

A TERMODINAMIKA MIKROSZKOPIKUS ÉRTELMEZÉSE: A STATISZTIKUS TERMODINAMIKA ALAPJAI II.

FONTOS TERMODINAMIKAI FÜGGVÉNYEK

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i e^{-E_i / kT}$$

$$\langle E \rangle = \langle U \rangle = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}$$

Vezessük le a szabadenergiát a belső energia és az entrópia segítségével!

$$\langle U \rangle = \sum_i P_i E_i \quad \text{és} \quad \langle S \rangle = -k \sum_i P_i \ln P_i$$

Tudjuk, hogy

$$A \equiv U - TS$$

Így

$$A = \sum_i P_i E_i + kT \sum_i P_i \ln P_i = \sum_i P_i (E_i + kT \ln P_i)$$

Tudjuk, hogy

$$\ln P_i = -\beta E_i - \ln Q,$$

ezért

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i (E_i - kT\beta E_i - kT \ln Q),$$

vagyis

$$\langle A \rangle = -kT \ln Q.$$

Termodinamikai összefüggéseinkből innen már gyakorlatilag az összes állapotfüggvény kifejezhető.

Az entrópia egyik alakja, például:

$$\langle S \rangle = -k \sum_i P_i \ln P_i = -k \langle \ln P \rangle.$$

Praktikusabb az entrópiát kifejezni a szabadenergia fundamentális egyenletéből:

$$-S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

Az entrópia így:

$$\langle S \rangle = - \left(\frac{\partial (-kT \ln Q)}{\partial T} \right)_{T,V} = k \ln Q + \frac{\langle U \rangle}{T}$$

STATISZTIKUS TERMODINAMIKA ALKALMAZÁSA: IDEÁLIS GÁZOK

Cél: állapotösszeg meghatározása

Út: Schrödinger egyenlet megoldása, bizonyos egyszerűsítő feltételekkel

Egyszerűsítések:

1. Az N -részecske Schrödinger egyenlet szeparálása egy-részecske Schrödinger egyenletekre. Az egy-részecske egyenletek megoldásai az egy-részecske állapotok. Kérdés: hogyan tölti be az N részecske, a részecskékre vonatkozó egy-részecske állapotokat? Más szavakkal: milyen lesz a rendszerben az energia eloszlása?
2. Részecskék megkülönböztethetőségének figyelembe vétele a statisztikában: bozonok vs. fermionok

Bozonok: részecskék felcserélésére nem változik a hullámfüggvény előjele. Ilyenek az egész spinnel rendelkező részecskék: H, H₂, (⁴He)²⁺, ⁴He, D₂

Fermionok: részecskék felcserélésére előjelet vált a hullámfüggvény. Ilyenek a feles spinnel rendelkező részecskék: H⁺, HD, D, ³He.

A statisztika azonban azonossá válik egy határesetben: ha a részecskék számánál sokkal több részecske állapota van a rendszernek. Ilyenkor a rendszerre a Boltzmann-statisztika alkalmazása helytálló.

A Boltzmann-statisztika

A Boltzmann-statisztika állapotösszege:

$$Q = \frac{q^N}{N!},$$

ahol q az egy-részecske állapotösszeg:

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_i e^{-\epsilon_i / kT}.$$

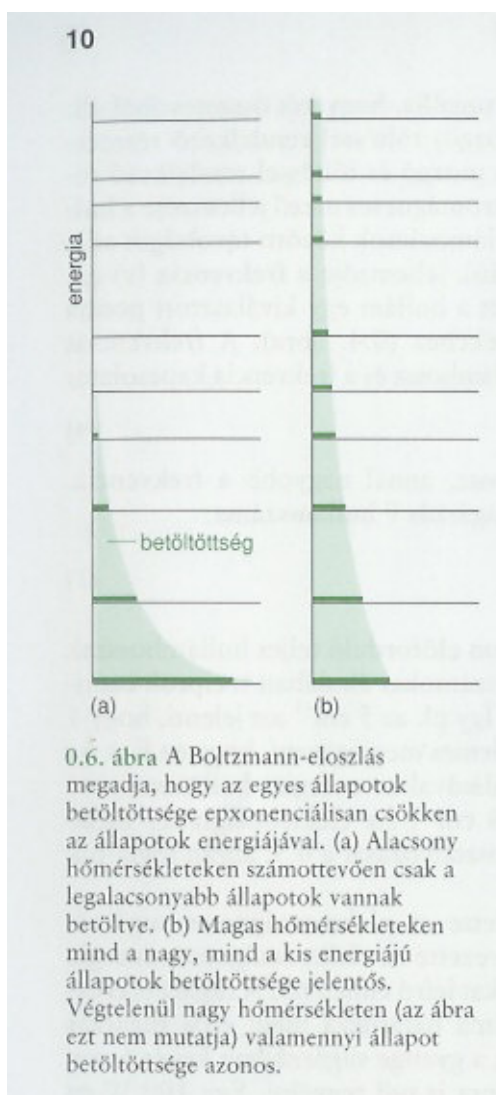
Az egy-részecske állapotösszegben ε_i az egy-részecske Schrödinger egyenlet sajátértéke.

