

TERMODINAMIKAI RENDSZEREK ENERGETIKÁJÁNAK ALAPJAI

Termodinamikai rendszerek legegyszerűbb csoportosítása:

HALMAZÁLLAPOT alapján

gáz, folyadék, szilárd halmazállapotokat vizsgálunk (nem foglalkozunk az elektromágneses plazmával)



a szerkezetet, s a szerkezetet végső soron meghatározó energetikát a részt vevő kémiai spécieszek egymás közötti kölcsönhatásai szabják meg!

Az energetika közvetlen, makroszkopikus (mérhető) megnyilvánulása: az állapotegyenlet

Mi az állapotegyenlet mikroszkopikus alapja?



nagy számú részecske (atom, molekula, ion) kölcsönhatása

Vizsgáljuk meg tehát először a molekulák közötti kölcsönhatásokat három eltérő modell alapján!

(MODELL: a vizsgált fizikai rendszerek viselkedésének leírására szolgáló, legtöbbször matematikai, konstrukció.)

- klasszikus mechanikai modell
- kvantummechanikai modell
- szemiklasszikus modell

A KLASSZIKUS MECHANIKAI MODELL

Több ekvivalens formalizmus (Newton, Hamilton, Lagrange)

Kiindulópont: Newton-egyenletek

→ II. Newton-egyenlet: $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$

Egy tömegpontra ható erő (\mathbf{F}) által okozott gyorsulás arányos az erővel, az arányossági tényező a tömegpont tömege.

→ \mathbf{F} , \mathbf{a} vektorok (vektor, skalár fogalma ...)

Komponensei a háromdimenziós térben: $\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$

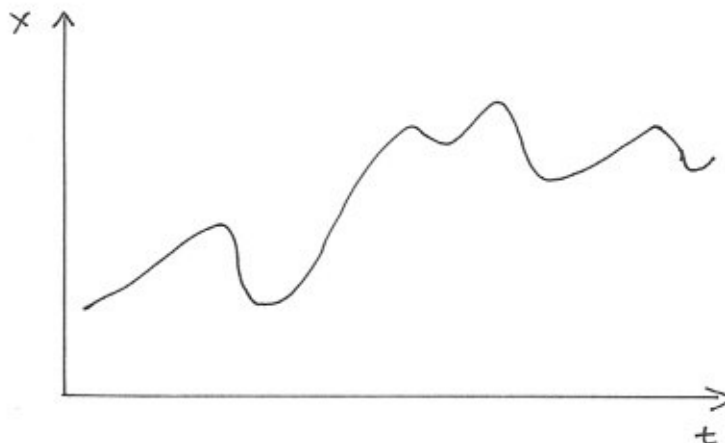
Általánosítható N részecskére is, $3N$ -dimenziós téren értelmezett vektorra.

→ \mathbf{a} gyorsulás vektor

komponensei a háromdimenziós térben: $\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}$, ahol $a_x = \frac{d^2x}{dt^2}$, az x

helykoordináta idő szerinti második differenciálhányadosa.

→ $x(t)$ a tömegpont x koordinátájának idő szerinti változása: folytonos, differenciálható függvény. Ábrázolása: kétdimenziós koordináta-rendszerben történik:

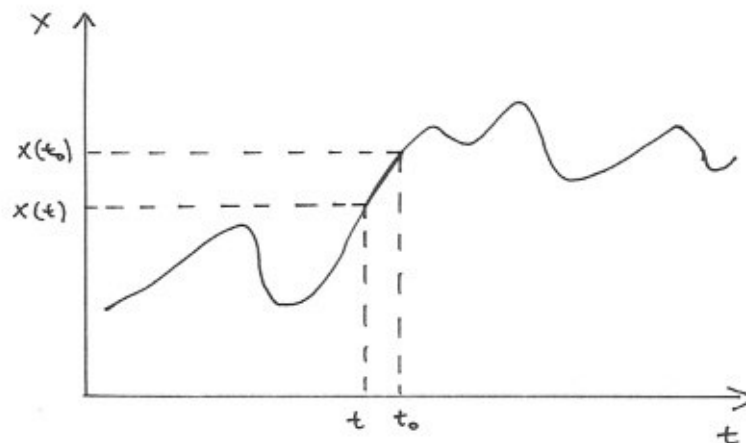


→ $x(t)$ függvény differenciálása: szemléltetés

$$\frac{dx}{dt} = \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{x - x_0}{t - t_0} = \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{\Delta x}{\Delta t} = \dot{x}(t) = v_x(t)$$

$\Delta x, \Delta t$: véges különbségek

dx, dt : infinitezimális különbségek



A $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ hányados határesetben a t_0 pontnál a függvényhez illesztett érintő meredeksége (iránytangense)!

