SIMON FERENC
f.simon@eik.bme.hu

6 db kis zh
nagy zh

2014.09.09.
Kis. fiz. 3.

- U.a. tételsor, mint tavaly: 1 szabadon választott + 1 kiadott tétel
- Ujsághy Orsolya jegyzete, de inkább drai anyag
  Tóth András jegyzete (Termodinamika)

Tudományos megismerés folyamata:

→ Megfigyelés (később már kísérletek) → Fizikai mennyiségeket rendelünk hozzá →
→ Összefüggések megállapítása → elméletet alkotunk (jóslatokat tesz)

ELLENŐRZÉS

Példa: tömegvonzás tv.-e

- bolygómozgás (paradigmaváltás) ← hurkokat látunk (retrográd mozgás)
- év, hónap ... definiálása
- a Nap 1 nap alatt megy körbe, Hold 1 hónap alatt ...
- Ptolemaiosz (Kre IV. sz.): geocentrikus világkép

A hurkot magyarázta

← még egy körön mozog → hurkot

Paradigmaváltás: vmi régi elméletet eltörlünk, újat alkotunk
↓ következtében (Thomas Kuhn)

Kopernikusz: heliocentrikus
↳ nem a megfigyelést miatt, hanem spekulatív úton jutott erre az elméletre
↳ retrográd mozgás egyszerűbb magyarázata:

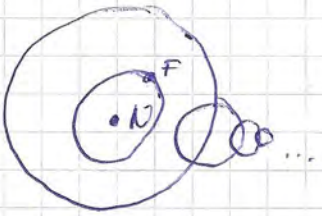
Az egyszerűbbet kell elfogadnunk az alkalásban a fizikában.

- még pontosabb megfigyeléseket:

Tycho Brache 1580~: jóslatokat kértek tőle → megfigyelte a bolygókat
→ Kopernikusz elmélete nem annyira OK →
→ legyenek körön mozgó körök + heliocentrikus világkép

→ finomítgatta és a vége:

meg több kör!




Kepler: Tycho Brache tanítványa
1610 ~

→ Marsot figyelte ő is (szerencse: legnagyobb ellipszisűtása)

→ ellipszis pályán mozognak (Kepler-tv.)

- Galilei:

→ megerősítést ad a bolygómozgásban: Vénusz fázisai
Jupiter holdjai

- Newton: tömegvonzás $F \sim \frac{1}{r^2}$

→ igazi elmélet!

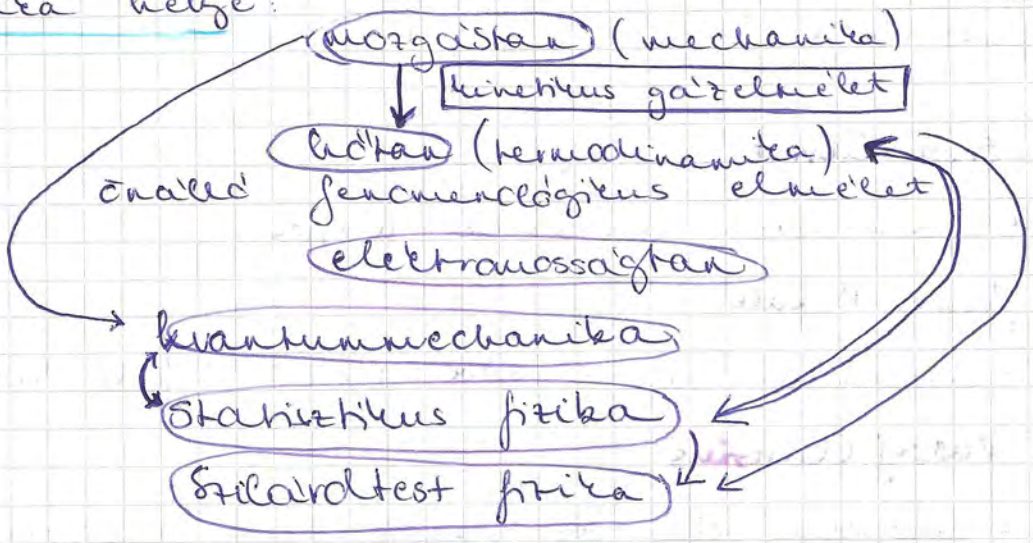
---

Miért tanulunk termodinamikát?

- fizika fejlődéstörténeti szempontjából fontos
- modern problémákénál hasznos munkamenet
- hétköznapi folyamatokban megértése
- kiselméleti fizikát jól szemléltéti
- fekete lyukak: entropia fogalma (rendezetlenség)
- műszaki + biológiai folyamatok → modern alkalmazások
- stat. fiz-ben előkerül
- supravezetés ... - műtszig lesz rá később

2014.09.09.
kis. fiz. 3.

## Termodinamika helye:




## Termodinamika története:

Simonyi: Fizika kultúrtörténete
Wikipedia

1650 **Otto v. Guericke**:

- vákuumot állított elő
- Arisztotelészt cáfolta, hogy a természet irtózik a vákuumtól

1656 **Robert Boyle**:

- összefüggés a gázok nyomása, térfogata és hőm. e között

1679 **Denis Papin**

- Boyle tanítványa
- felfedezte a kuktát ☺

1697 **Thomas Savory**

- első gőzgép (kulka szelep) hőből mech. energia

1712 **Thomas Newcomen**

- javított gőzgép

1720 **Joseph Black**:

- mi a hő?
- kalorikum - elmélet: a hő szubszt.ancia, oszthatatlan folyadék, hideg testnek nincs ilyen anyaga (szubszt.anciája), csak szubszt.ancia, aminek nincs súlya (Tömege = 0)
- Fogalmak: hőmennyiség
  fajhő
  hőkapacitás
  látens hő (jég megolvadásához szükséges)
  kalória

1798 **Count Rumford**

- ágyúcsövek fúrásakor bármennyi hő termelhető mech. munkával

→ kinetikus elmélet: a hő mozgás
(James Watt: Black segédje)

1824 Sadi Carnot:

- modern hőtan mechanikai alapjai

1841 James P. Joule:

- mechanikai munka hővé alakul: Joule-kísérlet

1850 Rudolf Clausius

- kalorikum elm. és kinetikus elm. ekvivalens, ha a kalorikum megmaradását az energiamegmaradással helyettesítjük

1860 Statisztikus termodinamika: Maxwell, Boltzman, Planck, Clausius, Gibbs

## Empirikus hőmérséklet:

- szubjektív tapasztalat (meleg, hideg...)
- hő és hőmérséklet külön fogalmak: láng ↔ meleg vasdarab
- Tapasztalatok:
  - adott térf.-ben egy test hőm.-e állandó értéket vesz fel
  - az érintkező testek hőm.-e azonos
  - fizikai paraméterek (sűrűség, szín, hossz) függ a hőm.-től

## A termodinamika 0. főtétele:

Ha 2 test (A és B) azonos hőm.-ű, és B és C is azonos hőm.-ű, akkor A és C is azonos hőm.-ű.

$$\left.\begin{array}{l} \boxed{A} \leftrightarrow \boxed{B} \\ \boxed{B} \leftrightarrow \boxed{C} \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{A} \leftrightarrow \boxed{C}$$

## Empirikus hőm.-i skála:

- mérendő mennyiség: pl. Hg. sűrűsége
- skála-törvény (lineáris: egyenletes beosztások)
- egység
- nulla pont

Celsius-skála: 0°: olvadó jég; 100°: forrásban lévő víz
higanyos hőm. hosszát mérjük: $x(t)$ hossza

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

Baj: nyomás más a Föld egyes részein

2014. 09. 09.
kis. fiz. 3.

⇒ hozzátesszük: légköri nyomáson: $10^5$ Pa

ez is változik ☺

## Ideális gáztörvények skálája:

Ideális gázok egyesített gáztörvénye:

$$\boxed{pV = nRT}$$

n: anyagmennyiség
R: gázállandó
T: abszolút hőm.

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

(dimenziós fizikai állandó → mértékrendszer választástól függ)

- skálatörvény: $(pV)_T$ → $p \cdot V$ adott T hőm.-en

GÁZHŐMÉRŐ

- szobahőm. körül lineáris (gázok cseppfolyósodásakor már nem)
- Kelvin: 1 K = 1 °C
- skála fixpontjai: $T_f$, $T_0$ ↖ olvadó jég, $\frac{1}{100}$-a

  ↑ forrásban levő víz

- R mérése:

$$R = \frac{(p \cdot V)_f - (p \cdot V)_0}{100 \cdot n}$$

0 °C-on $p \cdot V$ véges

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

↑ jég abszolút hőmérséklete

$$\boxed{T(K) = t(°C) + 273{,}15}$$

# Kinetikus gázelmélet

## Feltevések:

- apró gömbök a részecskék: $d \ll \ell$ ← szabad úthossz (addig ∅ ütközés)
- minden ütközés rugalmas
- nincs kitüntetett irány a mozgásban

– 6 dimenziós fázistér: $\underline{r}$ hely
$\underline{v}$ sebesség

– elemi térfogat: részecske benne van

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

A valószínűsége, h. ide esik

↓

N: ösz. részecskeszám

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

sűrűség fv.

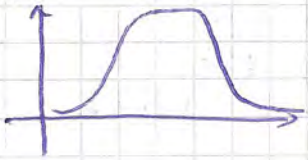
$d\tau$ elemi fázistérfogat

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

Adott mennyiség várható értéke: $q(\underline{r}, \underline{v}, t)$

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

→ pl. Gauss-fv.



Mi a rendszer legvalószínűbb állapota?

$f(x)$ sűrűség-fv.

$$\bar{x} = \int x \cdot f(x)\, dx \quad \text{(várható érték)}$$

$$\sigma_x^2 = \int x^2 f(x)\, dx - \left(\int x f(x)\, dx\right)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (\text{szórás}^2)$$

## Nyomás:

kocka:

$V = L^3$

részecskék tömege: $m$

rugalmas ütközés a falral $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$ időközönként

Impulzusátadás:

$$\Delta p_x = 2 m v_x$$

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{m v_x^2}{L}$$

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

átlagolni kell → $p = \frac{N \cdot m \cdot \overline{v_x^2}}{V}$ →

független irányú mozgás: $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$

$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}$

2014.09.09.
Kis-fiz. 3.

$p = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{3} m \cdot \bar{v}^2$ bevezetve $n_V = \frac{N}{V}$ részecske sűrűség

$$p = n_V \cdot \frac{1}{3} m \bar{v}^2$$

Összefoglalás: nyomás (fenomenologikus)
részecske seb. (mikroszkopikus)

Átlagos mozgási energia:

$$\bar{\varepsilon}_m = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

$$p = \frac{2}{3} n_V \bar{\varepsilon}_m$$

gáztevezéke:

$n_V = \sum_i n_{V,i}$ $n_{V,i}$: komponensek sűrűsége

$$p = \frac{2}{3} \sum_i n_{V,i} \bar{\varepsilon}_{m,i}$$

PARCIÁLIS GÁZNYOMÁS
(DALTON-TÖRVÉNY)

---

## Kinetikus gázelmélet

2014.09.16.
Kisfiz. 3.

$p = \frac{N m \bar{v}^2}{3V}$ ; $n_V = \frac{N}{V}$ ; $\bar{\varepsilon}_m = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$ (előző óra)

$$\boxed{p = \frac{2}{3} n_V \bar{\varepsilon}_m}$$

## Hőmérséklet a kinetikus gázelméletben

$pV = NkT$ „Pontek Van, Nem kell Tanulni" :)

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

kinetikus energiával $pV = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2 = \frac{2}{3} N \bar{\varepsilon}_m$

$$\boxed{kT = \frac{2}{3} \bar{\varepsilon}_m} \rightarrow \boxed{\bar{\varepsilon}_m = \frac{1}{2} kT}$$

3-mas szám: $\bar{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$
↳ négyzetes tagok számából az energia kifejezésében

↳ egyszerűnek szabadsági fokok száma: $3 = f$

↳ kétatomos molekulánál, ami merev tengelyen: $f = 5$
mert energiában: $\frac{1}{2} \Theta \omega^2$

↳ kétatomos molekula, rezeghetnek: $f = 7$
$\frac{1}{2} D x^2 + \frac{1}{2} m \dot{x}^2$

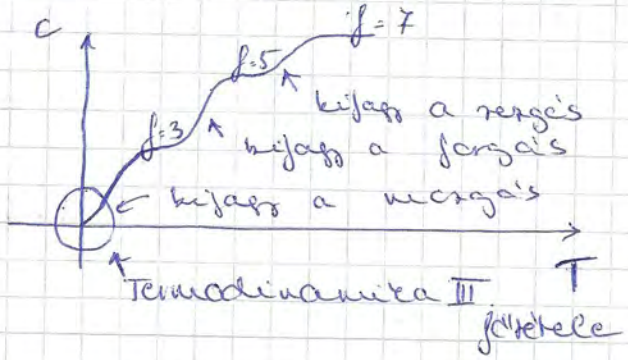
## Ekvipartíció tétele

Szabadsági fokonként $\frac{1}{2}kT$ energia jut, egyenletesen oszlik el.
(Nem bizonyítottam. 1 tömegpontra bizonyítottam, a tétlire motiváltam)
Biz.: Stat. fiz.

Ideális gáz belső energiája: $\boxed{U = N \cdot \frac{f}{2} kT}$
→ rendszertől függ (szab. fok)

Megj.: Fajhő, hőkapacitás hőmérséklet szerinti függése: $C = \frac{dU}{dT} = N \frac{f}{2} k$

Kísérletben:

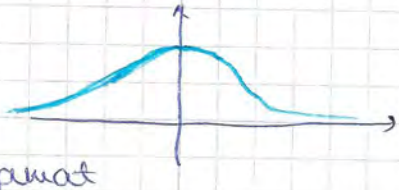



## Maxwell-féle sebességeloszlás

eddig $\bar{v}^2$: átlagseb.

Matematikai háttér:

Gauss-fv.: $e^{-x^2}$



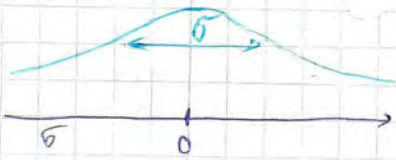
összes véletlen folyamat

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

Gauss-féle sűrűségfv.:

$\sigma$: szórás

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




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

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

$$\int_{-2\sigma}^{2\sigma} g(x)\,dx = 95\%$$

$$\int_{-3\sigma}^{3\sigma} g(x)\,dx = 99{,}7\%$$

Gondolatmenete: $f(\underline{v}) = f_1(v_x)\, f_2(v_y)\, f_3(v_z) = f_1^3$ (mivel $v_x, v_y, v_z$ függetlenek)
↖ sebesség-eloszlás sűrűségfv-e
nem bizonyítom be!

Maxwell-javaslata
Csak kell, ami nem függ $v_x$ irányától → $v_x^2$ legyen!

$$f_1(v_x) = A \cdot e^{-\alpha v_x^2} \rightarrow f(\underline{v}) = A^3 \cdot e^{-\alpha v^2}$$

és $\bar{v}^2 = 3\,\bar{v}_x^2$

8 –

A és $\alpha$ meghat.: $\overline{v_x^2} = A \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} dv_x$

analógia:
$f(x)$ sűrűségfv.
$\bar{x} = \int x \cdot f(x)\, dx$
$\sigma_x^2 = \int x^2 f(x)\, dx - \left[\int x \cdot f(x)\, dx\right]^2$
$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$

$g(x)$ (Gauss-fv.) tulajdonsága:

$$\sigma_m^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 g(x) - \underbrace{\left[\int_{-\infty}^{\infty} x \cdot g(x)\, dx\right]^2}_{\text{páratlan fv. integrálja } = 0}$$

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \cdot e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx$$

$x = v_x$
$\sigma^2 = \overline{v_x^2}$

Kettőssel

$$\boxed{A = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \overline{v_x^2}}} \quad \text{és} \quad \alpha = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\overline{v_x^2}}}$$

$f_1(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sqrt{\overline{v_x^2}}}\, e^{-\frac{1}{2} \cdot \frac{v_x^2}{\overline{v_x^2}}} \Rightarrow f(v)$ ennek a köbe

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2} = \frac{2}{3}\frac{\overline{E_m}}{m} = \frac{kT}{m}$$

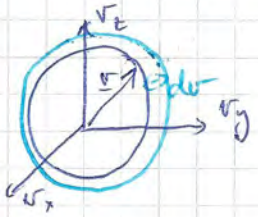
$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$$

eredmény: $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = \text{const} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ $E_m$

$kT$: átlagos energiát jellemzi, azzal arányos + az attól való eltérést is elvette az összefüggésből

Kísérleti ellenőrzés:

$v$ térben eloszlás:




azonos seb. részecskék gömbhéjakat alkotnak

Ennek a felülete: $4\pi v^2$

N db levegő részecskék száma:

$$dN = N \cdot \underbrace{4\pi v^2 f(v)}_{F(v)}\, dv$$

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

ezzel minden leírható: $\langle v \rangle = \int v \cdot F(v)\, dv \xRightarrow{\text{Parc. int.}}$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{és}$$

$$\langle v^2 \rangle = \int v^2 F(v)\, dv = \frac{3kT}{m}$$

$v_1$ és $v_2$ sebi. közé eső részecskék száma:

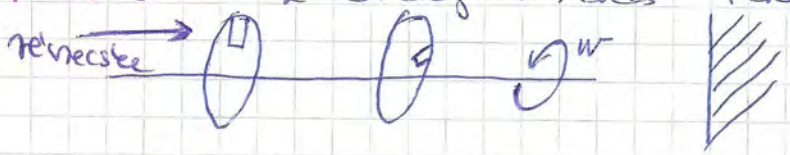
$$\int_{v_1}^{v_2} F(v)\,dv$$

F(v) mérése: Stern-kísérlet

falon van egy elhelyezés

$$L \cdot df = L w \Delta t = \frac{L^2 w}{v}$$

Lammert-kís. 2 korong azonos tengelyen




Akkor lehet az erőn, ha hiteles sebességgel repülnek

A lényeges eredmény: $e^{-\frac{E_m}{kT}}$ mozgási energia arány.

Példa: $\left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{kg\, s^2}{kg\, m^2}\right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{s}{m}\right)^3 = \frac{1}{\left(\frac{m}{s}\right)^3}$

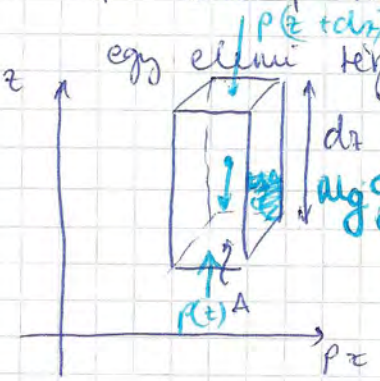
f(v) fv. dimenziója: $\left[N \sim \int v^2 f(v)\,dv\right] = 1$

A Föld nehézségi erőterében

$g$ = áll.

$T$ = áll. izoterm

egy elemi térfogat egyensúlya:




$dz$, $\rho(z)$: sűrűség

Erőtér egyensúlya:

$$p(z+dz)A - p(z)A + A\,dz\,\rho g = 0$$

Taylor sor:

$$p(z+dz) = p(z) + dz\frac{dp}{dz} + o(dz)^2$$

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

és $\rho(z) = \frac{mg}{V} = \frac{N \cdot m}{V} = \frac{mp}{kT}$ (egy rétegre hatóerő, egységnyi gőtér)

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{mgp}{kT} \xrightarrow{\text{diff. egy}} \boxed{p(z) = e^{-\frac{mgz}{kT}} \cdot p(z=0)}$$

Barometrikus magasságformula

$$p = \frac{N}{V} kT = n_V kT \quad \text{innen}$$

$$\boxed{n_V(z) = n_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{helyzeti}}{kT}}} \qquad \varepsilon_{helyzeti} = mgz$$

A teljes energiára

$$\varepsilon_{teljes} = \varepsilon_{mozg.} + \varepsilon_{helyz.}$$

$$\boxed{f(\underline{r}, \underline{v}) \sim e^{-\frac{\varepsilon_{teljes}}{kT}}}$$

Transport folyamatok

diffúzió — hővezetés — impulzus transzport

Transport: Egy fizikai mennyiségnek van térbeli elosztása és ún. áramokat tart (pl. részecske-áram, hőáram)

Különböző részecske-sűrűség → anyagáram diffúzióval

Különböző hőm. → hőáram, hővezetés

Legáltalánosabb leírás: Boltzmann-egyenlet

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{hő} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{ütközésekből}$$

← részecske eloszlás időfüggése

Mi modellünk figyelembe veszi:

diffúzió + ütközések ← szabad úthossz közelítésben

Szabad úthossz közelítés: $\bar{\ell}$ — $\bar{\ell}$ átlagos szabad úthossz

mered golyó

ℓ egy cső ben halad, ha lesznek valaki → ütközik, h. ne ütközzön 2d átmérőjű csőre van szükség.

↳ d sugarú cső

$$\boxed{\bar{\ell} \cdot d^2 \pi = \frac{V}{N}}$$

uj meny.: $\sigma$: hatáskeresztmetszet

szabad úthossz meghat.

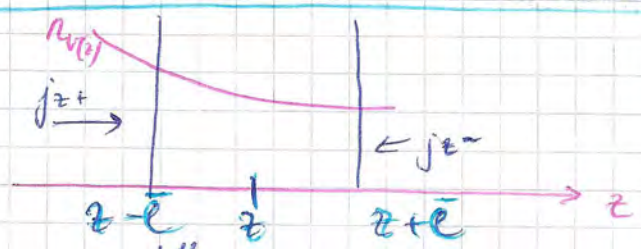
$$\boxed{\sigma = d^2 \pi}$$

Ideális gázban: $\frac{V}{N} = \frac{kT}{p} \rightarrow \bar{\ell} = \frac{kT}{\sigma p}$

Pl.: $T = 300\,K$, levegő $\Big\}$ $\bar{\ell} = 1\,\mu m \gg d = 1\,Å = 10^{-10}\,m$

$T = 10\,K$, He, 1 bar $\Big\}$ $d = 31\,pm \Rightarrow \bar{\ell} = 1\,mm$ ← egész nagy!

## Diffúzió a szabad úthossz közelítésben




$j_z$ : anyagáram sűrűség

pl. $[j] = \frac{A}{m^2} = \frac{C}{m^2 s}$ áram

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

$$j_z^{diff} = j_{z+} - j_{z-}$$

diffúziós részecskeáram

áthalaván: $j = \frac{1}{4} n_v \cdot \bar{v}$ ; $\frac{db}{m^3} \cdot \frac{m}{s} = \frac{db}{m^2 s}$

???

Részecskék jobbra-balra, felgombából kilépnek, belépnek → innen az $\frac{1}{4}$

$$\Rightarrow j_z^{diff} = \frac{1}{4} \cdot \bar{v} \left( n_{v+} - n_{v-} \right)$$

szabad úthossz közelítés: matematikailag nem egzakt!

