat az elektronokra)

– katódsugarak iránya csak a katód helyzetétől függ, az anód nem befolyásolja (katódfolt ugyanott van)
– lépés → alkálifémek más-más színnel fluoreszkálnak, luminescencia, hideg sugárzás

– Fotoelektromos hatás

ívlámpa → cinklemez (feltöltött (negatívan)) megvilágítása
→ megvilágítás elvonásával kisül
→ pozitív feltöltés → közelít csak (megosztás)
töltés megmarad, nem fog kisülni
→ – töltés + üvegtálba – nem zül ki
↳ elveszem → kisül

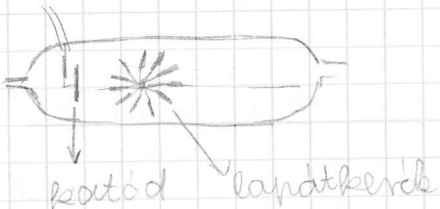
alkálifémet eresztő szűrő

- más intenzitás - kisülés szélessége más
- fém-oxid: nincs kisülés

- vákuumcső - Edison-effektus
  - katódfűtés → koncentrikus körök
    nagyfesz ↓
    polikristályos grafit a katódsugárzás útjába → elhajlás

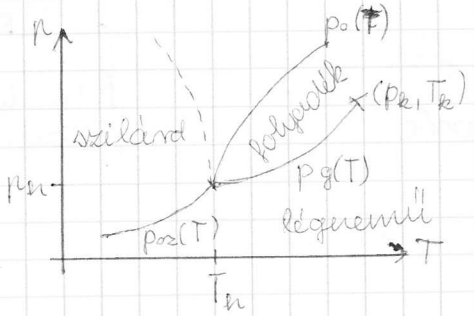
- kisebb gyorsító fesz → sávok kiszélesednek
- diffrakció ⇒ hullámtermészet

- vákuumcső - lapátkerék
  - nagyfesz
  - részecsketermészet



- fénynyomás - nem fénynyomást mutat
  - légritkított tér (NEM vákuum)

Izzó:



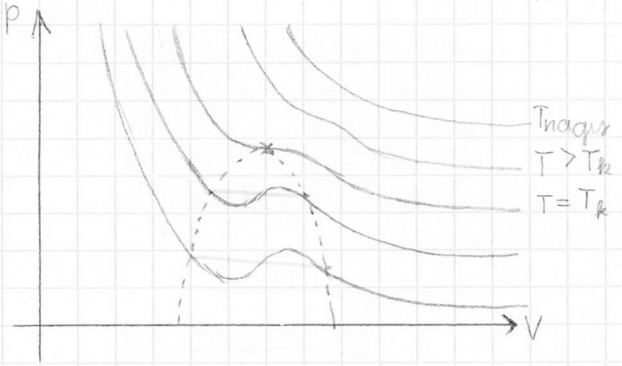
Fázisdiagram
- fázisgörbék

XII.1.

Valódi gázok izotermái (vdW gáz)

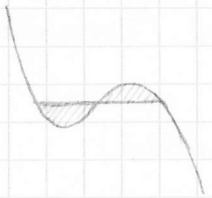
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \longrightarrow \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$v = \frac{V}{n}$ vagy v_m moltérfogat

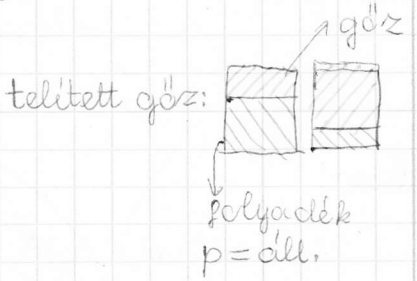


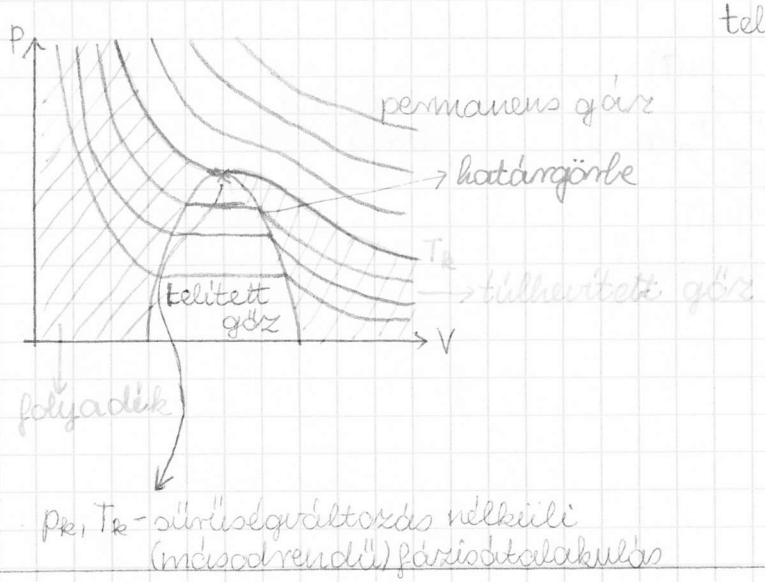
- $T < T_k$ esetén rosszul határozott

- Maxwell konstrukció



- ahol a két terület egyenlő, ott vízszintesen megy át ($p = áll.$)
- tapasztalattal egyezik





p_k, T_k - sűrűségváltozás nélküli (másodrendű) fázisátalakulás

- Matematikailag:

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

$T > T_k$ csak 1 (p, V) megoldás

$T = T_k$ háromszoros gyök

$T < T_k$ 3 különböző gyök

$(v - v_k)^3 = \text{const}$

- A megoldás: $v_k = 3b$; $p_k = \frac{a}{27b^2}$; $T_k = \frac{8a}{27Rb}$

- Levezetve: (redukált mennyiségek)

$$T^* = \frac{T}{T_k}; \quad p^* = \frac{p}{p_k}; \quad v^* = \frac{v}{v_k}$$

- Állapotegyenlet:

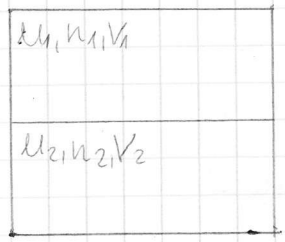
$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right)\left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T^* \quad \text{univerzális állapotegyenlet}$$

- Megfelelő állapotok ~~(corresponding states)~~ tétele:

(1) és (2) anyag egymásnak megfelelő állapotban van, ha $T_1^* = T_2^*$ stb.

- példák: LPG - liquified petroleum gas (propán-bután)
  CNG - compressed natural gas
  CH_4: $T_k = -82°C$
  $p_k = 45$ bar
  - nem cseppfolyósodik (szobahőmérsékleten)
  - olcsó, tiszta
  → C_4H_{10}; C_3H_8 $T_k = 96°C$, $p_k = 30$ bar } → cseppfolyósítható (tartályokban)

- Fázisegyensúly feltétele



- $dS = \emptyset$
- teljes rendszerre: $U = U_1 + U_2 = \text{áll.}$
  $V = V_1 + V_2 = \text{áll.}$
  $n = n_1 + n_2 = \text{áll.}$

$$S = S_1(U_1, n_1, V_1) + S_2(U_2, n_2, V_2)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} dn$$

$$dU_1 = -dU_2$$
$$dV_1 = -dV_2$$
$$dn_1 = -dn_2$$

$$dS(U_1, U_2, V_1, V_2, n_1, n_2, U, V, n) = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{n_1,V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{n_2,V_2}\right] dU_1 +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1,n_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2,n_2}\right] dV_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right)_{U_1,V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2}\right)_{U_2,V_2}\right] dn_1 = \emptyset$$

↓
$\forall dU_1, dV_1, dn_1$ mellett $\emptyset$
$\Rightarrow$ egyidejűleg kizárólag 0-k.

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1,n_1} = \frac{1}{T_1}; \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1,n_1} = \frac{p_1}{T_1}; \quad \left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right)_{U_1,V_1} = \frac{\mu_1}{T_1}$$

↓
Fund. egy. $dS = \frac{1}{T}(dU + p\,dV - \mu\,dn)$

- tehát fázisegyensúlyban: $T_1 = T_2$ (intenzív paraméterek
$p_1 = p_2$ állandóak)
$\mu_1 = \mu_2$

Fázisdiagram $\frac{\partial p}{\partial T} = ?$

- <u>Clausius - Clapeyron egyenlet</u>

- Fázisegyensúly feltételei: $p_1 = p_2$, $T_1 = T_2$, $\mu_1 = \mu_2$

- Fázisgörbék: $p(T)$ pl. $p_c(T)$, $p_g(T)$, $p_{sz}(T)$

p-T-ben sok megoldás lehet → μ-t is figyelembe kell venni

- Menete: μ-t deriváljuk T szerint

fázisgörbe: $p(T)$

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T}$$

$G = G(p, T)$ $\quad dG = -SdT + Vdp + \mu dn$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_p = -\frac{S}{n} = -S_M \quad \text{(mólentrópia)}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_p = v_M \quad \text{(móltérfogat)}$$

→ linearitás (S, V extenzív)

- <u>Clausius - Clapeyron egyenlet:</u>

$$\boxed{\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{S_{M1} - S_{M2}}{v_{M1} - v_{M2}}}$$

Fázisátalakuláskor van látens hő

$$\Delta S_{M12} = S_{M2} - S_{M1} = \frac{Q_{M12}}{T}$$

pl. $1 \longrightarrow 2$
jég → víz
rendezett → rendezetlen ($S \uparrow$)

$$\boxed{\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{Q_{M12}}{T(v_{M2} - v_{M1})}}$$

