Simon Ferenc

Siroki Anna 1sott jegyzet

1. zh - 9. héf

2015. 09. 08.

E1

Tudományos megismerés folyamata

megfigyelések (kísérletek) → fizikai mennyiségek definiálása →

→ összefüggések megalapozása → a elmélet alkot (jóslat) →

→ ellenőrzés!

- korrespondencia elv (ie.: kvantumnak tartalmazza a klasszikus mechanikát, a spec. relativ. is)
  nem kell a régi elvet kidobni
- paradigma váltás

példa:

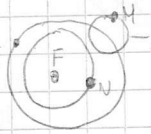
tömegvonzás 3v-ből

M (megfigyelés): bolygómozgás
i gyorsmozgás ℓ
(retrográd mozgás)

FM (fiz-mennyi): év, hónap, nap

E (elmélet): - Hold 1 év alatt 12-szer kerüli meg a Földet

- Ptolemaiosz: geocentrikus világkép

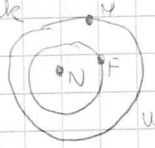


retrográd a magyarázata körön mozgó körr

- Kopernikusz: heliocentrikus v. kép

(paradigma-váltás)

kísérleti alapjai nem vitá-gosak



ez is magyarázza a retrográd mozgás és egyszerűbb is

- Galilei bizonyította Kopernikuszt
- Tycho Brache: pontos bolygómegfigyelés
  Kopernikuszi pályái nem pontosak

E: Kopp. + körön mozgó körr

- Kepler: ellipszis pálya (Marsnak nagy az ellipticitása)

Newton: $F \sim \frac{1}{r^2}$ — igazi elmélet

Termodinamika

Hely

mozgástan

↓ kin. gázelmélet

hőtan

elektromosságtan

kvantummechanika

statisztikus fizika

Hőtan története

első vákuum 1650

caféria Otto von Guericke (a természet irtózik a vákuumtól)

Robert Boyle: öf. van a gázok nyomásának V, T közötti

1697 gőzgép ← kudarcból

1720: mi a hő?

Joseph Black

hőmennyiség

hőkapacitás

fajhő

kalória

1798 ágyúcsövek fúrásakor hő keletkezik

↓

mechanikai munka hővé alakul

↓ Kinetikus elmélet

1841 Joule - kísérlet

1850 Rudolf Clausius

energiamegmaradás

1860 statisztikus termodin.

Maxwell, Boltzmann, Planck, Celsius

Empirikus hőmérséklet

- hétköznapi fogalom
- hőmérsékletet nem azonos

láng ⟷ meleg vasdarab

„melegebb" „több lenne a hő"

Tapasztalatok

- adott környezetben testek hőmérséklete állandó
- érintkező testek hőmérséklete közös lesz
- fizikai mennyiségek hőmérsékletfüggők

Termikus egyensúly tranzitív:

$A \longleftrightarrow B$ és $B \longleftrightarrow C \Rightarrow A \longleftrightarrow C$

egyensúly

Termodinamika 0. főtétele

Ennek empirikus hőmérséklet skálát definiálni

- mérhető tul-dolgok
- skála tv.
- kell: egység + 0 pont

pl.: Celsius:

0 pont - olvadó vízjég keveréke 1 atm nyomáson

higanyoszlop hossza, lineáris tv.

egység: forrásban lévő - 0 pont között 100 egység

$X(t)$: higany hossza „t" hőmérsékleten

$$t(t) = \frac{X(t) - X_0}{X_{100} - X_0} \cdot 100$$

ideális gáz hőmérsékleti skála

$pV = nRT$ egyesített gáztv.

(alkalmazott hőm.)

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

$(pV)_T$ — p·V szorzat adott hőm mellett

mérjük a $(pV)_f$ és $(pV)_0$ mellett

R mérése

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

$(pV)_T$ mérhető, T meghatározható



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

$$T(K) = t(^\circ C) + 273{,}15$$

Kinetikus gázelmélet

Feltevések: - a részecskék apró gömbök

$d \ll \ell$

átmérő ‖ szabad úthossz

2 ütközés közti átlagos táv.

- A ütközés rugalmas (majdnem V-ig igaz)
- nincs meghatározott irányuk

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

$\underline{v}$ sebességvektor

elemi térfogat

$[x, x+dx]$ $[v_x, v_x+dv_x]$ V db részecske

$[y, y+dy]$ $[v_y, v_y+dv_y]$

$[z, z+dz]$ $[v_z, v_z+dv_z]$

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

(des. sűrűségfüggvény)

az elemi dV-ben hány részecske van

dτ elemi fázistérfogat

Teljes fázistérre vett integrálja

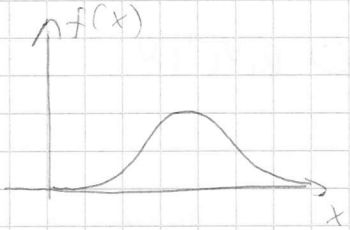
$$\int f(\underline{r}, \underline{v}, t)\, d\tau = 1$$

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

várható érték

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

pl.: Gauss



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

↑ várható érték (átlagérték)

pl.: σ^2 szórásnégyzet

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

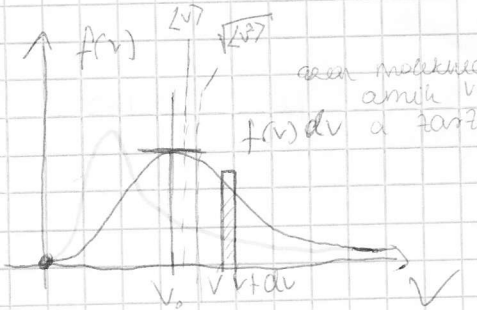
Gyakorlat

GY 1

$pV = nRT$

$pV = \frac{m}{\mu} RT = \frac{N}{N_A} RT = N \frac{R}{N_A} T = N k T$





azon molekulák száma, amik v-től kicsit eltérő sebességgel mozognak

Kiszedi T-t ugyan gyors terület nem változ.

ezzel arányos a legtöbb molekula

$\frac{1}{2} \mu v_0^2 = kT$

$f(v)dv \Longrightarrow \int_0^\infty f(v)dv = \begin{cases} N \\ 1 \end{cases}$

m: össztömeg
μ: 1 molekula tömeg

$f(v) = A v^2 e^{-\left(\frac{v}{v_0}\right)^2}$

$\int_0^\infty f(v)dv = 1$

átlagok

$\langle v \rangle = ?$

$\langle v^2 \rangle = ?$

$\langle \vec{v} \rangle = 0$

$\frac{1}{2} \mu v_0^2 = kT$

$N\mu = m$

$\frac{1}{2} \mu \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$

$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}}$

$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$

$\langle v \rangle = \ldots = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{kT}{\mu}}$

$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v)\,dv$

$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v)\,dv$

$\Rightarrow \langle v^2 \rangle \neq \langle v \rangle^2$

$f(v) = A v^2 e^{-\left(\frac{v}{v_0}\right)^2}$

$\int A v^r e^{-\left(\frac{v}{v_0}\right)^2} dv$

ha $\begin{cases} r=2 \rightarrow A \\ r=3 \rightarrow \langle v \rangle \end{cases}$

$r=4 \rightarrow \langle v^2 \rangle$

elmélet 2015. 09. 15. 2

ism.

$f(\underline{r}, \underline{v}, t)$ fázistérbeli sűrűségfgv.

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

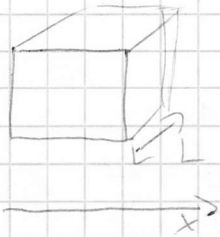
$$d\tau = dx\,dy\,dz\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

q: fizikai mennyiség

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

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

nyomás a részecskés gázelmélet alapján

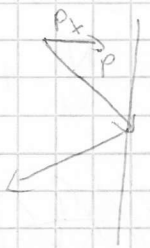


$V = L^3$

kocka, részek a falnak ütk.

1 részecskére v_x → a'trepülési idő $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$

m: 1 részecske tömege



rendűlet

$$\Delta p_x = 2p_x = 2mv_x$$

sok ütközés ↔ a'tlagolás'val: $\left(\frac{1}{\Delta t} = \frac{v_x}{L}\right)$

nem precíz, mert
τ = nagyon pici
egy ütk-nél

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

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

Nézzagyás: $|\underline{v}|^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$

részecske sűrűséget levezetem $n_V = \frac{N}{V}$

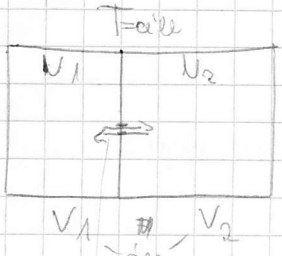
$$\boxed{p = n_V \frac{m v^2}{3}}$$

ez v a'tlagra igaz.

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

$\bar{v}$: a'tl. négyzetes

3.



gáztér

$N_1(t)$

$N_2(t)$

GYAK

kezdő: A_0

$pV = NkT$

$p = kT\frac{N}{V}$

hány molekula áramlik át?

$p_1 = kT\frac{N_1}{V_1} \rightarrow p_1(t)$

$p_2 = kT\frac{N_2}{V_2} \rightarrow p_2(t)$

$N_1 + N_2 = N_0$

reverzibilis

átment molekula száma

$\frac{dN_1}{dt} \rightarrow \frac{dN_2}{dt}$

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

$jv = n_v \cdot v$

$\frac{1}{4} n_v$

$\downarrow \quad \frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt}$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{1}{4}\underbrace{n_1}_{\frac{N_1}{V_1}} \cdot \langle v \rangle \cdot A_0 + \frac{1}{4}\underbrace{n_2}_{\frac{N_2}{V_2} = \frac{N_0}{V_2} - \frac{N_1}{V_2}} \langle v \rangle \cdot A_0$$

$N_2 = N_0 - N_1$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{1}{4} A_0 \langle v \rangle \frac{N_1}{V_1} + \frac{1}{4} A_0 \langle v \rangle \left(\frac{N_0}{V_2} - \frac{N_1}{V_2}\right) =$$

$$= N_1 - \frac{1}{4}\langle v \rangle A_0 \underbrace{\left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right]}_{\frac{V_1+V_2}{V_1 \cdot V_2}} + \frac{1}{4} A_0 \langle v \rangle \frac{N_0}{V_2}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\alpha N_1 + \beta$$

$$\frac{dN_1}{\alpha N_1 - \beta} = -\alpha dt$$

$$\int_0^t dt \int_{N_{10}}^{N_1} \frac{dN_1}{\alpha N_1 - \beta} = -\alpha N_1 + \beta$$

$$\left[\frac{1}{\alpha} \ln(\alpha N_1 - \beta)\right]_{N_1(0)} \qquad N_1(0) = N_{10}$$

$$\ln \frac{\alpha N_1 - \beta}{\alpha N_{10} - \beta} = -\alpha t$$

$$(\alpha N_1 - \beta) = (\alpha N_{10} - \beta) e^{-\alpha t}$$

$$N_1(\infty) = \frac{\beta}{\alpha}$$

$$N_1(t) = N_0 \frac{\beta}{\alpha} + \left(N_{10} - \frac{\beta}{\alpha}\right) e^{-\alpha t}$$

$$N_1 = N_0 \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

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

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

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

Dalton-tv.
parciális nyomások összeadódnak

Kitekintés a kinetikus gázelméletben

$$pV = N k_B T$$

empirikus összefüggés $pV \sim T$

és $pV \sim N$ ha T=állandó

k_B-t definiáló egyenlet

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

k_B: mértékegység választástól függ

$$pV = nRT$$

anyamennyiség

$$k_B \cdot N_A = R$$

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

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{db}{mol}$$

pl.: 1 bar $= 10^5$ Pa légköri nyomáson

$N = 6 \cdot 10^{23}$ db $T = 300$ K

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

p értelmezve van: $n_V \frac{m\bar{v}^2}{3}$ $\Leftrightarrow$ $pV = N k_B T$

$$n_V \frac{m\bar{v}^2}{3} V = N k_B T$$

$$\frac{2}{3} \bar{E}_m = k_B T$$

$$\boxed{\bar{E}_m = \frac{3}{2} k_B T}$$

$$\boxed{\frac{m\bar{v}^2}{3} = k_B T}$$

a T a részecskék átlagos E_m-ével azonos.

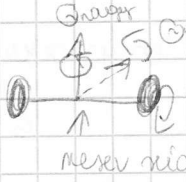
3-as faktor oka: pl. 3 tér irány, ezért 3 db független sebességkomponens

ekvipartíció-tétel: Ha egy rendszernek f darab négyzetes tag járul meg az energia kifejezésében, akkor tegyünk be $\frac{1}{2} k_B T$ energiát.

szabadsági fokok:

1 atomos gáznál $f = 3$

transzlációs mozgás

2 atomosnál 

3 irányba forgathat — ebből kiesik a ⊗-jú

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

$\frac{1}{2} I \omega^2$ energiaelvonás $\Rightarrow f = 5$

2 atomos, ami rezeghet is 

+1 négyzetes tag mozgási

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

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

$f = 7$

(a nyomás a transzlációs mozgáshoz tartozik)

Belső E: teljes E:

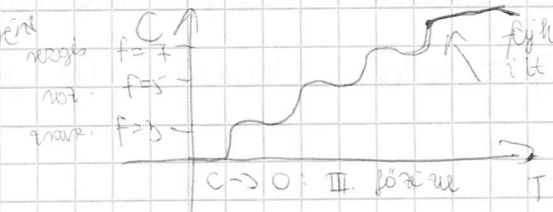
$$U = N \frac{f}{2} k_B T$$

ideális gáz belső E

ekvipartíció csak magas T-n igaz

lejjebb f-ek „befagynak"

fajhő: $\frac{dU}{dT} = C = N \frac{f}{2} k_B$

kétatomos szerén 

Maxwell - féle sebesség eloszlás

Gauss - fgv.:

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x\, g(x)\, dx \qquad \text{(parc. integrál)}$$

| súlyozó fgv. (gauss)

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

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

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

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

$\bar{x}$: átlag

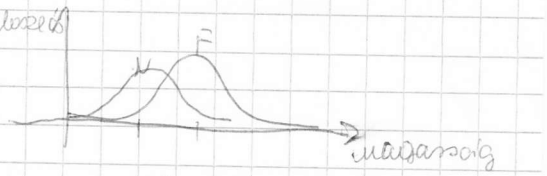
σ: szórás

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

$\pm 2\sigma$ között: 95% és

$\pm 3\sigma$: 99,7%

μ: eloszlás



általában véletlen folyamatok sűrűség - fv-e:

Gauss fv.

Maxwell gondolatmenete

$f(\underline{v})$ - t keressük

olyan 0. fgv., ami a sebességtől függ.

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

alakban a'lló elő

$$f_1(v_x) = f_2(v_y) = f_3(v_z)$$

és $\quad f_1(v_x) = A\, e^{-\lambda v_x^2}$

v_x irányától nem, csak v_x^2-től függ, akárcsak a Gauss

λ, A normálási konstansok

ezzel $\quad f(\underline{v}) = A^3\, e^{-\lambda \vec{v}^2}$

$$\vec{v}^2 = 3\vec{v}_x^2 = \vec{v}_x^2 + \vec{v}_y^2 + \vec{v}_z^2$$

függetlenek a sebesség komponensei

A és λ meghatározása:

$$\vec{v}_x^2 = A \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2\, e^{-\lambda v_x^2}\, dv_x \qquad \text{integrálási változó}$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x^2\, e^{\left(\frac{-x^2}{2\sigma^2}\right)} dx$$

behelyettesítés $\quad f(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\vec{v}_x^2}}\, e^{\left(\frac{-v_x^2}{2\vec{v}_x^2}\right)}$

Az $f(\underline{v})$ ennek a köbe

$$\boxed{\frac{1}{3}\vec{v}^2 = \frac{k_B T}{m}}$$

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

$$E_m = \frac{3}{2} k_B T \qquad | \quad \vec{E}_m = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$$

$$f(v_i) = A^3 e^{-\alpha v^2} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{k_B T}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} \cdot \qquad \overline{v_i^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2} = \frac{k_B T}{m}$$

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

$$\frac{1}{2}mv^2 = E_m$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_m}{k_B T}}$$

$$\overline{E_m} = \frac{3}{2} k_B T$$

átlagos való eltérés $\sim T$

átlaghoz

átlaghoz

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

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

gauss-a

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

ezze $\int_{-\infty}^{\infty} x' g(x') dx^2 = 0$

mert x páratlan

Gauss páros

vagyis Gaussra

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

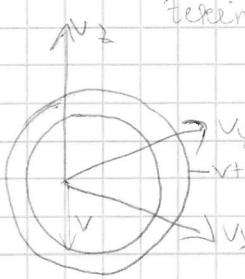
---

ez a M.-f.-o.-e. sűrűségfüggvénye

egy adott sebességnél

kisebb részecske van

adott nagyságú sebességgel rendelkező részek száma



tekintsük v - tetet (sebességet)

adott $[v, v+dv]$ - ben

lévő sebességű részecskék száma

a gömbhéj térfogatával arányos

ill. lévő részecskék száma $\left[\frac{4\pi v^2 dv}{\int 4\pi v^2 dv f(v)} = F(v)\right]$

$F(v)$: M.-f.-o.-e.-fv.