Olyan pici vastagságú db-ot vizsgálunk, aminek a vastagsága: $\bar{e}$

$$n_{v\pm} = n_v(z \mp e)$$

↓ Sorba fejtjük — ezen belül vizsgálom a szabad úthosszt.

$$n_{v+} = n_v(z) - \frac{dn_v}{dz} \bar{e} \quad ; \quad n_{v-} = n_v(z) + \frac{dn_v}{dz} \bar{e}$$

$$j_z^{diff} = -\frac{1}{2} \bar{e} \cdot \bar{v} \frac{dn_v}{dz}$$

← részecskeszám gradiense

$j = -D \cdot \nabla n_v$ (↑ grad.)

$\frac{1}{2}$ - ebből $2 \cdot \frac{1}{4}$

diffúziós állandó: $D = \bar{e} \cdot \bar{v}$

$[D] = \frac{k}{m}$

$$j^{diff} = -D \nabla n_v$$

⇓ ki lehet hozni

$$D \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$$

⇒ tömegspektroszkópia: $^{235}U$, $^{238}U$ szétválasztása

Hasonlóan hővezetésre: $j_z^{hő} = -\lambda \frac{dT}{dz}$ vagy $j^{hő} = -\lambda \nabla T$

hővezetési tényező: $\lambda = \frac{f \cdot k}{6} n_v \bar{v} \cdot \bar{e}$

$[j] = \frac{J}{K} \frac{db}{m \cdot s} \cdot \frac{K}{m} = \frac{J\, db}{m^2 s}$ ⇐ $[\lambda] = \frac{J}{K} \frac{db}{m^3} \frac{m}{s} m = \frac{J}{K} \frac{db}{m \cdot s}$

# Reális gázok

Ideális: • elhanyagolható méret
• nincs kölcs. hat.

BAJ! → Nem minden ideális gáz pl. vízgőz (csapódódik)

van der Waals 1873 (Nobel 1910)

→ Néhány extra empirikus paramétert tegyünk be!

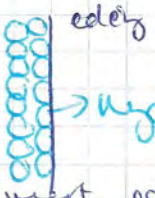
① molekuláknak véges kiterjedése van
② van kölcsönhatás pl. kohéziós erő (van der Waals-kh.)

Tekintsük: $p = \frac{nRT}{V}$ van kizárt térfogat

V helyére: $V - b \cdot n$

↑ anyagmenny.
empirikus paraméter

$p = \frac{nRT}{V - bn}$ + kohézió




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

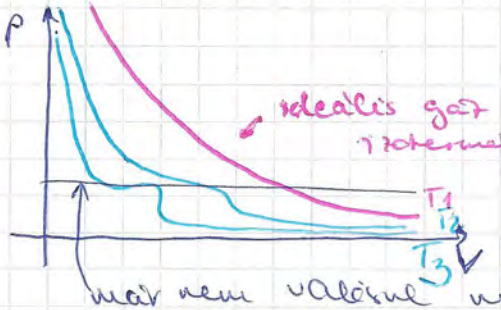
↑ empirikus param.
↑ négyzetes, mert pár-valószínűség / pár-sűrűség miatt

→ nyomás csökken, ha még 1 sor!

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

Reális gázok van der Waals-egyenlete

Magyarázza a halm. áll. változást.




$pV = nRT = \text{konst.}$

vdW

Baj: Nem egyértelmű fr.
Beállítok 1 nyomást → mennyi lesz a térfogat?

már nem valósul meg hirtelen → halmazállapotot vált → halmazállapot vált. indukációja.

## vdW gáz belső energiája

ideális gázon végzett munka

$U_{vég} - U_{kezd} = \int F\,dr = W$

$dW = F \cdot ds = p \cdot A \cdot ds = dV \cdot p$

↑ elemi munka
↑ elemi térf. vált.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V)\,dV$$

$\int p\,dV$-ra csak a kohéziós nyomást tekintsük

$$W_{kohéziós} = \int_{b\cdot n}^{V} p_{koh}(V)\,dV = -\frac{an^2}{V} + \frac{an}{b}$$

molekula-térfogat

Teljes belső energia:

$$U = \frac{f}{2}nRT - \frac{an^2}{V} + \frac{an}{b}$$

ha $V \to \infty$ $\quad U = \frac{f}{2}nRT$ -t kartom meg

$$\boxed{U = \frac{f}{2}nRT - \frac{an^2}{V}}$$

kisebb, mint $U_{ideális\ gáz}$

kis energiájú áll-ba vágyik!

⇒ spontán cseppfolyóssá válna → vmi megakadályozza: ENTRÓPIA

# Fenomenológiás termodinamika

2014.09.30.
kis. fz 3.

Fizikai mennyiségek:

Extenzív: $V, n, N, S$: entrópia
Intenzív: $T, p, \mu$ ← kémiai pot.

Additív mennyiségek, alrendszereken összeadódnak.
Alrendszerek kcsh-kor kiegyenlítődnek.

Egyensúly: A rendszerre jellemző fizikai mny-ek nem vált.-nak.
Az ezt jellemző fizikai mny-ek az ún. $\boxed{\text{állapotjelző}}$.

0. főtétel másként:

A rendszer magára hagyva eléri az egyensúlyi állapotát.

Kölcsönhatások jellemzése:

Intenzív mennyiség (termodinamikai erő) különbözősége hajtja az extenzív mennyiségek változásait.
↓
(kiváltott hatás) [ $F = m \cdot a$ ]

(Jegyzetben hiányzik:)

| kcsh | intenzív | extenzív | megjegyzés (kcsh-t megszabják) |
|---|---|---|---|
| mechanikai | J ⇐ $p \left[\frac{kg}{ms^2}\right]$ | $V$ $[m^3]$ | merev falak |
| anyagi | J $\mu$ (spec. eset: koncentráció) | $n, N$ ← anyagmny. | anyagáramlást nem megengedő falak |
| termikus | J $T$ | $S$ (entrópia) (ennek: Q hőmny.) | hőmegtartó falak |
| elektrosztatikus | J $\varphi$ (pot) $[V]$ | $q$ (töltés) $[As]$ | |
| elektromos polarizáció | J $\underline{E}$ (el. térerősség) $\left[\frac{V}{m}\right]$ | dipólusok $\underline{d} \cdot q = \underline{p}$ ← dipólmomentum $[m\,As]$ | elektromos áramvezetés |
| mágneses kcsh. | J $\underline{B}$ (mágn. indukció) $\left[\frac{Vs}{m^2}\right]$ | mágneses dipólmomentum $\vec{m} = (I \cdot A)$ $[A\,m^2]$ nem mágnesezettség!!! | |

! Zárt rendszer energiában nincs kcsh.

! Ahány kcsh: annyi állapotjelző

! Elég ∀ extenzívet ismerni + 1 intenzívet

! Probléma: Túl sok az állapotjelző!!! → Túlhatározott →
J-nek ennyiszerte az állapotjelző

pl. Boyle-Mariotte-tv.
$p \cdot V = \text{áll.}$

**Állapotegyenlet**: $f(p, V, T, S \dots) = 0$

Pl: Ideális gázra: $pV - nRT = 0$

→ Boyle-Mariotte: ha $T = áll \Rightarrow p \cdot V = áll.$

**Folyamat**:

Az állapotjelzők megváltozása

**Kvázi-statikus folyamat**

Olyan folyamat, ami egyensúlyi állapotokon keresztül zajlik.

**Reverzibilis folyamat**:

A külső hatásokat megfordítva a rendszer visszajut eredeti állapotába.

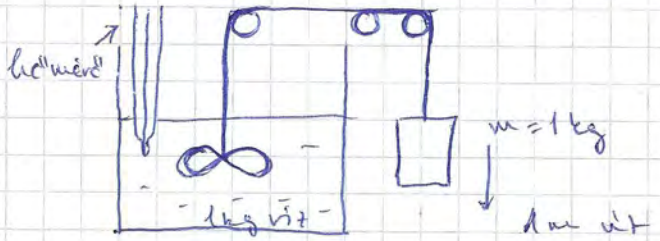
## A termodinamika I. főtétele:

Tapasztalat szerint: mechanikai munka hővé alakul (fordítva nem igaz)

$\boxed{\text{Count Rumford}}$ kísérlete (1. előadás) (nem substancia!!!)

$\boxed{\text{Joule}}$ kísérlet (1. kvantitatív)

Ugyanakkora munkavégzés vízben ugyanakkora hőt hoz létre.




kezdeti $E \approx 10\,J$

$\Delta T = 0{,}002\ K$

$c_{víz} = 4{,}2\ \frac{kJ}{kg \cdot K}$

A rendszer 2 állapota közötti átmenethez mindig ugyanannyi mechanikai munkát kell végezni.

**Munkatétel**:

$$\Delta E_{mech} = W = \int \underline{F} \cdot d\underline{r}$$

$$(E_{mech} = E_{kin} + E_{pot})$$

→ Ezért definiálható ún. $\boxed{\text{"BELSŐ ENERGIA"}}$, ami állapotjellemző.

Jele: $U$

$$\Delta U_{A\to B} = U_B - U_A = W^{adiabatikus}_{A\to B}$$

(adiabatikus: hőközléssel nem járó folyamat)

Mivel állapotjellemző $\Rightarrow$ $U(T,p,n)$ vagy $U(p,V,n)$ stb.

Tapasztalat szerint: a belső energiát más test vagy test vagy termikus kcsh. is megváltoztathatja. (HŐKÖZLÉS)

I. főtétel: $\boxed{\Delta U_{A\to B} = W + Q}$

$W$: rendszeren végzett munka; $Q$: rendszerrel közölt hő } előjeles!!!

Elemi folyamatokra:

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

$U$ kis megváltozása (teljes differenciál)

delta: elemi munkavégzés / elemi hőközlés

$\delta W$ és $\delta Q$ folyamatfüggő

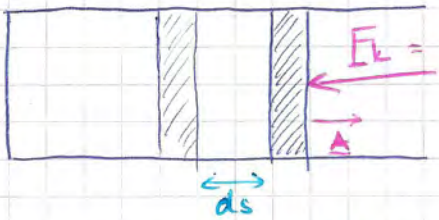
átrendezve: $\delta Q = dU - \delta W = \delta W^{ad} - \delta W$

$\delta W^{ad}$: adiabatikus folyamban végzett munka

Munkavégzéssel mérhető!!!

## Munkavégzések:

- Mechanikai



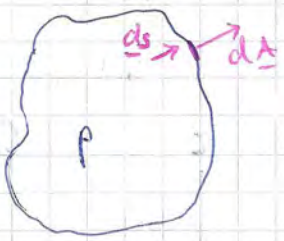

$A$: felületelem vektora

$$W = \int \underline{F}\,\underline{ds} = -p\cdot A\cdot ds = -p\cdot dV$$

ha összenyomjuk $dV<0 \Rightarrow W>0$ MUNKÁT VÉGZÜNK

ha kitágul $dV>0 \Rightarrow W<0$ GÁZ VÉGEZ MUNKÁT

Általánosítás:




$$d\bar{F}_L = -p\,d\bar{A}$$

$$\delta W_{dA_{rr}} = d\bar{F}_L\cdot d\bar{s}$$

$$\delta W_{A\,felületre} = \oint_A d\bar{F}_L\cdot d\bar{s}$$

csalás: $p = áll.$ kvázisztatikusság miatt

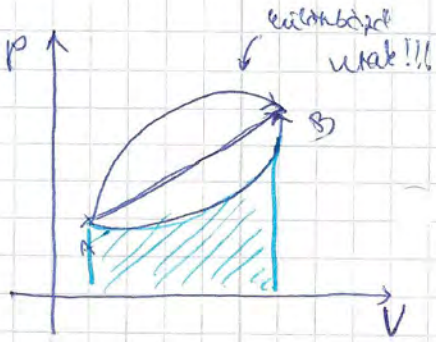
$$\delta W_A = -p\oint_A dA\,ds$$ nem integrálási vált.

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

míg mindig nem precíz

Véges térf. változásnál: $p = p(V)$

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




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

UTFÜGGŐ !!!

- Más kcsh.:

$$\delta W_{el} = \varphi \cdot dq$$

$$\delta W_{anyag} = \mu \cdot dn$$

Általában:

$$\boxed{\delta W = X \cdot d\xi \qquad X: \text{intenzív}, \ \xi: \text{extenzív}}$$

Sok folyamatra:

$$\delta W = \sum_i X_i\, d\xi_i$$

I. főtétel kvázistatikus folyamatokra:

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

$X_i = -p, \varphi, \mu, T$

!

$\xi_i = V, q, n, S$

(reverzibilis folyamatokra $\delta Q = T\,dS$)

**HŐ** tapasztalati hő, hőkapacitás, fajhő, moláris

Tapasztalat szerint:

$$\delta Q = K \cdot dT$$

$K$ ↑ hőkapacitás

$$K = c \cdot m = C\, n$$

$c$ ↑ fajhő, $C$ ↑ moláris

Ha $\delta Q$ folyamatfüggő → $c, C$ folyamatfüggők!

$$K = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{matematikailag nem korrekt!}$$

$$c = \frac{1}{m}\frac{\delta Q}{dT} \quad ; \quad C = \frac{1}{n}\frac{\delta Q}{dT}$$

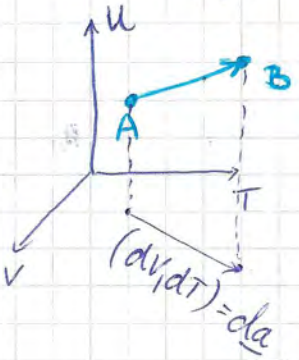
Két speciális eset: $C_p$, $C_V$ all. térfogat
állandó nyomás

1.) all $V$: $W = 0$ ⇒ hozott hő egésze a rendsz. energiáját növeli!

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

$$dU = \delta Q + \underset{0}{\delta W} \qquad U = U(V,T)$$

és $dV = 0$ ($V$ = all.)




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

$$dU = \nabla \underline{U} \cdot d\underline{a}$$

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

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

2) all. $p$: $[dU = -p\,dV + \delta Q]$ CSALÁSOKAT EMIATT CSINÁLHAT

$$\delta Q = C_p n\, dT = dU + p\,dV \qquad (\ )_V \text{ állandó } V \text{ mellett}$$

új meny.: entalpia: $\boxed{H \overset{def.}{=} U + pV}$ → tekintsük

$$dH = dU + p\,dV + \underbrace{V\,dp}_{0}$$

$dH = \delta Q$ all. $p$ mellett

Állandó nyomáson közölt hő az entalpiát változtatja meg.
(Pl. vegyészek)

$$\boxed{C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad \text{mivel} \quad \left.\frac{dH}{dT}\right|_{p=\text{all.}} = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_{p=\text{all.}}$$

Két fajhő kapcsolata:

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

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

$V = V(p,T)$ miért? $dV(dT)$ kapcsolat érdekel

$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp}_{=0 \text{ ha } p=\text{all.}} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

$$\delta Q_{p=\text{all}} = dT\left\{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\} = C_p n\, dT$$

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

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

Új mennyiség: $\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ izobár hőtágulási eh.

(később: $\kappa_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{1}{V}$ kompresszibilitás)

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

empirikusan ellenőrizhető összefüggés.

Példa: ideális gázra

$n = \text{áll.}$ mindenkor!

$$\boxed{pV = nRT}$$ áll. egyenlet

és

$$\boxed{U = \frac{f}{2} nRT = \frac{f}{2} NkT}$$ (1. óra)

$$dU\big|_V = n \cdot C_V dT \qquad \left(dU = \delta Q \text{ ha } V = \text{áll.}\right)$$

$$dU\big|_p = n C_p dT - \underbrace{p dV}_{nR dT} \qquad \left(dU = \delta Q - p dV \text{ ha } p = \text{áll.}\right)$$

(áll. egyenletből)

$$\rightarrow dU\big|_p = n\left(C_p - R\right) dT$$

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

$$C_p - R = C_V \Rightarrow \boxed{C_p - C_V = R}$$

CSAK IDEÁLIS GÁZRA!!!

Nézzük meg: $\frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} = 1 + \frac{2}{f} = \frac{f+2}{f}$

$U = \frac{f}{2} nRT$ -ből $\Rightarrow C_V = \frac{f}{2} R$

deriválom T szerint

Megj:

SZOBAHŐMÉRSÉKLETEN $C_V, C_p$ áll.!

Rosszul a jegyzetben!

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} := \gamma$$ fajhőhányados

kísérletileg ellenőrizhető!

Ebből mikroszkopikus paraméter, $f$ megkapható!

Ismétlés:

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

általánosított munka: $\sum_i x_i\, d\xi_i$.

állandó $V$ és $p$ mellett: $dU\big|_V = n C_V\, dT \Rightarrow \boxed{C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$

Legyen $\underset{\text{entalpia}}{H} = U + pV \longleftarrow dU\big|_p = n C_p\, dT - p\,dV$

$$\boxed{C_p = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \longleftarrow dH\big|_p = \delta Q = n C_p\, dT$$

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

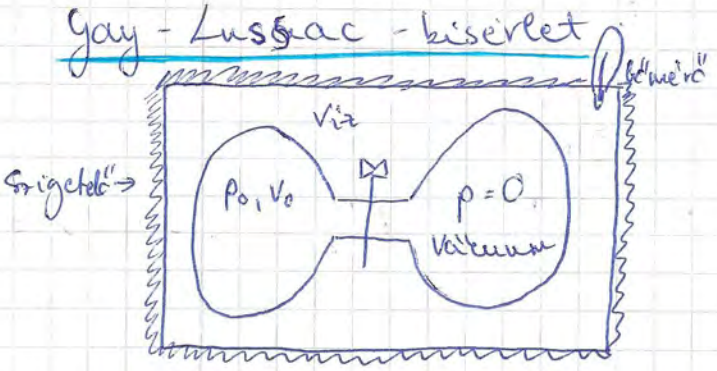
$$U = U(V, T, p)$$
$$dU\big|_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

Ideális gázra: $C_p - C_V = R$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = \gamma \quad /\text{fajhő hányados}/$$

$$V = V(p, T) \Rightarrow$$
$$dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp}_{0} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

## Gay-Lussac-kísérlet




A víz hőmérséklete nem vált a csap kinyitása után.

$\delta W = 0$ (tágul a gáz, nincs mi ellen!)
$\delta Q = 0$
$\downarrow$
$dU = 0$ de $p$ és $V$ vált!

$\Longrightarrow$ $U$ csak $T$ függvénye

$\Updownarrow$ $U \sim T$

Ideális gáz definíciójával

DONTATLAN A VÍZ NAGY HŐKAPACITÁSA MIATT!

Van der Waals gázra mit adna?

$$U_{vdW} = U_{id} + U_{kölc} = n C_V T - \frac{a n^2}{V}$$ | $V$-től is függ!!!

$dU = \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow U = \text{áll.}$ de $V_1 \to V_2$

$$U_1 = U_2 \rightarrow n C_V T_1 - \frac{a n^2}{V_1} = n C_V T_2 - \frac{a n^2}{V_2}$$

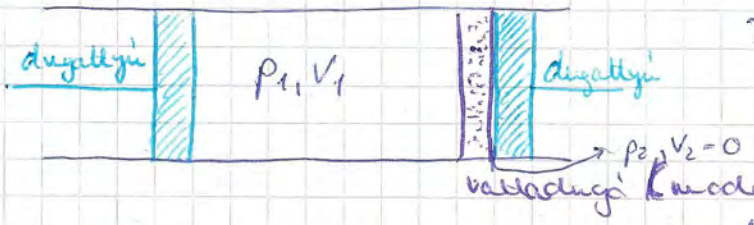
Ha $V_2 > V_1 \Rightarrow$

$$\boxed{T_2 - T_1 = \frac{a n}{C_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}$$

$T_2 < T_1 \Rightarrow$ lehűl!

(de ez pici $\Rightarrow$ nagyon nehezen mérhető)

# Joule - Thomson : Gay - Lussac precíziebben (~1850)




Dugattyúk szinkronban mozognak
$p_1, p_2$ = áll.
Nincs súrlódás, hőközlés

$dU = -p\,dV$ elemi folyamatra / nincs hőközlés → $\delta Q = 0$ /

A teljes folyamatra: $U_2 - U_1 = -\int_{V_1}^{0} p_1\,dV - \int_{0}^{V_2} p_2\,dV =$

$V_1 \to 0$ és $0 \to V_2$

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$U_2 + p_2 V_2 = p_1 V_1 + U_1 \quad \Rightarrow \quad H_1 = H_2$$

/ entalpia állandó /

DE!!! $dp \neq 0$

$H = H(p, T)$ és $dH = 0$ =

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

$C_p, dp$ mérhető

Bevezetünk új c.h.-t: (n?)

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

/ Joule - Thomson együttható /

Megadja a hőm. változását adott nyomásváltozás és állandó entalpia mellett.

Ideális gázra: $\mu_{JT} = 0 \Rightarrow$ csak $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \Rightarrow$

H nem függ p-től csak T-től / ID. GÁZ! /

$\mu_{JT}$-t tovább írjuk: $V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ (Ezt majd később vezetjük le)

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

Van der Waals gázra: $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ / p = áll. és $\frac{\partial}{\partial T}$

(*) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ kell!!!

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

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

$bn \ll V$ (hig van der Waals)

$RT \gg \frac{an^2}{V}$ (kohéziós gőzök kicsi)

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

(*) $-bn$

$$dT = \frac{dp}{C_p}\left(\frac{2an}{RT}-bn\right) \quad ; \quad \mu_{JT}(dW) = +\frac{1}{C_p}\left(\frac{2an}{RT}-bn\right)$$

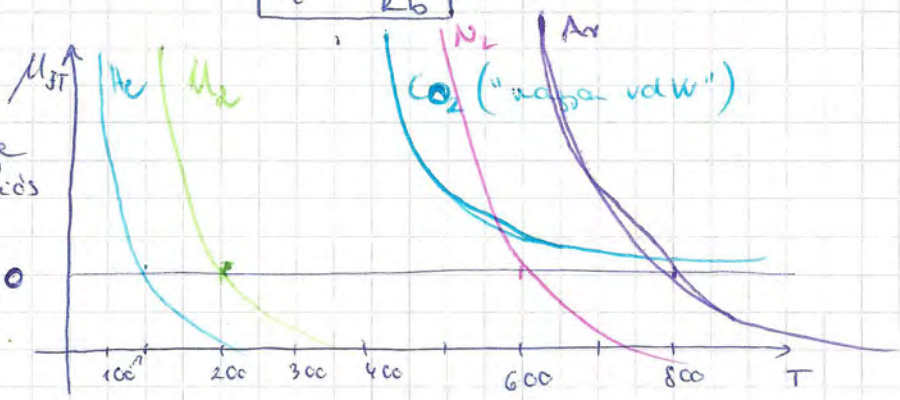
- ha $dp<0$, akkor $dT>0$, ha $\frac{2an}{RT}-bn$ ha ez negatív
- ha $dp<0$, akkor $dT<0$ ha $\mu_{JT}>0$

∃ inverziós hőm.: $\boxed{T_i = \frac{2a}{Rb}}$ ← csak anyagra jellemző!