A Boltzmann-statisztika egy gyakori alkalmazása annak kiszámítása, hogy mi lesz két különböző egy-részecske állapot betöltöttségének aránya:

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{N_i}{N_j} = e^{-\beta(\varepsilon_i - \varepsilon_j)}$$

Innen származik a Boltzmann-faktor elnevezés is!

ÁBRA: Atkins 0.6



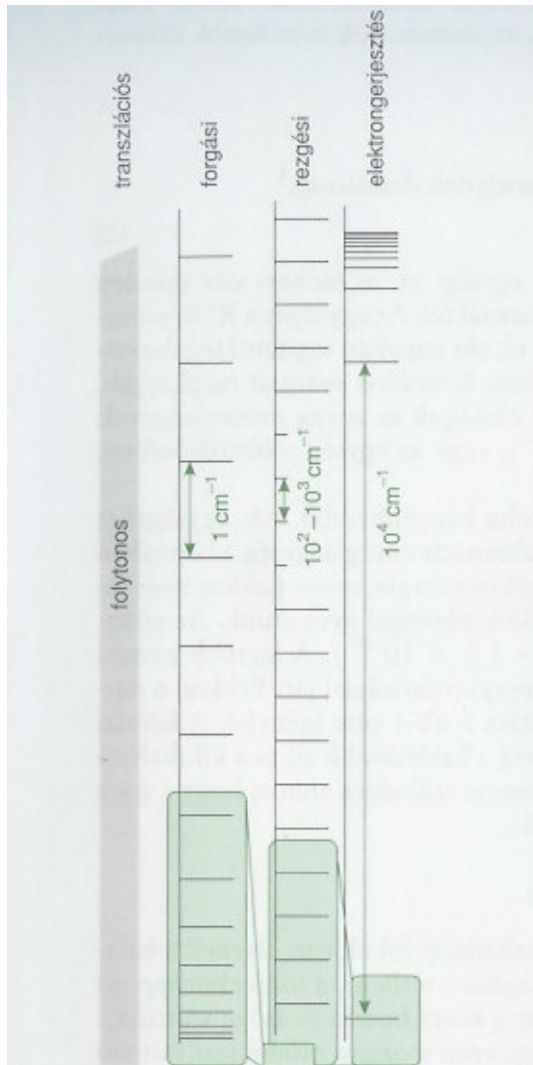
További egyszerűsítések a Boltzmann-statisztika alkalmazása során

3. Schrödinger egyenlet szeparálhatósága: translációs, rotációs, vibrációs mozgási módusok, szabadsági fokok szétválasztása.
4. Az egyes mozgási módusokra a Schrödinger egyenlet megoldása
5. Az állapotösszeg felírása az egy-részecske módusok segítségével:

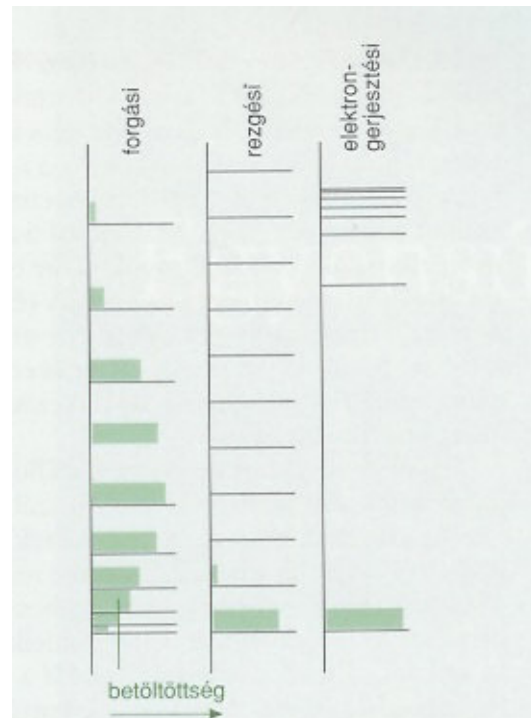
$$q = q_{transz} q_{rot} q_{vibr} q_{elec}$$