$g(x)$: sűrűségfgv.

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

eloszlásfgv.

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

adott v_1 és v_2 közötti részek száma:

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

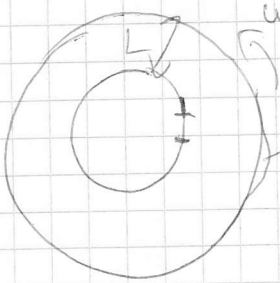
és $\bar{v} = \int_0^{\infty} v' F(v')\,dv' = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$

ezt is pár-szor-pr-re de ezt csak rsz. tartományon vagyunk

és $\bar{v}^2 = \frac{3 k_B T}{m}$

más kapok de a'rlapa és a négyzet a'rlapja

$F(v)$ mérése Stern kísérlettel



ω falon elmozdás

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

$$\Downarrow$$

$$\frac{L}{v}$$

Lammert - kísérlet



ennyi φ-vel elfordul

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

$$\Downarrow$$

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

$F(v)$ tipikus értéken, dimenzió

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

dimenzió nélkül

$$\left[\frac{m}{k_B T}\right] = \frac{kg\,s^2}{J m^2} = \frac{s^2}{m^2}$$

$$\frac{kg\,m^2}{s^2} = J$$

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

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

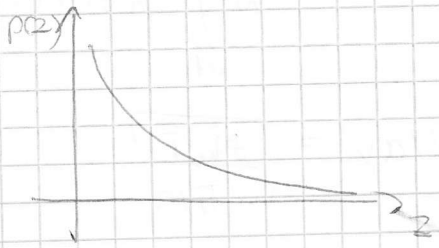
Tipikus értékek

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \approx \sqrt{\frac{8 \cdot 3{,}31 \cdot 10^{-23}}{3 \cdot 4 \cdot 10^{-27}}} = 10^3 \frac{m}{s}$$

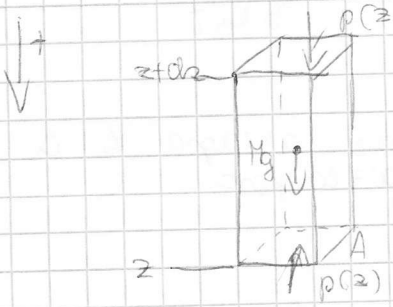
He-ra $4 \cdot 10^{-27}$ kg

Barometrikus magasságformula

izoterm légkörben ($T = a'ke$) ...







erők egyensúlya

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

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

$$M = A\,dz \cdot \rho$$

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

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

$$\rho = \frac{Nm}{V}$$

$$pV = NkT \rightarrow \rho = \frac{pm}{kT}$$

$k_B = k$ állandó

$$\frac{dp}{dz} = -g \frac{pm}{kT}$$

$g(z) = a'ke$ közelítés

$$\dot{x} = -\lambda x \rightarrow$$

$$x(t) = x(t=0)\, e^{-\lambda t}$$

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$$

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

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

$$= n_0 e^{-\frac{\text{Epotenciális}}{kT}}$$

elmélet

B3 2015.09.22

Eloszlásfgv. $f(v)$

Transzportfolyamatok :

Ha fiz mennyiségnek térbeli eloszlása van,
(pl : koncentráció, hőmérséklet,
potenciál)

akkor áramlás indul el.

pl. - különböző koncentráció az anyagban:

diffúzió / anyagáramlás

- - | T :
hőáramlás, hővezetés

- - | potenciál :
töltésáramlás

fizikailag alapos leírás : Boltzmann egyenlet

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

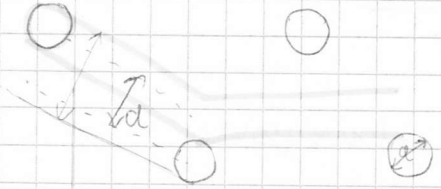
nem tudjuk az általános megoldását

később: külső erő pl.: $\vec{F} = q\vec{E}$

most csak a diff. + ütk. taggal fogunk.

↓ szabad úthossz közelítésben
(részecskék ütköző golyók)

1 részecske mozgását vizsgáljuk (a többit fixáljuk)



olyan, mintha d átmérőjű csőben mozogna

2d: „kizárt cső átmérője" ⇒ közelítés
(ha a 2 cső V-jét összegeznénk, kicsit lenne)

Δt : 2 ütk. közti idő

kizárt térfogat : $\Delta t \cdot V \cdot d^2\pi = G V \Delta t$

$\bar{v}\Delta t = \bar{l}$ = átlagos szabad úthossz
|
átlagos ütk. idő

ha más keresztmetszet
$G = d^2\pi$
$[G] = m^2$

pl.:

~~szilárdtestben~~ $\bar{e}$ $\bar{\ell}$-je gázmolekulában

$\Delta t \approx 10^{-14}\ s$

$\bar{v} \approx 10^{5} - 10^{6}\ \frac{m}{s}$

$\bar{\ell} \approx 10^{-8}\ m = 10\ nm$

adott részecske átlagos sebessége

nálam: $\sigma = \sigma$

$\bar{\ell} = \frac{V}{N}$

$pV = NkT \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = \frac{1}{\sigma \bar{\ell}}$

$\bar{\ell} = \frac{kT}{\sigma p}$

pl.: $T = 300\ K$ szobahőmérséklet

$p = 10^{5}\ Pa$

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

pl.: 1 mólnyi He

$d = 31\ pm = 3{,}1 \cdot 10^{-11}\ m$

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

$\bar{\ell} = 1\ mm$

---

integrál gömbben:

$$\int_{\text{térfogat}} = \int_0^{r} r^2 dr \int_{\text{szögtartomány}} \int_0^{2\pi} d\varphi$$

$r(r,\varphi) \leftarrow$ térbeli felbontás: $r^2 \sin\vartheta\, dr\, d\vartheta\, d\varphi$

térszög tartozó térszögre: $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$

teljes térszög: 4π

---

molekulaáram sűrűsége

$$j = \frac{1}{4} n_V \cdot \bar{v}$$

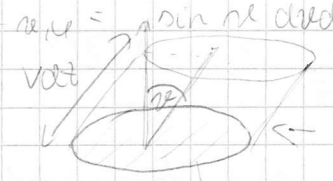
$f(v)$: sebességeloszlás sűrűségfüggvénye

Azon molekulák száma, melyek $[v, v+dv]$ közötti vannak: $N f(v) dv = dN_v$

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

: azon molekulák száma, melyek a valós térben dV térfogatban vannak és sebességük iránya a ϑ,φ szögekkel jellemezhető $d\Omega_{\vartheta,\varphi}$ térszögbe esik

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



dA felületre merőlegesen érkező részecskék:
azok a részecskék, amelyek megfelelő irányban haladnak, tehát benne vannak a gerenda hengerben

Térfogatelem V-je: $dV = v\,dt \cos\vartheta \, dA$

Behelyettesítve:

$$dN_{dA,dt} = \int dV_{dV;v,\vartheta,\varphi} = \int_{\text{sér}} dN_V \cdot \frac{\sin\vartheta \, d\vartheta}{4\pi} \Big|_{0}^{\frac{\pi}{2}} \cdot d\varphi \Big|_{0}^{2\pi} \frac{dV}{V} =$$

dt alatt
dA-ra érkező részecskék száma

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

$\bar{v}$; $\frac{1}{2}$

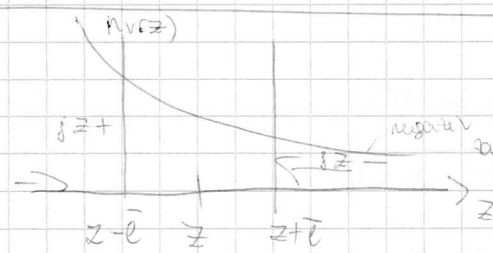
$$= \frac{dA\,dt}{4\pi} \frac{2\pi}{2} n_V \cdot \bar{v} = \frac{1}{4} n_V \bar{v} \, dA\,dt$$

részecske-áram sűrűség

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

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

Diffúzió a szabad úthossz közelítésben



$n_V(z)$: nem homogén

$\bar{\ell}$ nagyságú szabadon repülnek a részecskék ütközésig

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

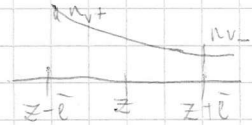
$j = \frac{1}{4} n_V \bar{v}$ innen j_z : az anyagáram sűrűség

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

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

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

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



Sorozatfejtem

$$n_v^{\pm} = n_v(z \mp \bar{\ell}) = n_v(z) \mp \frac{dn_v}{dz} \cdot \bar{\ell} + \sigma(\bar{\ell}^2)$$

$$j_z^{diff} = \frac{1}{4} n_v(z)(-2) = \frac{1}{4} \cdot (-2) \bar{v} \frac{dn_v}{dz} \Big|_z \cdot \bar{\ell} =$$

z helyen

$$= -\frac{1}{2} \bar{v} \bar{\ell} \cdot \frac{dn_v}{dz}\Big|_z$$

D diffúziós állandó

dimenziójegyes kapcsolat

alakban

$$\underline{j} = -D \nabla n_v$$

$$[D] = \frac{m^2}{s}$$

a részecskeáramot a sűrűség gradiense hozza létre

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

az urán rossz diffúzió

---

hővezetés: 1 részecske energiát visz

$$\bar{E} = \frac{f}{2} kT$$

$$j_z^{hő} = \frac{f \cdot k}{8} (T_+ - T_-)$$

$$j_z^{hő} = -\lambda \frac{dT}{dz}$$

$$\vec{j}_z^{hő} = -\lambda \nabla T$$

Fourier-tv.

hővezetési tényező

$$\lambda = \frac{2 \cdot k}{8} n_v \bar{v} \bar{\ell} \xrightarrow[\text{pontos számítással}]{} \frac{fk}{6} n_v \bar{v} \bar{\ell}$$

a hőmérséklet gradiense határozott part.

---

analógia:

$$\underline{j} = \sigma \underline{E} \qquad \underline{E} = -\text{grad}\,\varphi$$

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

Reális gázok

1. molekuláknak lehet vége és kölcsönhatás
2. lehet köztük kölcsönhatás: vonzó (ún. kohéziós erők)

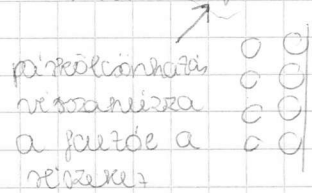
van der Waals 1873: empirikus összefüggést írja le a gázok állapotváltozásait

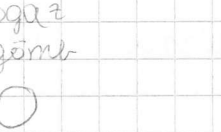
„motivációs levezetés"

kohéziós erők → → nyomást megváltoztatják

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

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

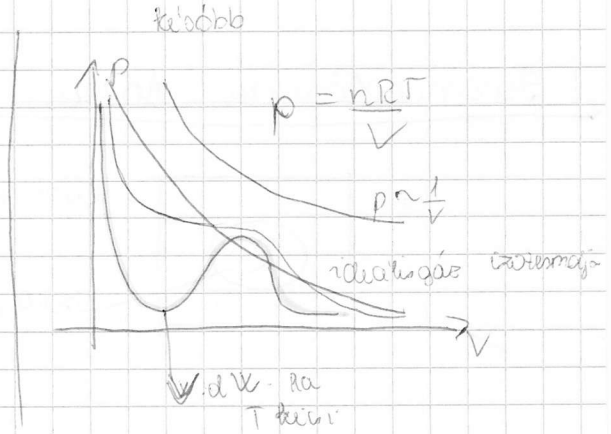




$V \to V - bn$

1 mol részecske által kizárt térfogat

kizárt térfogat 2 db ütközési gömb



átrendezve:

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

Van der Waals gáz belső energiája

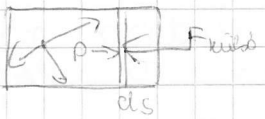
id. gáz belső energiája

$$U = N\frac{f}{2}kT$$

gázon végzett munka:

$$U_{vég} - U_{kezdő} = \int \underline{F}\, d\underline{s}$$

elemi munka $dW = F\,ds = p\underbrace{A\,ds}_{dV} = p\,dV$



csak a kohéziós erő (nyomás) ellenében végzett extra munkát számoljuk

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

$$U_{koh} = \int_{bn}^{V} p_{koh}(V')\,dV'$$

kohéziós miatt belső energia: bn-ből V térfogatig tágul a gáz

$$X = -\frac{a n^2}{V^2} + \frac{a \cdot n}{b}$$

Teljes belső E:

$$U = \frac{f}{2} N k T - \frac{a n^2}{V} + \frac{a n}{b}$$

Ha $V \to \infty$, akkor vesszük az ideális gáz belső E-jét. → 0 energia szabadon választható

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

reális gáz U_T ↑

Tehát:

id. gázra $U = U(T)$

vdW gázra $U = U(T, V)$

Miért nem nevezünk ennek a gáz energiát?

Termodinamikai rész

- extenzív: pl.: n, M, V, S

ezek értéke a rendszer méretétől függ

- intenzív: pl.: M, ρ, T

kémiai pt. a kölcsönhatás domináns

egyensúly akkor van, amikor a rendszer fizikai jellemzői nem változnak
ekkor a fiz. mennyiségek állapotjelzők

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

kölcsönhatások jellemzése:

intenzív mennyiség (v. termodinamikai erő)

nem azonos → változás oka

azaz: extenzív mennyiségek megváltozása

Elmélet | 2015. 09. 29 E4.

	kcsh.	intz.	exs.	szigorú mérv-re	
mechan.		$p\ [p] = \frac{kg}{s^2 m}$ nyomás	$V\ [V] = m^3$		$[pV] = \frac{kg\,m^2}{s^2} = J$
anyagi		$\mu\ [\mu] = \frac{J}{mol}$ kém. pot. (egyes részecskék anyagmennyiség-szerinti energiája)	$n\ [n] = mol$	anyagátalakulás akadálytalanságára	$[\mu n] = J$
termikus		$T\ [T] = K$	$S\ [S] = \frac{J}{K}$	hőszigetelés-re	$[TS] = J$
elektrosztat.		$U\ [U] = V$	$q\ [q] = A \cdot s$	elektromos szigetelés-re	$[U q] = J$
elektromos dipólus-ra		$E\ [E] = \frac{V}{m}$	$p\ [p] = A \cdot s \cdot m$		$[E p] = J$
mágneses		$B\ [B] = \frac{Vs}{m^2}$	$m\ [m] = A m^2$	mágneses tér-ben való	$[B m] = J$

---

ha nincs kcsh. – zárt rendszer

- tapasztalat szerint az állapotjelzők száma azonos a kcsh-ok számával
- annyi extenzív, ahányban részt vesz + 1 intenzív kell a rendszerhez
- fail sok az állapotjelző = 2* kcsh. száma

↓ állapotegyenlet (ill. kölcsönösen függő sok változós, kevés egyenlet)

↓ $f(p, V, T, \ldots) = 0$

leírnak az az állapotjelzők közti összefüggést

pl.: ideális gázra

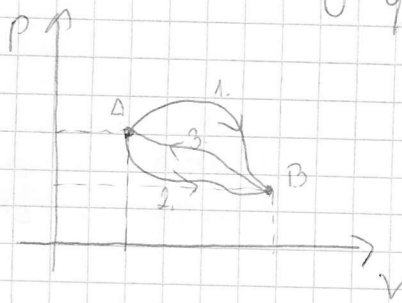
$pV - nRT = 0 \leftrightarrow f(p, V, n, T) = 0$

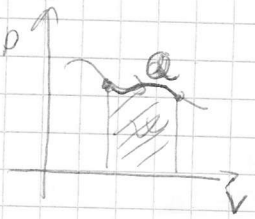
pl.: ha $T = áll. \rightarrow pV = áll.$
$n = áll.$

↕ Boyle-Mariotte tf.

4.

GYAK





$\Delta Q > 0$ felvett

$\Delta Q < 0$ leadott

első és megváltozása fogja az ütközőt

A→B	ΔQ	$= \Delta W$	$+ \Delta U$	[J]
1	100 J	30 J	70 ?	
2	80 ?	10 J	70 ?	
3	-90 ?	-20 J	-70 ?	

5. id. gáz

$[\Delta W]_p$ ≠

$[\Delta Q]_p$ ≠

$[dU]_p$ ≠

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W$$

id. g.

$\Delta U = n C_V \Delta T$ átrakjuk őt.