Ld. az egyenes általános egyenletét.

→ $\mathbf{v}(t)$ függvény differenciálása: $\mathbf{a}(t)$ gyorsulás

$$\downarrow$$
$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$$

→ $\mathbf{F}(t)$ ismeretében $\mathbf{a}(t)$ számítható (Newton)

$$\downarrow$$

$\mathbf{a}(t)$ ismeretében $\mathbf{r}(t)$ számítható (hogyan?)

Az erő

De honnan származik a tömegpontra (részecskékre) ható erő?

→ $\mathbf{F}(t)$ kiszámolható a potenciális energia ismeretében!

Kis ismétlés:

Mi az a potenciális energia?



Energia, energiamegmaradás tétele



a fizika legalapvetőbb törvénye (TD alapja is, ld. az I. főtételt)



1693: Leibniz, gravitációs erőterben $E_{kin} + E_{pot} = \text{állandó}$, ahol

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E_{pot} = mgh$$



Később bármikor, ha ez a törvény sérülni látszott, egy új tagnak az egyenletbe történő illesztésével újra helyreállítható lett az egyenlet, az energia megmaradásának törvénye!

Ilyen „új” tag pl. két, egymástól r távolságra lévő ponttöltés elektrosztatikus, vagy Coulomb kölcsönhatási energiája:

$$E_{esz} = \frac{q_1 q_2}{r}$$

A potenciális energiát gyakran U -val jelölik!

→ $\mathbf{F} = -\text{grad}U$ (konzervatív terekben)

Mi a gradiens?

grad(skálár)=vektor

Pontosabb értelmezéséhez szükséges a többváltozós függvények fogalmának áttekintése!

Többváltozós függvények (ismétlés)

Kétváltozós eset: $U=U(x,y)$, ahol x és y a két független változó.
Szemléltetése: felület egy háromdimenziós koordinátarendszerben.

Differenciálás:

- a felület „érintője”
- a felület egy adott pontján számtalan iránya lehet
- az irányt ki kell jelölni
- legegyszerűbb megoldás: az egyik változót állandó értéken tartjuk
- a felületnek, az egyik változó állandó értékéhez tartozó, metszete érintője: a másik változó szerinti parciális differenciál-hányados

- Jelölésük: $\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y$ és $\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x$
- a parciális differenciálhányadosokból képezett vektor a gradiens. Három dimenzióban ($U(\mathbf{r})$ skalármező):

$$\text{grad}U = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_{x,z} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_{x,y} \end{pmatrix}$$

→ Mi a $\text{grad } U$ geometriai jelentése?

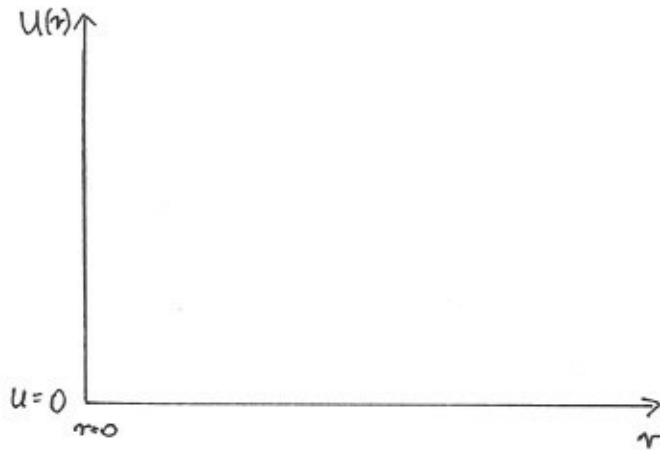
Legyen \mathbf{n} egy adott (x, y, \dots) pontban az U függvény által felvett értéknek megfelelő nívófelületre merőleges egységvektor U növekedésének irányában. A $\text{grad } U$ vektor iránya ebbe az irányba mutat (a nívófelület érintőfelületére merőleges). Ez az irány U legnagyobb növekedésének iránya.