Szemléltető adatsor

Technológiai jelentősége nagy gázok kompressziós hűtésekor

(hűtőgép, klíma, gázcseppfolyósító)



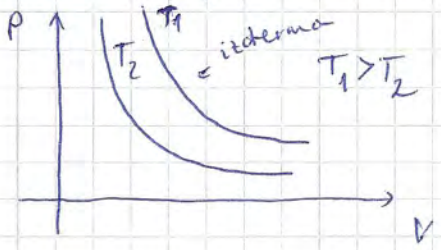
Joule - Thomson:

Kis.: lufit melegítem → elhűlnek → hideg

(1)

## Ideális gáz állapotváltozásai (reverzibilis, kvázistacionárius)

**Izoterm:** $pV = nRT \rightarrow p(V) = \frac{nRT}{V}$




$U = U(t)$ = állandó $\quad \Delta U = 0$

$dU = \delta Q + \delta W$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\,dV = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{1}{V}dV =$$

Pl. ha tágul:

$W < 0$ és $Q = -W$

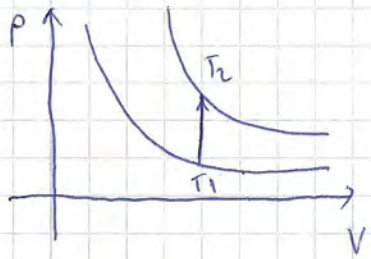
$V_2 > V_1$

$$W = nRT\frac{V_1}{V_2}$$

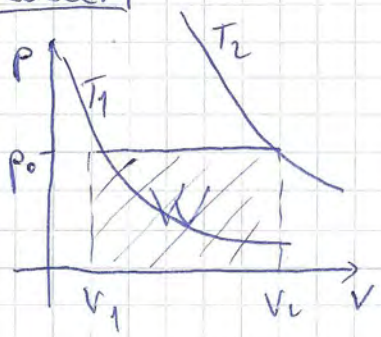
**Izochor**

$W = 0$

$$Q = U_2 - U_1 = n C_V (T_2 - T_1)$$




**Izobár**




$$W = -p_0(V_2 - V_1)$$

$$Q = \underset{\text{entalpia}}{H_2 - H_1} = U_2 - U_1 + \underbrace{p_0(V_2 - V_1)}_{\text{def. bél tov.}} =$$

$$= \underbrace{[U_2 + p_0 V_2]}_{H_2} - \underbrace{[U_1 + p_0 V_1]}_{H_1}$$

$$\rightarrow Q = C_p \cdot n (T_2 - T_1)$$

$\boxed{\text{Adiabatikus}}$ $\quad Q = 0$
$\quad \delta Q = 0$

(2) $\quad dU = -p\,dV$

$n C_V\, dT = -p \cdot dV$ $\qquad$ pl. $dT > 0$ ha $dV < 0$ (összenyomjuk)

állapot-egyenlet $\quad p = \frac{nRT}{V}$

$$\cancel{n} C_V\, dT + \frac{\cancel{n} RT}{V}\, dV = 0 \qquad R = C_p - C_V$$

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0 \qquad \frac{C_p - C_V}{C_V} = \gamma - 1$$

$$\Updownarrow$$

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

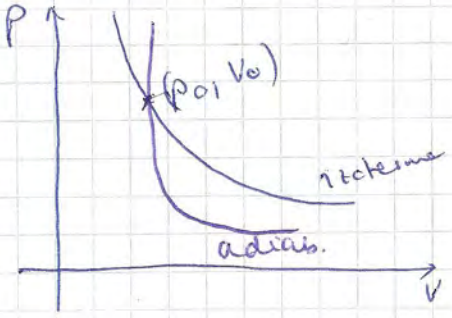
Ellenőrzés: mindkét oldal teljes differenciálja

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

Állapotegy. $\quad T = p \cdot V = \text{const}$

$$p V^{\gamma} = \text{const}$$

Állítás: Az adiabata meredekebb, mint az izoterma




deriváljuk

izoterma $\quad \left.\frac{dp}{dV}\right|_{iz.} = -\frac{C_1}{V^2}\Big|_{V_0\, p_0} = -1\frac{p_0}{V_0}$ helyen

$p_0 V_0 = C_1$

$pV = C_1$ izot.

adiabata

$$\left.\frac{dp}{dV}\right|_{ad} = -\gamma\frac{C_2}{V^{\gamma+1}} = -\frac{\gamma p_0}{V_0} = -\gamma\frac{p_0}{V_0}$$

$\boxed{\gamma > 1}$

$p_0 V_0^{\gamma} = C_2$

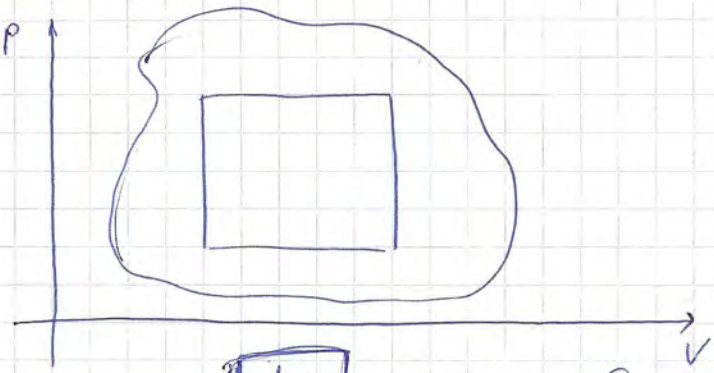
$p = \frac{C_2}{V^{\gamma}}$

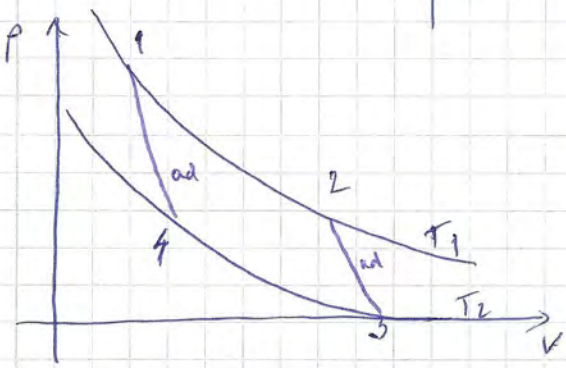
adiabata meredekebb

# Carnot - körfolyamat (ideális körfolyamat)

## Körfolyamat (reverzibilis)

$\Delta U_{kor.} = 0$




$\boxed{1 \to 2}$ izoterm $Q_1 = Q_{12} = -W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = n \cdot R \cdot T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$

Mi kapunk hőt → munkát végez a gáz

$\boxed{2 \to 3}$ adiab.

$Q_{2\to3} = 0$

$W_{2\to3} = U_3 - U_2 = nC_V(T_2 - T_1) < 0$

adiabatikusan tágul, lehűl, munkát végez

$\boxed{3 \to 4}$ izoterm $Q_2 = Q_{3\to4} = -W_{34} =$

$Q_2 = R\,T_2 \ln\frac{V_4}{V_3} < 0$

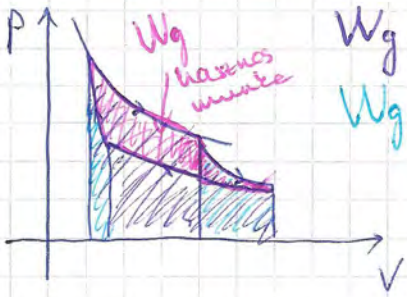
Lead hőt → munkát végzünk

$\boxed{4 \to 1}$ $Q_{41} = 0$ $W_{41} = U_1 - U_4 = nC_V(T_1 - T_2) > 0$

adiabatikus összenyomás → munkát végzünk

Gáz által végzett munka: $W_g = -W = -W_{12} - \underbrace{W_{23} - W_{34} - W_{41}}_{0} =$

$W_g = nRT_1\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$




$W_{g\,1,2} > 0$ $W_{g\,3,4} < 0$

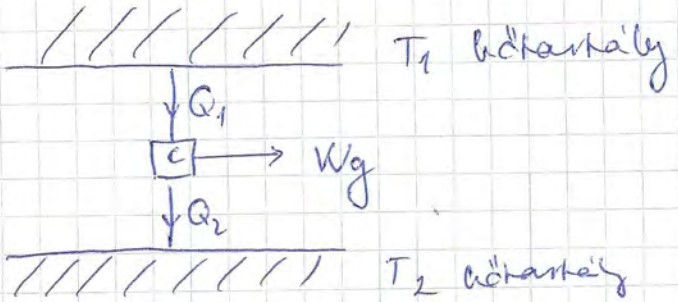
$W_{g\,2,3} > 0$ $W_{g\,4,1} < 0$

Összeg: 0

Előjele körüljárástól függ: ↻ $W_g > 0$ Hőerőgép ↺ $W_g < 0$ Hűtőgép

**Carnot**

(1)




$$\Delta U = 0 \rightarrow W_g = Q_1 + Q_2 \quad \text{(előjeles mennyi.)}$$

Hatásfok $\quad \eta = \frac{W_g}{Q_1} = \frac{W_g}{Q_{fel}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$.

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$$

4 pontra:

(1) $p_1 V_1 = p_2 V_2$ izoterm

(2) $p_3 V_3^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma}$ adiab.

(3) $p_4 V_4 = p_3 V_3$ izt.

(4) $p_1 V_1^{\gamma} = p_4 V_4^{\gamma}$ ad.

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

és felhaszn. (1) és (3) - mat

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

$$\left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

Tehát

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \rightarrow$$ reverzibilis Carnot-folj. hatásfoka:

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

Gyakorlati példa: $T_2$: alsó hőtartály: kohó
$T_1$: felső hőtartály: motor

$$\eta_{autó} = \frac{400k - 300k}{400k} = \frac{1}{4}$$

(Belső égésű motorok hatásfoka ~ 25%)

$$\eta_{Pakis} = \frac{600k - 300k}{600k} = \frac{1}{2}$$

(300°C-os víz, ónain gomb) → valójában kisebb!

Gondolat: $T_2 \to 0$ ? Milyen jó lenne!

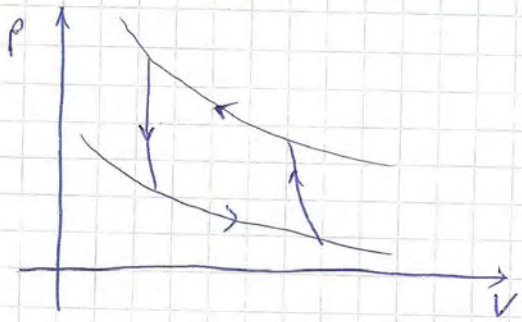
DE NEM LEHET!

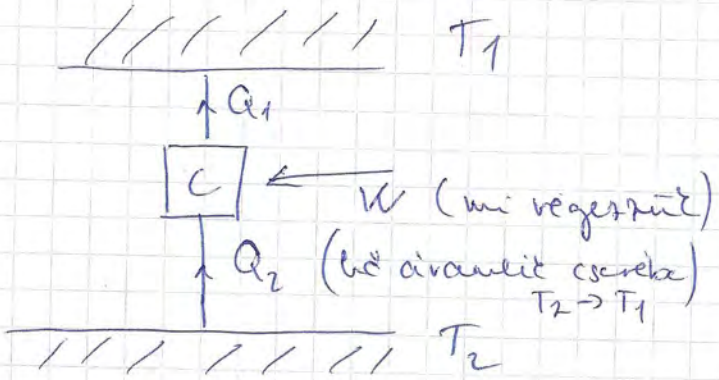
Redukált hő: $\frac{Q}{T}$

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

~~(Redukált Carnot)~~:

Fordított (invers) Carnot:




$W = -W_g > 0$ lehet η-t definiálni

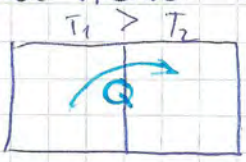
Hőszivattyú hatékonysága hőerőgépé

$$K_{hs} = \frac{Q_1}{W_g} = \frac{Q_2 + W}{W} = \frac{1}{\eta} > 1$$

# Termodinamika II. főtétele

I. főtétel szerint: energia megmarad

(6.)




Spontán folyamatban

Folyamatok iránya!

Redukált hő összege: $-\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) > 0$

Mivel elképzelés: $\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$ lehet-e $= 1$?

Tap. szerint nem!

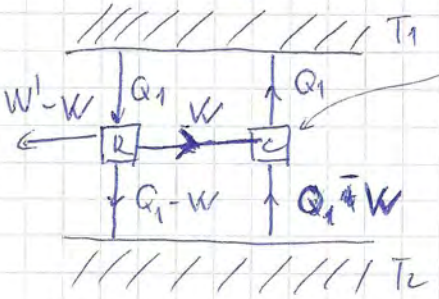
Összegzi a folyamatok megfigyelt irányain alapuló tapasztalatokat.

A ekvivalens megfogalmazása:

- Carnot (fr.): Nem lehetséges egy testtel közölt hőt teljesen munkává alakítani leadott hő nélkül.
- Thomson (lord Kelvin) (angol): Nincs olyan, hogy egy test hőt venne ki, ami teljesen munkává alakul.
- Clausius (német): Nincs olyan folyamat, ami csak abból áll, hogy hő megy hidegebb helyről melegebbre
- Planck: $\eta$ nem lehet 1, nem építhető ún. másodfajú perpetuum mobile.

<u>Állítás</u>: A Carnot körfolyamat hatásfoka a legnagyobb.

<u>Biz.</u>: Tfh. $\exists$ R körfolyamat, melyre $\eta' > \eta_c$ ← carnot




inverz Carnot

az R folyamatot "táplálja" egy inverz Carnot folyamat

mivel R-re $\eta_R > \eta_c$ → csökk a végén van egy eredő munkaügyes

$$W' = \eta_R Q_1$$

R+C rendszerre eredő munka: $W' - W$

Van eredő munka, úgyhogy csak az 1. hőtartállyal állunk kapcsolatban → ellentmond a II. főtételnek.

Tekintsünk tetszőleges körfolyamatot: (reverzibilis)

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

Felosztjuk sok Carnot-ra

↳ Érintőleg izotermákon a hőt kiejtik egymást.

A belső izotermákon megint → kölcsönösen kiejtik egymást.

Csak szemléltetés, motiváció.

$\oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} = 0$ → vonal menti integrálja 0

↳ ezért $\frac{\delta Q^{rev}}{T}$-hez egy teljes differenciál rendelhető

Analógia: $\oint \underline{F}\, d\underline{r} = 0 \rightarrow \exists\, U(\underline{r})$, amire $\operatorname{grad} \underline{U} = \underline{F}$

Ezért a redukált hő egy állapotfüggvény teljes diff.-ja

Név: entrópia: $dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$ vagy $T \cdot dS = \delta Q^{rev}$

Véges reverzibilis folyamatra:

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

Tulajdonsága: EXTENZÍV (összeadódik)
hőm. extenzív pénzje...

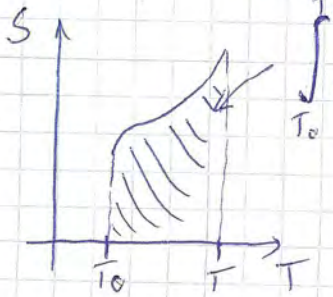
Adiabatára: $S = \text{áll.}$

Tetszőleges R folyamatra

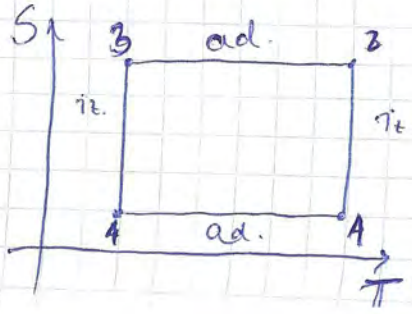
$$S(T_1) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\delta Q^{rev}}{T} = S(T_0) + n \int_{T_0}^{T_1} \frac{C_R(T)}{T}\, dT =$$

leírva $\delta Q^{rev} = n \cdot C_R \cdot dT$
R folyamat mólhője

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




megj.:

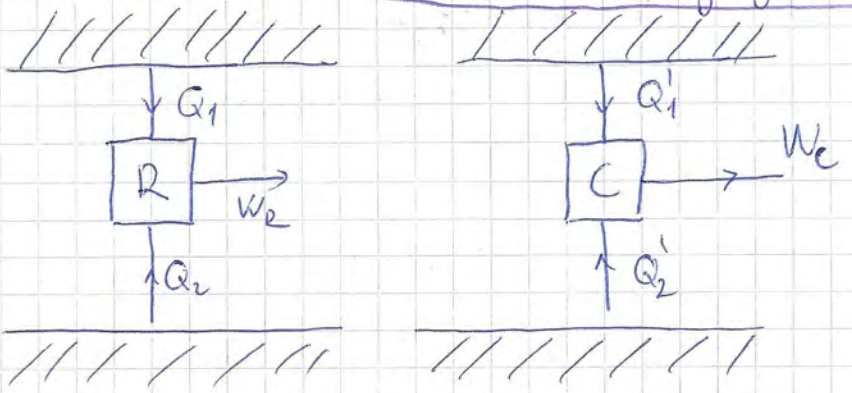



Carnot-körfolyamat (+ körüljárás)

Megj.2.: Fázisátalakulásoknál $\Delta S_f = \frac{\Delta Q_f}{T}$

(8) Az anyag hőt vesz fel, ami nem emeli a hőm-t
pl. $L_o$, $L_f$ ... "látens hő"

Irreverzibilis folyamatokra




Irrev Carnot

Egymás után hajtsuk végre a körfolyamatokat $\Delta U = 0$

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

$$Q_2' = -\frac{T_2}{T_1} Q_1'$$

Munka: $W_R = Q_1 + Q_2$

$W_C = Q_1' + Q_2'$

A kapcs-rendszer munkája:

$$W_{R+C} = \underbrace{Q_1 + Q_1'}_{0} + Q_2 + Q_2' = Q_2 + Q_2' = Q_2 + \frac{T_2}{T_1} Q_1$$

$$W_{R+C} = Q_2 + Q_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = T_2 \left( \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \right),$$

ez nem lehet ⊕, mert akkor az alsó hőtartály hője alakulna teljes munkává! $\Rightarrow$

$$W_{R+C} \leq 0 \rightarrow \boxed{\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0}$$

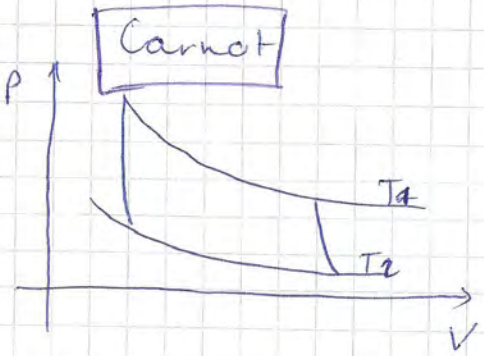
tetszőleges, nem feltétlenül reverzibilis folj-ra

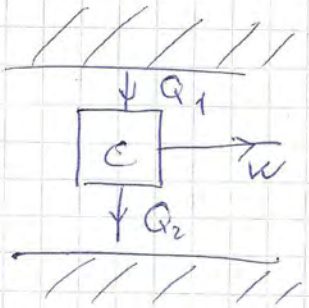
Általános körfolyamatra belátható: $\boxed{\oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} \leq 0}$

Clausius egyenlőtlenség

Ismétlés

## Carnot




$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

(redukált hő)

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

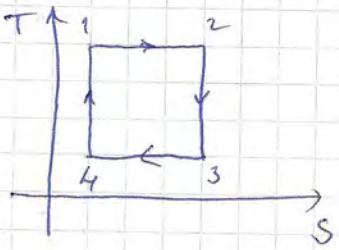
Carnot-ra $\eta$ max (II. főtétel)

## Tetszőleges körfolyamat

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \rightarrow \exists\, dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \text{ és}$$

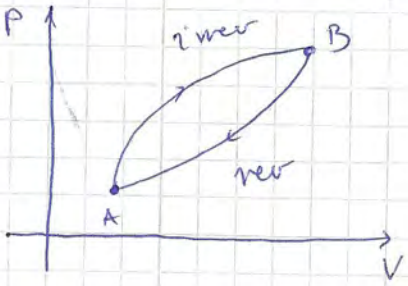
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

van irreverzibilis folyj. is: $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$




Clausius-egyenlőtlenség (II. főtételt használ.)

---




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

($\leq$ -ből, ha = rev. folyamat)

$$\boxed{\int_A^B \frac{\delta Q^{irrev}}{T} < S_B - S_A}$$

II. főtétel matematikai

következik ezekből

$$\boxed{\begin{aligned} &\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \\ &\frac{\delta Q}{T} \leq dS \\ &\int \frac{\delta Q}{T} \leq S_B - S_A \end{aligned}}$$

$\Leftrightarrow$ II. főtétel matematikai megfogalmazása

## Következmények:

Reverzibilis folyamatban S változhat hőcsere révén (nulla csat.)

DE: irreverzibilis folyamatban van ún. entrópia produkció

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

zárt rendszere: $\delta Q = 0$

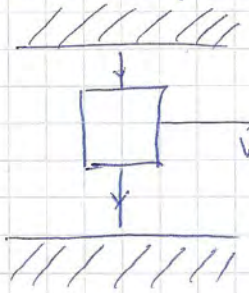
$$\boxed{S_B - S_A \geq \int \frac{\delta Q}{T} = 0}$$

Entrópia spontán folyj.-ban nem csökkenhet

Entrópia növekedés folyamat

Egyensúly: az entrópia maximális
(maximális valószínűsége ez az állapot)

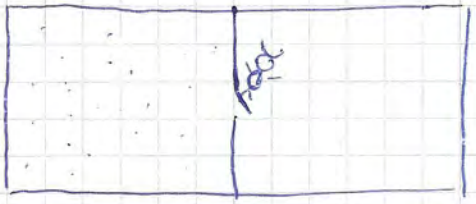
Univerzum jövője:



$\vec{W}_1$ információfeldolgozás
(pl. reagálunk a körny-re)

- Nem $\infty$-ig az univerzum $\infty$ idős, mert akkor az entrópiának maximális állapotnak kéne lennie.
- Véges idős $\infty$ az univerzum. Azt nem zárjuk ki, hogy $\infty$ idős fog $\infty$-ni, de a $\infty$ben már nincs élet, mert nincs információfeldolgozás.

Maxwell-démon:



Hidegről meleg felé áramlik magától?