$\Delta W_p = p \cdot \Delta V$

$pV = nRT$

$$f = \frac{C_p}{C_V}$$

$$\left[\frac{\Delta Q}{\Delta U}\right]_p = ? = f$$

$$\left[\frac{\Delta Q}{\Delta W}\right]_p = ? \quad \frac{f}{f-1}$$

$$\left[\frac{\Delta U}{\Delta W}\right]_p = ? \quad \frac{1}{f-1}$$

$$\left[\frac{\Delta Q}{\Delta U}\right]_p = \frac{n C_p \Delta T}{n C_V \Delta T} = f$$

$$\left[\frac{\Delta Q}{\Delta W}\right]_p = \frac{\overbrace{n C_p \Delta T}^{\text{tud.}}}{\underbrace{[p \Delta V]_p}_{nR\Delta T}} \text{ Alk.} = \frac{n c_p \Delta T}{n R \Delta T} = \frac{C_p}{R} = \frac{C_p}{C_p - C_V} = \frac{f}{f-1}$$

$C_p = C_V + R$

$$\left[\frac{\Delta U}{\Delta W}\right]_p = \left[\frac{n C_V \Delta T}{p \cdot \Delta V}\right]_p = \frac{n C_V \Delta T}{n R \Delta T} = \frac{C_V}{R} = \frac{C_V}{C_p - C_V} = \frac{1}{f-1}$$

folyamat: állapotjelzők megváltozása

kvázisztatikus folyamat: egyensúlyi állapotokon keresztülhalad

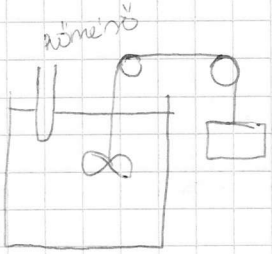
reverzibilis folyamat: külső hatásokat megfordítva visszavezethető a rendszer az eredeti állapotába

valóságban nincs ilyen

Hőtan axiómái

I. főtétel: tapasztalat szerint a mechanikai munka nővel alakítható

Joule-kísérlet



pl.: • 1 kg tömeg 1 m-ről lemegy

Föld nehézségi erőtere ≈ 10 J munkát végez

• 1 kg víz

$C \cdot m \cdot \Delta T = 4{,}2 \cdot 1 \cdot \Delta T$

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

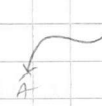
nehéz kísérlet

tap. szerint: adott két állapot között átmenethez mindig azonos munkát kell végezni

munkatétel analógia

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

pl.: nem erőtér



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

nehézségi erőtér pot. E-je

(nincs hőközlés, csak munka)

ezért definiálható új állapotjelző (adiabatikus)

ún. belső E:

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

állapotjelző, a többi fgv-e:

$U = U(T, p, n)$ id. gáz: $U = U(T)$

$U = U(p, V, n)$ val. gáz: $U = U(T, V)$

tap. szerint egy rendszer belső E-je munkavégzés nélkül is megváltoztatható egy másik rendszerrel történő kontaktus révén, ez a poly. a hőközlés

ezzel a belső E. megváltozása $\Delta U_{AB} = U_B - U_A = W + Q$ (vele közölt hő / rendszeren végzett munka)

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

hőtan I. főtétele (energiamegm.)

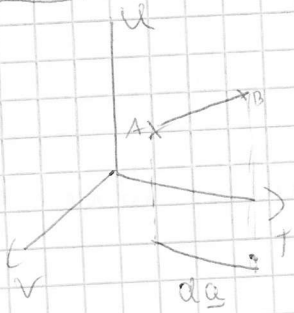
Elemi folyamatokra:

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

delta! nem egy függhető mennyiségből szám. hanem attól függ

I. főtétel differenciális alakja, mert ez egy állapotjelző

$U = U(T, V)$



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

elemi elmozdulásvektor

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

$$= \left(\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V=áll.} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T=áll.}\right)$$

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

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

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

I. főtétel általános alakja adiabatikus folyamatra

$$\delta Q = dU - \delta W \qquad dU = \delta W$$

$$\delta Q = \delta W^{ad} - \delta W \quad \leftarrow \text{hő mennyiségből munkavégzésből}$$

munkavégzés fajtái: mechanikai



felületelem vektor

$$\underline{F}_k = -p\underline{A}$$

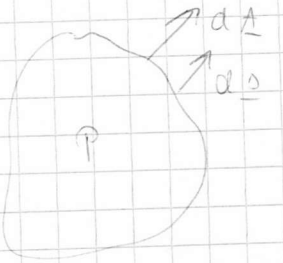
$$\delta W = \underline{F}_k \cdot d\underline{s} = -pA\,ds$$

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

$\delta W > 0 \rightarrow$ külső erő munkát végez $\rightarrow dV < 0$ összenyomás

$\delta W < 0$ gáz végez munkát külső

általában



elemi külső erő:

$$d\underline{F}_k = -p\, d\underline{A} \rightarrow \underline{dF}_k\, d\underline{s} = -p\, dA\, ds$$

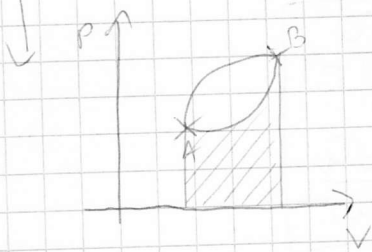
$$\delta W_t = -\oint_A p\, dA\, ds = -pA\, ds = -p\, dV$$

(zárt felület)

Véges térfogatváltozásra

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

más koord.: pl. $U, q \rightarrow W_{A\to B} = \int_{q_1}^{q_2} U(q)\, dq$



különb. utak

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

a végzett munka
a görbealatti terület (-1)-szerese

Munka általában

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

intenzív \ extenzív

ha sok fajta munka van

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

→ I. főtétel kvázisztatikus folyamatok elemi folyamatára

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

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

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

a.)

$X = -p, T, M, U, \Theta, B$

$\xi = V, S, n, q, p, m$

Hőkapacitás, hő

fajl. hőkapa.

$$\delta Q = K \, dT$$

a közölt hő lineárisan megváltozzatja az adott test T-jét

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

hőkapacitás, fajhő, mólhő, fajhő

δQ folyamatfüggő → c és C is az

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

$$C = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

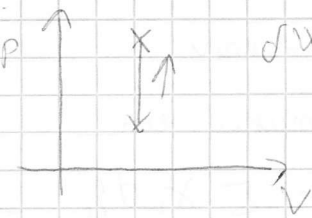
---

2 spec. eset

izoterm $p = a/V$ C_p izobar mólhő

izochor $V = a/V$ C_V izokhor

1. $V = a/V$



$\delta W = 0$

$dU = \delta Q = C_V \, n \, dT$

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

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

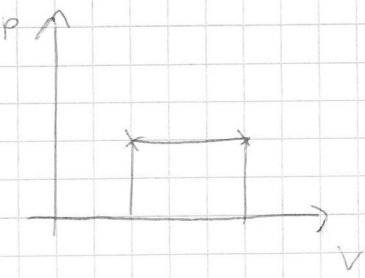
$\forall \, dT$-re

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

dT végtelenül kicsi

jobb oldalon áramlás

2. $p = a'k$



$\delta k \neq 0$

$dU = \delta k + \delta Q$

$\delta Q = dU - \delta k = \nu C_p dT$

$\delta Q = dU + p dV$

Új fizikai mennyiség
H entalpia
termodin. potenciál

$H = U + pV$

$dH = dU + p dV + V dp \overset{\text{izobár}}{=} dU + p dV \Rightarrow$

$H = H(p, T)$

$\delta Q = dH = n C_p dT$

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

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

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

Ha ez jobb lesz az:

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

I. főtétel:

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

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

$V = V(p,T)$ ~~$T = T(p,V)$~~ $T = T(p,V)$ -t reméljük

dV-t dT-re akarjuk

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

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

$n C_p dT$

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

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

współczynnik rozszerzalności objętościowej

$$\kappa_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)$$ izotermiczny współczynnik ściśliwości

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

wzór Mayera

przykład gaz doskonały

$$pV = nRT$$

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

$$dU = nC_V dT = \frac{f}{2}nR\,dT$$

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

$$dU|_p = \underbrace{nC_p dT}_{\delta Q + \delta W} - \underbrace{p\,dV}_{nR\,dT} =$$

$$dU|_p = (nC_p - nR)\,dT$$

$$nC_V dT \rightarrow \qquad \boxed{C_p - R = C_V}$$

$$C_p = \frac{f+2}{2}R \qquad \boxed{\frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = \kappa}$$

He, Ne, Ar, Kr, Xe

$$C_V = 1{,}5\,R$$
$$C_p = 2{,}5\,R$$

elméleti ismétlés 2015. 09. 06 10 ES.

$$\Delta U = W + Q$$

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

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

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

tetszőleges folyamat: $C = \frac{1}{n}\frac{\delta Q}{dT}$

$$H = U + pV$$

izoterm kompresszibilitás

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

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

id. gázra:

$$C_p - C_V = R$$

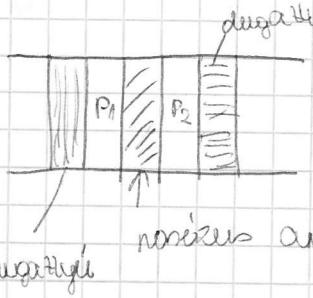
$$\frac{C_p}{C_V} = \gamma = \frac{f+2}{f}$$

Gay-Lussac

$U = U(T)$!!

ideális gázra

Joule Thomson (Lord Kelvin)



hőszigetelő edényben: $\delta Q = 0$

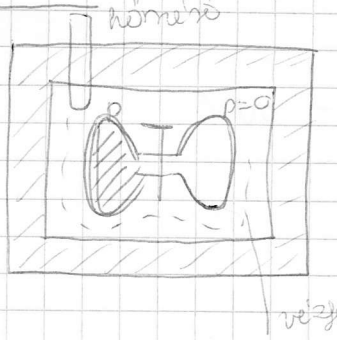
porózus anyag (pl.: szivacs)

dug.-ik könnyen mozognak

a dugattyúk úgy mozognak, hogy a két oldali nyomás fix

E4

Gay – Lussac



hőszigetelő tartály

a vapor kitölti → gőztér nem vált.

$\delta Q = 0$ nincs hőközlés

$\delta W = 0$ tágulásnál a külső erőkön munkát

U csak T függvénye

$\Rightarrow$ ekvivalens az id. gáz dy-vel

pontatlan a kísérlet (nagy hőkapacitású falak vesz) →

→ „szerencsés rossz kísérlet

mit ad ↑ a valós gázra ($+dW$)

$$U_{vdW} = U_{id} + U_{kölc} = n C_V T - \frac{a n^2}{V}$$

$$dU = \delta Q + \delta W = 0$$

↳ nincs hőközlés nincs munkavégzés

$U = áll.$

$$U_1 = U_2 \Rightarrow U_2 - U_1 = 0 =$$

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

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

ha $V_2 > V_1$ tágul (lehűl a gáz)

$dU = -pdV$ elemi folyamatra — bal oldalon $V_1 \to 0$, jobb oldalon $0 \to V_2$

teljes folyamatra

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

$$= \underline{p_1 V_1 - p_2 V_2}$$

$$\underbrace{U_2 + p_2 V_2}_{\text{entalpia}} = \underbrace{U_1 + p_1 V_1}$$

$$\boxed{H_2 = H_1}$$ entalpia megmarad

entalpia állandó

↓ teljes diff. is

$dH = 0$ $\qquad H = H(p,T)$

$$0 = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{nC_p} dT \to dT = -dp \cdot \frac{1}{nC_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$dp \neq 0$

Új fizikai mennyiség: J-T. e. hező

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

$$[\mu_{JT}] = \frac{K}{Pa} = \frac{K}{bar}$$

μ_{JT}: megadja a hőmérséklet megváltozását a p megváltozás (állandó entalpia mellett)

1. ideális gázra

$dT = 0 \to \mu_{JT} = 0 \to$ ezért $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$

↓

$H = H(T)$ ideális gázra

J-T. kísérlet ezt adja

2. vdW gázra

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

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

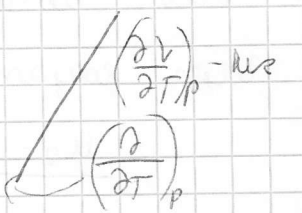
innen:

$$\boxed{dT = -dp \frac{1}{nC_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]}$$

$\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ is jön mása$\right)$

van der Waals gáz állapotegyenlete

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



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

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

közelítés:

$V \gg bn \rightarrow V - bn \Rightarrow V$ (kevés a kizárt térfogat)

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

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

adódik

$$\alpha_T \approx \frac{dp}{nC_p}\left[\frac{2a}{RT} - b\right] \rightarrow \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\right] = \frac{K}{Pa}$$

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

$1\,Nm$

$$[a] = \frac{N}{m^2}\frac{m^6}{mol^2} = \frac{Nm^4}{mol^2} \quad \left(\frac{J m^3}{mol^2}\right)$$

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

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

$$\mu_{JT}(\text{vdW}) = \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right)$$

ha $dp < 0$, akkor $dT > 0$ ha

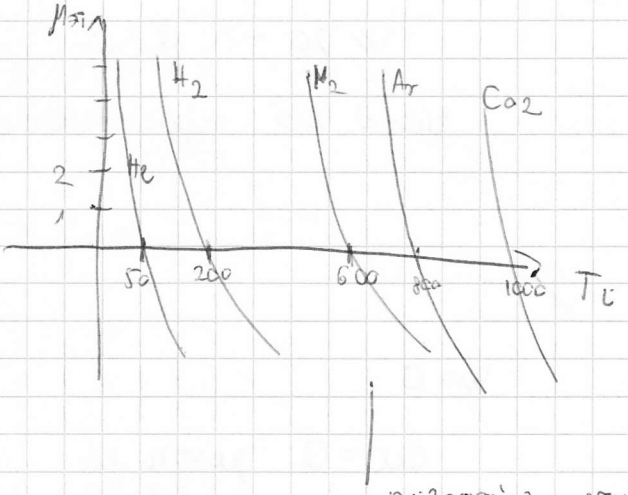
$\frac{2a}{RT} - b$ negatív

ha $dp < 0$, akkor $dT > 0$ (lehűl), ha

$$\frac{2a}{RT} - b > 0$$

kalózik, hogy az inverziós hőm.

$T_i = \frac{2a}{RT}$ elbírni való



nitrogént ezen az elven cseppfolyósítják

alkalmazás: gázok hűtése, cseppfolyósítás

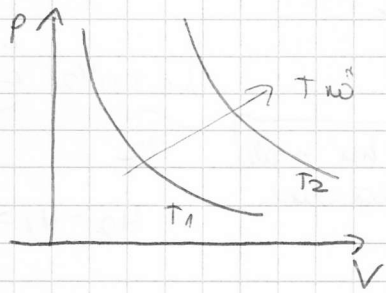
Ideális gázok állapotváltozásai

$$pV = nRT$$

izoterm:

$T = áll$

$pV = áll.$



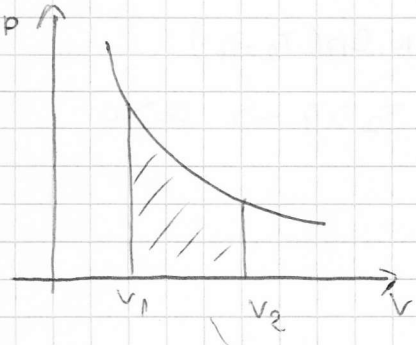
$T_2 > T_1$

ha T áll.
$U = U(T)$
akkor
U is állandó

$$\Delta U = W + Q = 0$$

a rendszeren végzett munka egyenlő a leadott hővel

a rendszer által végzett munka pedig a felvett hővel szimmetrikus



$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV \overset{*}{=}$$

* itt ez pozitív ha V_2-nél V_1-re nagyobb negatív

$$\stackrel{*}{=} -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

ha $V_1 < V_2$

tágul $\rightarrow W < 0$

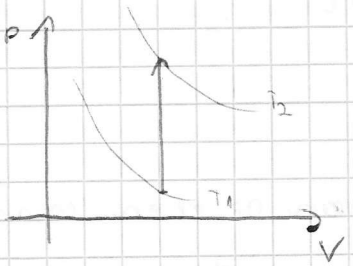
ha $V_1 > V_2$

$W > 0 \rightarrow Q < 0$

külső erő végez munkát

2. izochor

$V = áll.$



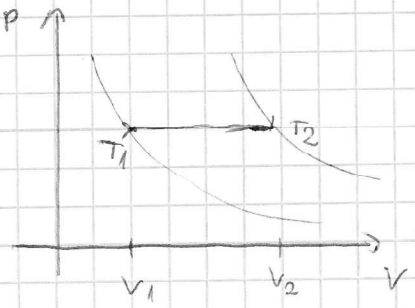
$W = 0$

$\Delta U = Q$ nem vett fel
a belső E-t növeli

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

3. izobár:

$p = áll$



$\Delta U = Q + W$

$W = -p(V_2 - V_1)$

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

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

H_2 H_1

$H_2 - H_1 = Q$

hasznos ha p=áll
mellett dolgozunk

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

ha $T_2 > T_1 \rightarrow Q > 0$

4. adiabatikus $Q=0$

nincs hőközlés

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

$$dU = -p\,dV$$

$$0 = nC_V\,dT + p\,dV \qquad (p\cdot dV<0 \text{ összenyomás}, \; dT>0 \text{ felmelegszik})$$

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

$$0 = nC_V\,dT + \frac{nRT}{V}\,dV$$

$$0 = nC_V\frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V}$$

$$C_p - C_V = R$$

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

és $f>1$

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

primitív fv-ként tekintsük mindkettőt

$$\ln T + (f-1)\ln V = \text{cst.}$$

$$\ln(T\cdot V^{f-1}) = \text{cst}$$

$$\Downarrow$$

$$TV^{f-1} = e^{\text{cst}} = \text{áll.}$$

precízebben

$$\frac{dT}{dV} = (1-f)\frac{T}{V}$$

ell.: $TV^{f-1} = C$ megoldja

$$T = C\cdot V^{1-f}$$

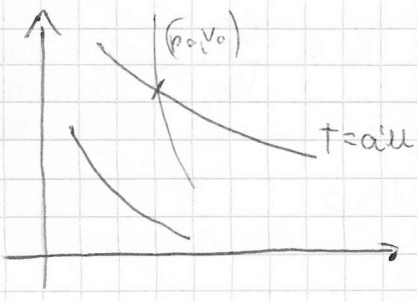
$$\frac{dT}{dV} = C(1-f)V^{-f} = (1-f)\frac{T}{V}$$ ✓ ezért megoldás

$$C V^{1-f} = T$$

$TV^{f-1} = \text{áll.}$ adiabata egyenlete

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

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



izoterma: $p_0V_0 = C_1$, $pV = C_1$

izoterma meredeksége

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{p_0,V_0} = -\frac{C_1}{V_0^2} = -\frac{p_0V_0}{V_0^2}$$

adiabata meredeksége

$$p_0 V_0^{\gamma} = C_2 \quad \text{és} \quad p V^{\gamma} = C_2$$

$$p(V) = C_2 V^{-\gamma}$$

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{p_0,V_0} = (-\gamma)\, C_2 V^{-\gamma-1} = -\gamma p_0 V_0$$

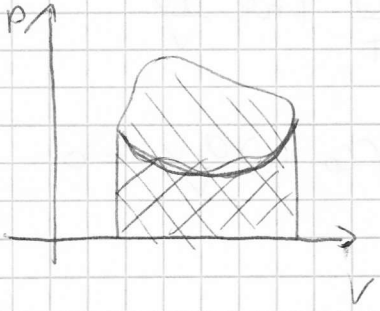
↑ ad.