6. Az állapotösszegek kifejezhetők az első órán ismertetett kvantummechanikai összefüggések segítségével!
7. Az egy-részecske mozgási módusok energiaeloszlására is alkalmazható a Boltzmann statisztika.

ÁBRA: Atkins 0.2 és 0.7



0.2. ábra A különféle mozgástípusok energiái kvantáltságának bemutatása. A szabad haladó mozgás folytonos energiájú, nem kvantált. A forgás kvantált, az energiaszintek távolsága a gerjesztettséggel nő és a molekula forgatónyomatékától függ. A rezgés szintén kvantált, de figyeljünk fel a skálabeosztás változására. Az energiaszintek távolsága a molekulát alkotó atomok tömegétől és az ezek között lévő kötések merevségétől függ. Az elektrongerjesztési energiaszintek kvantáltak, az egyes energiaszintek egymástól nagy (1 eV körüli) távolságra vannak.



0.7. ábra A három különböző típusú mozgás Boltzmann-eloszlása egy adott hőmérsékleten. Az energiaskála a három esetben különböző (l. 0.2. ábra). Szobahőmérsékleten a legtöbb rendszerben az elektrongerjesztés, sőt a molekulák zömét tekintve a rezgés is alapállapotban van. Nagyon sok forgási állapot népesül be szobahőmérsékleten, mivel a forgási átmenetek energiaszintjei nagyon közel vannak egymáshoz. A forgási állapotok eloszlásának különös alakja abból adódik, hogy az egyes energiaszintek elfajult állapotok sokaságának felelnek meg, melyekben a molekulák azonos sebességgel, de különféle irányultsággal forognak. Minden egyes állapot betöltöttsége megfelel a Boltzmann-eloszlásnak, az eloszlás alakja minden szint teljes benépesítettségét tükrözi.

A Maxwell-Boltzmann sebességeloszlás

8. A mozgási módusok energiaeloszlásának legismertebb formája a molekulasebességek Maxwell-féle, vagy Maxwell-Boltzmann eloszlása. Az eloszlás azt adja meg, hogy mi a valószínűsége annak, hogy egy molekula sebessége rendszerünkben v és $v+dv$ közé esik:

$$P(v, v + dv) = f(v)dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} dv$$

Mivel folytonos valószínűségi változóról van szó a valószínűséget a sebességeloszlási függvény (valószínűségi sűrűségfüggvény), $f(v)$ segítségével írjuk le.

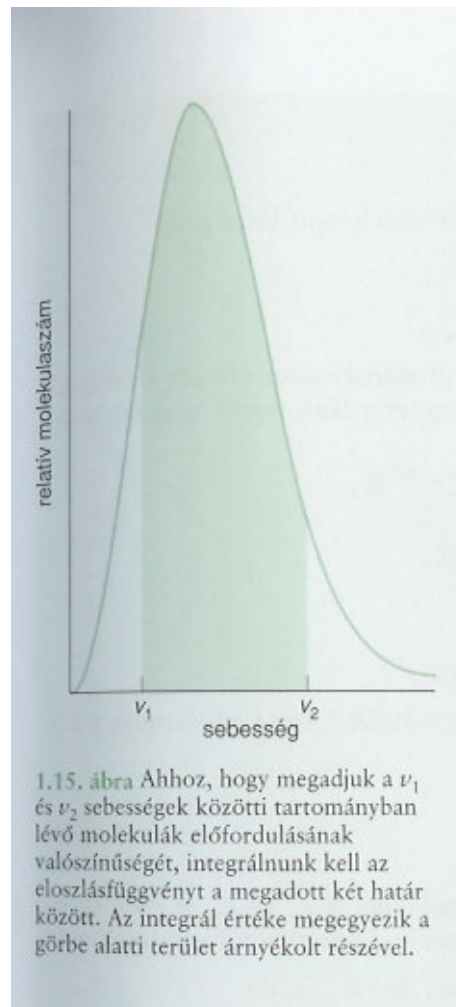
A görbe jellemzői:

ÁBRA: Atkins 1.14.