Nem sérti a II. főtételt, mert a démon mértéket végez.
(Érdekes: Bohr - Einstein-vita)

Shannon - Landauer: 1950-60:
Információs entrópia:

Csak ingyen tudok biteken műveleteket végezni, ha energiát veszek fel.

1 bit műv. elvégzéséhez az entrópiaváltozás:

$$\Delta S = -\ln(2)\, kT$$

elméleti limit

Mai szg.: 1 processzor — pl. 3 GHz-es proci
4 Flop/órajel — 12 G Flop/órajel
$10^{11}$ bit/sec

$$\ln(2)\, kT = 10^{-21}\ J$$

$$1\,W = 1\,\frac{J}{s} = 10^{11}\ bit/sec$$

elméleti jószat: $10^{-10}\ \frac{J}{s}$-ot fogyasztana

10 nagyságrenddel kevesebb hatékonyabb!

2014. 10. 21.
Kis. fiz 3.

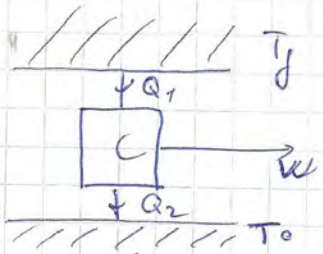
## Reversible computing

- Az az entropia-igényes, hogy információt tároljunk. Nem annyira a számolás.
- Ez megpróbál mindent megjegyezni. → reversibilis lesz a folyamat.

## Termodinamikai hőmérsékleti skála

**Carnotra**

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




Csinálunk Carnot-ot pl. $T_f$ (forró víz) és $T_0$ (olv. jég) között

$$\eta_0 = \frac{T_f - T_0}{T_f} \quad \text{és legyen } T_f - T_0 = 100$$

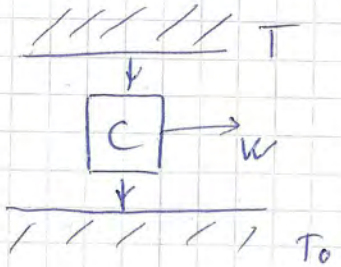
↓ mérjük (a felvett & leadott hőm.)

$$\eta_0 = 0{,}268 \rightarrow \begin{cases} T_0 = 273{,}15 & \text{egység} \\ T_f = 373{,}15 & \text{egység} \end{cases}$$

Abszolút hőm.-i skála:

TERMODINAMIKAI HŐM.-I SKÁLA!

Ismeretlen hőm. mérése:




$T > T_0$

innen $\eta_T$-t mérjük →

$$T = T_0(1 - \eta_T) \quad \text{ha } T > T_0$$

és

$$T = \frac{T_0}{1 - \eta_T} \quad \text{ha } T < T_0$$

# A termodinamika fundamentális egyenlete

I. főtétel $dU = \delta Q + \delta W$ $\quad \delta W = -pdV$ elemi $\boxed{\text{reverzibilis}}$ folyamatra

pl. súrlódásmentes dugattyú

és $\delta Q^{rev} = TdS$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{dU = TdS - pdV}$$

Fundamentális egyenlet (F.E.)

Ezt reverzibilisre vezettük le.

Ha vannak irreverzibilis folyamatok, a kezdő- és végállapot állapotjelzői jól definiálhatók.

$U$ vég ismert, $U_{kezdő}$ $(V, T, S)$ ismert

tehát

$\delta Q \neq TdS$

és

$\delta W \neq -pdV$ $\Rightarrow$ $\boxed{\delta Q + \delta W = TdS - pdV}$

$\forall$ folyamatra igaz!

Eddig csak termikus és mechanikai kölcs. volt.

Ha van anyagcsere:

kémiai pot., extenzív

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu dn$$

ill. általánosan:

$$dU = \delta Q + \sum_i X_i \, d\xi_i$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \mu dn \\ dU &= TdS + \sum_i X_i \, d\xi_i \end{aligned}}$$

F.E. általánosan

<u>Példa</u> Súrlódásos dugattyú $\rightarrow$ Q rev. folyamat

$\delta Q < TdS$

de funkció: $\delta Q + \delta W = TdS + \sum_i X_i \, d\xi_i$

$$\delta W^{inev} > \sum_i X_i \, d\xi_i = \delta W^{rev}$$

Tehát: $\boxed{\delta W^{irrev} > \delta W^{rev}}$

A súrlódásos dugattyú esetén:

$$\delta W = -p\,dV + \delta W^{súr}$$

és

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{prod} \rightarrow \delta Q = T(dS - \underset{\text{szemléltető jelleg}}{dS_{prod}})$$

$$\boxed{\delta W^{irrev} = T\,dS_{prod}}$$

F. E. átrendezve:

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

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

→ integrálással meghat. - ható az entrópia

---

Ideális gáz entrópiája

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

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

$dU = n \cdot c_V \cdot dT$

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

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS$$

$$\boxed{S(T,V) = S_0(T_0,V_0) + n c_V \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}$$

most $T = \frac{pV}{nR}$

$$S(p,V) = S_0(p_0,V_0) + n c_V \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n c_V \cdot \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$S(p,V) = S_0(p_0,V_0) + n c_V \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)\cdot\overbrace{(c_V + R)}^{c_p}$$

$$\boxed{S(p,V) = S_0(p_0,V_0) + n c_V \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n c_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}$$

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

$$S(p,T) = S_0(p_0,T_0) + \underbrace{n c_V \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + n c_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)}_{c_V - c_p = -R} - n c_p \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

nevszőben az ln

$$\boxed{S(p,T) = S_0(p_0,T_0) + n c_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - Rn\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

## Gay-Lussac kísérlet

$\Delta S = ?$ $\quad V_1 \to V_2$ tágul

$T_0, V_0$ referencia, rögzített

$$S_1(T_1, V_1) = nC_V \ln\left(\frac{T_1}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) + S_0$$

$$S_2(T_2, V_2) = nC_V \ln\left(\frac{T_2}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_0}\right) + S_0$$

és $T_2 = T_1$ ← kísérlet eredménye

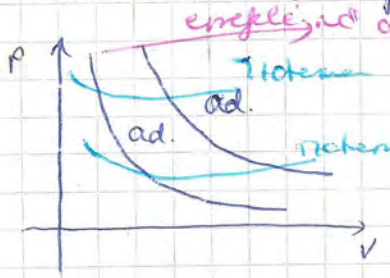
$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$$ nő az entropia!

Megj.:

1. Nem vált. a hőm. (izoterm), nincs hőcsere (adiab.), ~~(nincs munka)~~ ⇒ ?
   p-V diagramon nem tudjuk ábrázolni.
   ↓
   itt reverzibilis folyamatot szoktunk ábr. → irreverzibilis Gay-Lussac

   A kezdő és végállapot ismert → olyan, mintha a folyamat során "elhúznánk" a p-V-ről.

2. Tekintsük a p-V diagramot:




adiabatáit mentén $S = áll.$

izotermák mentén $S \neq áll.$
ugyanois csak térf. nő

## Entropia változás kiegyenlítődési folyamatokban:

| $T_1, p_1, V_1, U_1$ | $T_2, p_2, V_2, U_2$ |
|---|---|

mechanikai és termikus kcsh. van

Egy elemi lépésben: $\quad dS = \frac{1}{T}(dU + p\,dV)$ F.T.

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} \cdot dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2$$

Ha a rendszer izolált, akkor $U = áll. = U_1 + U_2 = áll.$

$dU = 0$ $\quad$ és ha csak a térfogat változásban tér el: $dV_1 = -dV_2$

$\longrightarrow dU_1 = -dU_2$

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

**1. eset:** $p_1 = p_2 = p$ és $T_1 > T_2$

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

1. testtel közölt hő
Ha $T_1 > T_2 \rightarrow \delta Q_1 < 0$

II. főtétel $dS > 0 \rightarrow \delta Q_1 < 0 \rightarrow$ 1. test hőt ad le.

**2. eset** $T_1 = T_2 = T$ és $p_1 > p_2$

$$dS = dV_1 \cdot \frac{p_1 - p_2}{T} \quad \text{és } dS > 0 \xrightarrow{\text{és } p_1 - p_2 > 0} dV_1 > 0$$

$\Rightarrow$ a nagyobb nyomású térfogat!
(2 lufis kísérlet)

A spontán kiegyenlítődési folyamatok leírása a II. főtétel megnyilvánulási formája.

## Homogén rendszerek belső energiájának térfogatfüggése

$U = U(T, V)$

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

F. E. $$dS = \frac{1}{T}\left(dU + p\,dV - \cancel{\mu\,dn}\right)$$

teljes diff-t beírva

most ezzel nem foglalkozunk

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

$S = S(V, T)$ Tekintsük az entrópiát, mint V és T fv-e.
Miért írod? Mert ide jön ki!

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

összehasonlítva

$$(1)\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (2)$$

$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}$ Young-tétel! (Vannak feltételei, de ezzel a matekosok foglalkoznak.)

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

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

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

Ez volt a kérdés!

általánosítható: $x_i \to p$, $\xi \to V$

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

Hasonlóan levezethető: $H = U + pV$

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

nem kell megjegyzni, csak a lépéseket

---

Ideális gázra: $pV = nRT \to p = \frac{nRT}{V} \to \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$

behelyettesítve: $\frac{nRT}{V} - p = 0 \quad \Rightarrow$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0}$$

Tehát $U$ nem függ $V$-től ideális gázra!

Van der Waals: $\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$

$$p = \frac{nRT}{V-bn} - a\frac{n^2}{V^2} \to \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V-bn}$$

behelyettesítve $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V-bn} - p = \cancel{\frac{nRT}{V-bn}} - \cancel{\frac{nRT}{V-bn}} + a\frac{n^2}{V^2}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a\frac{n^2}{V^2} \neq 0$$

Tehát vdW-ben függ a térfogattól a belső E!

$$\boxed{U^{vdW}(V,T) = \underset{\substack{\uparrow \\ nC_V \cdot T \text{ id. gázra}}}{U(T)} - a\frac{n^2}{V}}$$

Ismétlés:

$$dU = TdS - pdV$$

$$= TdS + \sum_i x_i \, d\xi_i$$

Fundamentális egyenlet: (F.E.)

$$dS = \frac{1}{T}\left(dU + pdV - \mu dn\right)$$

anyagtranszport

Ideális gáz entropiája:

$$S(V,T) = S_0(V_0,T_0) + n c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = ?$ Mennyi ez? Miért pont ezt vagyok kíváncsi? Majd később felhasználjuk.

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

$$dS = \frac{1}{T}\left(dU + pdV\right) \qquad \text{F.E.}$$

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

$$S = S(V,T)$$

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

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

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

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

Id. gázra: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

vdW: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -a\frac{n^2}{V^2} \rightarrow$

$$U_{vdW}(V,T) = U_{id} - \frac{a n^2}{V}$$

általánosan:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_T = T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_\xi + X}$$

$\boxed{C_p - C_V = ?}$

$\delta Q = n \cdot C_p \cdot dT$ izobár áll. vált. (gyakorlatilag ez a $c_p$ def.)

$\delta Q = dU + p\,dV$ (I. Fte.)

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot dT + p\,dV = dV\underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]}_{(*)\text{-ot helyettesítve}} + dT\underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{\text{mérhető mennyi. } n \cdot C_V}$$

$$\rightarrow \boxed{C_p - C_V = \frac{1}{n} \cdot T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \quad (*)$$

Mérhető próbálni mennyi. A képlet a gázokra vége nélkül is kifejezhető.

$\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta_p$ / izobár hőtágulási e.h. /

Szemléltetés (segít megjegyezni, de előjel-hiba)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \sim \frac{\frac{\partial V}{\partial T}}{\frac{\partial V}{\partial p}} \sim \frac{\beta_p}{\kappa_T}$$ Rossz végeredmény!

Tekintsünk egy $f = f(x,y)$ fv., ami const.

$$df = 0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$ (nekünk ez a $V$)

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}$$ / matematikailag ez se túl precíz /

alkalmazva $V(p,T)$

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

és

$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \beta_p$ és $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \kappa_T$ / izotermkompresszibilitás /

$\kappa_T > 0$!

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

$$(*) \quad C_p - C_V = \frac{1}{n} \cdot T \cdot \frac{\beta_p}{\kappa_T} \cdot \beta_p \cdot V$$

$$\boxed{C_p - C_V = \frac{1}{n} V \cdot T \frac{\beta_p^2}{\kappa_T}}$$

Id. gázra:

$$\beta_p^{id} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \qquad V = \frac{nRT}{p} \text{ - felh.}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p} \qquad \text{—//—}$$

(gyakorlaton le van vezetve)

→ így:

$$C_p - C_V = \frac{1}{n}\cdot T\cdot V\cdot \frac{p}{T^2} = \frac{pV}{nT} = R$$

$$\boxed{C_p - C_V = R}$$

## Entrópia és termodinamika

### Statisztikus értelmezése

A rendszernek van egyensúlyi állapota (tap. alapján)

jellemzi: $p, V, T$

Feltevés: Az egyensúlyi állapot a legvalószínűbb állapot.

⇒ Számolunk mérhető mennyiségeket

⇒ Ellenőrizzük tapasztalattal

Makroállapot: $p, V, T$ jellemzők. Milyen makroszkópikus áll. valósul meg.

Mikroállapot: Ha tudnánk egyedi részecskéket megkülönböztetni, akkor ezek jellemzőinek sokasága ($\underline{r}, \underline{v}$).

(Le tudjuk majd számolni, hogy az, egyes makroállapotokat milyen mikroállapotok valósítanak meg. Egyensúlyi amit a legtöbb mikroállapot valósít meg.)

Entrópia értelmezése:

II. főt. → Egyensúlyban zárt rendszere $S = \max$

mikroállapotok száma: $W$

($S$ a $W$ monoton fv-e)

$S$ extenzív 2 alrendszere: $S = S_1 + S_2$ (Termo)

$W$ a 2 alrendszere: $W = W_1 \cdot W_2$ / Statisztika /

$S = f(W)$ ismeretlen fv-e

$$S = S_1 + S_2 = f(W_1 \cdot W_2)$$

és

$$S = f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 \cdot W_2) \quad \text{additív}$$

Ilyen fv. a log.

$$\underset{\text{termo}}{S} = \overbrace{k \cdot \ln W}^{\text{stat. fiz.}} \qquad [S] = \frac{J}{K} \rightarrow \text{Boltzmann}$$

ha nem tudom, hogy Boltzmann-állandó kell ide, megnézem a dimenziókat

Alternatív, nem fenyegetett felírás:

$p_i$ i-edik mikroállapot valószínűsége

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i \quad ) \quad p_i < 1$$

$$\sum p_i = 1$$

Következmények:

Termodinamikai fogalmakat nem abszolútak, csak valószínűségiek.

Megj.: Még 2 helyen találkozunk valószínűséggel

1. kvantummechanika: Valódi bizonytalanság van. Pl. el fog-e bomlani egy részecske.

   Einstein: "Isten nem kockázik."

   → Ő úgy képzelte, hogy valami rejtett változó van, termodinamikai valószínűséggel magyarázta volna.

   → Bell-kísérletek eldöntötték, hogy Bohrnak van igaza. (1970-es évek)

2. kaoszelmélet: Erős függés a kezdeti feltételektől, a rendsz. jövőjét csak adott feltételekkel adhatjuk meg.

   Laplace: Ha valaki megadja nekem a világon az összes részecske helyét, idejét, sebességét → meg tudja jósolni a jövőt.

   Elvileg igaza van. De ~~ha~~ csak valószínűséggel tudom megjósolni.
   Pl. Naprendszerben nem tudjuk, hogy mennyire stabil.
   Nem tudjuk pontosan a kezdeti feltételeket, nem tudunk pontosan ábrázolni.

Példa: Gay-Lussac kís. $V_1 \to 2V_1$-re tágul.

Mennyi a valószínűsége, hogy spontánul visszahúzódik?

Ideális gáz

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \underbrace{Nk}_{n \cdot R} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = Nk \ln 2$$

normálisan (entrópia nő)

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Entrópia csökkenhet, véges, nem 0 valószínűséggel.

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

annak a valószínűsége, hogy (nő)

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{2^{6 \cdot 10^{23}}}$$

annak a valószínűsége, hogy (csök.)

Példa 2. 300 K-es szobában 1 porszem hőm. 1 mK-el csök.

$$\left.\begin{array}{l} m_{porszem} = 1\,\mu g \\ f_{gyűd}: C = 1000 \frac{J}{kg \cdot K} \end{array}\right\} \quad \delta Q = \underset{10^{-9}}{m} \cdot \underset{10^{3}}{C} \cdot \underset{10^{-3}}{\Delta T} = 10^{-9}\ J$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta Q}{T - \Delta T} = 10^{-14}\ \frac{J}{K}$$

és $\Delta S = \underset{10^{-23}}{k} \ln \frac{W_2}{W_1} \to \ln \frac{W_2}{W_1} = \frac{\Delta S}{k} = 10^{6}$,

$$W_2 = W_1 \cdot e^{10^6}$$

Ez nagyságrendekkel valószínűbb, mintha egy magam véletlen mentén pornyog, Shakespeare drámáig pont ki

$10^5$ karakter; 26 betű

$$10^6 \sim 26^{10^5} : 1$$

Molekulák eloszlása kettős erőtér nélkül.

gázrészek felcímkéjük. $\boxed{N_1}\boxed{N_2}\boxed{N_3}\boxed{N_4}$ ... $\boxed{N_e}$ (1 2 3 4 ... e) $\quad \sum_{i=1}^{e} N_i = N$

* mindegyikben $N_i$ db részecske

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

← a részecskék nem megkülönböztethetők. (ismétléses permutáció)

↑ mikroállapotok száma ha 1.-ben $N_1$ stb van. (Minden eshetőség)

A W maximumát keressük a $\sum N_i = N$ feltétel mellett

Stirling-formula: $N! \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N$ egzaktabb $N! = \sqrt{2\pi N} \cdot \left(\frac{N}{e}\right)^N \to$

$$\to \ln N! \approx N \ln N - N + \underbrace{0 \ln(N)}_{\text{mind jelentősége}} \approx N \ln N - N$$

jó közelítés

Keressük $W$ maximuma helyett $\underline{\ln W \text{ maximumát}}$ (monotonitás miatt)

Szükséges feltétele $d\ln W = \sum_{i=1}^{\ell} \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} dN_i = 0$ és $\sum_{i=1}^{\ell} N_i = N$

diszkrét vált. szerint deriválok, ez nem biztos, hogy teljesen jó!

Lagrange-féle multiplikátor-módszer: $\max[f(x,y)]$ milyen $(x,y)$-ra úgy, hogy $g(x,y) = c = \text{const.}$

uj fv-t def.:

$$\triangleq \Lambda(x,y,\lambda) = f(x,y) + \lambda[g(x,y) - c]$$

az eredeti problémához, ha $\exists (x_0, y_0)$ ma., akkor $\exists\, x_0, y_0, \lambda_0$ is, amire $\Lambda$-nak szélső értéke van.
(Szükséges, de nem elégséges felt.)

→ Ezt alkalmazva:

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

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

$$\ln W \cong N \cdot \ln N - N - \left[ \sum_{i=1}^{\ell} N_i \cdot \ln N_i - N_i \right] = N \cdot \ln N - \sum_{i=1}^{\ell} N_i \ln N_i \cancel{-N} \cancel{+N}$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = \cancel{\sum_{i=1}^{\ell}} -\ln N_i - 1 \approx -\ln N_i$$

$$\Phi = \sum_{i=1}^{\ell} (-\ln N_i + \lambda)\, dN_i = 0$$

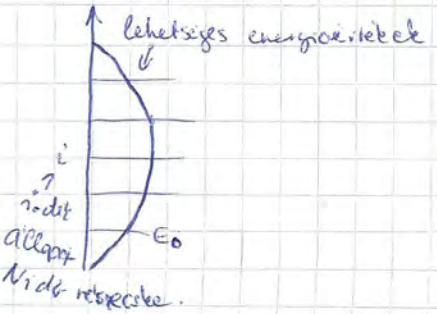
minden $N_i$-re igaz, mert független paraméterek

$$-\ln N_i + \lambda = 0 \rightarrow \forall N_i \text{ egyenlő}$$

$$\boxed{N_i = e^{+\lambda}} \quad \text{és} \quad N_i = \frac{N}{e}$$

innen megvan $\lambda$

## Energiaeloszlás




2 feltétel: ① $\sum_{i=1}^{\ell} N_i = N$

② $\sum_{i=1}^{\ell} N_i E_i = E = \text{const}$ ← teljes energia

Hasonlóan, mint előtt:

$$W(N_1, N_2, \ldots) = \frac{N!}{N_1! N_2! \ldots}$$

2 db **független** multiplikátor kell!

Maximum szükséges feltétele: $\sum_{i=1}^{c}\left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda_1 + \lambda_2 E_i\right) dN_i = 0$

$\sum E_i N_i = E \rightarrow \sum E_i \, dN_i$

$$\boxed{\ln N_i = \lambda_1 + \lambda_2 E_i} \rightarrow \boxed{N_i = A \cdot e^{-\beta E_i}}$$

ahol $\boxed{\lambda_2 = -\beta \quad A = e^{\lambda_1}}$

nem egyenletes eloszlás E szerint

$\sum_i N_i = N \rightarrow$

$A \cdot \sum e^{-\beta E_i} = N \longrightarrow A = \frac{N}{\sum_{i=1}^{c} e^{-\beta E_i}} = \frac{N}{Z}$

Z: állapotösszeg: $\boxed{Z = \sum_{i=1}^{c} e^{-\beta E_i}}$

igy:

$N_i = \frac{N}{Z} \cdot e^{-\beta E_i}$ ← Eddig stat. fiz

Hogyan kapcs. a termodinamikához?

$S = -k \sum p_i \ln p_i$, itt Maxwell-Boltzmann-re: mivel $\sum_{i=1}^{c} p_i = 1$

ezt a képletet nem tudjuk hanan jon, majd stat. fizbe kell!

$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_i}$

$$S = -k \sum_i \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_i} \left(-\ln Z - \beta E_i\right)$$

$\boxed{\ln p_i = -\ln Z - \beta E_i}$

$\sum \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_i} = 1$

$S = +k \cdot \ln Z + k\beta \sum_i E_i$

$S = k \ln Z + k\beta E$

$\frac{\partial S}{\partial E} = k \cdot \beta$

$\frac{\partial S}{\partial E} = ?$ (korábban belső $E = U$)

$k\beta = \frac{1}{T} \rightarrow \beta = \frac{1}{kT}$

F.E: $dS = \frac{1}{T} \cdot dU \ldots \rightarrow$

$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$

Maxwell-Boltzmann energia-eloszlás:

$$\boxed{p_i = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\frac{E_i}{kT}}}$$

2014. 11. 04.
Kis Fiz 3.