↓ $\gamma > 1$

↓ az adiabata a meredekebb

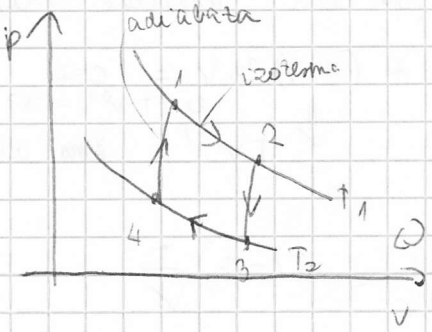
---

körfolyamatok



zárt görbe, van körüljárása
rendszer visszajut
eredeti állapotba

nevezetes körfolyamat: Carnot



$\Delta U_{körf} = 0$

$$1 \to 2: \quad Q_1 = Q_{12} = -W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

(felvett hő)

izoterm tágulás gáz munkát végez

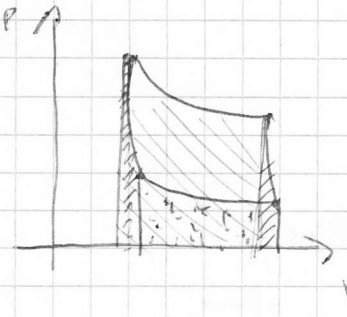
$$2 \to 3: \quad Q_{23} = 0 \quad \text{és} \quad W_{23} = U_3 - U_2 = nC_V(T_2 - T_1)$$

$U_3 = nC_V T_2$, $U_2 = nC_V T_1$

$$Q_2 = Q_{34} = -W_{34} = nR T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} < 0$$

leadott hő, munkát végeznek

$$Q_{41} = 0 \qquad W_{41} = nC_V(T_1 - T_2) > 0$$



gáz által végzett munka

$$W_g = -W$$

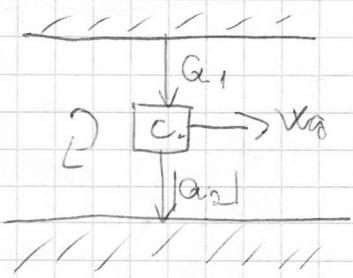
$$W_g = -W_{12} - W_{23} - W_{34} - W_{41} =$$

$W_{23} + W_{41} = 0$ összegük $= 0$

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

mivel $\Delta U_{\text{körf}} = 0 \rightarrow Q = W_g = Q_1 + Q_2$

szemléletesen



hatásfok $\eta = \frac{W_g}{Q_1} = \frac{\text{hasznos munka}}{\text{felvett hő}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

$0 < \eta < 1$

belátni

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

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

és

$$\frac{p_2 V_2^{\kappa}}{p_3 V_3 V_4^{\kappa-1}} = \frac{p_3 V_3 V_4^{\kappa-1}}{p_4 V_4^{\kappa}}$$

V-k közötti összefüggések

(1) $p_1 V_1 = p_2 V_2$ izoterma

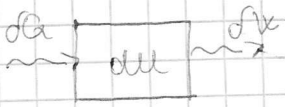
(2) $p_2 V_2^{\kappa} = p_3 V_3^{\kappa}$ adiabata

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

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

gyakorlat

G-Y 4.



ún konvenciónm:

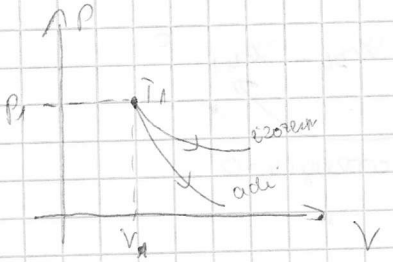
$$dU = dQ + dW$$

$$-pdV$$

$$dU = dQ - pdV$$

$$dQ = dU + pdV$$

8.



$T = a'll$

$$p_1 V_1 = nRT$$

$$p_2 V_2 = nRT$$

$$\boxed{p_1 V_1 = p_2 V_2}$$

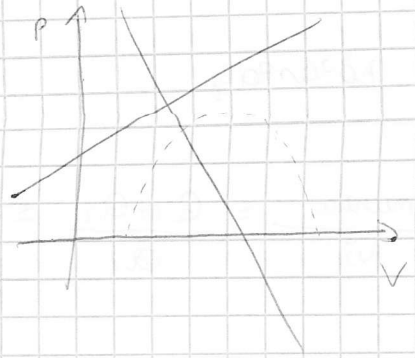
adi:

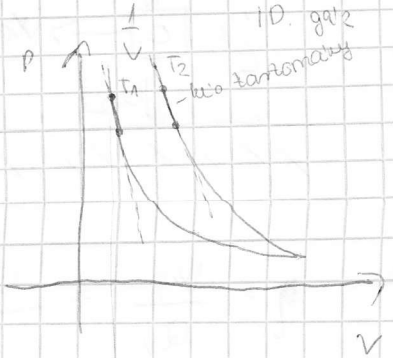
$$p_1 V_1^{\nearrow} = a'll$$

$$p_2 V_2^{\nearrow} = a'll$$

$$\boxed{p_1 V_1^{\nearrow} = p_2 V_2^{\nearrow}}$$

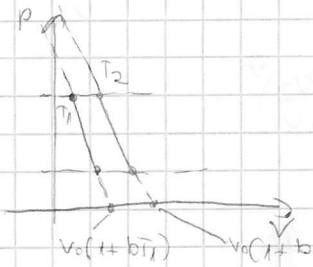
Szilárd test





ha ez
nagy tartományban igaz,
akkor szilárd
anyagról beszélünk

szilárd test



$$V = V_0(1 - ap + b\bar{T})$$

adott:

$$V = V_0 - V_0 ap + V_0 b\bar{T} = (V_0 + V_0 b\bar{T}) - (aV_0)p$$

Emlékeztető

2015. 10. 13
EC.

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

adiabatikus:

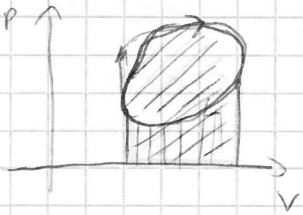
$$TV^{\kappa-1} = \text{áll.}_1 \qquad pV^{\kappa} = \text{áll.}_2$$

körfolyamatok:

$\Delta U = 0$

körülfordítás ⟲ hőerőgép

⟳ hűtőgép

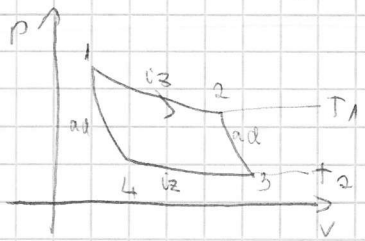


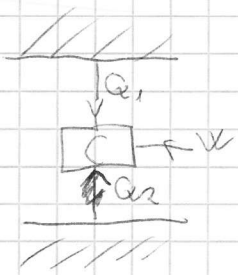
$W_1 > 0$

$W_2 < 0$

$W_1 + W_2 < 0$

Carnot körfolyamat:





$W_g = Q_1 + Q_2$

ill. $\eta = \frac{W_g}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$

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

$p_1 V_1 = p_2 V_2$

$p_2 V_2^{\kappa} = p_3 V_3^{\kappa}$

$p_3 V_3 = p_4 V_4$

$p_4 V_4^{\kappa} = p_1 V_1^{\kappa}$

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

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

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1}$$

ezért $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln \frac{V_4}{V_3}}{\ln \frac{V_3}{V_4}} = -\frac{T_2}{T_1}$



U_B nagyobb lesz

$$dQ = dU + pdV$$

$dQ = 0$, $pdV = 0$ (nincs külső a gázzal)

$$dU = 0$$

$$U_A = U_B$$

$$\left(c_v m T_1 - \frac{m^2}{\mu^2}\frac{a}{V_1}\right) + \left(c_v m T_2 - \frac{m^2}{\mu^2}\frac{a}{V_2}\right) = c_v(2m)T - \frac{(2m)^2}{\mu^2}\frac{a}{V}$$

$$\frac{c_v m T_1}{c_v 2m} - \frac{m^2}{\mu^2}\frac{a}{V_1} \cdot \frac{1}{c_v 2m} + \frac{c_v m T_2}{c_v 2m} - \frac{m^2}{\mu^2}\frac{a}{V_2} \cdot \frac{1}{c_v 2m} + \frac{(2m)^2}{\mu^2}\frac{a}{V} \cdot \frac{1}{c_v 2m} = T$$

ezért $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ és $T_2 < T_1$ $0 < \eta < 1$

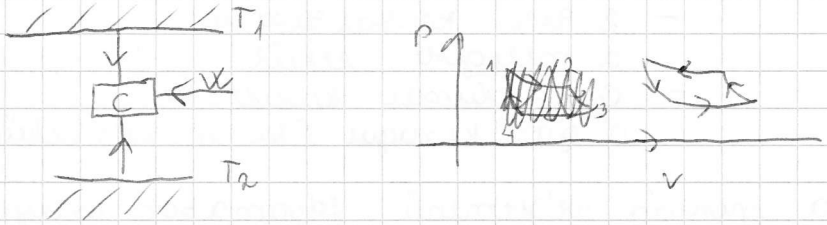
$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$$

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

redukálás hőre összes Carnot $\oint = 0$

$\left(\frac{Q}{T}\right)$

Inverz Carnot körfolyamat (hűtőgép, hőszivattyú)



munkát fektetünk be hőt szivattyúzni T_2-ből T_1 felé

$$Q_1 = Q_2 + W$$

~~hatás~~ hatásfok helyett teljesítménytényező

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

hagyományos Carnot hatásfoka

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

$\eta = 20\%$

belsőégésű motor

$T_2 = 400\,K$

$T_1 < 600\,K$

Paksi nyomottvizes reaktor

$\eta = 50\%$

125 bar
300 °C

alsó hőtartály $T_2 = 300\,K$

Termodinamikai hőmérsékleti skála:

csak első főtétel

$T_f - T_0 = 100$ egység

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

mérés

legyen T_f: forrásban lévő víz

T_0: olvadó jég + víz

ezek között Carnot gép

$$\eta = \frac{T_f - T_0}{T_f} = \eta_0 = 0{,}268$$

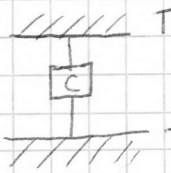
megkapható

$T_f = 373{,}15$

$T_0 = 273{,}15$

ismeretlen T meghatározása

ha $T > T_0$



ennek η_T -t mérünk

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

Főtétel II. főtétele

tapasztalatok:

- valódi gépek mindig abszorbeálnak
- 2 test kontaktusa által a melegebb lehűl
- gáz-tömeg kitágulva a gáz kitágul (ha nem rá.)

a spontán végbemenő folyamatok irányát jól definiálta az I. főtétel ennek fordítottját sem tiltja

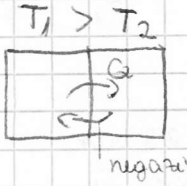
azt sem tiltja, hogy 2-fajú perpetuum mobile-t építsünk ($\eta = 1$)

$$\eta = \frac{W_g}{Q_{fel}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ez $\longrightarrow$ 1-hez
$T_2 \longrightarrow 0$-hoz

tapasztalat szerint nem érhető el az abszolút zérus körül.

hőtkozmani megfogalmás



definiáljuk a redukált hőt

$\frac{Q}{T}$ ulőjelle mennyiség

1-es rendszere $-\frac{Q}{T_1}$

2-es " $\frac{Q}{T_2}$ $\Big\} \int t$

$$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0$$

a redukált hők összegének előjelle jól definiált

4 ekvivalens állítás:

Carnot: nem lehetséges egy testtel közölt hőt teljesen munkává alakítani ciklus hő nélkül ($\neq \eta = 1$)

Thomson: nincs olyan folyamat, hogy egy test hőt vesz, ami teljesen munkává alakul

Clausius: nincs olyan spontán folyamat, ami során hő megy hidegebb helyről melegebbe

Planck: η nem lehet $= 1$ ($\neq$ 2. főtétel p. m.)

A természetben az energia szétszóródik

I: mely folyamatok menetének végle

II. melyek mennek végbe

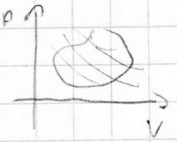
Carnot-tétel: <u>2 hőtartály között</u> működő reverzibilis gép hatásfoka maximális

<u>A két hőtartály között</u> működő rev. gép hatásfoka az anyagi min-től és a folyamat részletétől fgzen.

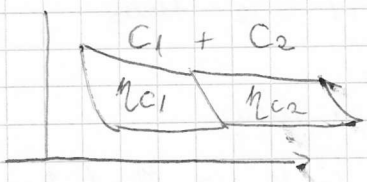
Ezzel ekvivalens: <u>A 2 azonos hőtartály között</u> működő rev. hőerőgép hatásfoka egyenlő, és anyagi min-től és a folyamat részletétől fgzen.