Véges valószínűségek:

ÁBRA: Atkins 1.15.



Az eloszlásfüggvényből nevezetes sebességek is kiszámíthatók:

A legvalószínűbb sebesség (a görbe maximuma)

$$v^* = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$$

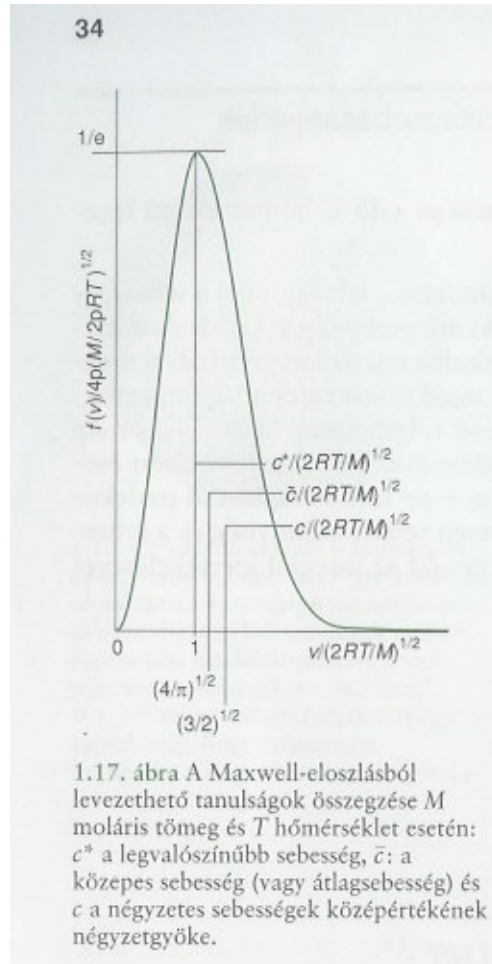
Az átlagsebesség:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^3 e^{-Mv^2/2RT} dv = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

Sebességnégyzet átlagának gyöke (kinetikus gázelmélet!):

$$w = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \left[\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \right]^{1/2} = \left[\int_0^{\infty} 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^4 e^{-Mv^2/2RT} dv \right]^{1/2} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

ÁBRA: Atkins 1.17.



9. A teljes állapotösszeg segítségével a rendszer termodinamikai függvényei kiszámíthatók.

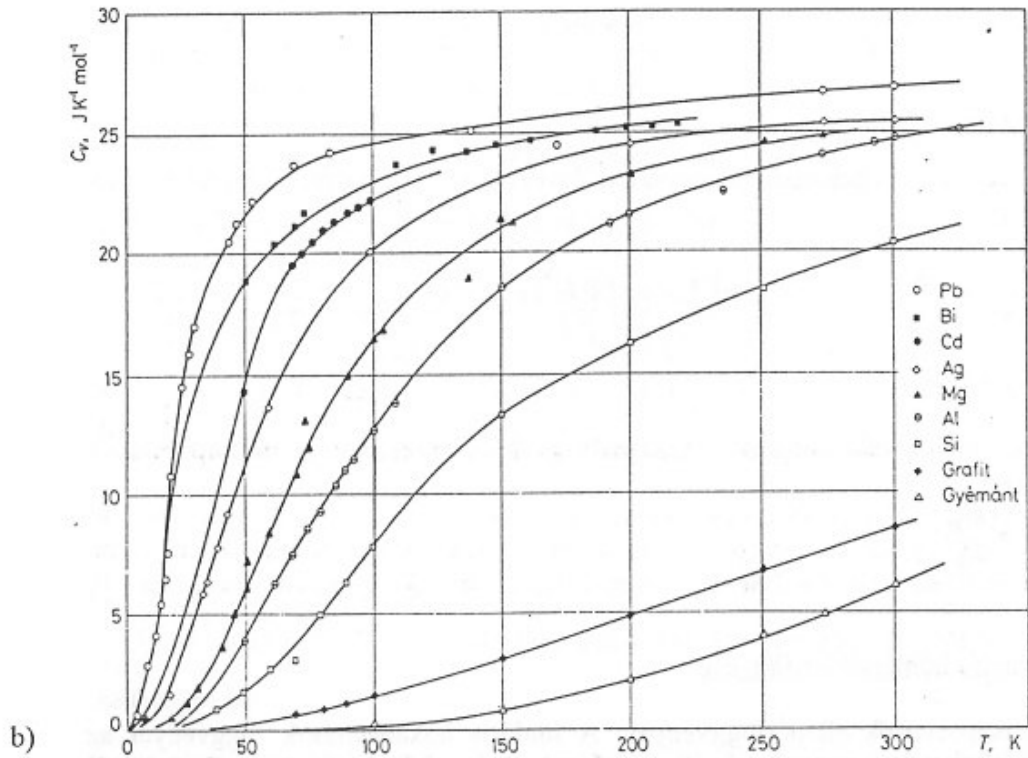
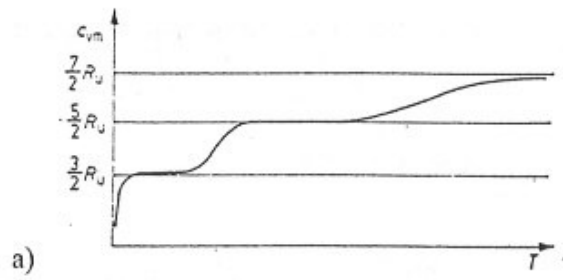
Példa: hőkapacitások hőmérsékletfüggése