Ismétlés:

$S = k \cdot \ln W$ ⇒ ebből mindent ki lehet nárolni

↑ termodinamikai ↑ stat. fiz

$$S = \sum_i p_i \ln p_i$$

↳ különböző állapotokra

$$dS = \frac{1}{T}\left(dU + p\,dV\right)$$

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

Az összes részecskére: $\sum_i N_i = N$

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\beta E_i}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{és} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

↑ (kanonikus) állapot összeg

$$p_i = \frac{1}{Z} \cdot e^{-\beta E_i} < 1$$ (rendsz. méretétől független)

kT: átlag energiát és az átlagtól való eltérést jell. meny.

## Kvantum-statisztikák
(Fermi-Dirac, Bose Einstein)

Mikroállig: diszkrét energiaállapotok
→ betöltöttsége részecskék természetétől függ.

Féles spinű részecskék (fermionok) a Pauli elvet követik. Kvarkek
Pl. elektron, $p^+$, neutrinó

Egész spinű részecskék (bozonok) nem követik a Pauli elvet.
Pl. foton, gluon, Higgs-boson, W-Bozon

Spin: saját impulzusmomentum / perdület (mintha ott maga körül forogna)

$$N = r \times p \qquad [N] = \left[kg \cdot \frac{m^2}{s}\right] = [J \cdot s]$$ ← Planck állandó m.e.

kvantum: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ $\qquad \ulcorner E = h \cdot \nu \lrcorner$

Pl. elektronra:

$$S = \frac{\hbar}{2}$$ (↑ spin) ⇒ Az elektron egy féles spinű részecske.

foton: $S = \hbar$

Fermionok.

E ↑ Mindegyik energiaszinten 0 v. 1 db fermion lehet be
($p_0$, $p_1$)

Legyen E a rendsz. teljes energiája, és ha $p_1 = 1$, be van töltve + E energiára

$$\boxed{\frac{p_1}{p_0} = \frac{e^{-\beta(E+\varepsilon)}}{e^{-\beta E}} = e^{-\beta\varepsilon}}$$ Boltzmann-Ansatz

$$p_0 + p_1 = 1$$

m.o.:

$$p_0 = \frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \quad \text{és} \quad p_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1}$$

Az állapot betöltottségének <u>várható értéke</u>:

$$\langle N_i \rangle = N\left[0\cdot p_0 + 1\cdot p_1\right] = N\frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1}$$

itt:

$$\boxed{f_\varepsilon = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1}}$$

Fermi-fv.

<u>Megj.</u>: Ha a rendszernek $\mu$ kémiai pot.-ja van:

$$f(\varepsilon,\mu) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \Rightarrow \boxed{f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\varepsilon_F)}+1}}$$ /vulgáris/

Fermi-energia

<u>Bozonok</u>:

$\varepsilon$

Minden állapotban 0, 1, 2, ... db részecske lehet.

Adott állapot n-szeresen be van töltve,

+1 bozon az energiát $\varepsilon$-nál növeli

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = e^{-\beta\varepsilon} \quad \text{és} \quad \sum p_i = 1$$

m.o.:

$$p_n = \frac{e^{-n\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}+e^{-2\beta\varepsilon}+e^{-3\beta\varepsilon}+\dots}$$ ← mértani sor $1+q+q^2+\dots+q^n = \frac{q^{n-1}-1}{q-1}$

ezzel a nevező:

$$Z = \frac{1-e^{-\beta(n+1)\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}} \xrightarrow{\lim n\to\infty} \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}$$

Az állapot betöltottségének <u>várható értéke</u>:

$$\frac{\langle N_i\rangle}{N} = \frac{1}{Z}\sum p_i n_i = \frac{1}{Z}\sum_0^\infty n e^{-\beta n\varepsilon}$$ ← diszkrét összeg, de folytonosként vesszük.

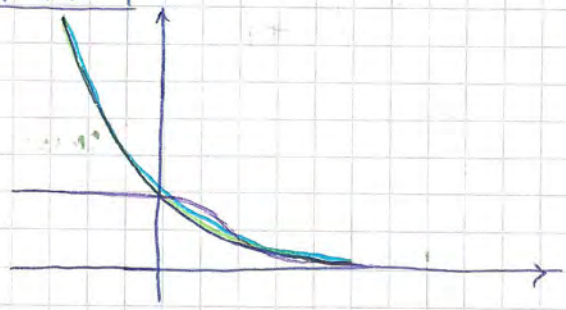
$$= -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon)}\underbrace{\left[\sum_0^\infty e^{-\beta n\varepsilon}\right]}_{\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon)}\left[\frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}}\right] = -\frac{1}{Z}\frac{(-1)e^{-\beta\varepsilon}}{(1-e^{-\beta\varepsilon})^2} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}-1}$$

Maxwell - Boltzmann: $\bullet\ e^{-\beta\varepsilon} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}}$

Fermi - Dirac: $\bullet\ \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} \approx e^{-\beta\varepsilon}$

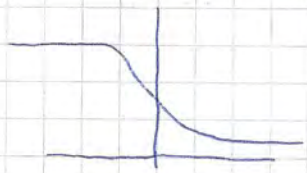
Bose - Einstein: $\bullet\ \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}-1} = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1-e^{-\beta\varepsilon}} \approx e^{-\beta\varepsilon}$

$\boxed{T \to \infty}$



Magas hőmérsékleten a kvantum statisztikák a klasszikus eredményt adják vissza.

Fermi-tv. ha $T \to 0$



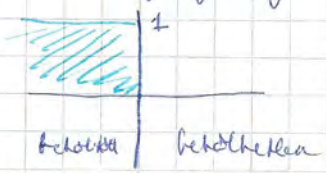
ha $\varepsilon < 0$

$f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon}+1} = 1$

ha $\varepsilon > 0$

$f_F(\varepsilon) \approx 0$

Lépésfüggvény!




## Termodinamikai egyensúly, termodinamikai potenciálok

- A tap. nemnt $\exists$ egyensúly.
- Ha van idősere, II. főtétel alapján $\frac{\delta Q}{T} \le dS$ (Clausius)

$\left[ \begin{array}{l} = \text{rev.} \\ < \text{irrev.} \end{array} \right]$

Egyensúlyban $S = \max.$ és $dS = 0$

<u>Példa</u>: adiabatikusan szigetelt rendsz.

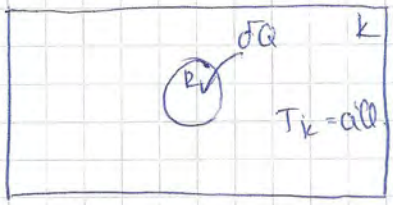
$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p\,dV}{T}$ ha $dS = 0 \Rightarrow \boxed{\frac{dU}{T} + \frac{p\,dV}{T} = 0}$ /nem megoldottuk/

adiabatikus áll. vált. egyenlete

m.o. $pV^{\gamma} = \text{cnst.}$ ill $VT^{\gamma-1} = \text{cnst.}$

id. gázra

Példa: egyensúly termikus kösh. mellett.




R + k zárt rendsz.: II. főtétel alkalmazható rá

$$dS_{R+k} = \underset{\substack{\parallel \\ dS}}{dS_R} + dS_k \geq 0$$

Ha R hőt ver fel k-ból ($\delta Q$)

$$dS_k = -\frac{\delta Q}{T_k}$$

R-re: $\delta Q = dU - \delta W = dU + p\,dV$

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

$\Downarrow$

innen $\delta Q$

Teljes entrópia-vált.

$$dS - \frac{\delta Q}{T_k} \geq 0 \longrightarrow T_k \cdot dS - dU + \delta W \geq 0$$

$$\boxed{dU - T_k \cdot dS - \delta W \leq 0}$$

A k által végzett mech. munka:

$$\delta W_{mech} = -\underset{\substack{\uparrow \\ \text{áll.}}}{p_k}\, dV$$

Ezzel:

$$dU - T_k\, dS + p_k\, dV - \delta W_{egyéb} \leq 0$$

ha $\delta W_{egyéb} = 0$

$$\boxed{\underbrace{dU - T_k\, dS + p_k\, dV}_{} \leq 0} \quad (3)$$

Ez a mennyi csak csökkenhet és minimális az egyensúlyban.

Minimum ~~elégséges~~ szükséges feltétele

$$d(U - T_k \cdot S + p_k \cdot V) = 0$$

$$\left(\frac{\partial (U - T_k S + p_k V)}{\partial S}\right)_V = 0 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial (U - T_k S + p_k V)}{\partial V}\right)_S = 0 \quad (2)$$

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V - T_k = 0$ (2) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + p_k = 0$

$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T_k$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p_k$

Fundamentális egyenlet:

$$dU = TdS - pdV$$

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

⟹ termikus kcsh. esetén egyensúly feltétele:

$$\boxed{T = T_k} \quad \underline{\underline{\text{és}}} \quad \boxed{p = p_k}$$

Tekintsünk speciális eseteket:

① S és V áll. (izentropikus, izochor) $dS = 0$, $dV = 0$

$dU = TdS - pdV \rightarrow U$-nak minimuma van $dU \leq 0$

$U$: belső energia (termodinamikai potenciál)
munkavégzés képességet jelzi

természetes változói: $S, V$

② p és S áll. (izobár, izentropikus) $dS = 0$, $dp = 0$

$\delta Q = 0$

(3)
$\rightarrow dU + p_k dV \leq 0$

$\rightarrow d(U + p_k V) \leq 0$

$\rightarrow U + p_k V$ mindig csök., egyensúlyban min.

Entalpia: $\boxed{H = U + pV} \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$

$$\boxed{dH = TdS + Vdp}$$

H természetes változói: $S, p$

$H = H(S, p)$

③ T és V áll. (izoterm, izobár) $dT = 0$, $dV = 0$

(3)
$dU - T_k dS \leq 0$

$d(\underbrace{U - T_k S}_{\text{szabadenergia}}) \leq 0$

szabadenergia: $\boxed{F = U - TS}$ $\boxed{dF = -SdT - pdV}$

$dF = dU - TdS - SdT = \cancel{TdS} - pdV - \cancel{TdS} - SdT = -SdT - pdV$

ilyen kcsh-ra F csök. $dF \leq 0$
egyensúlyban F-nek min. van

F természetes változói: $T, V$

$F = F(V, T)$

④ p és T áll. (izobár, izoterm) $dp = 0$, $dT = 0$

$$dU + p_k dV - T_k dS \leq 0 \quad (3)$$

$$d(\underbrace{U + p_k V - T_k S}) \leq 0$$

új potenciál Gibbs-féle szabadenergia (v. szabadentalpia)

$$\boxed{G = U - TS + pV} \quad \text{és} \quad dG \leq 0$$

G-nek min. van egyensúlyban

$$\boxed{dG = \underbrace{dU}_{TdS - pdV} - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp}$$

Termodinamikai potenciálok analógak a mechanikai pot. fogalmával (mechanikai munkavégző képesség)

Termodinamikai potenciálok jelentése:

U: rendszerben tárolt energia

H: megváltozása (entalpia), a hőleadás v. felvétel nagysága $p$ = áll. mellett

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

F szabadenergia:

$$dU - TsdS - \delta W \leq 0 \qquad \text{izoterm eset: } dF_T - \delta W \leq 0 \rightarrow$$

$$dF = -SdT - pdV \qquad \rightarrow dF_T \leq \underbrace{\delta W}_{\text{korg. munkája}} = -\delta W_{\text{rendszer}}$$

$$\delta W_{\text{rendsz.}} \leq -dF_T$$

kinyerhető max. munka, a szabadenergia megvált.

G: Gibbs-féle szabad~~energia~~ entalpia

$$dG = -SdT + Vdp + \text{további munka jellegű tagok } kdx$$

állandó T és p mellett kinyerhető nem térfogati munka (kémiai rendszerben) ← $\Delta G$

Termodinamikai potenciálok természetes változói:

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned}}$$

$U = U(S, V)$

$H = H(S, p)$

$F = F(T, V)$

$G = G(T, p)$

$$\begin{tikzcd} U \arrow[r, "+pV"] \arrow[d, "-ST"'] & H \arrow[d, "-ST"] \\ F \arrow[r, "+pV"'] & G \end{tikzcd}$$

Pl.
$G = U + pV - ST$
pl. $dU = TdS - pdV$
$dG = -SdT + Vdp$

Fundamentális fv-ek: ha a természetes változókkal van kifejezve

Általában Legendre-transzformáció:

Pl. (tömegpont)

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

Hamilton fv.:

$$H(x, p, t) = \dot{x} \cdot p - L = \frac{p^2}{2m}$$

$p = m \cdot \dot{x}$ "hanyan hová"

(harmonikus oszcillátor)

$$L = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - \frac{1}{2} D x^2$$

$$\boxed{H = \dot{x} \cdot p - L = \frac{p^2}{2m} + \frac{D x^2}{2}} \rightarrow H = H(x, p, t)$$

Fundamentális fv-ek deriváltjai:

$$dU = TdS - pdV \quad \text{és} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \text{ és}$$

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

hasonlóan:

$$dH = TdS + Vdp \longrightarrow T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \quad \text{és} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$$

hasonlóan:

$$dF = -SdT - pdV \rightarrow -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{és} \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

hasonlóan:

$$dG = -SdT + Vdp \longrightarrow -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad \text{és} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Ezek leírják modellfüggetlen állapotegyenleteket.

Általában: p: fundamentális-fv., ahol $P = U - X \cdot \xi$ ($X$: extenzív, $\xi$: intenzív)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S = -\xi \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_S = +X$$

Megj.: entropia: eddig állapotjelző volt.

S valószín, de kifejezhető $S = S(U, V)$

$$dS = \frac{1}{T}(dU - pdV) \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad \text{és}$$

$S = k \ln W$ miatt! $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$

2014. 11. 04.
Kis. Fiz. 3.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad (\text{Young-tétel})$$

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

Maxwell-relációk

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

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

ha meríjük ezt $\rightarrow S = \frac{1}{V}\int \beta_p \, dp$

2014. 11. 17.
Kis Fiz. 3.

Kvetlés $\quad U(S,V)$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\begin{tikzcd} U \arrow[r, "S \leftrightarrow T"] \arrow[d, "V \leftrightarrow p"'] & F \arrow[d, "V \leftrightarrow p"] \\ H \arrow[r, "S \leftrightarrow T"'] & G \end{tikzcd}$$

Példa: $H = U + pV$

$$\left.\begin{aligned} H &= H(S,p) \Leftarrow dH = TdS + Vdp \\ F &= F(T,V) \Leftarrow dF = -SdT - pdV \\ G &= G(T,p) \Leftarrow dG = -SdT + Vdp \\ U &= U(S,V) \end{aligned}\right\} \text{fundamentális fv-ek}$$

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

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

Maxwell-relációk. Ez ezt szemlélteti a körökben alakul ki:

Lap tetejére

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

$$\Downarrow$$

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

Példa id. gáz:

$$S = S_0 + nC_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nC_p \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \qquad V = \frac{nRT}{p}$$

Az utolsó Maxwell-reláció:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = nC_V \cdot \frac{1}{p} - nC_p \cdot \frac{1}{p} = n(\overbrace{C_V - C_p}^{-R})\frac{1}{p} = \frac{-nR}{p}$$

$$\left[\frac{\partial\, nC_p(\ln V)}{\partial p}\right]_T = nC_p \cdot \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -nC_p \frac{1}{V} \cdot \frac{nRT}{p^2} = -nC_p \frac{p}{nRT}\frac{nRT}{p^2}$$

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

Tehát id. gázra behelyettesítve:

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

térfogatfüggést.

---

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{és} \quad F = U - T\cdot S = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

Hasonló:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{és} \quad G = H - TS = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

Hasznos: F és G a hőm. fv-ben megadható.

Ún. Gibbs-Helmholtz-egyenletek!

## Termodinamika III. főtétele

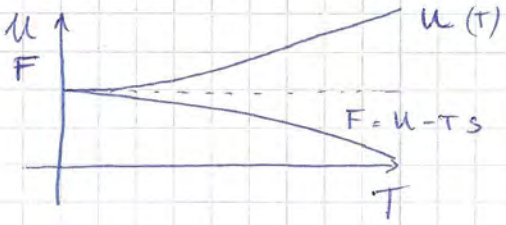
**Walter Nernst** (1906-1912 kísérletek)

- kémiai kis. (vegyész) reakciókat vizsgálta a hőm. fv-ben

A reakciókat $U_2 - U_1$ -el van kapcsolatban. Hőm. csökkenésével csökken és 0-ra tart.

**Planck**: általánosítása / matematizálása:

$$\lim_{T\to 0} U(T) = \lim_{T\to 0} F(T)$$




és

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial U(T)}{\partial T} = \lim_{T\to 0} \frac{\partial F(T)}{\partial T}$$

és ez az érték 0. (*)

Következmény:

$$S = \frac{U - F}{T} \qquad (F = U - TS)$$

$$\lim_{T\to 0} S(T) = \lim_{T\to 0} \frac{U(T) - F(T)}{T} \underset{\text{l'Hôpital}}{=} \lim_{T\to 0} \frac{\frac{\partial U(T)}{\partial T} - \frac{\partial F(T)}{\partial T}}{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)} = \underline{\underline{0}}$$

és [Fundamentális e. $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV)$] megsem kell

(*) biz.

és $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$ és $S(T=0) = 0$

ezért Planck alapján

$$\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_{T=0} = \left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{T=0} = 0$$ elvileg is 0.

Következmények:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = S(0) + n\int_0^T \frac{C'_R(T)}{T'}\,dT'$$

izochor fajhőre is igaz

ezért $\lim_{T\to 0} C'_R(T) = 0$ / fajhő/mol is eltűnik /

⇒ nem lehet az abs. 0-ot elérni, mert egyre kisebb hőkapacitás egyre nagyobb hőmennyiséget tartalmaz

A hőtan III. főtételének megfogalmazásai: (ekvivalens)

(1) Planck:

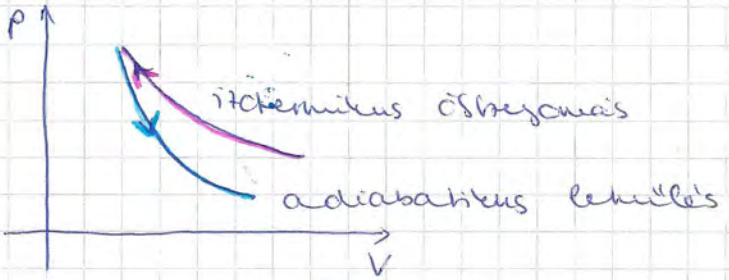
$$U(T) = F(T) \quad \text{ha} \quad T \to 0$$

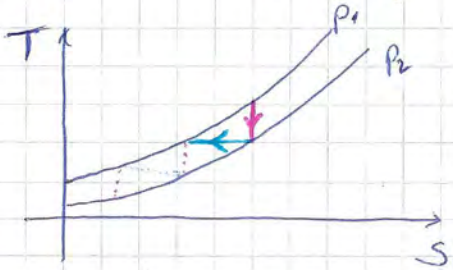
(2)

$$S(T) = 0 \quad \text{ha} \quad T \to 0$$

(3) $T = 0$ K nem érhető el.

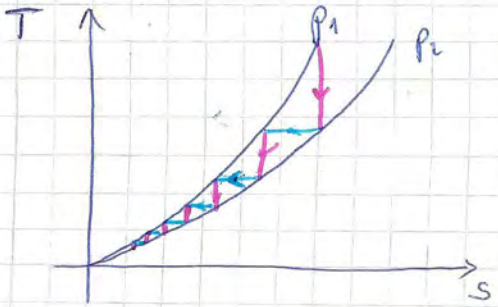
Szemléltetés: adiabatikus kitérés:




Így elérhető lenne az abs. 0.

⇒ rossz az ábra! Rossz elképzelés!




Minden kezdőhőmérsékletű gázok tartozó görbe 1 pontba konvergál.

Ez már véges lépésben nem érhető el a 0-t.

## Megjegyzések:

(1) Id. gázra: $S(T) = S(0) + n c_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + n R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$

$T \to 0$-ra $S(T) \to -\infty$ nem jó

$\Rightarrow$ Id. gáz nem létezhet ($T=0$-ban) tetszőlegesen alacsony hőm.-ig.

(2) $\beta_p(T) = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = 0 \Rightarrow \beta_p = 0$

Abs. zérus hőm.-n.

Gibbs-féle: $dG = -SdT + Vdp$ (mert ez függ $T$-től, $p$-től)

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

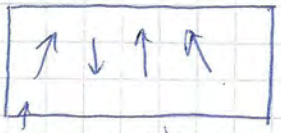
(3) Stat. fiz.:

$S = k \cdot \ln(W) \longrightarrow W = 1$ – megvalósítható állapotok száma

Csak egyféleképpen lehna megvalósulni.

(4) Adiabatikus lemágnesezés

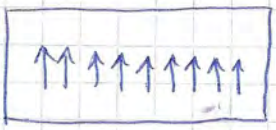
Mágnességen alapuló hűtőgép



paramágneses

$B = 0$

$B =$ véges



$$B = \mu_0 (H + M)$$

$\left[\frac{Vs}{m^2}\right]$ $\left[\frac{Vs}{Am}\right]$ $\left[\frac{A}{m}\right]$ $\left[\frac{A}{m}\right]$

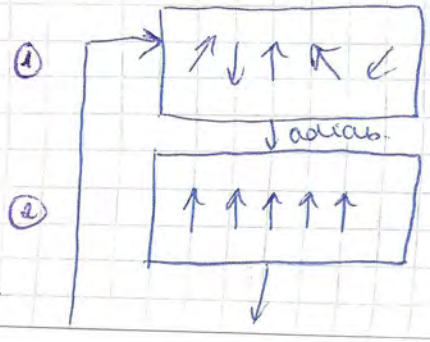
mágnesezettség

$$M = \frac{\Sigma m}{V} \Leftarrow \left[\frac{Am^2}{m^3}\right]$$

$$dU = TdS - pdV + B\,dM$$

intenzív, extenzív mny.