A Carnot kf. is ilyen, max. hatásfokú rev. folyamat

Tétel. kf-ra ami nem 2 hőt. között van arra nem igaz a Carnot tétel



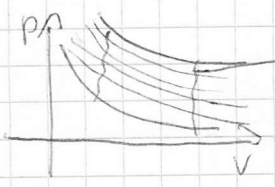
de használható ilyen Carnot-ba



azonos izotermák

$\eta_{C1} = \eta_{C2}$

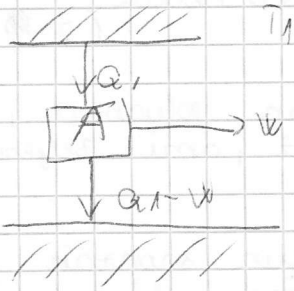
példa



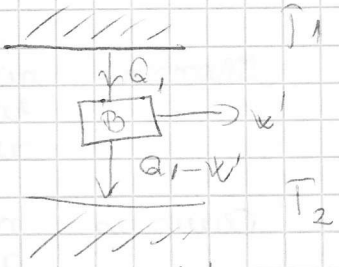
nem adiabata de használom ilyen szívóra jobb adiabata közelítésnek

Ille.: 2 azonos hőt. közötti rev. gép hatásfoka egyenlő

indirekt: A rev. η_A és B rev. η_B, hogy $\eta_B > \eta_A$

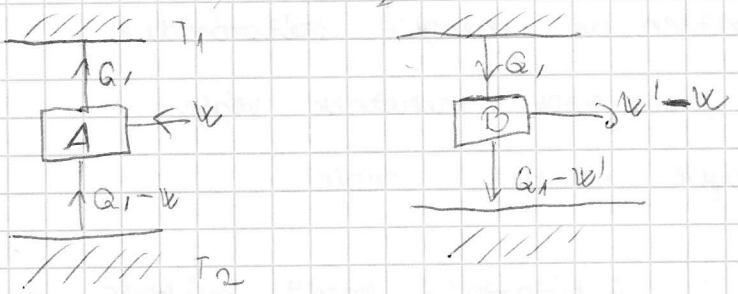


$$\eta_A = \frac{W}{Q_1}$$

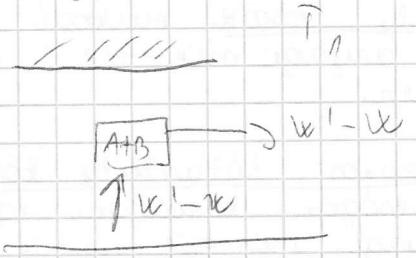


$$\eta_B = \frac{W'}{Q_1}$$

A: hőszivattyú B: hőerőgép



az összetett gép



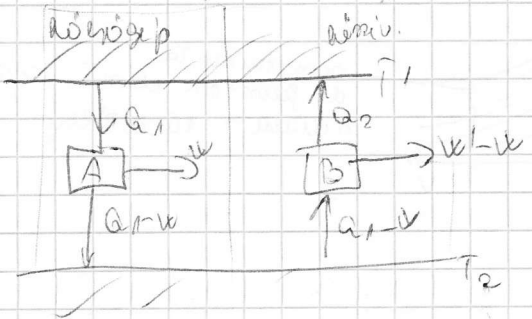
ez így ellentmond a II. főtételnek

IIe.: Carnot kf. hatásfoka fgyen. az anyagi minőségtől (nem csak id. gázra)

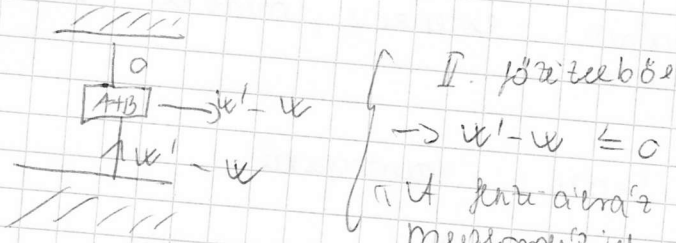
vegyünk 2 Carnot-t azonos T1 és T2 közöttit

A: id. gáz
B: ismeretlen anyag

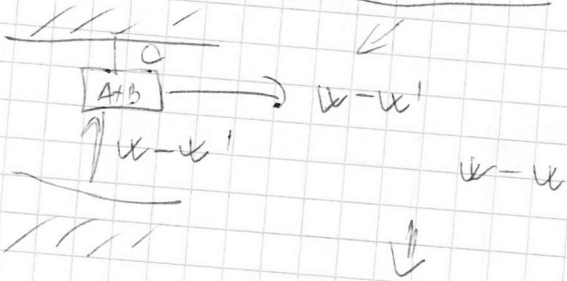
$$\eta_A = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \eta_C \quad (\eta_{Carnot})$$



összefűzés:



II. főtételből
$\rightarrow W' - W \leq 0$
A fenti ábrát megfordítjuk



$W - W' \leq 0$

$\Downarrow$

$W - W' = 0$

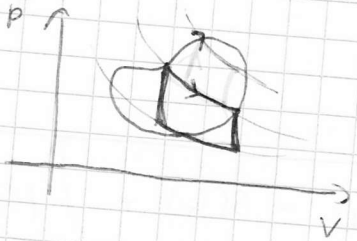
$\eta_B = \eta_A = \eta_C$

Carnot anyagi minőtől függ.

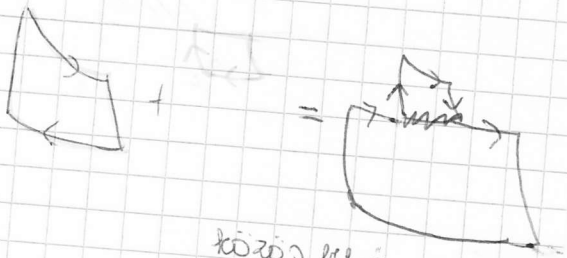
Entrópia

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

tetszőleges kf-na



közelíthető Carnot-val



közös belső izoterma kiesik

Tetszőleges kf. valamilyen ponton megközelíthető Carnot - ek összegeként

a teljes kf-na a redukált hők összege = 0

$$\oint \frac{\delta Q^{rev}}{T} = 0$$

ilyenkor lehet definiálni potenciált

$\rightarrow$ a redukált hő $\frac{\delta Q}{T}$ állapotfgv. teljes differenciálja

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$ entrópia teljes diff-ja

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



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

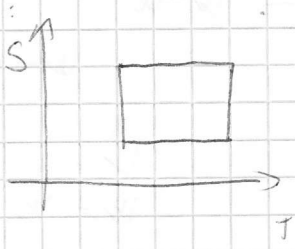
Tul. saga: entrópia extenzív, mert a hőmennyiség additív

$S = áll$, izentropikus

$dS = 0$

$\delta Q = 0$ adiabatikus

Carnot:

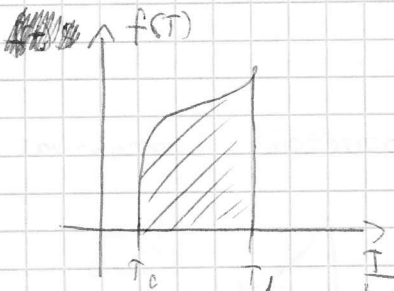


S: állapotjelző tetszőleges rev. folyamatra meghatározó

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

III. főtétel

$$= S(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{n C_R(T)}{T} dT$$ reverzibilis



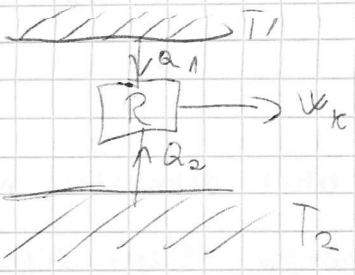
ahol $f(T) = \frac{n C_R(T)}{T}$

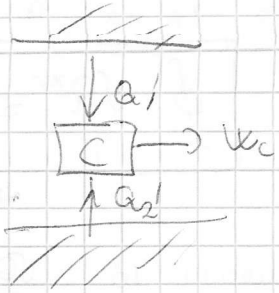
$$S(T_1) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} f(T)\, dT$$

---

inreverzibilis folyamatokra

mikor a redukált hők összege ?





$Q_1' = -Q_1$

egyenlő után nagyjuk reglemenni ($\Delta U = 0$)

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

a körfolyamat R+C részeire

$$W_{R+C} = W_R + W_C = \underbrace{Q_1 + Q_2 + Q_1' + Q_2'}_{0} = Q_2 + Q_2' =$$

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

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

II. főtétel szerint

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

= van, ha $\forall 2$ rev.

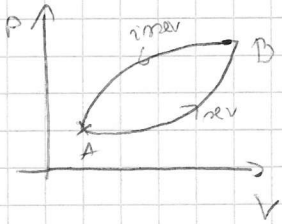
< ha a folyamat tetszőlegesen kis részlete irrev.

bebizonyítható kf-ra, ha $\exists$ irrev. része

Clausius egyenlőtlenség

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Véges irrev. folyamatra



$\rightarrow$ ezre $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$

szétbontva

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^{rev}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q^{irrev}}{T} =$$

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

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

II. főtétel matematikai alakja

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

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

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

Következmény:

entrópia hő felvétellel nőhet

irrevez-ben van entrópia-produkció

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

zárt rendszer

$$\delta Q = 0$$

$$\rightarrow dS = dS_{prod}$$

$$\rightarrow S_b - S_1 \geq \int \frac{\delta Q}{T} = 0 \Big\} \int dS_{prod} \geq 0$$

Entrópiatörvény

spontán folyamatban
az entrópia nem csökkenhet

egyensúlyban az entrópia max
(statisztikus: ez a legvalószínűbb állapot)

Univerzum jövője: hőhalál

reverzibilis computing

Emlékeztető

E7 2015. 10. 27.

II. főtétel → entrópia nem csökkenhet

zárt rendszeren → entrópia egyensúlyban maximális

(univerzum nincs egyensúlyban

entrópia ⟷ összefügg a legvalószínűbb állapottal

$$\left.\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned}\right\} \text{együtt igaz!}$$

alapján

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

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

$$\left\{\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \\ dS &= \frac{1}{T}(dU + pdV) \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \end{aligned}\right.$$

$C_p = C_V + R$

$$C_p - C_V = \frac{1}{n} TV \frac{\beta_p^2}{\kappa_T}$$

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

Entrópia és termodin. 0zaz. fiz. értelmezése

Ha van a rendszernek egyensúlyi állapot

↓ állapotjelzők $p, V, T, n, \mu \ldots$

Boltzmann - hipotézis: az egyensúly a legvalószínűbb állapot

→ ebből megkaphatóak a mérhető mennyiségek

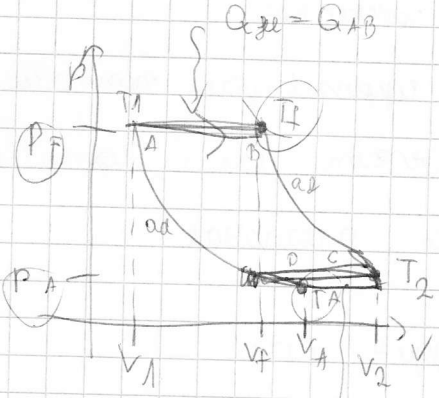
→ ellenőrizzük, tapasztalattal összevetjük

Új fogalmak:

makroállapot: p, V, T jellemzi, megadja, hogy melyik makroszkópikus állapot valós meg.

mikroállapot: ha részecskéket meg tudnánk különböztetni, akkor ezek ($\Gamma, \mathcal{V}$) paraméterével adhatóak

Körfolyamat



adott: p_A, T_A, p_F, T_H

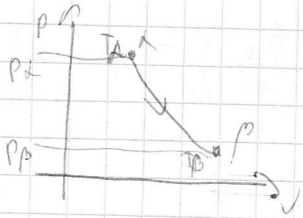
$\eta = ? = 1 - \frac{|Q_{le}|}{Q_{fel}}$

Id. gáz

$|Q_{le}| = n c_p (T_2 - T_A)$

$Q_{fel} = n c_p (T_F - T_1)$

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



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

$pV^\gamma = állandó$

$p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot T = állandó$

$\frac{T_2}{T_p} = \frac{p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{p_p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}$

$x = \frac{T_2}{T_F}$

$= 1 - \frac{x T_F - T_A}{T_F - T_A^{\frac{1}{x}}} = \dots = 1 - \left(\frac{p_A}{p_F}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

$T_A = T_A^{\frac{1}{x}}$

$x = \frac{T_A}{T_A} = \frac{T_2}{T_F}$

Boltzmann-hip: ~~sok~~ adott makroállapotot sok különböző mikroállapot valósíthat meg.

↓ ak a makroáll. valósul meg, amelyet a legtöbb mikroáll. hoz ak létre

Entrópia értelmezése:

II. főtétel → S_{max}: egyensúlyi

mikroállapotok száma: W

S a W monoton fgv-e.

tudjuk, hogy S extenzív 2 alrendszere

$S = S_1 + S_2$

W 2 alrendszerre: $W = f(W_1, W_2) = W_1 \cdot W_2$

$S = g(W)$

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

additív fgv. - ek

$S \sim \ln(W)$

dimenziósan

$[S] = \frac{J}{K}$

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

Boltzmann-öf.

Gibbs-féle öf.: (nem levezetett)

$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ i-dik mikroállapot valószínűsége.

$p_i < 1$

$\sum_i p_i = 1$

Ha S megvan, fundamentális egyenlettel V közelítő mennyiségek megvan.

Következmény: termodin. folyamatok nem alkotnak, csak valószínűségek.

(ilyen még: kvantummechanika)

részecske elkerülte v. sem?

Einstein: isten nem kockázik

Heisenberg: kvantumos vsz. elvileg mást, mint a vsz. fizet

- Más elmélet(más): kezdeti feltételek ismeretében pontosan jósolható (kapcsolat: determinisztikus a világ)

↳ Laplace's demon

példa:) gáz - Gay-Lussac kísérlet $V_1 \rightarrow 2V_1$

P (visszamegy magától)

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

$$nR = N k_B$$

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

↑ rögzített

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

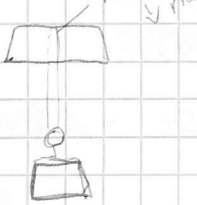
1 mól gáz

annak a valószínűsége, hogy visszajön $\geq \frac{1}{2^{6 \cdot 10^{23}}}$

---

kísérletek:

1. jégkocka vékony vaslemez



jég marad

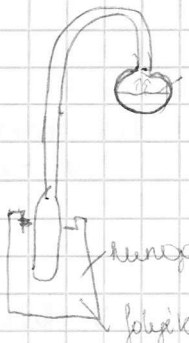
pl.: korcsolya

2. műanyag pohárban majdnem pohárig kiscsapot nitrogén

ráöntök a kupak

mert nagy lesz a nyomás ráöntök a kupakra így a víz felette levegő nyomása lecsökken → vissza forr és folyamatosan forralom tartható

példa

3. 

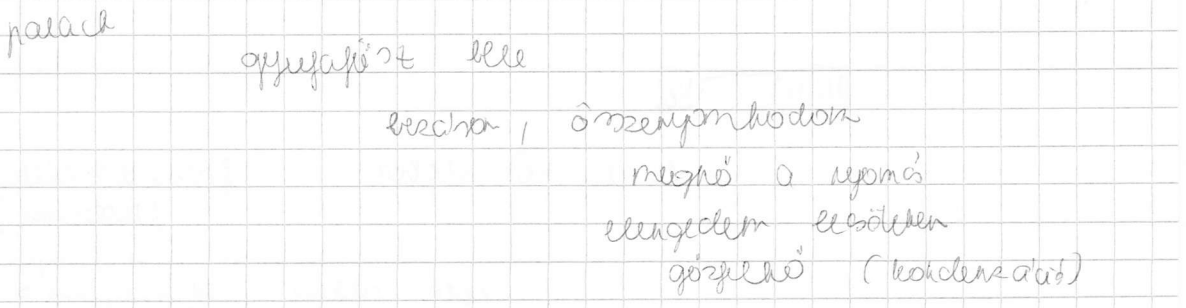
4. szénsavas nitrogén fagyasztva

5. víz túlhevítése

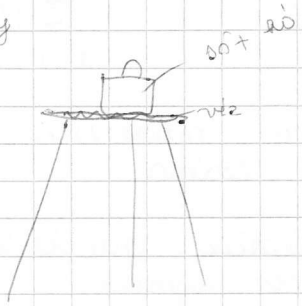
6. paradicsom nem lesz levegő, elengedjük gőzölgő lesz.

7.

palack



8.

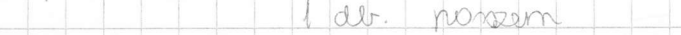








példa (2).



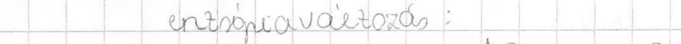




















példa: a maximális W-re.



l db kis doboz (fázis tér állapotait fogjuk)

N részecske

$\sum_{i=1}^{l} N_i = N$ kölcsönhatás

mennyi lesz a modellben a megvalósulható mikroállapotok száma

a részecskék megkülönböztethetők

hány db g jegyű szám van, amelyben 1 számjegy különböző?

$g!$

pl.: 2-es 2-ben összeállítható szám

$\frac{g!}{1!}$

eredeti példára:

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

W maximumát keresem

$\sum_i N_i = N$ feltétel mellett =?

W helyett $\ln W$ maximumát keresem

megtehető (mert $\ln$ szig. mon.)

Stirling: $\ln N! = N \ln N - N$

Stirling: $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots \ln N \approx \int_1^N \ln x \, dx = [x \ln x - x]_1^N =$ ha N nagy

$N \ln N - N + 1 \approx$

$\approx N \ln N - N$

$\ln W$ maximumának szükséges feltétele

$d \ln W = 0 = \sum_i^l \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} dN_i$

mert $W = W(N_1, N_2 \dots N_l)$

Lagrange-féle multiplikátor

$f(x,y)$ maxim.

$g(x,y) = c$ feltétel mellett

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

létezik olyan x_0, y_0, λ_0 számhármas, amire

$$d\Lambda(x,y,\lambda) = 0$$

teljesül. Ezt írjuk

ill. $\Lambda = \ln W + \alpha N$

$$d\Lambda = \sum_{i=1}^{l} \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \alpha \right) dN_i = 0$$

dN_i-k függetlenek ezért $\forall i$-re

teljesülnie kell

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \alpha = 0$$

Stirling $\rightarrow$

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

$$= N \ln N - \sum_{i=1}^{l} N_i \ln N_i \qquad - \sum_i N_i = N$$

$W = \frac{N!}{N_1! \dots N_l!}$

ezért

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} = -\ln N_i - 1 \cdot \alpha = -\ln N_i$$

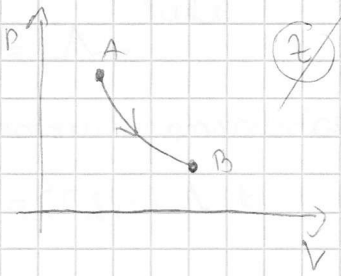
$$-\ln N_i + \alpha = 0 \rightarrow$$

$$\Rightarrow N_i = e^{\alpha} \text{ és } \forall N_i \text{ egyenlő} \rightarrow$$

$$N_i = \frac{N}{l} = e^{\alpha}$$

gyakorlat

G-Y7.