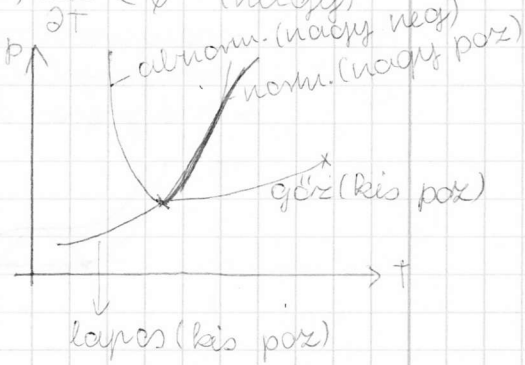
példa: folyadék → telített gőz

$v_{M2} \gg v_{M1} \longrightarrow \frac{dp}{dT} > \emptyset$

↑ biosi

- normális anyag: $V_{M2} > V_{M1} \longrightarrow \frac{dp}{dT} > \emptyset$ (nagy)
- abnormális anyag: $V_{M2} < V_{M1} \longrightarrow \frac{\partial p}{\partial T} < \emptyset$ (nagy)
- szublimáció

$\frac{dp}{dT} > \emptyset$ (biosi)

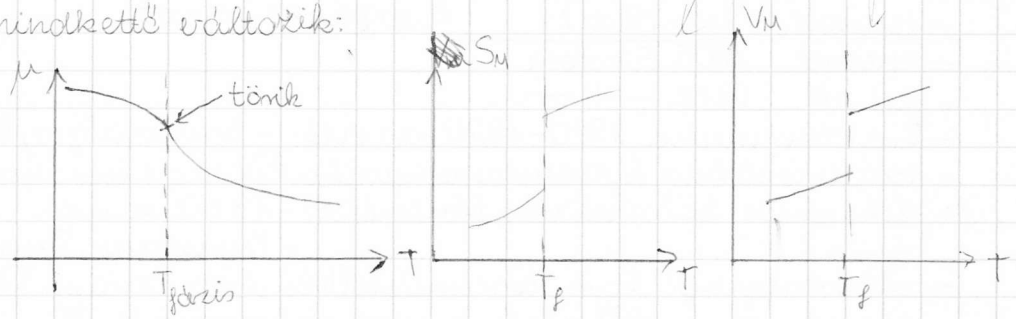


Fázisátalakulások osztályozása (Ehrenfest)

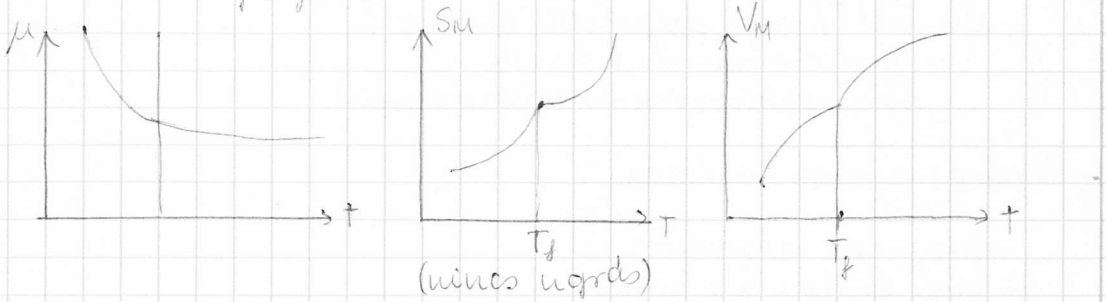
- Elsőrendű fázisátalakulás:

$S_M = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$; $v_M = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$ (első deriváltak ugrik)

- mindkettő változik:



- Másodrendű (folytonos)



(első deriváit folytonos, de a második deriváit (a görbület) ugrik)

$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$ Levezetés: $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S_M}{\partial T}\right)_p$

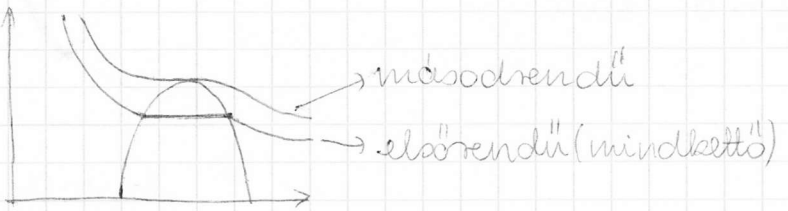
$\left(\frac{\partial S_M}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$ ~~ugrik~~ → c_p ugrik

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_M}{\partial p}\right)_T \sim -k_T \rightarrow \text{ugrik}$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial V} = \left(\frac{\partial V_M}{\partial T}\right)_p \sim \beta_p \rightarrow \text{ugrik}$$

↑ Clausius - Clapeyron nem érvényes másodrendűre ($\Delta V = 0$)

Példa: - szupravezetés
- szuperfolyékonyság
- mágneses átalakulások



Kvantumfizika

- Kvantummechanika helye:

  - mechanika (16-17. sz.)
  - elmélet (19. sz.)
  - termodin (17-19. sz.) ↑ klasszikus korszak
  - speciál 1905. Einstein
  - ált. rel. 1916. — " —
  - kvantummecha 1900-1920-as évek: - Schrödinger, Bohr, Heisenberg
  - relativisztikus kvantummechanika (Dirac, Klein-Gordon)
  - elektromos kölcsönhatás tkrelmélete - 1950-es évek
    - Feynmann, Dyson, Tomonaga
  - elektrongyenge kcsh. tkrelmélete (Weinberg, Salam, Glashow)
  - standard modell - erős, gyenge, elektromos kcsh.
    1960 - 2015. Gell-Mann