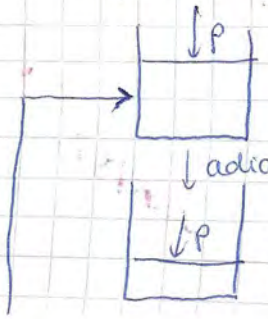
adiab. lemágnesezés




$B = 0$, $T$

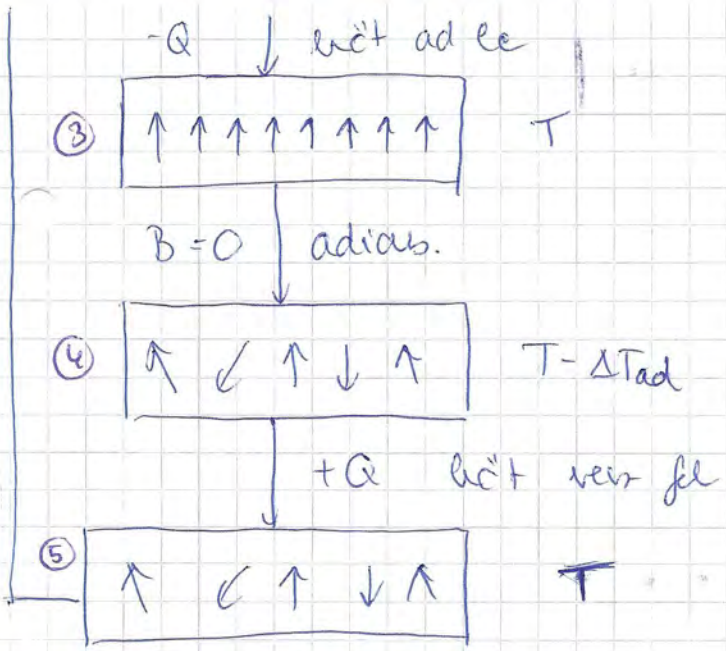
$B \neq 0$, $T + \Delta T_{ad}$

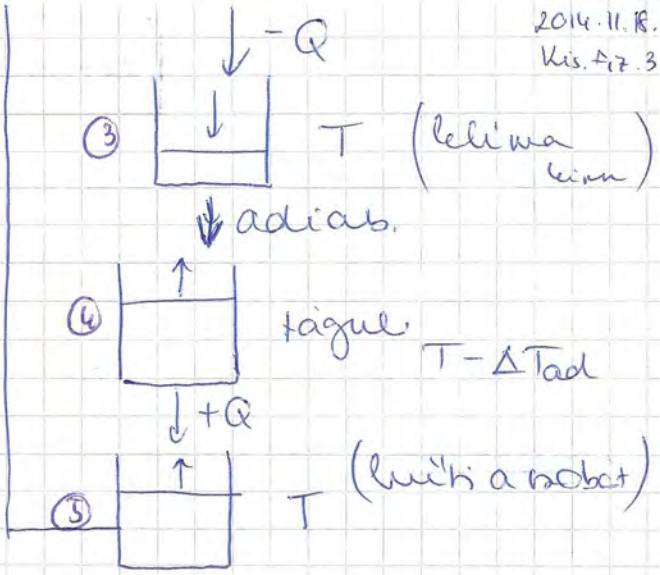
adiab. hűtés (inverz-Carnot)




$T$

$T + \Delta T_{ad}$




Ultra-alacsony hőm. elérésének egyik módszere (μK)

Karalja: mágneses rendeződés

Még alacsonyabb hőmérsékletek ig: atommagok lemágnesezése (nK) adiab.

Gyakorlati hasznu: szobahőm. közelében működő mágneses hűtőgép

1. lépésben: Rendsz. entropiája csökken!??

(Ha figyelembe vesszük a környezetet, akkor a rendszere nem csök.)

3. lépésben: Rendsz. rendezetlenné válik.

Adiab folyamatban ΔS = 0, itt azonban vált. nő az entropia.

Amiatt, h. felbomlik a rendezettséget.

# Fázisátalakulások

**Fázis:** általános fogalom.

Minden halmazállapotváltozás egyben fázisátalakulás is, de fordítva nem.

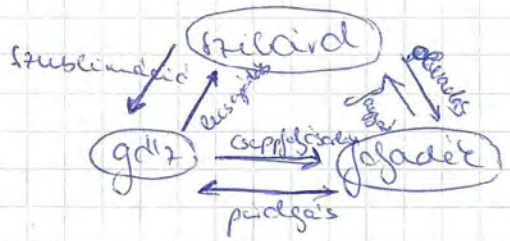
Pl. ferromágneses rendeződés (⊄ halm. áll. vált.)

**Fázishatár:** valamilyen fizikai mennyiség ugrásszerűen vált.

**Rendparaméter:** Egyik fázisban 0, másikban véges

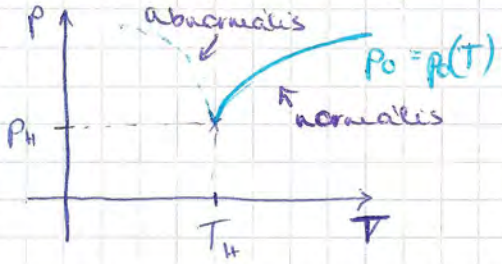
Pl. ferromágnesességre: M a rendparaméter

## Halmazállapotváltozások:




Tapasztalati összefüggések, hogy ezek f-nek.

① olvadás; megfagyás (szil. → fol., fol → szil.)



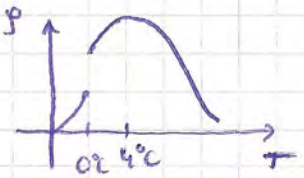

Hőmérsékleti tap. kontrás

(*) jégkorszak végighalad acélvíd

h. hármaspont: alatta nem beszélünk arról, hogy hogyan vált. az anyag fázisa

$p_0$ – olvadás

(víz)




jég abnormális (*) miatt!

← Miért?

A víz szilárd állapota nagyobb térfogatú. Kimarad egy gyűrű.
→ p-nek ezért ugrása.

$p_0$ görbén fázisegyensúly van: jég + víz anyag arányától függetlenül együtt létezhet.

(Akkor is 0°C, ha sok jég, kevés jég)

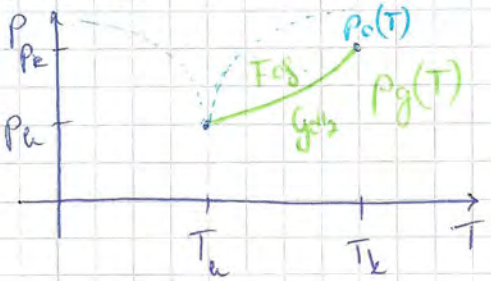
Létezik az ún. **Le-Chatelier-Braun-elv**.

A rendsz. külső hatásra úgy vált., h. a változás a hatást csökkentse.

Pl. nyomás alatt jég olvad → V csökk. → p csökk.

egy normális anyagot megnyomunk, az megfagy → V csökk. ugyanúgy

② párolgás, cseppfolyósodás (fol. → gőz, gőz → fol.) /tart rendsz./




Hétköznapi kép: kukta: ↑ hőm → ↑ nyomás
↳ magasabb hőm-t érünk el, magasabb hőm-n főzünk

párolgási hőm.
↳ gőznyomás, görbe

k: kritikus pont

Például: nóbanhőm.-n
$p_g$(víz) = 20 mbar

gyorsan folyatom → vacuum keletkezik, ám 20 mbar-nál nem nagyobb.

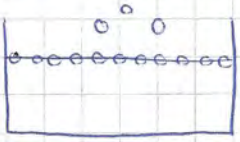
Olajos pumpák

$p_g$(olaj 300K) ≈ $10^{-3}$ mbar

kukta javít, Paks (300°C, 125 bar)

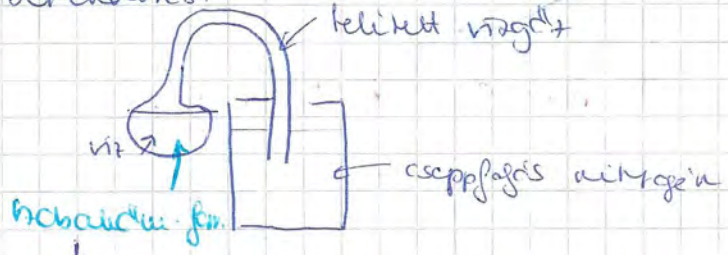
Adott hőm-n a fol. addt nyomású, saját gőzével egyensúlyban kell lenni.
↳ Ez az ún. telített gőz.

Molekuláris értelmezése, hogy mi az egyensúly:



↑ időegység alatt elpárolognak
↓ letapadnak, nyomástól * függ.

**Kriofor** berendezés:




↓
megfagy (mert kőt von el a köry. a párolgás)
(rendezetlen áll. energiája nagyobb)

Orosi alk.: • Spray-s érzéstelenítés
• Windchill: az ammiat hűti

Kísérlet: bezárásos edény → forrásban levő víz → lezárjuk (egyensúly)
→ hideg vizet öntött → forrni kezdett megint

Alkalmazás:
Túlhűtött gőz → ködkamra
→ repülő kondenzcsík
(Alkoholgőzt permetezünk → hűlik → ionizáló részecskék mentén kicsapódnak.)

## Valódi gázok izotermái:

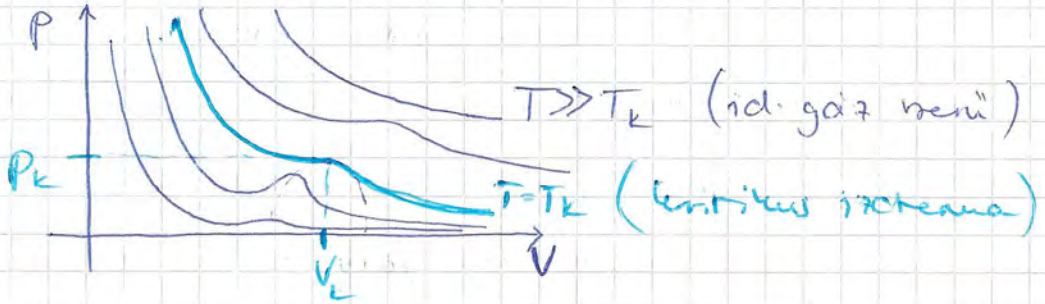
van der Waals

$$\left(p+\frac{an^2}{V^2}\right)(V-nb) = nRT \qquad v=\frac{V}{n} \text{ fajlagos térf.}$$

normálszt

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

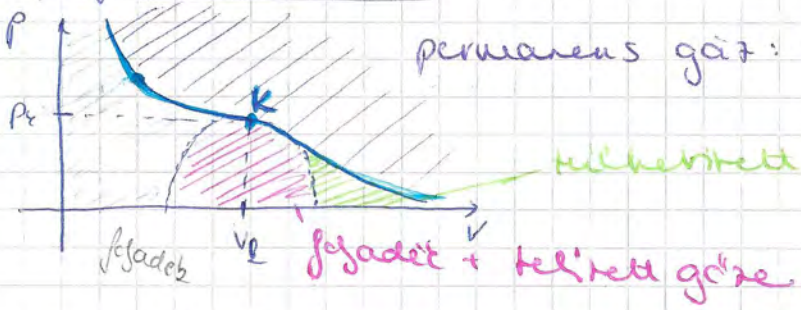
→ tartalmazza a cseppfolyósodást is.




Mi fog megváltozni?

kritikus pontban van más csak, mint a többi!

Tapasztalat szerint:




permanens gáz: nem cseppfolyósodik

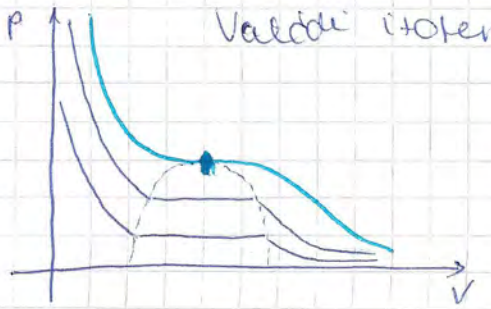
(~~A kritikus hőm. fölött eltűnik a különbség a folyadék és gőz között.~~)

- A kritikus állapotban gőz és folyf. nem különböztethető meg.

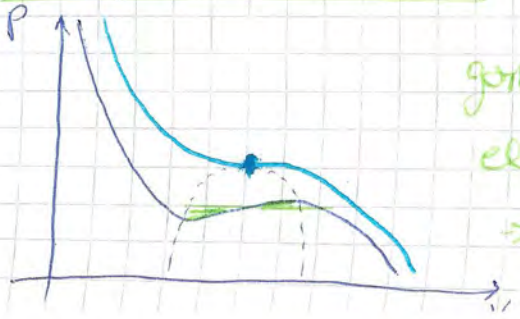
① → ② -be haladva: a fajlagos térf. nem vált. (folytonos) K-n áthaladva.

lin. kritikus állapot!

Valódi izotermák:

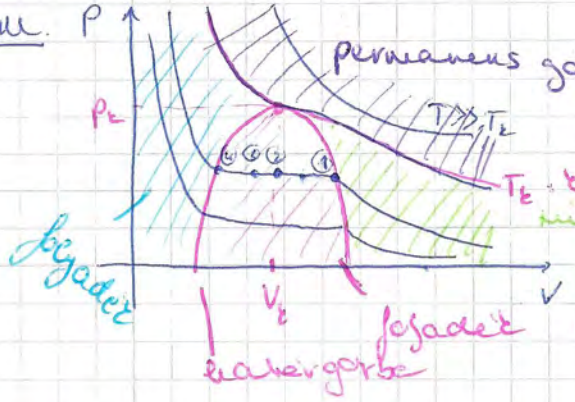


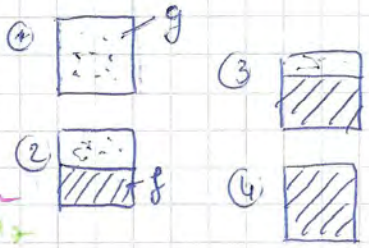

Maxwell-konstrukció:




görbe alatti ter-let eltűnés csúcsa O → ez valósul meg

Ism.




Példa: - amíd hűtődik: lecsökken a nyomás → elfor az egész

- kritikus nyomás és hőm.

$CO_2$ 73 bar 31 °C

Tehát ha a hőm 31 °C-nál kisebb → $CO_2$ cseppfolyósan tudunk tárolni állandó nyomáson.

$H_2O$ 212 bar 373 °C

- Pakes példája: Nyilvánosan hozzáférhető adatok

$H_2O$ + gőz 173 bar 330 °C

• Ha kihűlnek → hideg vizet adnak 267 °C-os

• Ha a nyomás csökken: bajunk nem u.a. a víz a hűtés elvesztésére (hűtőre)
↳ fűteni kezdik

- LPG: autógáz: propán - bután - gáz
$C_3H_8$ $C_4H_{10}$
↓ ↓
kevert 22 bar 220 bar
→ felhasználási hőm.-től függő arányban
↳ szobahőm-n 7 bar nyomás

- CNG: "összenyomott földgáz": $CH_4$

$T_k = -82$ °C
$p_k = 45$ bar

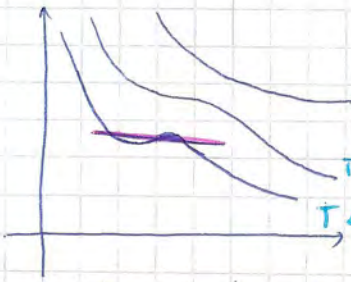
→ szobahőm-n nem lehet cseppfolyósítani

→ buszokat használják: 250 bar nyomáson

Hátrány: nagy nyomás + nem állandó
Előny: könnyebben utántölthető: hatékonyabb égés
olcsóbb

## van der Waals gáz

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \rightarrow \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$$



gyökök vizsgálata!

$T > T_k$ : 1 valós, 2 komplex gyök

$T_k$ : 3 azonos gyök

$T < T_k$ : 3 különböző gyök

behelyettesítve $p_k, T_k$-t

$$V^3 + V^2\left(-b - \frac{RT_k}{b}\right) + \frac{Va}{p_k} - \frac{ab}{p_k} = 0 = (V - V_k)^3$$

amikor 1 db kétszeres gyök

megoldása: v egyszerűbb azonosak a 2 oldalon

Ami kijön:

$$\boxed{\begin{aligned} V_k &= 3b \\ p_k &= \frac{a}{27b^2} \\ T_k &= \frac{8a}{27Rb} \end{aligned}}$$

vdW-ba visszaírva:

$$T^* = \frac{T}{T_k}$$

$$p^* = \frac{p}{p_k}$$

$$V^* = \frac{V}{V_k}$$

univerzális állapotegyenlet:

$$\left(p^* + \frac{3}{V^{*2}}\right)\left(V^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T^*$$

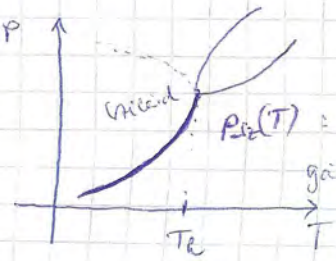
/ nincs benne anyagi jellemző /

Megfelelő állapotok tétele:

Két anyag, (1) és (2), akkor van egymásnak megfelelő állapotban, ha:

$$\boxed{\begin{aligned} T_1^* &= T_2^* \\ p_1^* &= p_2^* \\ V_1^* &= V_2^* \end{aligned}}$$

3 Fázisátalakulás: mi az gáz átmenet:




• $p_{sz}(T)$-n nincs kritikus pont, azért mert mindenképpen van átmenet → 7 féle rendszerben fázishatár

2014.11.25.
Kis fiz. 3.

**Hármaspont:** találkozik a 3 halmazállapot → egyensúlyban együtt létezhetnek

Víz hármaspontja: $T_h = 273{,}16\ K$ * K skála ebben jó!

$p_h = 610{,}6\ Pa$ $\left(\frac{1}{160}\ \text{bar} \rightarrow \text{kis nyomás}\right)$

légköri nyomáson a víz olvadási hőm-e

$T_0\ (1\ \text{bar}) = 273{,}15\ K$

**Fázisegyensúly:**

intenzív állapotjelzői azonosak

**Feltétele:** izolált rendszerre

| |
|---|
| $U_2, V_2, n_2$ |
| $U_1, V_1, n_1$ |

$dU = TdS - pdV + \mu dn$

extenzív állapotjelzők a teljes rendszerre:

$U = U_1 + U_2$

$V = V_1 + V_2$

$n = n_1 + n_2$

egyensúlyban $dS = 0$

Teljes entrópia

$S = S_1 + S_2$

$S = S_1(U_1, V_1, n_1) + S_2(U_2, V_2, n_2)$

látszólag 6 változó → de csak 3 független

$dU_2 = -dU_1$
$dV_2 = -dV_1$
$dn_2 = -dn_1$

Ezzel a mérőt rovásra vált.

$$dS(U, V, n, U_1, V_1, n_1) = \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, n_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2, n_2}\right] dU_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1, n_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2, n_2}\right] dV_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right)_{U_1, V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2}\right)_{U_2, V_2}\right] dn_1 = 0$$

$dU_1, dV_1, dn_1$ független változók → eltűnik 0-ra!

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1, n_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2, n_2} \rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

fundamentális egyenletből: $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dn)$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1, n_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2, n_2} \Rightarrow \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right)_{U_1, V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2}\right)_{U_2, V_2} \Rightarrow \frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$$

$$\boxed{T_1 = T_2 \quad p_1 = p_2 \quad \mu_1 = \mu_2}$$

⇒ **Fázisegyensúlyban az intenzív áll. jelzők azonosak**

# Fázisdiagram, Clausius - Clapeyron egyenlet

FÁZISDIAGRAM

→ vonalakon van fázisegyensúly

↓

fázishatárok vanak

Fázisegyensúly felt.: $p = p_1 = p_2$, $T = T_1 = T_2$

(3) $\mu_1(T_1, p_1) = \mu_2(T_2, p_2)$

első 2 feltétel még szabadságot ad → görbeseregre lehetséges

A (3)-ból származik egy feltétel, ami $p$ $p(T)$ görbét meghatározza.

Fázishatár görbét nem ismerjük általában.

DE a deriváltjárol tudunk valamit mondani. $\left.\frac{dp}{dT}\right|_{\text{fázishatáron}} = ?$

(3) egyenlet T szerinti deriváltja: $p = p(T)$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T}$$

1. keresünk egy termodinamikai pot-t, ami $p$ és $T$ - től függ!
2. keresek egy Maxwell - relációt

→ $dG = -SdT + Vdp + \mu dn$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial T} = -\frac{\partial S}{\partial n} = \frac{S}{n} = S_M$$

mólentropia

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{M1} - S_{M2}}{V_{M1} - V_{M2}} = \frac{S_{M2} - S_{M1}}{V_{M2} - V_{M1}}$$

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{S_{M2} - S_{M1}}{V_{M2} - V_{M1}}}$$

Clausius - Clapeyron egyenlet

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial p} = \frac{\partial V}{\partial n} = \frac{V}{n} = V_M$$

móltérfogat

(csak első fajú fázisátmenetre igaz, ha $V_{M1} \neq V_{M2}$) Ez abból szám., hogy reverzibilis szakaszon lineáris $V$ és $S$.

A fázisátmenetben van latens hő $\Delta S_{M12} = S_{M_2} - S_{M_1} = \frac{Q_{M12}}{T}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{M12}}{T(V_{M2} - V_{M1})}$$

Példa: folyadék → telített gőzzé alakul, $V_{M\,fol} < V_{M\,gáz}$

és gázra feltesszük az ideális gáztörvényt: $V_{Mg} = \frac{RT}{p}$

$V_{M1} \ll V_{M2}$

$(1) \to (2)$ →

$$\frac{dp}{dT} = +\frac{Q_{M12}\, p}{RT^2}$$

→ m.o.: $p = A \cdot e^{-\frac{Q_{M12}}{RT}}$ és $A = p(T_0)\, e^{\frac{Q_{M12}}{RT_0}}$

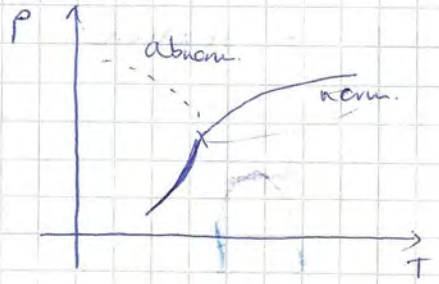
$$\frac{dp}{dT} = A \cdot e^{\frac{Q_{M12}}{R}(-1)\cdot\frac{1}{T^2}} = p\frac{Q_{M12}}{}$$

Ha $V_{M\,folyj} > V_{M\,szil}$ normális

$$Q_M > 0 \rightarrow \frac{dp}{dT} > 0 \rightarrow$$

ha $V_{M\,szil} > V_{M\,folyj} \rightarrow \frac{dp}{dT} < 0$

Abnormális:




De → folyad → gáz $V_{M\,szil} \ll V_{M\,gáz} \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$

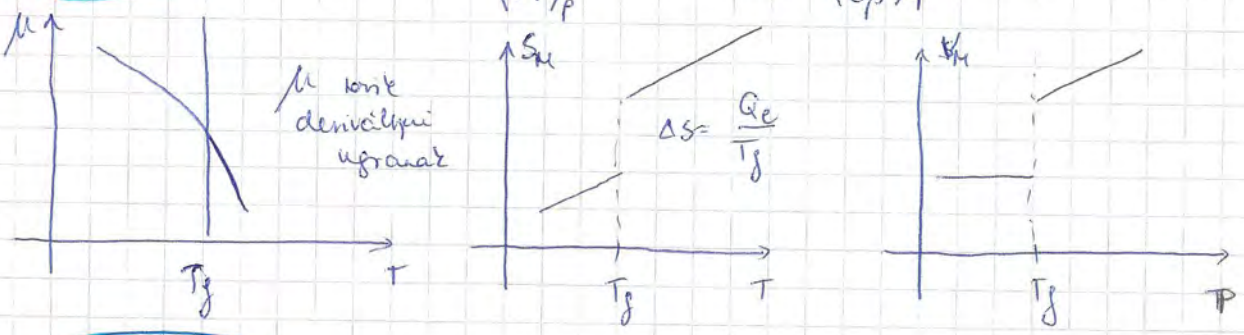
→ és $V_{M\,g} > V_{M\,f} \Rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$

folyj → gáz

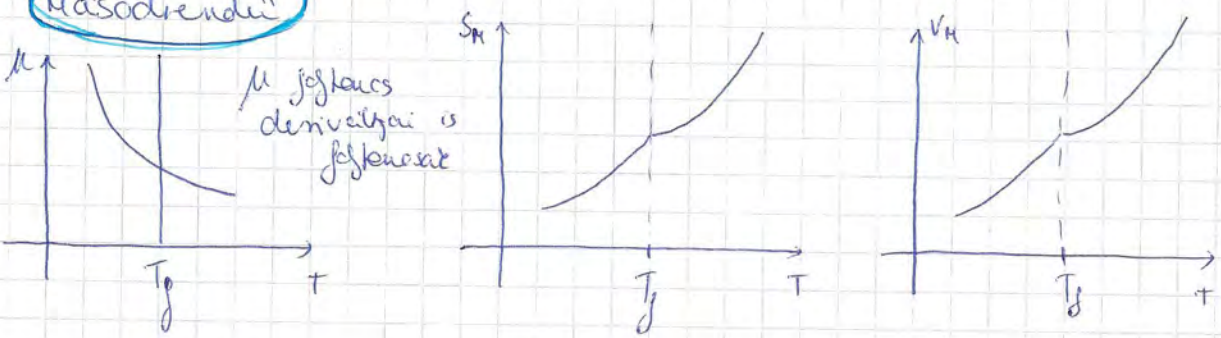
## Fázisátalakulások osztályozása

**Elsőrendű**

$$S_M = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \quad \text{és} \quad V_M = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$




**Másodrendű**




a μ 2. deriváltjai ugranak → nem folyt.