~~7~~ nincs idő

II. $[dS = \frac{\delta Q}{T}]$ → $[dS > \frac{\delta Q}{T}]$

$[dS = \frac{\delta Q}{T}]$ reverzibilis $T \to 0$ határeset lehet

$[dS > \frac{\delta Q}{T}]$ irreverzibilis ez végig

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

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

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

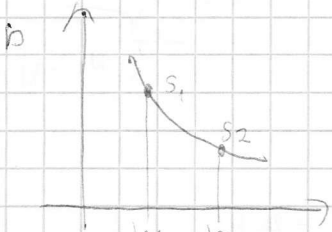
$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}\,dV}$$

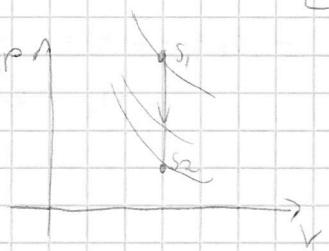
ideális gáz

$$pV = nRT$$

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{nR}{V}\,dV}$$





$$pV = nRT$$

$$dp\,V + p\,dV = nR\,dT$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}$$

$$dS = nC_V\left[\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V}\right] + nR\frac{dV}{V}$$

$$dS = nC_V\frac{dp}{p} + nC_p\frac{dV}{V}$$

ismétlés

E8 2015. 11. 03

áttekintő:

entrópia statisztikus értelmezése:

$S = k_B \ln W$ ← Boltzmann-hipotézis

↑ mikroállapotok száma

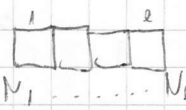
$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$ Gibbs entrópia formula

p_i = i-edik mikroállapot valószínűsége

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

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

gázok modelje:



Boltzmann + II. főtétel → mikroállapotok száma maximális

$\sum_i N_i = N$ és

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

az elektronok megkülönböztethetetlenek

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

$\ln N! \approx N \ln N - N$

Lagrange-féle multiplikátor

$\delta(\ln W(N_1, \ldots N_e) + \alpha(\underbrace{\sum_i N_i}_{N} - N)) = 0$ ez a maximum szükséges feltétele

α a részecskeszám-megmaradás egyenlete

ekvivalens:

$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \alpha = 0$

$-\ln N_i + \alpha = 0 \rightarrow \forall i\text{-re } N_i = e^{\alpha} = \frac{N}{e} \rightarrow \boxed{\alpha = \ln \frac{N}{e}}$

ENERGIA ELOSZLÁS



diszkrét energiaszintek E_i esetén oszthatjuk a részecskéket

$\sum_i N_i = N$

$\sum_i N_i E_i = E\ (= U)$

állítás: 2 maximálás van

keressük azt a teljes differenciálra, hogy

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

ezek 0-ával, de a határozat így ezzel kiegészítve

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

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0 \qquad (N_i \text{ szerint parciális deriv.})$$

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

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

$$N_i = e^{\lambda_1} \cdot e^{\lambda_2 E_i} \quad (\text{nem azonosak, hanem } N_i = N_i(E_i))$$

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

visszahelyettesítés

$$\sum_i N_i = N \rightarrow \quad \sum_i N_i = A \underbrace{\sum_i e^{-\beta E_i}}_{\text{állapotösszeg: } Z} = N$$

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

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

Maxwell–Boltzmann eloszlás szám szerint

Lásd a barometrikus magasságformula
$p(h) = p(0)\, e^{-\frac{mgh}{kT}}$

β meghatározása : $N_i \rightarrow W \rightarrow S$

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

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

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

Max. Bolz.

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

$$= N \ln Z + \beta E$$

tudjuk, hogy $S = k \ln W$

ezért $\boxed{S = kN \ln Z + k\beta E}$

β: termodinamikai mennyiségekkel $\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_V = \frac{1}{T}$ (itt $u = E$)

$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_V = \frac{1}{T} = k\beta}$

Mit ad a Gibbs-féle entrópia?

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

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

$$p_i = \frac{N_i}{N}$$

$$\sum_i p_i = \frac{\sum N_i}{N} = \frac{N}{N} = 1$$

$$\boxed{p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}} \qquad \boxed{\sum_i p_i = 1}$$

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

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

$$+\beta k \underbrace{\frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i}}_{\sum p_i} E_i$$

$$k p_i E_i = \beta k \frac{E}{N}$$

$$\boxed{\frac{S}{N} = k \ln Z + k \beta \frac{E}{N}}$$

Így entrópia kiszámolható ad

Kvantumstatisztika

klasszikus: M-B

kvantumos: Fermi-Dirac és Bose-Einstein

tapasztalat szerint 2-féle elemi részecske létezik:

- félegész spinű; S_i = saját impulzusmomentum = $\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar \dots$ (tehát páratlan kvantszám) → FERMIONOK
- egész spinű: (tehát páros kvantszám)

↓ $S = 0 \cdot \hbar, \hbar, 2\hbar \dots$

$\Delta x \Delta v \geq \frac{\hbar}{m}$

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

spin: saját impulzusmomentum

$[\hbar] = J \cdot s$

$[x \cdot p] = \frac{kgm^2}{s} = Js$

$\hbar$ - nak egész vagy fél egész számú többszöröse

foton, gluon, Higgs-bozon → BOZONOK ($W^{\pm}, Z^0$)

graviton lehet

tapasztalat szerint: a fermionok követik a Pauli elvet!
a bozonok nem

Fermionok: adott állapotban csak 1 részecske lehet

Bozonok: adott állapotban tetszőleges számú részecske lehet

① fermionok

adott állapotban 0 v. 1 részecske

p_0 p_1

$p_0 + p_1 = 1$

Boltzmann faktor → $\frac{p_1}{p_0} = ?$

a rendszer energiája E

+1 részecske $E + \varepsilon$

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

2 egyenlet

$\frac{p_1}{p_0}$ és $p_1 + p_0$ ismert

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

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

adott állapotban a részecske száma

várható érték → $\langle N \rangle = \sum_i n_i p_i = 0 \cdot p_0 + 1 \cdot p_1 =$

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

Általában egy rendszerre:

Fermi–Dirac eloszlás fv.

μ kémiai potenciál (határolja E)

ahol

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

ha $T \to \infty$

$e^{\beta(\varepsilon-\mu)}$ sorba

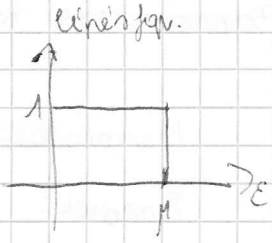
$$e^x = 1 + x$$

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

$T \to 0$

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

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



Bose - Einstein eloszlás fv.

∀ állapotban több részecske is lehet

$$N_i = 0, 1, \dots \infty$$

és $\boxed{\sum_i p_i = 1}$

ezekből úgy n részecske van $+1-$ et adunk hozzá $+\varepsilon$ energiát kis

a megoldása az egyenletrendszernek $\boxed{\frac{p_{n+1}}{p_n} = e^{-\beta\varepsilon}}$

$$p_n = \frac{e^{-n\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + \dots e^{-\infty\beta\varepsilon}}$$ ✓ kiadódik

nevező (állapotösszeg)

mértani sor

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

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

$$\langle N \rangle = \sum_i n_i p_i = \frac{1}{Z} \sum_0^\infty n\, e^{-n\beta\varepsilon} =$$

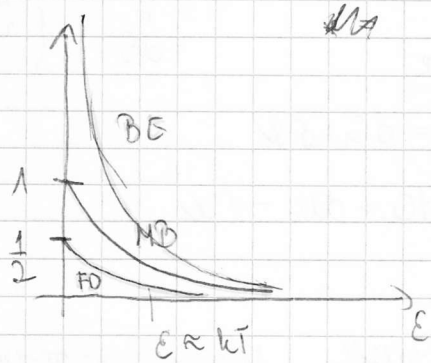
(deriválja β szerint, kihozza $n-$ et)

$$= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon)} \sum_0^\infty e^{-n\beta\varepsilon} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial(\beta\varepsilon)}$$

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} \quad \text{és} \quad \langle N \rangle = (-1)\,\frac{1}{Z}\,(-1)\cdot\frac{1}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})}(-1)(-1)\,e^{-\beta\varepsilon} =$$

$$\left(1 - e^{-\beta\varepsilon}\right)$$

$$= \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = * \qquad \boxed{\frac{1}{e^{\beta\varepsilon} - 1}}$$ Bose - Einstein eloszlás fv.



$\varepsilon > kT$ esetén a kvantumstatisztikák a MB-hoz tartanak (a klasszikushoz)

Ha $\varepsilon \to 0$ (alapnyugalmi)

$f_{BE} \to \infty$

Bose - Einstein kondenzáció

Termodin. egyensúly ; termodin. potenciálok fundamentális ö-ei

Tapasztalat szerint ∃ egyensúly

II. főtétel

Clausius egyenlőtlenség

$$\frac{\delta Q}{T} \leq dS$$

példák:

1. egyensúly termikusan izolált rendszeren

ha $S = S_{max}$

$dS \geq 0$

ill. $dS = 0$

adiabatikus állapotváltozása van

F. E.: $dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$

ha $dS = 0$, akkor megoldandó

$$\frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = 0$$

(első adiabata egyenlete)

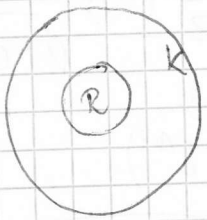
pl.: ideális gázra

$pV^{\gamma} = áll.$

$TV^{\gamma-1} = áll.$

$\left(T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = áll.\right)$

2. egyensúly termikus és mech. kcsh. mellett



környezet

p_K, T_K kanonikus tekinthető

R: rendszer $K \leftrightarrow R$ mecha + term. kcsh. van

R+K: zárt rendszer

$$dS_{R+K} = \underbrace{dS_R}_{\| \; dS} + dS_K \geq 0$$

(Rendszerre vonatkozó állítások jelölés)

az R δG hőt vesz fel

$dS_K = \frac{-\delta G}{T_K}$ és R-re

$dU = \delta G + \delta W$

$\delta G = dU - \delta W$

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

δG-t I. főtételből kifejezni, a rendszeren

$T_k dS - dU + \delta W \geq 0$ ← II. f-t-ból

$$\boxed{dU - T_k dS - \delta W \leq 0}$$ Mester-egyenlet ☺

a k a'ltal végzett mechanikai munka

$$\delta W_m = -p_k dV$$

mechanikai

$$\delta W = \delta W_m + \delta W_{egyéb}$$

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

Ha csak mecha. munka van $\delta W_{egyéb} = 0$

$$\boxed{dU - T_k dS + p_k dV \leq 0}$$

↓ ~~ez a mennyiség folyton csökken és egyensúlyban minimális~~

F egy fizikai mennyiség, amiről ez a teljes differenciálja

~~Ez~~ Ez a mennyiség egyensúlyban minimális

$$\underbrace{d(U - T_k S + p_k V)}_{\text{ez a mennyiség az egyensúly felé haladva csökken, ott a teljes diffje } = 0} \geq 0 \leftarrow \text{egyensúlyban}$$

$U = U(S, V)$

Ez a feltétel a parciális deriváltak eltűnésével ekvivalens

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

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

F.6 (fundamentális egyenlet)

$$dU = TdS - pdV$$

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

beírva *-ba

$$-p + p_k = 0 \quad \text{és} \quad T - T_k = 0$$

egyensúlyban

$$\boxed{p = p_k \quad \text{és} \quad T = T_k}$$ ez a triviális eredmény

Maximális munka $dU - TdS + pdV \leq 0$

① S és V állandó $\rightarrow$ $dU \leq 0$

egyensúlyban U minimális

és $dU = TdS - pdV$

azt látjuk, hogy

$U = U(S,V)$

U-nak S, V a természetes változói

Új fogalom: Termodin. potenciál

$U = U(S,V)$

analógia (pl.: grav. erőtér)

U potenciál a tapasztalat

elmélet

2015. 11. 10

E9.

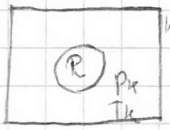
ismétlés:

termodin. potenciál

$\oint \underline{E}\, d\underline{r} = 0 \longrightarrow \exists\, \varphi$ potenciál, amire $\underline{E} = -\underline{\nabla}\varphi$

$\int_A^B \underline{E}\, d\underline{r} \rightarrow$ függ az úttól

$\oint \underline{E}_{\text{szlat}}\, d\underline{r} = 0$ sztatikómezőre



I + II. főtétel összevonva - egyenlőtlenség

$dU - T_k dS - \delta W \leq 0$

↓ ha csak térfogati munka van

① ha $S, V = \text{áll.}$ (izentropikus + izochor) $\quad dU - T_k dS + p_k dV \leq 0$

m.e.: $\boxed{dU \leq 0}$

egyensúlyban a belső energia belső minimumán

$U = U(S, V)$

$dU = TdS - pdV$

termodin. pot., S és V változói

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

ha van anyagcsere

$dU = TdS - pdV + \mu dn$

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

② S és p = áll.

$dS = 0$

$dU + p_k dV = dU + \underbrace{p_k dV + V dp_k}_{d(p_k V)} \underbrace{- V dp_k}_{0\ (p=\text{áll.})} =$

$= d\underbrace{(U + p_k V)}_{H:\ \text{entalpia}} \leq 0$

egyensúlyban minimális

általában

$H = H(S, p)$ és $H = U + pV$

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

$$= TdS + Vdp$$

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

H : entalpia természetes változói S, p

③ $T, V = \text{áll.}$

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

$$= d(U - T_k S) \leq 0$$

F: szabadentalpia / szabadenergia / energia

Helmholtz-féle szabadenergia

$F = U - TS$, $dF = dU - TdS - SdT = TdS - TdS - SdT - pdV =$

$$= -SdT - pdV \qquad F = F(T, V)$$

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

T és V állandó → F-nek minimuma van egyensúlyban

④ $T, p = \text{áll.}$

$$dU - T_k dS + p_k dV = \underbrace{d(U - T_k S + p_k V)}_{G} \leq 0$$

ezért ③ ↑ ④

G: szabadentalpia, Gibbs-potenciál, Gibbs-féle szabadenergia

ha T és $p = \text{áll}$, G-nek minimuma van

$$G = U - TS + pV \rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

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

Termodinamikai potenciálok jelentése

U: rendszerben tárolt mechanikai energia

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

($p = állandó$, V_0)

entalpia megváltozása ekkor a felszabaduló vagy elnyelt hő nagysága pl.: kémiai reakciók

F: $du - T_k dS + p_k dV \leq 0$

$du - T_k dS - \delta W \leq 0$

$dF_{T=állandó} = d(u - T_k S) = du - \underbrace{dT_k \cdot S}_{0,\ ha\ T_k = állandó} - T_k dS \rightarrow$

$dF_T = du - T_k dS +$ master-egyenlet

$dF_T - \delta W \leq 0 \rightarrow dF_T \leq \delta W = -\delta W_h$ (↑ hasznos munkavégzés)

$dF_T \leq -\delta W_h$

$-dF_T \geq \delta W_h \rightarrow$ ha a rendszer hasznos munkát végez

$\delta W_h > 0 \rightarrow dF_T < 0$

hasznos munka során F csökken

F: a rendszerből maximálisan kivehető energia → maximálisan végezhető mechanikai munka mértéke

G: $dG = -SdT + Vdp$

$\rightarrow dG = 0$

ha $T, p = állandó$

de $U = U(S, V, n) \rightarrow du = TdS - pdV + \mu dn$

$dG = d(u - TS + pV) = TdS - pdV + \mu dn - d(TS) + d(pV) =$

$= \mu dn$

nem térfogati munkavégzés mértéke izoterm és izobár folyamatban

A termodin. potenciálok természetes változói:

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

$H = H(S, p, N)$ $\quad dH = TdS + Vdp + \mu dN$

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

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

A termodin. pot.-ok jelentős természetes változóikkal vannak teljesítve: ún. fundamentális fv.-ek.

~~~~~

Legendre - transzformáció (változócsere)

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

szabad tömegpont Lagrange - fv-e.

~~Legendre~~ transzform. $\dot{x} \to p$ $\left(p, \text{jelöl, mint } \frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right)$ $\to E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$

Hamilton fv:

$$H(x, p, t) \triangleq -L(x, \dot{x}, t) + \dot{x} p =$$

„hogyan" „hová"

$$= \frac{1}{m} p \cdot p - \frac{p^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$ ← szabad tömegpont Hamilton fv-e.

Harm. oszcillátor

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

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

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

Ha az U-ból $V \to p$ cserével kapnók Legendre transzformációja

$F \ldots U - \ldots S \to T$

$G \ldots \quad S \to T$ és $V \to p \ldots$

$$\begin{array}{ccc} U & \xrightarrow{S \to T} & F \\ {\scriptstyle V \to p}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle V \to p} \\ H & \xrightarrow[S \to T]{} & G \end{array}$$

a többi Legendre transzformáció is ilyen
~~~~~

Fundamentális egy-ek deriváltjai

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

$H = H(S,p)$, $dH = TdS + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$

$F = F(T,V)$, $dF = -SdT - pdV$

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

$G = G(T,p)$, $dG = -SdT + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

ezek állapot egyenletek

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

általában

$P = U - X\xi$ extenzív

↑ új termodin. pot.