  - ún. GUT (nagy egyesített elmélet)?
    - grav. + másik három
      (szuperhúr, szuperszimmetria)

- 3 párhuzamos történet

  - feketetest sugárzás
  - fény és anyag kcsh.
  - atommodell

1., Elektromágneses sugárzás
1814. Fraunhofer → Nap vonalas színképe (hélium)
1859. Gustaf Kirchhoff: látható fényre pl. Ha vonzatott
anyel el ahol sugároz
→ feketetest fogalma: mindent elnyel
1879. József Stefan: kibocsátott teljesítmény $\sim T^4$
1896. W. Wien: eltolódási tv.
(1918)

1900. Rayleigh - Jeans közelítő elmélet (ultraibolya katasztrófa)
1900. Planck (1918. Nobel) kvantumhipotézis
„A tapasztalat mutatja meg, jó-e v. nem."

2., Fény és anyag kcsh.

17-18. sz. Huygens - Fresnel: fény - hullám
1803. Thomas Young - kettréses kísérlet → fény hullám
1887. H. Hertz - ultraibolya fényre fémekből elektronok lépnek ki
1905. Lénárd Fülöp - fotoeffektus kvantitatívan
1905. Einstein: magyarázta (1932 Nobel)

3., Atommodellek

i.e. 4. sz. Démokritosz: „atomosz"
1838. Faraday: katódsugárzás
1870. Mengyelejev: periódusos rendszer
1880. Rydberg: vonalas színképeket rendszerezte
1897. J. J. Thomson - elektron felfedezése (Nobel)
1904. ——"—— - szilváspuding - modell
1909. aranyfólián szórási kísérletek He-atommagokal (Geiger)
1911. Rutherford: „atomi naprendszer" (Nobel)
1913. Bohr - modell (1932 Nobel)
1914. Franck - Hertz kísérlet
1922. Stern - Gerlach: elektron spinje
1924. de Broglie: anyaghullám elmélet
1927. Davisson - Germer kísérlet
1926. Schrödinger - kvantummechanika alapegyenlete (1933 Nobel)
1927. Heisenberg határozatlansági elv
→ elemi részek fizikája

Hőmérsékleti sugárzás

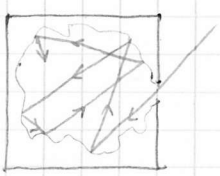
Kirchhoff: emisszió és abszorpció összefügg egy testre ami termikus egyensúlyban van.

ν: frekvencia $\quad \frac{e(\nu, T)}{a(\nu, T)} = u(\nu, T)$

↑ univerzális fv.

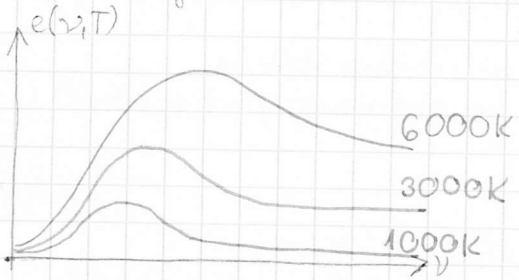
- Létezhet-e ilyen abszolút fekete test, hogy $a \equiv 1$?
Ha igen → $e(\nu, T)$ mérhető

- Jól közelítő:



- doboz kis lyukkal, mindent elnyel, cserélve sugároz

Eredmény:



– megfigyelések:

Stefan-Boltzmann-tv.

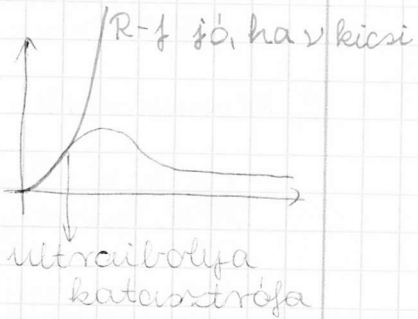
$$\int_0^\infty u(\nu,T)\,d\nu = \sigma T^4$$

(σ: S-B állandó)

Wien-féle eltolódási törvény: $\lambda_{max} \cdot T = \text{const}$

Klasszikus elmélet: (hullám = fény)

Rayleigh-Jeans $u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2$



Planck: jól illeszkedő függvény:

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\cdot\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

ahol $h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s Planck-állandó

– kvantum hipotézis: fény csak $h\nu$ energiaállapotokban lehet,

$$h\nu < h\nu_{max} = k_B T$$

(V.ö. ekvipartíció-tétele)

// olyan mint ha részecskék lennének

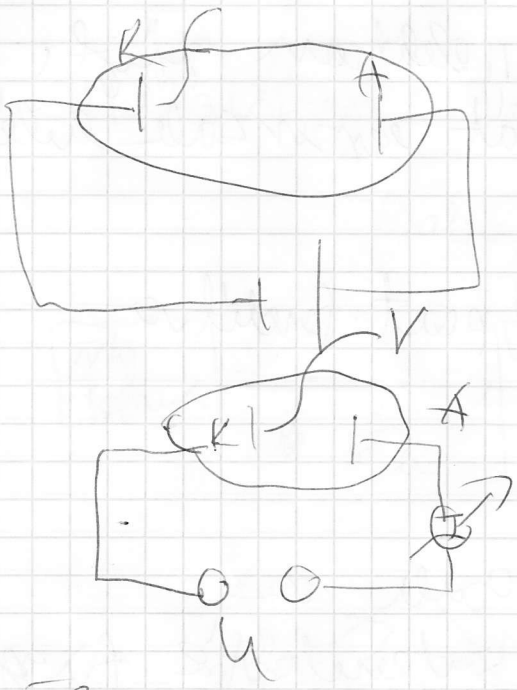
– Planck: matematikai segédeszköz

– Einstein: valódi fizikai elm.