Ha tehát ismerjük egy fizikai rendszer potenciális energia függvényét, valamint alkalmazzuk a II. Newton-törvényt, akkor a rendszer időbeli viselkedése bármely időpillanatban kiszámítható!

→ A részecskék közötti potenciális energia függvény alakja (azaz a rendszer modellje) számtalan lehet.

Példák:

1. pontszerű molekulák, kölcsönhatás nélkül



→ $U(r)=\infty$ ha $r=0$: végtelen taszítás

→ $U(r)=0$ ha $r \neq 0$: nincs kölcsönhatás

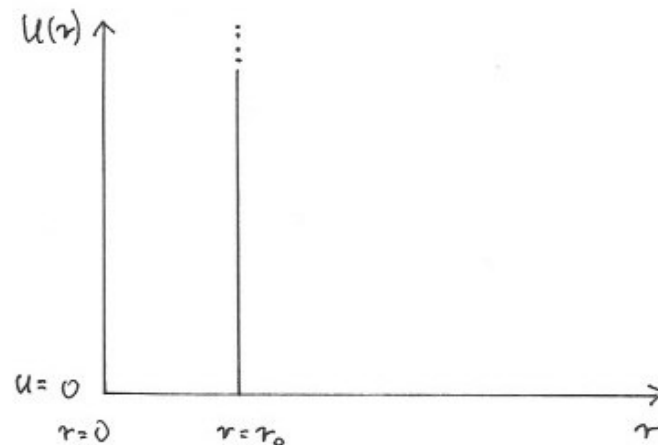
→ ütközés rugalmas (valószínűsége végtelenül kicsi)

ahol

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2} \quad (\text{Pitagorasz tételből})$$

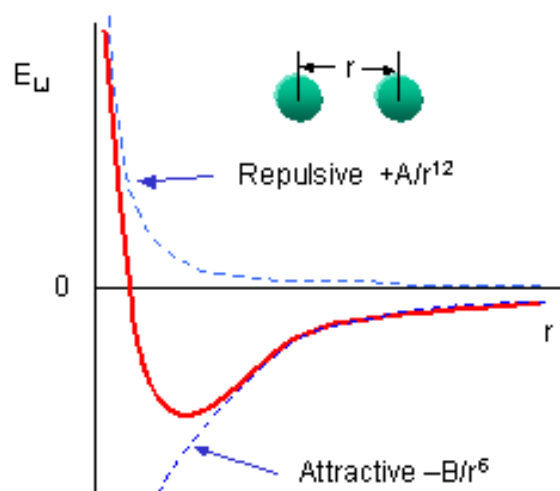
Neve: ideális gáz modell → következményeit megvizsgáljuk

2. merev gömbi modell



- $U(r)=\infty$ ha $r \leq r_0$: végtelen taszítás
- $U(r)=0$ ha $r > r_0$: nincs kölcsönhatás
- ütközés rugalmas

3. Reális potenciálok, különböző formák. Egy gyakran használt forma a Lennard-Jones potenciál: $U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$ (egy taszító és vonzó tag összege).



4. Molekulákra még bonyolultabb formák, ugyanis lehetségesek intramolekuláris mozgások is, aminek a leírásához újabb potenciális energiatagok szükségesek.

N részecske leírása

→ $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$, minden részecskére ki kell számolni

→ Az *i*-ik részecskére ható erő:

$\mathbf{F}^i = -\text{grad}U$, ahol $U = \sum_{j \neq i} U_{ij}$ (legegyszerűbb esetben, párpotenciál esetén).

→ Legáltalánosabb esetben egy $6N$ -dimenziós térben, a fázistérben dolgozunk

Egy részecske (atom): 3 helykoordináta + 3 impulzuskoordináta

$$p_x = mv_x$$

$$p_y = mv_y$$

$$p_z = mv_z$$

A 6-dimenziós tér 1-1 pontja teljesen leírja egy molekula dinamikai viselkedését.

Fontos: $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$ (Newton-törvény következménye)

N db molekula: $6N$ dimenziós fázistér 1 pontja leírja az *N* db molekulát tartalmazó rendszer pillanatnyi dinamikai viselkedését.



Ez az egy pont mozog a fázistérben, s mozgása leírja a rendszer temporális viselkedését: a statisztikus mechanika foglalkozik ezzel a kérdéssel.