$dU = \ldots + Xd\xi$

$U = U(\ldots, \xi)$

$dP = TdS - pdV - \xi dX$

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

Entrópia nem termodin. pot.

$S = S(U,V)$ $\quad dS = \frac{1}{T}(dU + pdV) \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$

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

S: adja a olat. fiz. és termodin. viszóttal kapcsolatot

Összefüggések az állapotjelzők között (Maxwell-relációk)

$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ ∀2 adat $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$ a Young-tétel következménye

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

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

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_T = \mu_{JT}$

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

1D. gáz

μ.:

$$S = S_0 + nC_V \ln\frac{p}{p_0} + nC_p \ln\frac{V}{V_0}$$

$$pV = nRT$$

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

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

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

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{-nRT}{p^2} = -\frac{V}{p}$$

Állapotegyenletek

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

ebből $\Rightarrow$

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \rightarrow$$ F is első deriváltból adja $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ismert

$G = H$

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$ Gibbs-Helmholtz egyenlet

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

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

Euler-egyenletek

tudjuk: $U = U(S, V, n)$ csak extenzív változók

$S \rightarrow \tau S$, $V \rightarrow \tau V$ és $n \rightarrow \tau n \rightarrow$

$\rightarrow U(\tau S, \tau V, \tau n) = \tau U(S, V, n)$ $\forall$ extenzívre lin. függ.

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

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

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

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

Euler-tétel: ha van $f(x)$, amire

$$f(\lambda x) = \lambda f(x)$$

akkor $f(x) = c \cdot x$, ahol $c = f'(x)$

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

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

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

$$\times f'(\lambda) = f(\lambda)$$

$$\downarrow$$

$$f(x) = c \cdot x$$

csak ez a megoldás

Többváltozós fv-re hasonlóan megkapható

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

alkalmazva

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

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

ezzel Euler-tétel

$$U = T \cdot S - pV + \mu N \quad \Leftarrow \text{Euler-egyenlet } U\text{-ra}$$

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

$$F = U - TS = -pV + \mu n$$

$$G = U - TS + pV = \mu n$$

A III. főtétel

$$S(T, V) = S(T_0, V_0) + nC_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

id. gázra igaz

$T_0 \to 0$ esetén nem igaz

pl.: Carnot-körfolyamat $T_2 \to 0$ ellentmondás a II. főtétellel



Tapasztalatok: Nernst-Planck (vagy) reakciókra a hőmérséklet $\to 0$-ra

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

kémiai reakcióban a hőmennyiségek a reakciókra csökken és 0-hoz tart

Planck:

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

és

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

Közös:

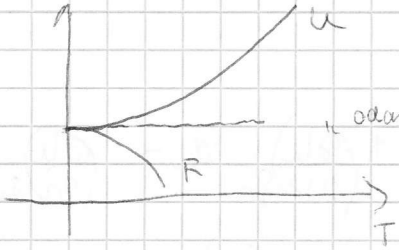
$F = U - TS \to S = \frac{U-F}{T}$

innen

$$\lim_{T\to 0} S(T) = \lim_{T\to 0} \frac{U-F}{T} \quad \text{l'Hôpital}$$

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

Planck szemléletesen



$$\lim \frac{\partial F}{\partial T} = \lim \frac{\partial U}{\partial T}$$

Következmény

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

mivel $\lim_{T\to 0} S(T) = 0 \to \lim_{T\to 0} C_{fonon}(T) = 0$

3 alternatív megfogalmazás

III. főtétellel

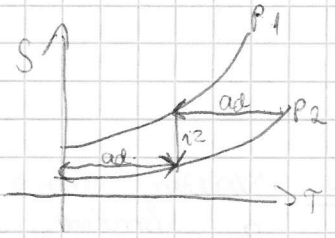
① Planck $U(T) = F(T)$ ha $T=0$

② $S(0) = 0$

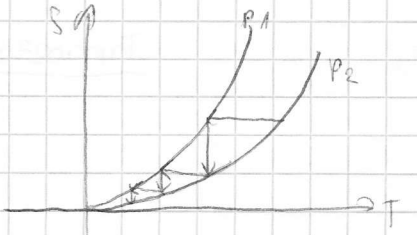
③ $C(T\to 0) = 0$

④ $T = 0$ nem érhető el véges számú lépésben

Gondolatkísérlet:

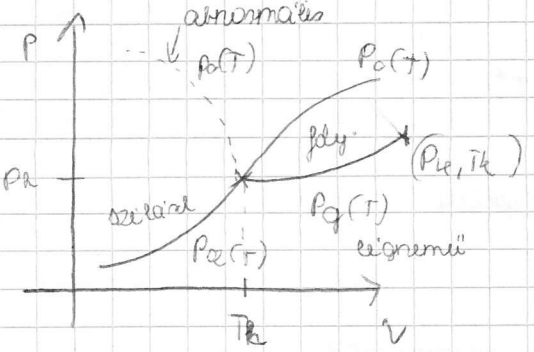


← adiabatikus hűtés ismétlésének kombinációja



$T=0$ csak végtelen lépésben érhető el

Ism.



empirikus görbe

fázisgörbe

E12 2015. 12. 01.

ez miatt lesz ilyen a jég a víz felszínén

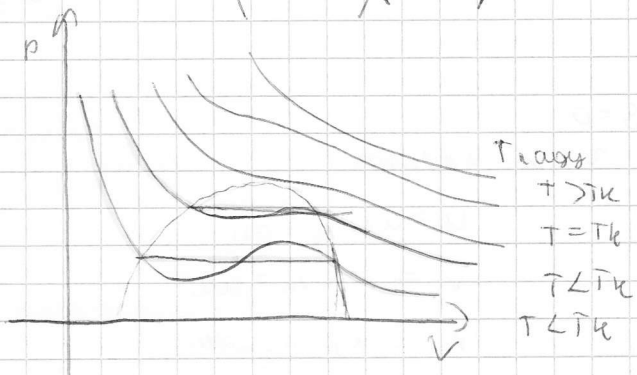
	hármaspont	kritikus
víz:	$T_h = 273{,}16$ K	647 K
	$p_h = 610{,}6$ Pa	218 bar
CO_2:	$T_h = -56{,}6$ °C	31,04 °C
	$p_h = 5{,}1$ bar	72,8 bar

Valódi gázok izotermái (vdW)

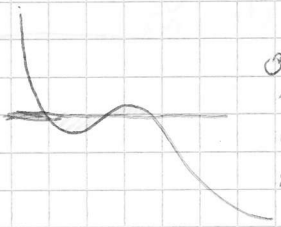
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \rightarrow$$

$\uparrow v = \frac{V}{n}$ móltérfogat

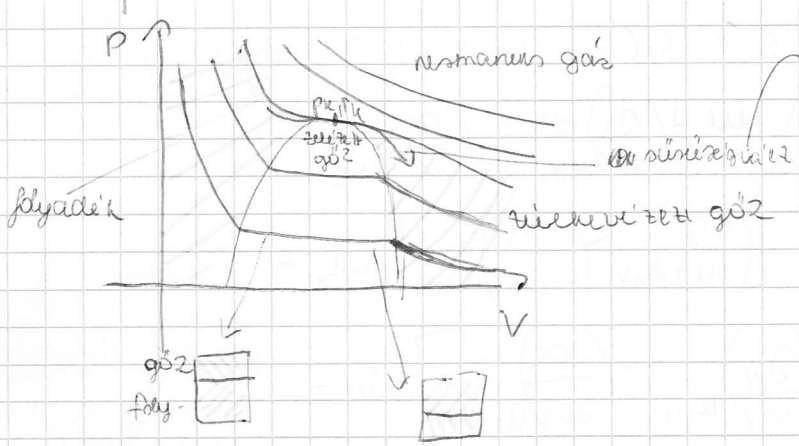
$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$



$T < T_k$ alatt állapot nagyon hasonlít



ahol a 2 reális = a fix vízszintes megy át $p = \text{áll.}$



határgörbe

Tapasztalatból

sűrűségbeli nemlineáris (2-adrendű) sűrűségfüggés

matematikailag

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

$T > T_k$ csak 1 (p, v) megoldás

$T = T_k$ 3-szoros gyök

$T < T_k$ 3 különb. gyök

$$\left(v - v_k\right)^3 = \text{cst.}$$

$T^* = \frac{T}{T_k}$ | $p^* = \frac{p}{p_k}$ | $v^* = \frac{v}{v_k}$

állapotegyenlet így

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

univerzális áll. egyenlet

megfelelő állapotok tétele

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

$$T_1^* = T_2^*$$

Pl.:

LPG liquefied petroleum gas (propán-bután) $T_k = -98\,^\circ C$ cseppfolyós
$p_k = 5$ bar

CNG compressed natural gas

CH_4 (metán $T_k = +82\,^\circ C$
$p_k = 45$ bar

~~szobahőmérsékleten~~
szobahőmérsékleten nem cseppfolyós

Fázisegyensúly feltétele:

(2)	$U_1 n$
	V_1
(1)	U_2
	V_2
	n_2

$dS = 0$

teljes rendszerre

$U = U_1 + U_2 = áll.$

$V = V_1 + V_2 = áll.$

$n = n_1 + n_2 = áll.$

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

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

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

$$+ \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1 n_1} - \left(\frac{\partial S}{\partial V_2}\right)_{U_2 n_2}\right] dV_1 +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right)_{U_1 V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_2}\right)_{U_2 V_2}\right] dn_1 = 0$$

fundamentális egyenlet:

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

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V,n} = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U,n} = \frac{p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial n_1}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T}$$

fázisegyensúlban: $T_1 = T_2$ és $p_1 = p_2$ és $\mu_1 = \mu_2$

fázisdiagramm $\frac{dp}{dT} = ?$

Clausius–Clapeyron egyenlet

fázisegyensúly: ① $p_1 = p_2$
② $T_1 = T_2$
③ $\mu_1 = \mu_2$

fázisgörbék: $p(T)$, pl.: $p_c(T)$, $p_g(T)$, $p_x(T)$

p–T – ben csak megoldás ekkor

$\mu_1 = \mu_2$ – ez is fázisegyensúlyt jelent

(μ – t csak T szerint!)

$p(T)$

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

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

$G(p,T)$

$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_T = -\frac{S}{n} = -S_M \quad \text{mólentrópia}$$

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

fázisátmenethor van látens hő

$$\Delta S_{M12} = S_{M2} - S_{M1} = \frac{Q_{M12}}{T}$$

pl.: 1 → 2
folyadék → vízgőz
szublimáció → szublimációs
hő →

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

pl.: folyadék → telített vízgőz
$V_{M2} \gg V_{M1} \rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$
↑ nő

normális anyag

olvadás : $V_{M2} > V_{M1} \rightarrow \frac{dp}{dT} > 0$ (meredek)

abnormális : $V_{M2} < V_{M1} \rightarrow \frac{dp}{dT} < 0$ (meredek)

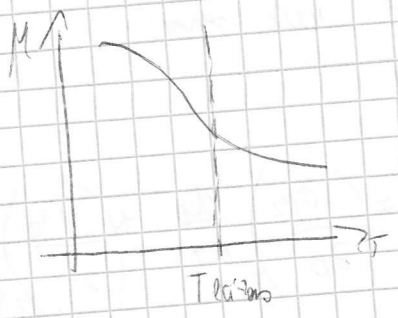
Fázisátalakulások osztályozása

Ehrenfest

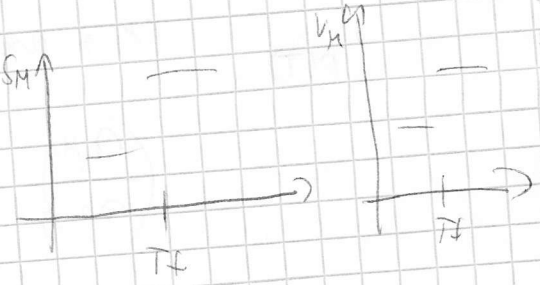
elsőrendű fázisátalakulás:

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

V2 változik

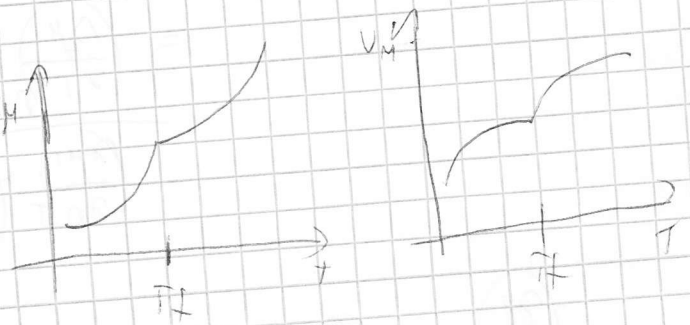


1. deriv. ugrik



másodrendű: (folytonos)





első deriv. folytonos ugrik

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = \left(\frac{\partial S_M}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial S_M}{\partial \pi}\right)_p \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} \Rightarrow C_p \text{ ugrik}$$

C-C 2. rendűnél nem ér nincs!

μ: szuperfolyás

Kvantumfizika

helye: mechanika
elmélet
termo — kvantumos

spec-rel. 1905
ált-rel. 1916
kvantummech
relativisztikus kvantummech
elektromos kölcs. részecskéké (Feynman)
elektromágneses kölcs. részecskéké
Standard model
GUT (nagy egyesítési elmélet)

fizikai sugárzás

fény - anyag kölcs.
atomokkal

1914: Franck Hertz kísérlet
1880 vonalas színkép rendszerezése: Rydberg
1921: Davisson - Germer kísérlet
1926: Schrödy: kvantummechanika alapegyenlete
1927: Heisenberg $\Delta x \cdot \Delta v \geq \frac{\hbar}{m}$

Hőmérsékleti sugárzás

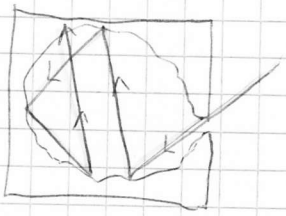
Kirchoff: emisszió és abszorpció összefügg egy testre, ami termikus egyensúlyban van

ν: frekv $\frac{e(\nu,T)}{a(\nu,T)} = u(\nu,T)$ univerzális fgv.

$f = e$ abs. felére csak, amire $a = 1$?

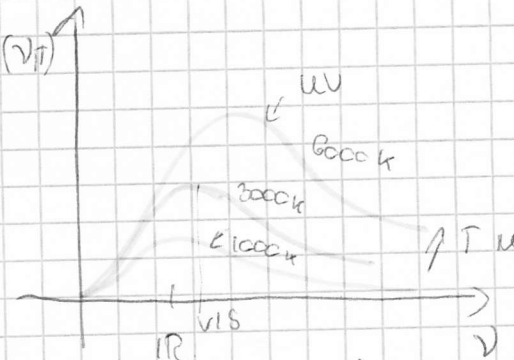
ha igaz $\rightarrow$ $e(\nu,T)$ mérhető

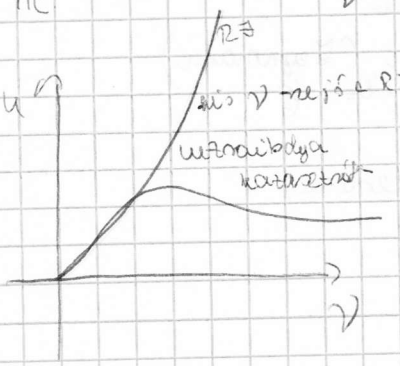
jó közelítés:



a lyuk $\forall$ e anyagra ideális sugárzó!

eredmény





megfigyelések

Stefan-Boltzmann-tv.

$$\int_0^\infty u(\nu,T)\,d\nu = \underbrace{C}_{\text{S-B áll.}} T^4$$

Wien-féle eltolódási tv

$\lambda_{max} \cdot T = konst.$

Rayleigh-Jeans

Rayleigh-Jeans $u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} kT\nu^2$

Planck: jól fitteli $u(\nu,T)$

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

B-E eloszlás

$h = 6{,}63 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$

Planck áll.

kvantumelv: fény csak $h\nu$ energiával cserél

$h\nu < h\nu_{max} = kT$

Rayleigh mintha részecskéi lennének

elmélet

2015. 12. 08

E13.

$$u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

sorfejtés

$$\lim_{\nu \to 0} u(\nu,T) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \cdot \nu^2 \quad \text{Rayleigh - Jeans}$$

ebből Wien : deriváljuk hozzátó ki
S-B integrálásnál

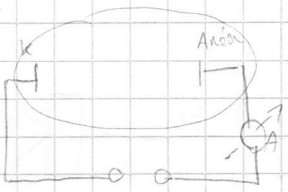
" üregben oszcillátorok vannak",
amik csak $h\nu$ adagokban adnak le,
vagy vesznek el energiát

atomok vannak

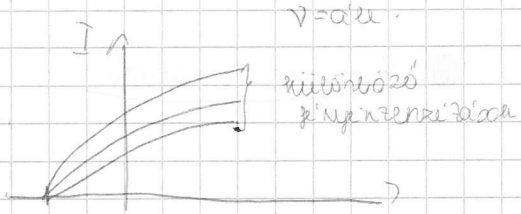
Fény és anyag kcsh. (fotoeffektus)

katódsugárcsövet fénnyel besugárzunk

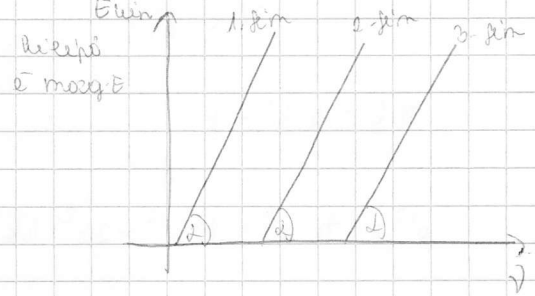
fülke ionára készítve:



ν=áll.