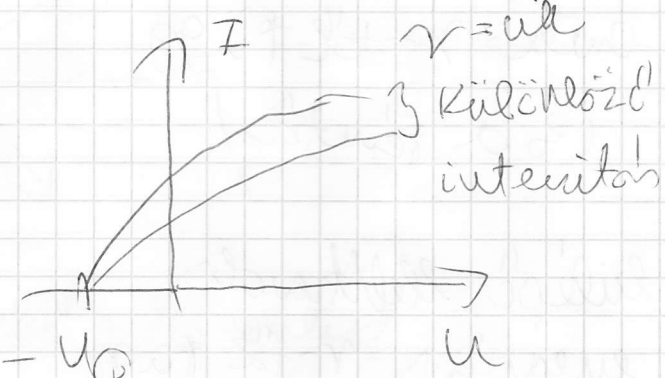
SÁGI OLIVER

Fény és anyag kölcsönhatása (fotoeffektus)

Katódsugárcső: egyszerűen ha katódot fénnyel besugárzunk



visszatartás: elnyúlt Filép





Megfigyelés

fotoeff: függ ν-től

IR nincs

UV: van

Klasszikus várakozás nem ν-től

csak a fény intenzitásától

„elektron gyűjti a energiát keresztsak kilép"

Van lezárási fesz.

csak ν-től függ

(és a fémtől)

part fordítva

kilépő elektronok energiája ν-től függ

csak az intenzitástól függ

$$eU_0 - \frac{1}{2}mv^2 = E_{ein}$$

Nincs klasszikus magyarázat!

$$W_{ki} - \frac{1}{2}mv^2 = E_{ein}$$

Einstein: Fizikai tartalom

$E_{foton} = h\nu$ fény részecskéje

1 foton maximum 1 elektronnal

$E_{ein} = h\nu - W$

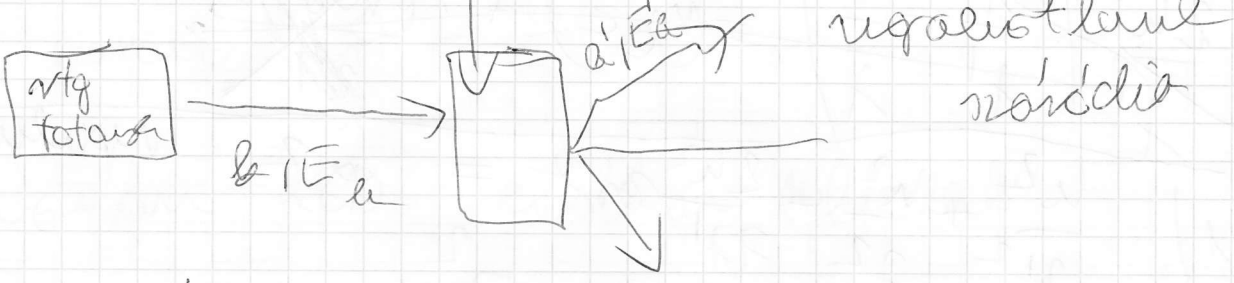
Általában $E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4}$

fotonra $E = pc$

$E = h\nu$ mert $p = \frac{h}{\lambda}$

Hullámszám $k = \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow p = \hbar k$

Szabad elektronokon





p - elektron impulzus

m_0 - elektron nyugalmi tömege

1) $\frac{h^2}{\lambda^2} = \frac{h^2}{\lambda'^2} + p^2 - 2\frac{ph}{\lambda'}\cos\vartheta$

2) $m_0^2c^2 + \frac{h^2c^2}{\lambda^2} = \frac{hc}{\lambda'} + \sqrt{(m_0c^2)^2 + (pc)^2}$

$\frac{h^2c^2}{\lambda^2} + \frac{h^2c^2}{\lambda'^2} - \frac{2h^2c^2}{\lambda\lambda'} = (m_0c^2)^2 + p^2c^2$

1) $p^2 = h^2\left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda'^2}\right) + 2\frac{ph}{\lambda'}\cos\vartheta$

$$\frac{h^2c^2}{\lambda^2} + \frac{h^2c^2}{\lambda'^2} - \frac{2h^2c^2}{\lambda\lambda'} = (m_0c^2)^2 + 2c^2 ph\cos\theta + 2c^2 ph\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)$$

$$\frac{2c^2h^2}{\lambda'^2} - \frac{2c^2h^2}{\lambda\lambda'} = (m_0c^2)^2 + 2c^2 ph\cos\theta$$

$$\frac{2h^2}{\lambda'}\left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda}\right) = (m_0c^2)^2 + 2ph\cos\theta$$