a) monatomos ideális gáz: mivel a kvantálás nagyon sűrű, a transláció klasszikus mozgásként kezelhető. Moláris hőkapacitása állandó térfogaton: $3/2R$.

b) Ha az ideális gáz részecskéinknek belső szerkezete is van, akkor a belső mozgási módusok is hozzájárulhatnak a hőkapacitáshoz.

- i) Azonban az energiaszintek különbsége miatt alacsony hőmérsékleteken nem áll rendelkezésre elég energia a rotációs és vibrációs szabadsági fokok gerjesztésére.
- ii) A hőmérséklet növelésével először a rotációs állapotok válnak hozzáférhetővé, egy átmeneti hőmérséklet-intervallum után az állandó térfogaton vett hőkapacitás nem-lineáris molekulákra: $6/2R$, lineáris molekulákra $5/2R$. Szobahőmérsékleten általában ezt tapasztaljuk.
- iii) A hőmérséklet további emelésével a vibrációs állapotok is hozzáférhetővé válnak. Az alacsony frekvenciájú vibrációk gerjesztődnek először, később a magasabbak. Minden vibrációs mód R hozzájárulást ad a moláris hőkapacitásokhoz.
- iv) Poliatomos molekuláknál a hőkapacitások vibrációs hozzájárulásai már nem válnak el egymástól, többé-kevésbé monoton növekedést tapasztalunk.
- v) Reális gázok, folyadékok hőkapacitásának hőmérsékletfüggése jóval bonyolultabb lesz. Kritikus hőmérsékleten a hőkapacitások azonossá válnak.
- vi) Szilárd anyagok hőkapacitására vonatkozó empirikus szabályok, törvények:
 - Dulong-Petit szabály
 - Neumann-Kopp szabály
 - Debye törvény

ÁBRA: RM jegyzet



2.4. ábra A hőkapacitás hőmérsékletfüggése kétatomos tökéletes gáz a), szilárd anyagok b)

A Boltzmann-eloszlás egy kissé eltérő típusú alkalmazása: a barometrikus magasságformula

Ha a részecskékre külső erőter, például gravitációs erőter, is hat, akkor a részecskék potenciális energiája eltérő lesz az erőterben felvett pozíciójuknak megfelelően. Ha egyébként a hőmérséklet megegyezik a két vizsgált helyen, akkor alkalmazható a Boltzmann-féle eredmény:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/kT}$$

Gázokra az N_i / N_j arány a nyomások arányát adja meg, az energiák különbsége pedig a h magasságkülönbségnek megfelelő potenciális energia különbséget. Tehát

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{-mg(h_i - h_j)/kT}$$

A tengerszint feletti h magasságban a légnyomás kiszámítására pedig a következő képletet alkalmazhatjuk:

$$p_h = p_0 e^{-mgh/kT}$$