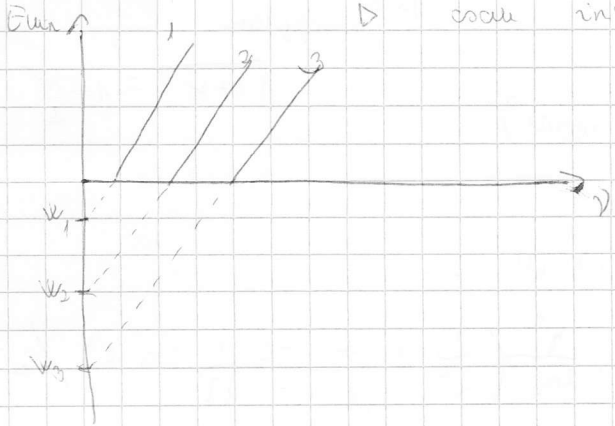


különböző fényintenzitásra



megfigyelések: △ fotoeffektus függ ν-től (ionáció szintje nincs)
▽ van kezdeti U_0, ν-től függ, intenzitástól nagyon kis mértékben (fénytől is)
▷ a kilépő e E-je ν-től függ csak

klasszikus magyarázat: △ nem ν-től függ, csak az intenzitástól
" e gyűjti E-t és egyszerűen kilép "
▽ fordítva
▷ csak intenzitástól függ a kilépő e energiája



W kilépési munka

$$eU_0 - \frac{1}{2}mv^2 = E_{kin}$$

$$W - \frac{1}{2}mv^2 = E_{kin}$$

ennek nincs klasszikus magyarázata

Einstein:

Planck-féle hipotézis kapján fénykvantumokra tartalmaz

$E_{foton} = h\nu$ a foton a fény részecskéje

fotoeffektus: foton ütközik elektronnal
elektron kilépési munka

$E_{kin} = h\nu - W$

E_{kin} kinetikus V-ről

alkalmazzuk: $E = \sqrt{p^2c^2 + m_0^2c^4} \Rightarrow E = p \cdot c = p \cdot \nu \cdot \lambda$

vagy $E = h\nu$

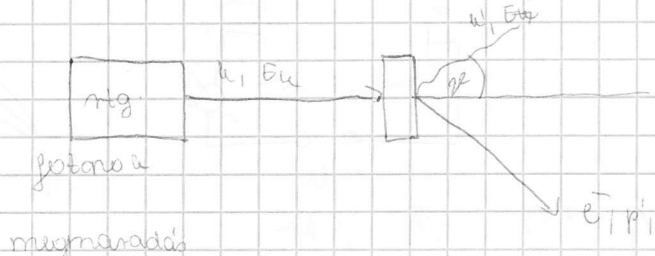
$\downarrow$

$p = \frac{h}{\lambda}$; $\lambda = \frac{h}{p}$

mozgó alany:

hullámszám $k = \frac{2\pi}{\lambda} \rightarrow p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \cdot k = \hbar k$

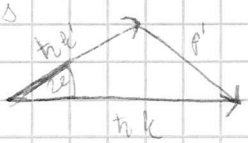
Ⓜ Compton szórás



fotonos

impulzus-megmaradás

alkalmas Δ



$\hbar\underline{k} = \hbar\underline{k}' + \underline{p}'$

$p'^2 = \hbar^2 k^2 + \hbar^2 k'^2 - 2\hbar^2 kk' \cos\alpha$

energiamegmaradás

$m_0c^2 + E_k = E_k' + \sqrt{p'^2c^2 + m_0^2c^4}$

$E_k - E_k' = \sqrt{p'^2c^2 + m_0^2c^4} - m_0c^2 =$

sorbafejtéssel a relativisztikusat
és megtartjuk a klasszikusat $= m_0c^2\left(\sqrt{\frac{p'^2c^2}{m_0^2c^4} + 1} - 1\right) = m_0c^2\left(\frac{p'^2c^2}{2m_0^2c^4}\right) = \frac{p'^2}{2m_0}$

pl. ui. sorbafejtés

$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2}$

$E_k - E_k' = \frac{1}{2m_0}\left(\hbar^2k^2 + \hbar^2k'^2 - 2\hbar^2kk'\cos\alpha\right)$

$E_k = pc = \hbar kc$

$\hbar c(k - k') \ldots$

$\hbar \cdot c\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'}\right) = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{\lambda'^2} - 2\frac{1}{\lambda\lambda'}\cos\alpha\right) \Big/ 2\lambda'$

$\frac{\lambda' - \lambda}{\lambda\lambda'}$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{2m_0 c}\left(\frac{\lambda'}{\lambda} + \frac{\lambda}{\lambda'} - 2\cos\alpha\right)$$

és $\frac{\lambda}{\lambda'} \approx \frac{\lambda'}{\lambda} \approx 1$ közelítést használjuk

$$\boxed{\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\alpha)}$$

$$\left[\frac{h}{m_0 c}\right] = m$$ elektron Compton - hullámhossza

analógia: fotonra

$p = \frac{h}{\lambda}$ elektronra $\lambda_{compton} = \frac{h}{m_0 c}$

olyan, mintha ez c-vel menne ...

Atommodellek

Thomson: - 1896 e felfedezése
- $\frac{e}{m}$ kiszámolta (fajlagos töltés)
- e sugarait (Millikan)

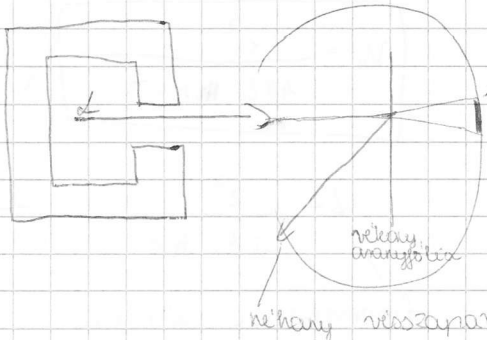
↳ Thomson - modell (pudding - modell)

atomok semlegesek nagy tömegű pozitív pudding + mazsolák



e: könnyű, töltött részecske

Rutherford: 1896 Becquerel: radioaktivitás α^{++}, β^-, γ



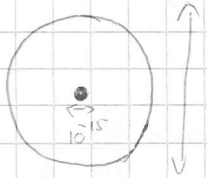
néhány visszapattan

Rutherford: „mintha tüzérségi lövedék visszapattana papírról"

atommag sűrű (mint a neutroncsillag) ennek 1000-ed része

térfogatú, nehéz

megoldás:



1911

10^{-11} m Atomi méretek

Bohr modell

Vonalas színkép

a kisülő cső gázát egyszerű elektromos spektrométerrel (mágnes elektromágneses térben)

1880 Rydberg

H - atomra a színképi vonalak hullámhosszának reciprokára

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_1, n_2 \in \mathbb{Z}^+$$

Rydberg állandó

$n_1 = 1$	$n_2 = 2 \dots \infty$	Lyman (UV)
$n_1 = 2$	$n_2 = 3 \dots \infty$	Balmer (VIS)
	$n_2 = 4 \dots \infty$	Paschen (IR)

ad hoc hipotézis: - gyorsulás közben nem sugároz
- amikor két állapot közt ugrik, $E_2 - E_1$ nyílik, vagy kapsz el
- kvantum feltétel

$$L = n\hbar$$

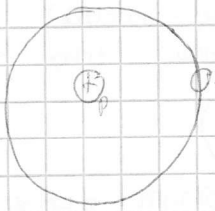
impulzusmomentum

$n = 1, 2, 3 \dots$

$[\hbar] = J \cdot s$

$[L] = \left[\frac{kg\, m^2}{s}\right] = J \cdot s$

H-atom : Bohr modell



$$\frac{m v^2}{r} \Rightarrow \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r^2} \rightarrow r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 v^2 m}$$

↑ körpálya

kvantum feltétel:

$$m v r = n\hbar \rightarrow \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 v} = n\hbar$$

$$v_n = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m n \hbar} \sim \frac{1}{n}$$

$$[1] = \frac{J^2 s^2 \,/\, m}{A^2 s^2 \,/\, kg} = 1$$

dimenzióktól

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c} \rightarrow v_n = \frac{\alpha c}{n}$$

finomszerkezeti állandó

$$\alpha \approx \frac{1}{137} << 1$$

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

$$r_n = \frac{\hbar \cdot c \cdot \alpha \cdot n^2}{\alpha^2 c^2 m} = \boxed{\frac{\hbar}{m\alpha c}\, n^2}$$

a_b: Bohr sugár

$$a_b = \frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\text{hullámhossz}}{\alpha}$$

$$E_n = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_n} =$$

$$= \frac{1}{2} m \frac{\alpha^2 c^2}{n^2} - \frac{\alpha\hbar c\, m\alpha c}{\hbar\, n^2} = \frac{1}{2} m\alpha^2 c^2 \cdot \frac{1}{n^2}$$

$E_n = \frac{1}{2}(mc^2)\alpha^2 \frac{1}{n^2}$; $mc^2 = 95$ MeV

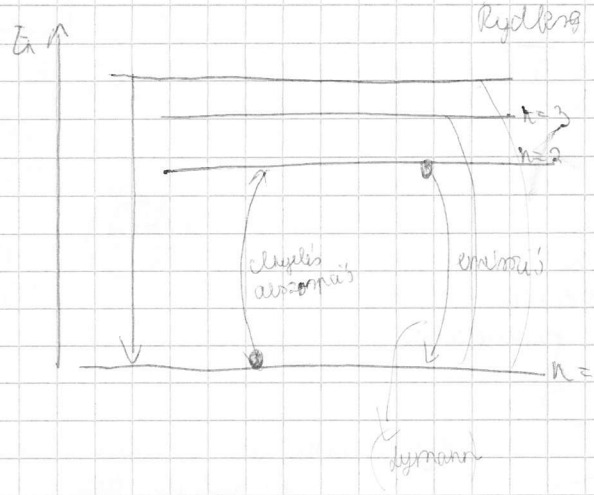
α – sprzężona energia

$E_n = -\frac{R_y}{n^2}$, R_y – rydberg

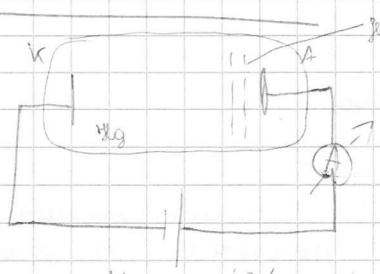
$R_y \approx 13{,}6$ eV

Rydberg állandó : alapállapotbeli energia

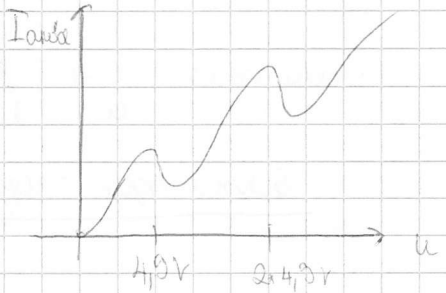
$E_\infty = 0$ (vákuum)



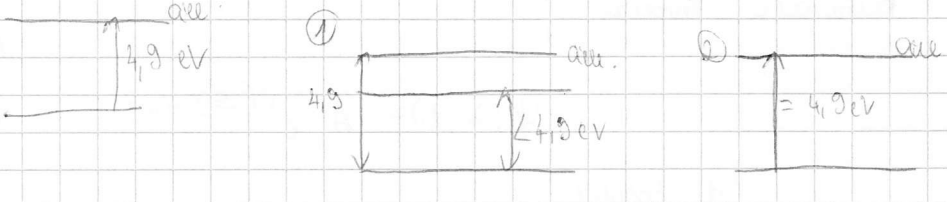
Franck – Hertz kísérlet



gyors elektronok (azok adják az energiájuk nagyobb részét az anódra



Tudjuk: Hg atomok gerjesztése



Az atomok alapszintről nem tudnak gerjeszthetők

de Broglie

anyag – hullám hipotézis

fotonra $p = \frac{h}{\lambda}$ $\lambda = \frac{h}{p}$

Legyen I GAZ A részecske

és a részecske

pl.: e^- – t gyorsítunk

$eU = \frac{p^2}{2m}$ → $p = \sqrt{2m \cdot eU}$

$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m \cdot eU}}$

elektronhullám?

de Broglie → Bohr kvantálás?

$$L = n\hbar$$

$$mvr$$

$$p \cdot r = n\hbar \rightarrow \frac{h \cdot r}{\lambda} = n\frac{\hbar}{2\pi} \rightarrow \boxed{n \cdot \lambda = 2\pi r}$$

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

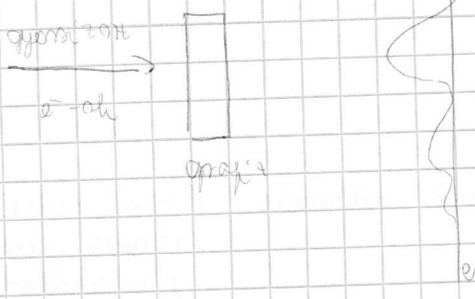
ez az, ami miatt a részecskéknek hullámtulajdonságuk van

$n\lambda$ pl.: $3\lambda = 2\pi r$

részecske - hullám dualizmus

Davisson - Germer mérése

még kísérletileg de Broglie hipotézisét



olyan, mint az optikai rácson a fényhullám

Bohr: kétrésnél is hullámnak, hullámegyenlet írja le a hullámfv. jelentését "nem pontosan"

Schrödinger - egyenlet: részben analógiával

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$$

motivációt levezetés

hullámfv. 1D hullám

$$\Psi(x,t) = Ae^{i\left(\frac{2\pi}{\lambda}x - \omega t\right)}$$

3D-s síkhullám

de Broglie:

$$p = \frac{\hbar}{\lambda} \rightarrow p = \hbar k \quad \text{és} \quad E = h\nu = \hbar\omega$$

klasszikus

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\omega \rightarrow \frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -i\omega\,\Psi(x,t) \rightarrow \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}E\Psi$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -k^2\Psi \qquad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

a mátó E - kifejezés egyenlő

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

időfüggő Schrödinger - egyenlet

klasszikus hullámegyenlet

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

3D-re Sch.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi$$

Stacionárius Sch. - egyenlet

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi}_{\text{kinetikus energia}} + V(\vec{r}) \Psi = E \Psi$$

(Hamilton operátor)

Szemléltet: $|\Psi|^2$ (Born 1927) részecske megtalálási valószínűsége

$$\int |\Psi|^2 \, d^3r = 1$$

↓ térfogat

hullámcsomagot körvonalazunk

$$\Psi(\vec{r}, t, k, \omega) = A e^{i(kx - \omega t)}$$

$p = \hbar k$

hol van? mikor van

$$\int |\Psi|^2 = \int A^2 \cdot 1 \, dt$$

egyszerre van ∀ hol jelen

Heisenberg

$$\Delta x \Delta p \approx \hbar$$

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

periódusos rendszer

Sch. - egyenlet megoldása

H-ra $\Psi = \Psi(r, \vartheta, \varphi) =$ gömbi

$$= R_n(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

pl.: Ha $n=1$, $l=0$, $m=0$ → 2e⁻

$n=2$, $l=0,1$ és $m=-1,0,1$ → 8e⁻

elektron spin: ∀ állapotban 2 e⁻ lehet

H $1s^1$

Li $1s^2 2s^1$ Be $1s^2 2s^2$ B $1s^2 2s^2 2p^1$ ... Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

Na $3s^1$ Mg $3s^2$ Al $3s^2 3p^1$ Ar $3s^2 3p^6$

K Ca

↑

$3d^1$

4s kedvezőbb $3d-t$

mert 3 ízes

Ar nem lép reakcióba senkivel