Impulso

1) $$\frac{h^2}{\lambda'^2} + \frac{h^2}{\lambda^2} - \frac{2h^2}{\lambda\lambda'}\cos\theta = p^2$$

Energía

2) $$\left[m_0c^2 + hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)\right]^2 = (m_0c^2)^2 + p^2c^2$$

$$2m_0hc^2\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) + h^2c^2\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)^2 = p^2c^2$$

$$\frac{2m_0hc}{h}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) + h^2\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right)^2 = h^2\left(\frac{1}{\lambda'^2} + \frac{1}{\lambda^2}\right) - \frac{2h^2\cos\theta}{\lambda\lambda'}$$

$$\frac{2m_0c}{h}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) + \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda'^2} - \frac{2}{\lambda\lambda'} = \frac{1}{\lambda'^2} + \frac{1}{\lambda^2} - \frac{2\cos\theta}{\lambda\lambda'}$$

$$\frac{m_0c}{h}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) = \frac{1}{\lambda\lambda'}(1 - \cos\theta)$$

$$\frac{m_0c}{h}\left(\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda\lambda'}\right) = \frac{1}{\lambda\lambda'}(1 - \cos\theta)$$

$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\varphi)$ ← Saját levezetés!

$\left(\frac{h}{m_0 c}\right) = m$ Elektron Compton hullámhossza

Analógia fotonra: $\lambda_{Compton} = \frac{h}{m_0 c}$

Foton: $\lambda = \frac{h}{p}$

Thomson: 1896 elektron felfedezése

$\frac{e}{m}$ kiszámolt

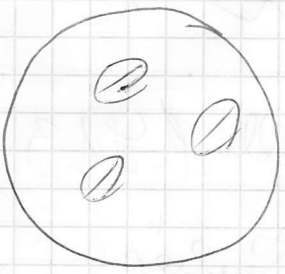
Millikan - cseppek → elemi töltés vagy sáp

Thomson modell → szétszóródás vizsgálata

↓

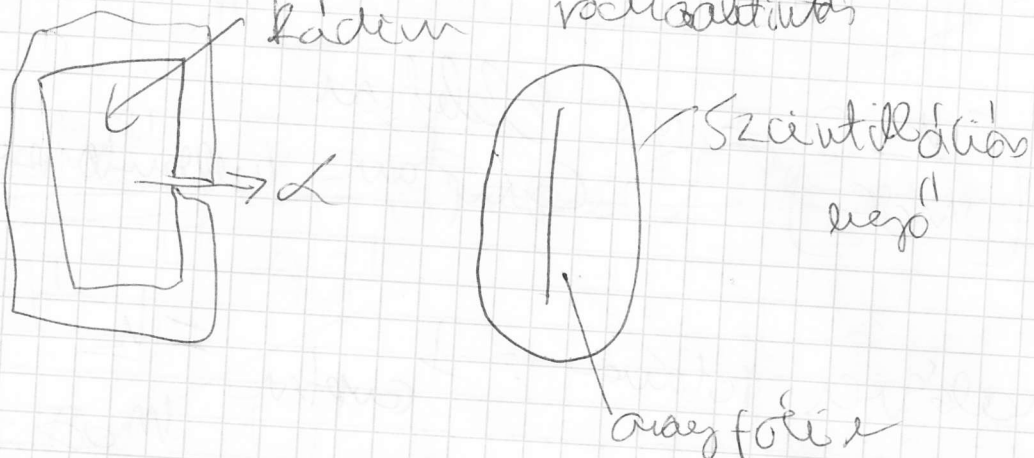
Atomban pozitív töltések hálózata az elektronok egyensúlyban vannak

Atom szerkezete



vagy tömegük pozitív "pudingja" + "mazsolák"

Rutherford: 1896 Becquerel
radioaktivitás



A részecskék nagy része nem térül el de nékány visszapattan.

⇒ Minta a tömegének közel fele a papírok visszapattanak



Atom
Naprendszer
kis térfogatú mélyén
nagy
tömege van

neutroncsillagoknak
$E_\alpha \sim 10^{-13}$ J

Bohr modell (1913)

Vonalas színkép: 1880 Rydberg
H atom a színkép vonalak
tökéletesen követi

$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$

$n_1 = 1$ Lyman (UV)
$n_1 = 2$ Balmer (VIS)
$n_1 = 3$ Paschen (IR)

Kerülő elektron → gyorsul sugárzás

Ad hoc hipotézis & nem sugárzó gyorsulás

- két állapot közötti energiát egy foton el vagy ad

Feltétel $L = n\hbar$ $[\hbar] = Js$

H-atom $n = 1, 2, \dots, \infty$



$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2}$

$r = \frac{4\pi\varepsilon_0 mv^2}{e^2}$

$L = mvr = n\hbar$

$mvr = n\hbar$

$r = \frac{4\pi\varepsilon_0 n^2\hbar^2}{e^2 m^2 r^2}$

Finomszerkezeti állandó

$v = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \cdot n\hbar} \sim \frac{1}{n}$ $\quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}$