(1) $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$ ← izobár mólhő

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V_M}{\partial p}\right)_T \sim -\kappa_T$$

$$\beta_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} = \left(\frac{\partial V_M}{\partial T}\right)_p \sim \beta_p$$

izobár hőtágulási e.h.

(1) levezetése: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_M \Rightarrow \left(\frac{\partial S_M}{\partial T}\right)_p = \underbrace{\left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_p}_{\frac{1}{nT}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{n \cdot C_p} = \frac{C_p}{T}$

Fu.e.: $dS = \frac{1}{T}(U + p\,dV) = \frac{1}{T}(dH - V\,dp)$ (entalpia)

$H = U + pV$

$dH = dU + V\,dp$

$\uparrow$

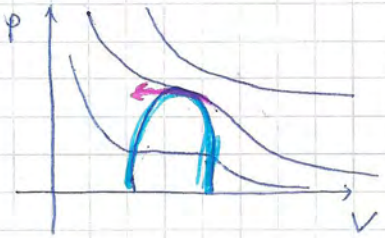
$T\,dS$

$dH|_p = \delta Q = n C_p\,dT$

Anyuja nem kell tudni ezt a levezetést!

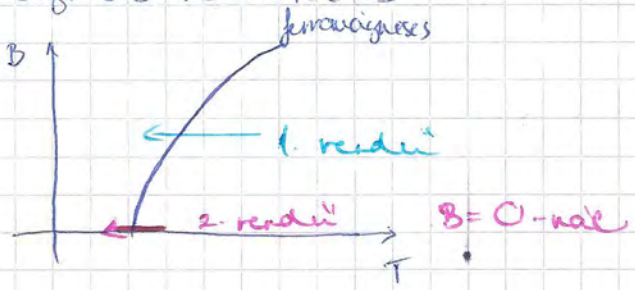
Példák: 2. rendűre

első rendű




A kritikus pontot átmenve 2. rendű fázisátalakulás gáz -> fol.

mágneses rendeződés




HISZTERÉZIS
⊕ HISZTERÉZIS VAN RENDPARAMÉTER

# Kvantummechanika (- fizika)

2014. 1. 25.
Kis fiz. 3.

mechanika (16-17. sz. Galilei, Newton, Lagrange, Hamilton)

el. din. (19. sz., Maxwell, Faraday, Ampere stb.)

termo (19. sz.) → klasszikus fizika

spec. rel. (19. sz. vége - 20. eleje Lorentz, Poincaré, Einstein)

stat. fiz. (20. sz.)

ált. rel. (1916 Einstein)

kvantummech. (1920-as évek, Heisenberg, Schrödinger, Bohr)

relativisztikus kvantummech. (1928 Dirac, Klein - Jordan)

elektromos kölcsönhatás elmélete (QED) (1950-es évek, Feynman, Dyson, Tomonaga, Schwinger)

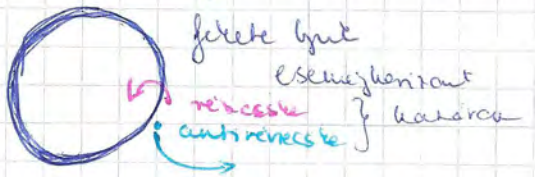
elektrogyenge kölcs. hat. elmélete (1970-es évek Weinberg, Glashow, Salam)

4 alapvető kcsh.: erős, gyenge, EM, grav.

Standard modell (erős - gyenge - EM) (1960-1970, Gell-Mann Nobel)

további próbálkozások: ún. mindenségelmélet (GUT)
- szuperhúr elm.
- szupermem. elm.

Stephen Hawking fontos eredmény!




/ Hawking-sugárzás /

fekete-test sugárzás → adott hőm. tartozik hozzá

Igazából az elméletben minden kilóppal csak a mélyét nem értjük.

Thomas Kuhn: A tudományos forradalmak szerkezete

ajánlott olvasásra ☺

2014.12.02.

## 3 párhuzamos történet:

I. Feketetest sugárzás (EM sugárzás)

II. Fény és anyag kcsh.-a

III. Atom-modellek

## I. Feketetest sugárzás (EM sugárzás)

1814 **Fraunhofer** vonalas mintát a Nap spektrumában

1859: **Kirchoff-Bunsen** ugyanazon hullámhosszak van kibocsátás atomi gőzökben, mint elnyelés

Kirchoff: ún. feketetest sugárzását mérjék ki! ← cél

1879 **Jožef Stefan**: kibocsátott teljesítmény $\sim T^4$

1884 **Boltzmann**: termo + Maxwell $\Rightarrow I = \sigma \cdot T^4$ ← Stefan-Boltzmann állandó

1896 **Wien** $\lambda_{max} \cdot T = const$

1900 **Rayleigh, Jeans**: elmélet alacsony frekire jól adja a kísérletet

1900 **Max Planck** jól illeszkedő empirikus formula → kvantumhipotézis: $E = h \cdot \nu$ adagokban változhat

↑ nem vette komolyan, pedig jó!

↑ freki

## II. Fény és anyag kcsh.-a

17-18. sz **Huggens, Fresnel** fény hullám (Newton: fény korpuszkulák) gőlyó

1803 **Thomas Young**: kettősrés kís.

1887 **Heinrich Hertz**: UV fényben "könnyebben jönnek a szikrák"

1905 **Lénárd Fülöp**: fotoeffektus kvantitatív vizsgálata (mindent leírt szépen, de nem magyarázta)

1905 **Einstein**: magyarázat! Ifi Planecknak igaza van. ($E = h \cdot \nu$ alapján)

# III. Atom-modellek

1Kre 4. század **Démokritész** oszthatatlan "atomon"

1838 **Faraday**: katódsugárzás

1870 **Mengyelejev**: periódusos rendszer

1880 **Rydberg**: vonalas színkép empirikus azonosítása/leírása

1897 **J.J. Thomson**: elektron felfedezése katódsugárzásban

1904 **Thomson**: szilvás-puding modell

1909 **Geiger, Madsen** (**Rutherford** asszistensei) aranyfólia kísérlete
szórás
(Napon sötétben ők is felvillanóernyőt látok → radioaktív sugárzást detektálok)

1911 **Rutherford**: atommag (Nobel)

1913 **Bohr**: modellje (Nobel)

1914 **Franck, Hertz**: diszkrét atomi állapotok
az unokaöccse a már említettnek!

1922 **Stern, Gerlach** elektronspin (Nobel; Gerlach ő, mert náci volt)
(1940 Einstein - de Hass)

1924 **de Broglie** anyaghullám - elmélet (kettős természet) (Nobel)
→ bizonyítása: Davisson - Germer kísérlet

1926 **Erwin Schrödinger**, **Heisenberg**: matematikailag más formalizmussal alkotják meg (Nobel)
↑ tánczenés ↑ asztma

1927 **Heisenberg**: határozatlansági elv

# Feketetest sugárzás

**Kirchoff**: Az anyagok emisszió és abszorpció csak függ.

Ha az anyag ún. sugárzási termikus egyensúlyban van a környezetével.

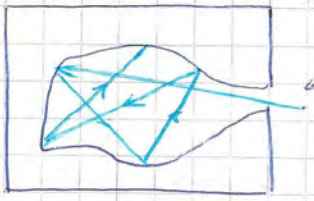
$$\boxed{\frac{e(\nu,T)}{a(\nu,T)} = u(\nu,T)}$$

↑ univerzális fv. minden anyagra

abszolút fekete-test: $a(\nu,T) = 1$ /mindent elnyel/

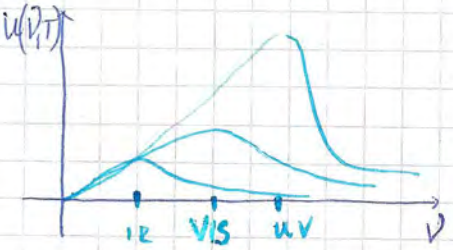
általa kisugárzott teljesítmény: $u(\nu,T)$

közelítés: doboz kis lyukkal

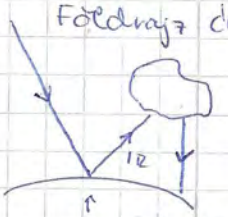


← melegítve a lyuk sugároz

Eredmény




Földrajz órán:




mas hullámhosszú fényt ver vissza

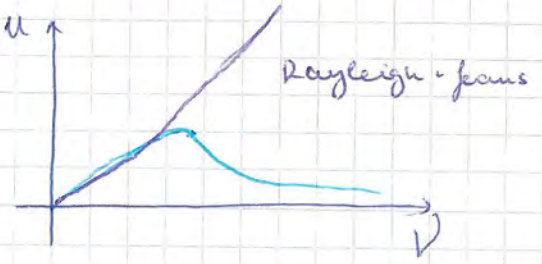
⇑

**Stefan - Boltzmann**: $\int_0^\infty u(\nu,T) = \sigma \cdot T^4$

**Rayleigh Jeans**: Maxwell egyenletek alapján

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} k_B \nu^2 T \qquad u \sim \nu^2$$ ultraibolya-katasztrófa

→ VÁLSÁGBAN A KLASSZIKUS FIZIKA




**Wich**: $\lambda_{max} \cdot T = const$ - fekete elhelyezési tv.

**Planck**:

$$\boxed{u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{h \cdot \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}}$$

h - Planck-állandó

Planck-féle sugárzási tv.

→ Planck visszaadja Rayleigh-Jeans-t ha $\nu \to 0$

$$\lim_{\nu \to 0} \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} = 1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1 = \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{\cancel{h}\nu^{3/2}}{\cancel{h\nu}} \cdot k_B T$$

pl. atomok rezegnek

„Üregben" oszcillátorok vannak, amik csak $h \cdot \nu$ energia kvantumokat tudnak elnyelni v. leadni.

Ekvipartíció $\sim \frac{1}{2} k_B T$

$\boxed{h = 6{,}6 \cdot 10^{-34}\ Js}$

$h\nu \lesssim k_B T$ esetre az oszcillátorokra → nagyfrekvens levágás

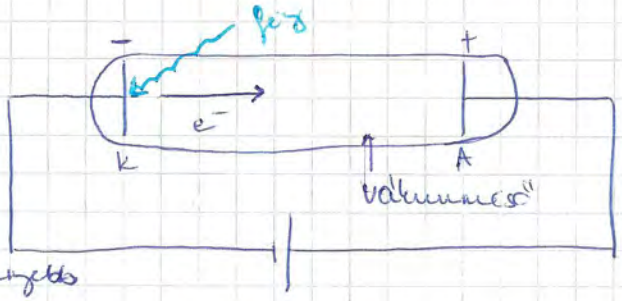
(~Bose-Einstein eloszlást követi)

Állítás: A Planck-tv. a Wien és Stefan-Boltzmann tv-t is visszaadja.
(differenciál) (integrálni)

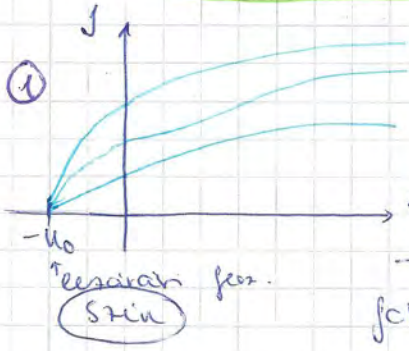
**Fény és anyag kcsh.**

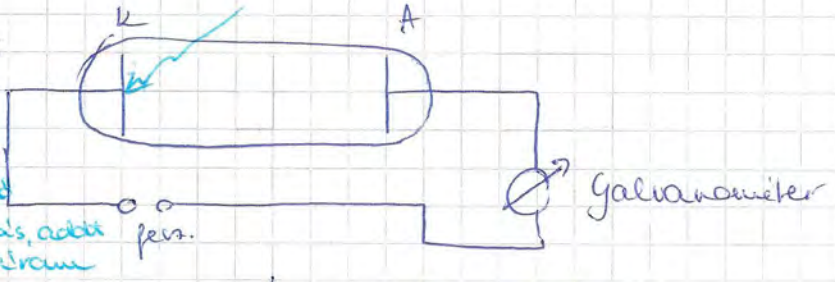
katód sugárzás

fény hatására katódsugárzás keletkezik →

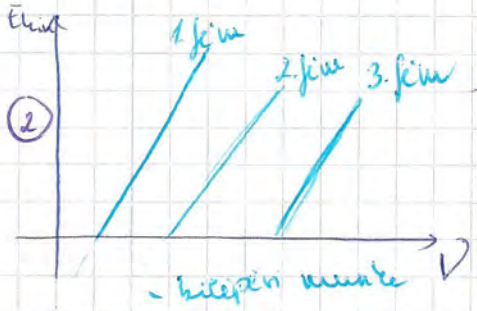



Lénárd Fülöp




| Megfigyelés | kl. variálás |
|---|---|
| fotoeffektus függ | nem függ λ-tól, csak a fényintenzitástól |
| IR. nincs<br>UV van | |
| ①② → van lezárási fesz., csak ν-tól függ, intenzitástól nem | fordítva várjuk |
| $\boxed{\frac{1}{2} m v^2 = E_{kin}}$ | |
| áram ~ intenzitás | energia ~ intenzitás ($E_{kin}$) |




lezárási fesz.: $e \cdot U_0 - \frac{1}{2} m v^2 = E_{kin}$

NINCS MAGYARÁZATA !!!

**Einstein:** mindent megmagyarázt, ha használjuk a Planck-féle kifejezést

$E_{foton} = h \cdot \nu$ : a foton a fény részecskéje

$E_{kin} = h \cdot \nu - W$

↖ anyagfüggő kilépési munka
addd fémben az elektronok mennyire kötöttek

Általában mo nyugalmi tömegű testre:

$$E(p) = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

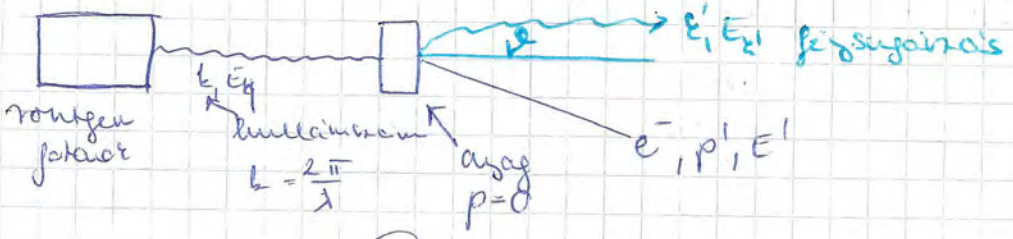
fotonra $m_0 = 0 \rightarrow E = pc$

$$\boxed{p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}}$$

/ utána kiderült, h. az elektronokra is igaz /

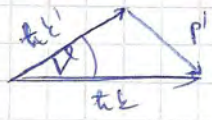
## Compton-effektus

(gyorsuló töltés sugároz)




$$p = \frac{h \cdot 2\pi}{2\pi \lambda} = \hbar \cdot k$$

### Impulzusmegmaradás:




$$\hbar \underline{k} = \hbar \underline{k}' + \underline{p}'$$

$$p'^2 = \hbar^2 k^2 + \hbar^2 k'^2 - 2\hbar^2 k \cdot k' \cos\varphi$$

### Energiamegmaradás:

$$m_0 c^2 + E_\varepsilon = E_\varepsilon' + \sqrt{m_0^2 c^4 + p'^2 c^2}$$

$$E_\varepsilon - E_\varepsilon' = \sqrt{m_0^2 c^4 + p'^2 c^2} - m_0 c^2 = m_0 c^2 \left[ \underbrace{\sqrt{1 + \frac{p'^2 c^2}{m_0^2 c^4}}}_{\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2}} - 1 \right] =$$

$$= \cancel{m_0} c^{\cancel{2}} \left[ \cancel{1} + \frac{p'^2 \cancel{c^2}}{2 m_0^{\cancel{2}} c^{\cancel{4}}} - \cancel{1} \right] = \frac{p'^2}{2 m_0}$$

$$E_\varepsilon - E_\varepsilon' = \frac{p'^2}{2 m_0} = \frac{\hbar^2 k^2 + \hbar^2 k'^2 - 2\hbar^2 k \cdot k' \cos\varphi}{2 m_0}$$

$$E_\varepsilon = \hbar c k = \frac{c \cdot h}{\lambda}$$

$$\hbar^2 k^2 = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$hc\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) = \frac{\hbar^2}{2 m_0} \left( \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda'^2} - 2 \frac{1}{\lambda \cdot \lambda'} \cos\varphi \right)$$

2014. 12.01.
Kis.Áz.3.

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{2m_0c}\left(\frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda'} - 2\cos\vartheta\right)$$

$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda \cdot \lambda'} \rightarrow \lambda \cdot \lambda'$-vel vegig-szorzom

$$\lambda' - \lambda = \underbrace{\frac{h}{m_0c}}_{\lambda_{compton}}(1 - \cos\vartheta)$$

jó egyezésben a kísérletekkel

$\lambda, \lambda', \vartheta$ mérve.

2014. 12.09.
Kis fiz. 3

Ismétlés: hőm. sug. Planck: kvantum-hipotézis
$\Delta E = h\nu$

dec. 22: utolsó 2 tétel Q

fotoeffektus → Einstein: fény részecske: foton
$E = h\nu$

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

fotonra: $m_0 = 0 \rightarrow E = p \cdot c = h\nu$

$$\boxed{p = \frac{h}{\lambda}}$$

## Atommodellek

Thomson: 1896 → elektron

- $\frac{e}{m}$ kísérlet (fajlagos töltés)
- e: Millikan kís. → elektron negatívan töltött

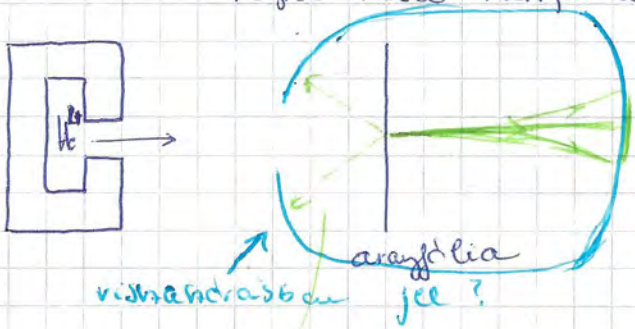
→ Thomson-modell: (szilvás puding)

nehéz, pozitív háttér (kontinuum)

ATOMOK SEMLEGESEK!

Rutherford: 1896 Becquerel → radioaktív sugárzás $\alpha, \beta, \gamma$
$\alpha$: $^4He^{2+}$, $\beta$: $e^-$, $\gamma$: foton

Story: Fluoreszencia
Fejtől lábig borítja az arcát → papírokat bízz

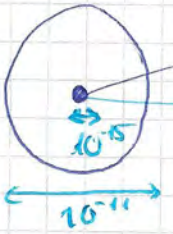



valószínűleg visszaszóródik, ezt nem kell a valószínűsége → MEGLEPŐ (tudósok levelei)

↓

Nem magyarázható Thomson-modellel.

→ Rutherford-modell: 1911




az atom tömegének 99,99% -a rendkívül kis térfogatban van

$10^4$-ed része az atom átmérőjének és ⊕

"ATOM I – NAPRENDSZER"

Bohr - modell:

Kísérletek

vonalas mintép.