$v_n = \frac{\alpha c}{n}$

$[\alpha] = 1$ $\quad \alpha \approx \frac{1}{137} \ll 1$

$$r_n = \frac{\hbar c \alpha n^2}{\alpha^2 c^2 m} = \frac{\hbar}{m_e c} n^2$$

$\frac{\hbar}{m_e c}$: a_B : Bohr-sugár

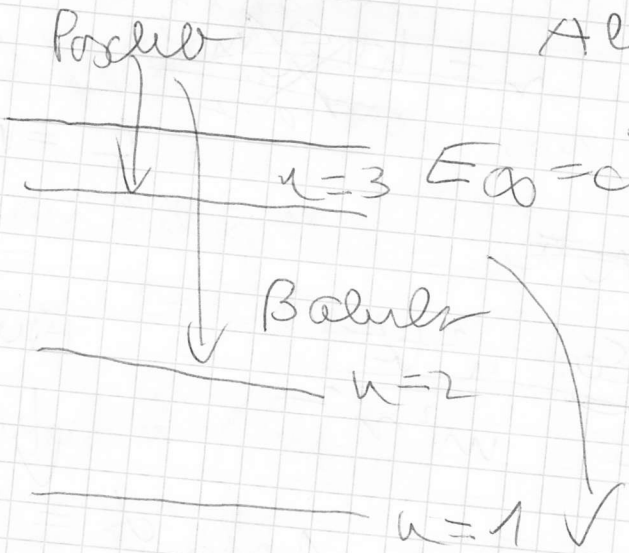
$$a_B = \frac{\lambda_{compton}}{\alpha 2\pi}$$

$$E_n = E_{kin} + E_{pot} = -\frac{1}{2} m \alpha^2 c^2 \frac{1}{n^2}$$

Elektron ionizációs energiája

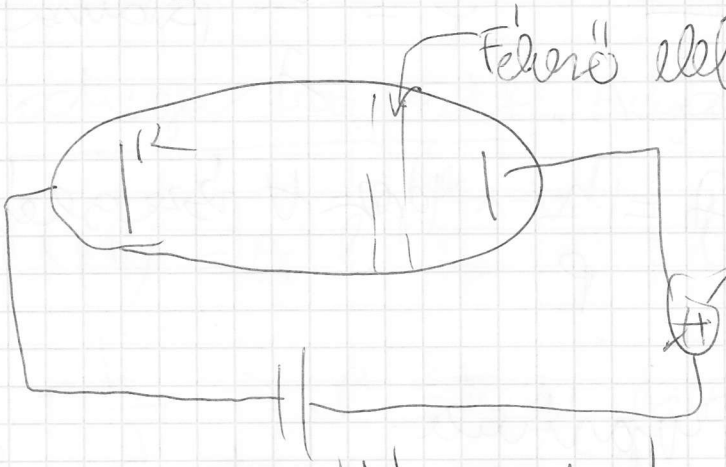
$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \qquad E_0 \approx 13{,}6\,eV$$

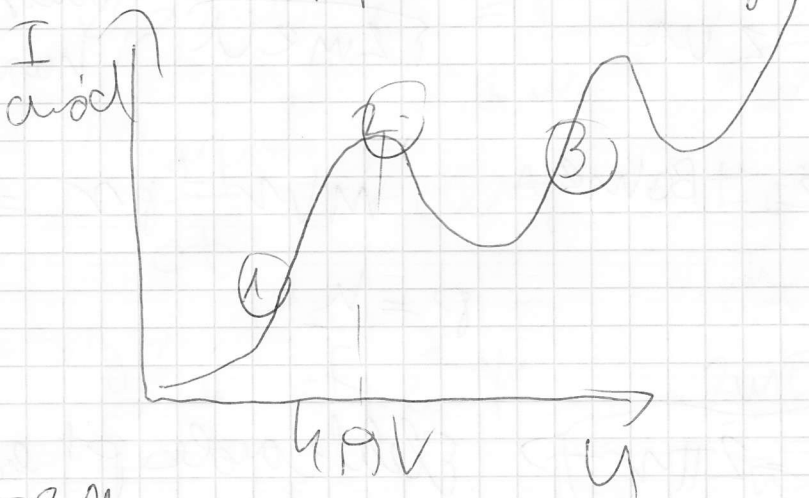
Alapállapoti kötési energia



Az atomi állapotok nem csak fénnyel gerjeszthetők, más külső állapotai az atomi e-nak

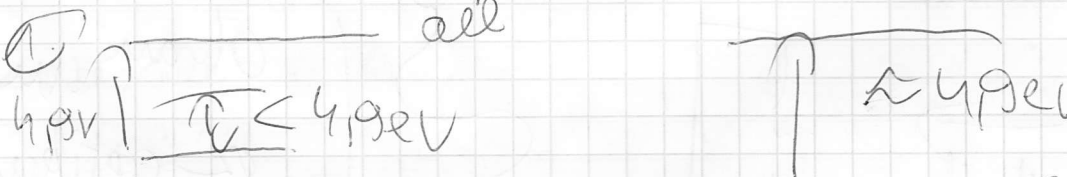
Franck – Hertz – elrendezés





Elektronok gyorsulnak → nagyobb energiával ütköznek Hg atomokkal

próbálja a Hg-optikai átmeneteit



nincs energia átadás

Rugalmatlanul ütköznek → e⁻ energiát vesznek

de Broglie: $p = \frac{h}{\lambda}$ fotonra

$\rightarrow \lambda = \frac{h}{p}$ igaz-e részecskére

e^--t gyorsítunk:

$eU = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$

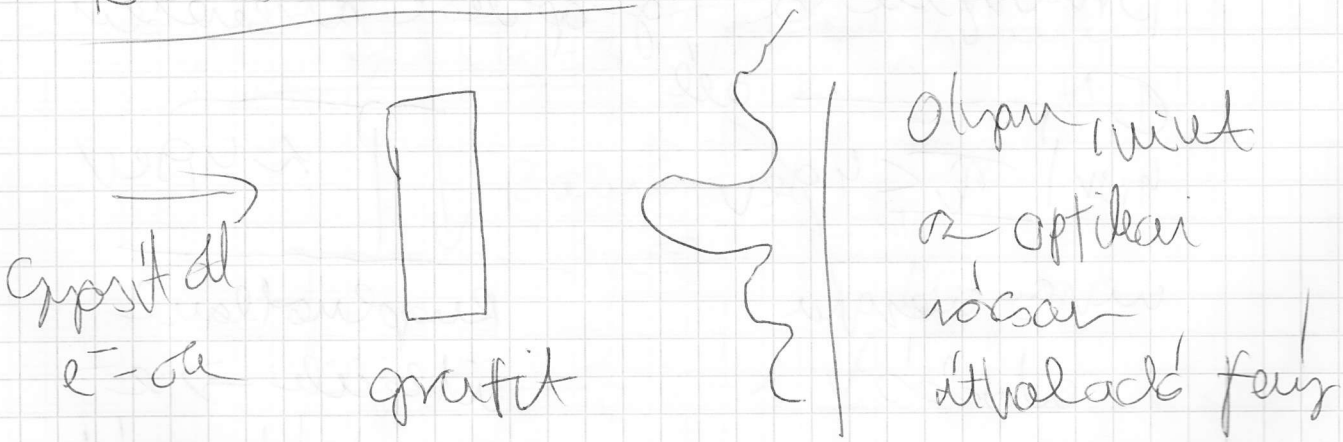
Elektron mikroskopban használják

de Broglie + Bohr $mvr = pr = nh$

$p = \frac{h}{\lambda}$

$n \cdot \lambda = 2\pi r$ → Elektronok pl körül álló hullámokat alkotnak

Davisson - Germer:



1926: Telitették az e^--t hullámokra (hullámegyenlet írja le)

A hullámfüv jellemzését ne fat

Schrödinger-egyenlet: Anyaghullám

$$\Psi(x,t) = A\, e^{i(kx-\omega t)} \quad 1D$$

$$p = \frac{h}{\lambda} \rightarrow p = \hbar k \text{ és } E = \hbar\omega$$

Klasszikus $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi = -\frac{i}{\hbar} E\Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -k^2\Psi = -\frac{2mE}{\hbar} E$$

A kettő E szerinti rendezés!

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x}$$ Időfüggő Schrödinger egyenlet

Klasszikus hullám

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

Stacionárius Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\Psi + V(r)\Psi = E\Psi$$

sajátérték

sajátfüggvény

Kvantált E

Szemlélet: $|\psi|^2$ ~ Born 1927

részegész

$$\int \psi^2 dV = 1$$

Térfogat

↓

Hullámtermészet következtében következménye

$$\psi(x,t,e,u) = A\, e^{i(kx-ut)}$$

Hol van? $\quad \beta = tub$

Mikor van? $\quad \Delta x \Delta p \approx h$ Határozatlansági reláció

Periódusos rendszer

Schrödinger-egyenlet megoldása H atomra

$$\psi(n,l,e,\varphi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{radiális valószínűség}} \underbrace{Y_l^m(\vartheta,\varphi)}_{\text{szögfüggő valószínűség}}$$

mellékkvantumszám ↓ ↑ főkvantumszám

mágneses kvantumszám ↓

Ha $n=1 \quad l=0 \quad m=0 \rightarrow 2e$

$n=2 \quad l=0$ vagy $1 \quad m=-1,0,1$

$\rightarrow 8e$

Elektronburok stabil állapotban 2e

H $1s^1$ He $1s^2$

Li $1s^2 2s^1$ Be $1s^2 2s^2$ B $1s^2 2s^2 2p^6$ Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

Na Mg $3s^2$ Al $3s^2 3p^1$ Ar $3s^2 3p^2$

K Ca 3d1

hs belső a 3d-t

↓ Eltakarja a külső héjat

a d nincs betöltve → az e^--ek

$s \rightarrow \ell = 0$

$p \rightarrow \ell = 1$

$d \rightarrow \ell = 2$

$f \rightarrow \ell = 3$

tudnak vonzani

4r-ben nem lesz

↓ teljesen nem lezárt pálya