1880 Rydberg: H atomra a kibocsátott vonalak törvényszerűséget követnek:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}$$

↑ Rydberg ~~állandó~~ hullámszám $\left[\frac{1}{m}\right]$ $\qquad \lambda \approx 200 \ldots 800$ nm

$n_1 = 1 \quad n_2 = 2 \ldots \infty$ Lyman (UV)

$n_1 = 2 \quad n_2 = 3 \ldots \infty$ Balmer (látható)

$n_1 = 3 \quad n_2 = 4 \ldots \infty$ Paschen (IR)

Problémája:

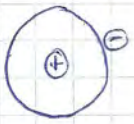
- "keringő" elektron gyorsulva mozog → sugároznia kéne (Maxwell alapján)
  → folytonos spektrumnak kéne lennie

Ad-hoc hipotézisek:

- gyorsulás közben nem sugároz
- amikor két állapot között az e átmegy, akkor fényt vel el v. sugároz ki.
- csak meghatározott atomi pályák lehetségesek
  /Bohr-féle kvantálási felt./
- N: impulzusmomentum, itt: L

  Bohr $L = \hbar \cdot n$ ahol $n = 1, 2, 3 \ldots$

## Hidrogén Bohr-modellje



$$m\frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r^2} \longrightarrow r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m v^2} \qquad r = r(v)$$

körmozgás

kvantálás: $L = mvr = \hbar n \rightarrow L = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 v} = \hbar n$

$$\Rightarrow \quad v_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar n} \sim \frac{1}{n}$$ a különböző elektronpályák sebessége

$$\boxed{\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}}$$ finomszerkezeti állandó

$$\left[\frac{A^2 s^2 \, Vms}{A\,s\,VAs^2 m}\right] = 1$$

ezzel: $\boxed{v_n = \frac{\alpha\cdot c}{n}}$ → r-be: $r_n = \frac{\hbar \cancel{c}\cancel{\alpha} n^2}{m\alpha^2 c^{\cancel{2}}} = \frac{\hbar}{m\alpha c}\cdot n^2$

$a_B$ $\qquad r_n \sim n^2$

Ha v és r ismert: $E_n = ?$

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{r_n}$$

$$E_n = \frac{1}{2} m \frac{\alpha^2 c^2}{n^2} - \frac{\alpha \cancel{\hbar} c m c \alpha}{\cancel{\hbar}\, n^2}$$

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{m c^2 \alpha^2}{n^2}$$

$r_n = a_B \cdot n^2$

Bohr-sugár

$$\boxed{a_B = \frac{\hbar}{m\alpha c}} \approx 5\cdot 10^{-11} = 0{,}5\,\text{Å}$$

$$\boxed{a_B = \frac{\lambda_{compton}}{\alpha\cdot 2\pi}}$$

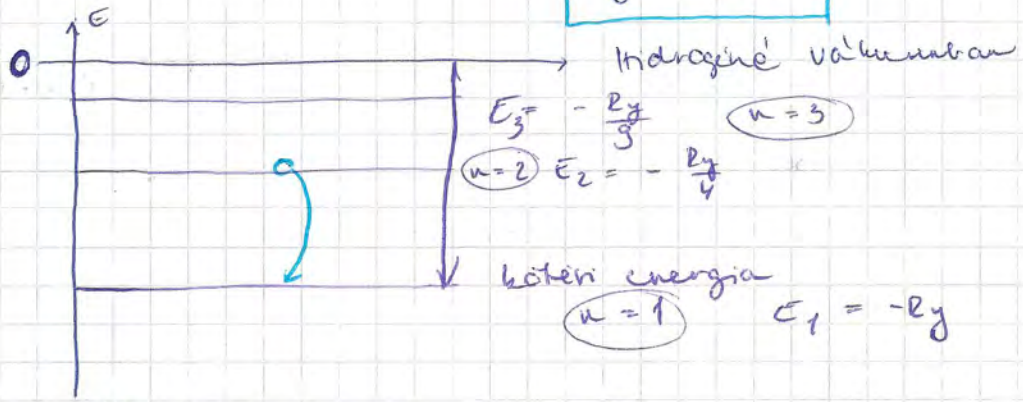
$mc^2$: $e^-$ nyugalmi energiája

$mc^2 \approx 500\,\text{keV} = 0{,}5\,\text{MeV}$

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} \longleftarrow \text{Rydberg-állandó } [eV]$$

$$\boxed{R_y = 13{,}6\,eV}$$

## Bohr-energiák




**Példa**: $E_2$-ről $E_1$-re ugrik egy $e^-$

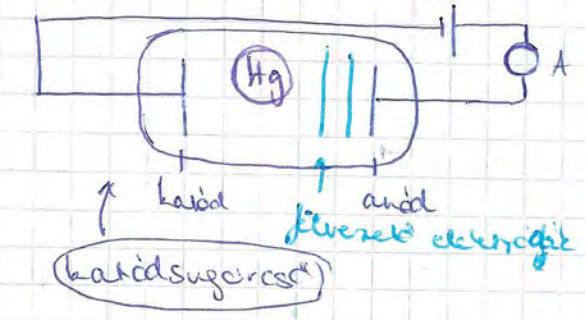
$$\Delta E = E_2 - E_1 = \text{áll}\left(\frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_1^2}\right) = \text{áll}\cdot\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$ ← fényt (E+) kibocsát ki

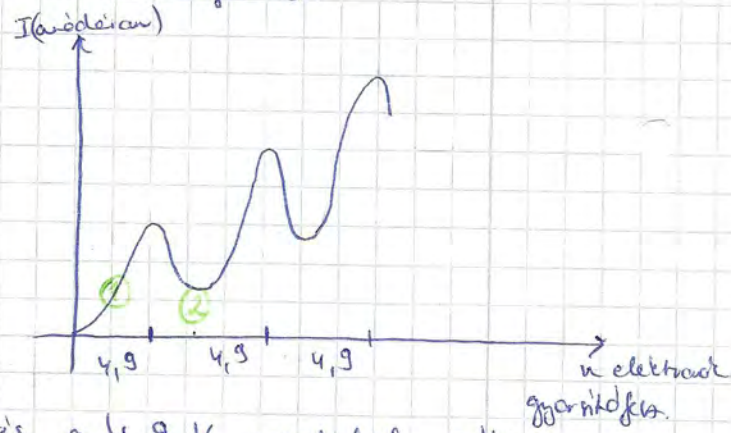
általában $n_2 > n_1$; $n_2 \to n_1$ ⇒ fénykibocsátás (spektrum emisszió)

$n_2 < n_1$; $n_2 \to n_1$ ⇒ fényt nyel el (abszorpció)

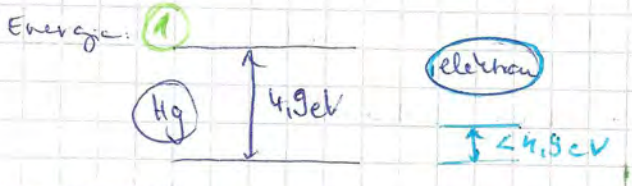
Eddig: atomi pályák fény kibocsátása, elnyelése

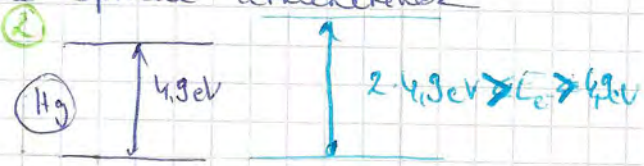
## Frank-Hertz kísérlet:




és a 4,9 V megfelel a Hg legalsó optikai átmenetének




Lényegi eredmény: nem csak fénnyel gerjeszthetők átmenetek!

## de Broglie anyaghullám hipotézis

fotonra kudjuk: $\boxed{\lambda = \frac{h}{p}}$ ; $p = \frac{h}{\lambda}$ $\quad \left[\frac{h}{p}\right] = \frac{kg\,m^2 s\, s}{s^2\, kg\, m} = m$

(Összekötni a hullám- és részecske jelenségeket.)

IGAZ MINDEN RÉSZECSKÉRE! (elektronra mondta ki)

= RÉSZECSKE-HULLÁM DUALITÁS

Pl.: elektront gyorsítunk U feszültséggel:

$$e \cdot U = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m}$$

$$\Leftarrow p = \sqrt{2meU}$$

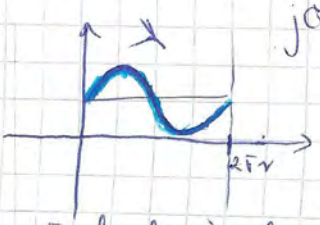
$$\boxed{\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}}$$ elektronmikroszkóp

de Broglie alapján a Bohr-féle kvantálás átírható

Bohr: $L = n\hbar \xrightarrow[\text{de Broglie}]{} \boxed{n\lambda = 2\pi r}$

$L = p \cdot r = \frac{h}{\lambda} \cdot r$

A H-re álláshullám-kép jön ki, körpályán!



A Bohr-féle pályákon az $e^-$ hullámhossza a kerülettel összefügg.

## Thomson, Davisson – Germer

ernyő

Csúcsok csúcsok →

$e^-$ hullámtermészetét bizonyítja

Program, amit megfogalmaztak

„Tekintsük az $e^-$-t hullámnak, írjunk fel olyan hullámegyenletet, ami visszaadja a kísérleti adatokat.

A hullámfv. jelentését ne firtassuk."

(Ennek mentén jutunk a Schrödinger-egyenlethez, ezért fontos.)

Feynmann: Schrödinger egyenletére

„Hogyan jött ez ki? Schrödinger. Nem vezethető le, csak Schrödinger fejéből."

Hilbert: Wantait megoldásai egy diff. egy.-nek lesznek adott peremfelt.-ek mellett

$\boxed{\text{Schrödinger-egyenlet}}$ (Kiindulhoz a szavak képtelenek leírni. A világ megértésére az egyenletek lesznek képtelenek)

Elektron anyaghullám: $\Psi(x,t) = A \cdot e^{i(kx - \omega t)}$ (1D síkhullám)

$\boxed{k = \frac{2\pi}{\lambda}}$ $\boxed{\omega = \frac{2\pi}{T}}$

$\Psi(\underline{r},t) = A \cdot e^{i(\underline{k}\underline{r} - \omega t)}$ (3D-s)

$\nearrow \underline{k}$

$p = \hbar k$ és $E (= h\nu) = \hbar\omega$

↑ de Broglie

A klasszikus kifejezés: $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$E = \hbar\omega \rightarrow \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi \rightarrow \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E\Psi \Leftrightarrow$

$\Updownarrow$

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = E\Psi}$$

és $\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -k^2\Psi$

↑ $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$

ezzel a két egyenletet egyenértékű tehetjük, mert $E\Psi$ van benne.

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}}$$ időfüggő Schrödinger-egyenlet

általában igaz, ez eddig nem levezetés.

3D-ben $$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \Psi}$$ $\Delta$: Laplace

Nem egyszerűsíthető, mert igy E dimenziójú.

Vesd össze szokásos hullámegyenlettel: $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = c^2 \Delta \Psi$

→ Sch-egy. nem el. hullámegyenlet

Stacionárius esetben:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \Psi + V(\underline{r})\Psi = E\Psi}$$ Stac. Schrödinger-egyenlet

ha van pot. energia is.

Kezdetben $\Psi$ jelentése nem világos:

1927 Born $|\Psi^2|$: a részecske megtalálási valószínűsége. Ez mérhető.

$\Psi$: valószínűségi amplitúdó, nem mérhető konkrétan.

Lehet komplex is

Mi kell hozzá? diff. egy + feltétel: $\int_{\text{teljes tér}} |\Psi^2| \, dr^3 = 1$ valahol van a részecske

Heisenberg féle határozatlansági elv "motivált levezetés"

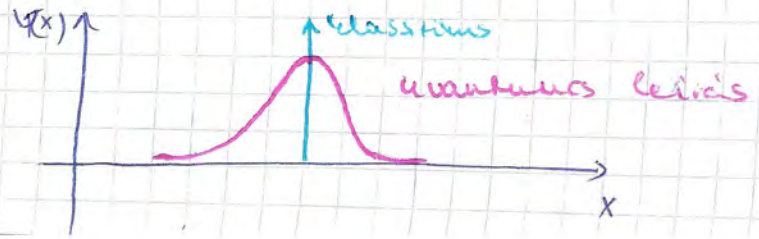
Síkhullám: $A \cdot e^{i(kx - \omega t)}$

$p = \hbar k$ jól ismert

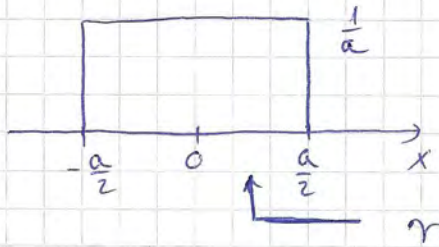
a térben teljesen kiterjedt, helye nem ismert

DE! Mégis J legalább kis térben lokalizált $e^-$.

Leírása: ún. HULLÁMCSOMAGGAL



Példa:



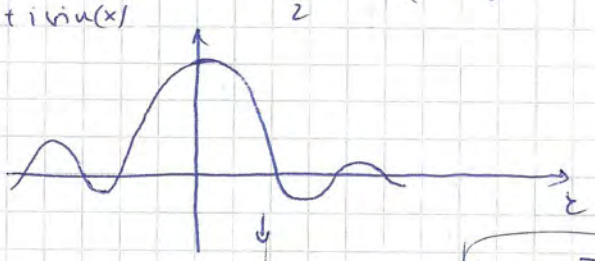

$$\mathrm{rect}_a(x) = \Psi(x)$$

Milyen síkhullámokból keverhető ki?

$e^{ikx}$ ← Fourier-Maróval mindent előállítani (kimondani)

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{rect}_a(x)\, \underbrace{e^{ikx}}_{\cos(x)+i\sin(x)}\, dx = \frac{\sin\frac{ka}{2}}{\frac{ka}{2}} \left(= \mathrm{Sgn}\left(\frac{ka}{2}\right)\right)$$

$$\frac{\sin\left(\frac{ka}{2}\right)}{\frac{ka}{2}} :$$




$$\frac{ka}{2} = \pi \rightarrow \boxed{k = \frac{2\pi}{a}}$$

A résznecske helybizonytalansága: $\Delta x \approx a$

impulzus bizonytalansága: $\Delta k \approx \frac{1}{a}$

$\Delta x \cdot \Delta k \approx 1$

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p = \hbar}$$

pontos alak. $\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar}$

Heisenberg-féle bizonytalansági reláció

(Ha hullám lenne p lenne ismert, ha résznecske lenne x lenne ismert)

Bohr - Einstein vita

↓

kvantum nem teljes! Nincsenek rejtett változók

1964 Bell: Bohrnak van igaza

$\boxed{\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}}$ hasonlóan lejön

$$\int \mathrm{rect}(t)\, e^{i\omega t}\, dt \rightarrow F(\omega) \qquad \Delta t \cdot \Delta \omega \approx 1$$

# A periódusos rendszer

Sch-egyenlet H-ra:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(r)\Psi = E\Psi$$

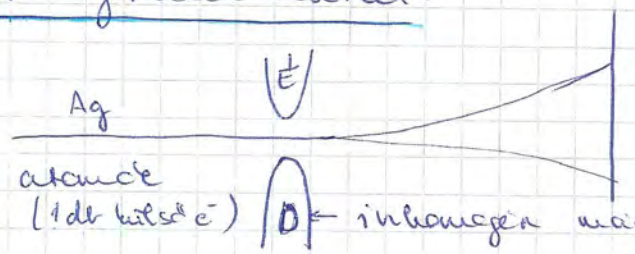
$$U = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

megoldása:

$$\Psi = \Psi(\underbrace{r, \vartheta, \varphi}_{\text{gömbi koord.}}) = R_n(r)\, Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$$

$n = 1, 2 \ldots$ (főkvantumszám) $\quad m = -\ell \ldots \ell$ (mágneses ~~főkvantumszám~~) $\quad \ell = 0, 1 \ldots n-1$ (mellékvantumszám)

## Stern - Gerlach kísérlet:




egyszer két folt

→ elektronnak van saját impulzusmomentuma ⇒ SPIN

mágneses energia: $U = -(\underline{\mu}, \underline{B})$ ← dipól

$$F = -DU = +\mu\frac{\partial B_z}{\partial z}$$

a kísérlet alapján $\mu \parallel B$ és $\mu \sim S$ ← saját impulzusmomentum

→ ez alapján ∀ elektron 2 állapotban lehet

## Periódusos rendszer:

- Ha $n = 1 \Rightarrow \ell = 0, m = 0$ és $s = \pm\frac{1}{2} \rightarrow$ 2 db $e^-$
- Ha $n = 2 \Rightarrow \ell = 0$ esetben 2 db $e^-$ és $\ell = 1 \rightarrow$ $m = -1, m = 0, m = 1$ } 6 db

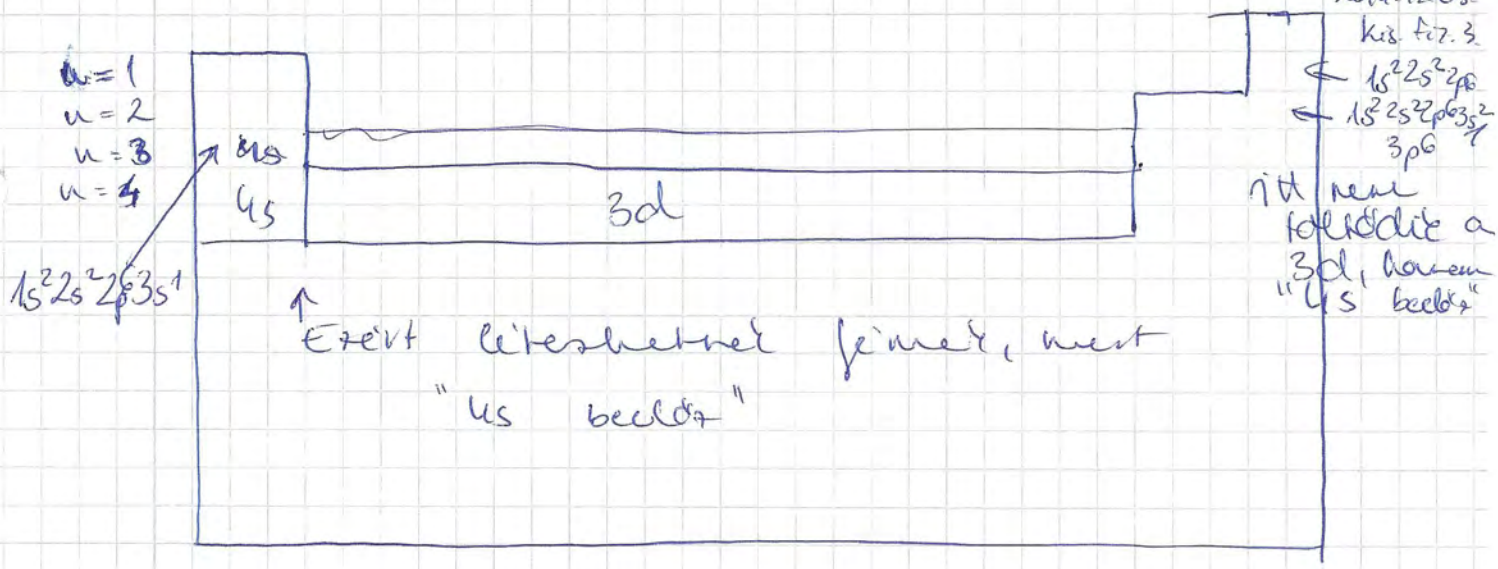
$n = 3 \Rightarrow \ell = 0\,(s)^{(2)}$; $\ell = 1\,(p)^{(6)}$; $\ell = 2\,(d)^{(10)}$

H: $1s^1$ $\quad$ He: $1s^2$

Li: $1s^1 2s^1$ Be: $1s^2 2s^2$ B $\quad$ N: $1s^2 2s^2 2p^6$

A periódusos rendsz. leírható a H Schrödinger-egyenletével + néhány irregularitás

2014.12.09.
kis. fiz. 3.



2014. 10.07.
kis. fiz. 3.

# Kísérletek

- Szét felemelése kanállal (kő, víz, só)
- Tüzgyújtás fával
- Folyékony nitrogén forrása (kitart a dugót és megfordítva az üveget is)
- Üvegbe zárt narancsig szétfújta a fadarabokat
- Lufi folyékony nitrogénbe (térf. vált!)
- Lezgombot fel tudjuk fújni, ha belerakjuk a fol. nitrogént? (nivel egyenlő, nem tudjuk annyira felfújni)
  Mert az, hogy megalmos, egy állapothat.
- Narancsig szublimál? (gázfázisból ellenőrzött detektor: lufi)
- Fraccsemet üvegbe vasrúd fakó edénybe narancsig
  (3 fázisban van jelen a réglin
  ha kiengedem a folyékony gázt → újra megfagy)
  → Mire lehet használni?
  Ha van szublimál, meg lehet választani, h. hogyan fol. is
  Ha azt akarom, h. ne szublimáljon → le kell csök. a nyomást.
  → Amíg jelen van a szilárd fázis, csak mind3, addig 5 atm nyomásnál nem lesz nagyobb.
- Narancssigel teli lombikot fol. nitrogénbe, vagy lufi → elején fel volt fújva, csök. a térfogata. (hőmérsk. → térf. csök.)
  ! • Térf. vált >> ha nagy. áll. vált. is van! !
- Kridcar: azt a vizet, amiben gáz van → fol. $N_2$-be → a folyadék megfagy (egy kevés elfon, lecsapódik)
- Mikrós, csatlakó kupakos. Forrásban levő vízre kupak → lehűtöm → lecsapódik → p csök → hevesebben fog csöpögni nyomásom
- Kamába cseppfolyós $N_2$ → oldalain van folyadék ($O_2$)
  $O_2$ diamágneses → mágneses folyadék tetős oltmarad
  $O_2$-t ráöntjük a cigire (amíra szörcsös égés, hogy nem lehet érezni a füst nagyit)
- Tartályon lyuk → gáz bele → megszűnik → ÉG!
  Amikor nem van ívamelik ki nagyon → behúl tesol égni → hirtelen beldobom → ledobja a tetejét
- palackba füst → megnyomom bepárásodik
- akkor, mégúti elfor az alján az a folyó KAVITÁCIÓ
  / nagy sebi. áramlik fol → p csök → felforr /
  Ha nagyon nagyot vágok rá → eltörik az üveg!

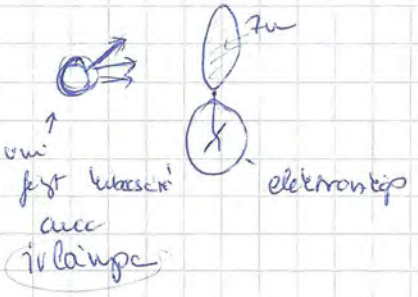
2014.12.02.
Kis. A7.3.

# Kvantumos kísérletek

Színkép optikai ráccsal: lugagos -> nem folytonos

## Lénárd Fülöp kísérlete:

fényforrások: • halogén lámpa
• Hg-gőzlámpa




⊖-al kollektorem: visszamennek, kiszűrt

⊕-al kollektorem: nem mennek vissza

Üveglemez nem vált sokat az intenzitásain, mégis megakadályozza a kisülést

halogén lámpa sokkal erősebb fény -> mégsem sül ki

Hg-gőzlámpa kisülést okoz

oxidos réteggel nincs kisülés

## Vákuumcsöves kísérletek:

• mágnes kerese

• katódsugarak mágneses térben eltéríthetők

• csak a katód elhelyezkedésétől függ, hogy hol van fény
↓
lenn, mert merőlegesen lép ki.

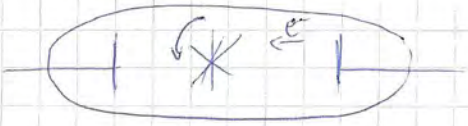
• lumin esszencia / hidegsugárzás: sötétben van benne a lepke

fosszforeszcencia - utóna is világít

## Thomson játéka:

• elektronok kilépnek

• polikristályos grafitra szóródik

• elektron diffrakció !!. :) -> Szerpelnek

• gyorsítófeszt-t megvált. -> e⁻ hullámhossza megvált. -> sötét - világos átmenetek helye megvált.