Mozgási módusok, szabadsági fokok

Későbbi tárgyalás során praktikus szempontból szükség lesz a kölcsönhatási energia kisebb hozzájárulásokra való bontására, az energia szeparálására. Ehhez első lépésben szükséges a különböző molekuláris mozgási módok definiálása és szeparálása.

N atomos molekula $\rightarrow 3N$ koordináta (pozíció)



megmutatható, hogy (bizonyos közelítő feltételezések mellett) az atomok koordinátáinak megfelelő választásával (lineáris kombinációjával) olyan koordinátarendszer definiálható, melyben

- \rightarrow 3 koordináta a molekula translációját,
- \rightarrow 3 koordináta a rotációit és
- \rightarrow $(3N-6)$ koordináta a molekula atomjainak molekulán belüli mozgását, azaz rezgéseit írja le.



Más szavakkal:

- \rightarrow 3 mozgási szabadsági fok jut a molekula translációjára,
- \rightarrow 3 mozgási szabadsági fok jut a molekula rotációira és
- \rightarrow $(3N-6)$ mozgási szabadsági fok jut a molekula atomjainak molekulán belüli mozgására, azaz rezgéseire.

Ez is SZABADSÁGI FOK, pontosabban mozgási szabadsági fok, mozgási módus.

Megjegyzés: lineáris molekulák csak 2 rotációs szabadsági fokkal rendelkeznek, így vibrációs módusaik száma $(3N-5)$.

A molekulák energiája pedig felírható az egyes szabadsági fokokra jutó energia-hozzájárulások összegeként:

- \rightarrow a 3 translációs szabadsági fok energiája a translációs energia
- \rightarrow a 3 (lineáris molekuláknál 2) rotációs szabadsági fok energiája a rotációs energia
- \rightarrow a $3N-6$ (lineáris molekuláknál $3N-5$) vibrációs szabadsági fok energiája a vibrációs energia

Pontos kifejezéseiket a következő részben látjuk!

KVANTUMMECHANIKAI MODELL

- klasszikus mechanika: az energia folytonos
- kvantummechanika: az energia folytonos és kvantált is lehet!

Az utóbbi eset az érdekes a számunkra, amikor is részecske-rendszerek csak bizonyos, meghatározott energiával rendelkezhetnek, s csak ehhez a meghatározott energiához tartozó állapotot, kvantumállapotot tölthetik be.

- kvantummechanika: elvont formalizmus

Az elvontság annak a következménye, hogy abban a „tartományban” vizsgálódunk, ahol klasszikus (makroszkopikus) mérőeszközök már alkalmatlanok az információ szerzésre. Felépítése: axiomatikus. Lásd később az elméleti kémián!

- Vázlatosan:

a rendszer energiáját és állapotait a Schrödinger-egyenlet adja (időtől független):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi ,$$

ahol:

\hat{H} a Hamilton operátor, (Operátor: matematikai műveleti utasítás)
A Schrödinger egyenlet megoldása a rendszer hullámfüggvénye (Ψ) és a rendszer energiája (E).

- egy \hat{H} -hoz számtalan hullámfüggvény és energia tartozik
- \hat{H} tartalmazza a rendszer (kölsönhatásainak) jellemzőit
- $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$, két operátor, a kinetikus energia és a potenciális energia operátorának összege.
- a Schrödinger egyenlet egy parciális differenciálegyenlet
- Ψ a rendszer valószínűségi leírását adja: a részecskék egy adott kis térrészben való megtalálási valószínűségével hozható kapcsolatba

- A rendszer időfüggését az időfüggő Schrödinger egyenlet adja meg.
- Az időtől független Schrödinger egyenlet bizonyos feltételek mellett szeparálható. Ez azt jelenti, hogy a Hamilton-operátor az egyes mozgási módusokra vonatkozó Hamilton-operátorok összegeként írható fel:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{transz}$$

Mindegyik Hamilton-operátorral felírható a Schrödinger egyenlet. Az energiák összege adja a rendszer (pl. molekula) teljes energiáját, a hullámfüggvények szorzata a rendszer hullámfüggvényét.

\hat{H}_{el} : elektronokra vonatkozó Hamilton-operátor (az elektronok energiáját adja a magok terében)

\hat{H}_{vib} : vibrációs Hamilton-operátor (a magok rezgési energiáját adja)

\hat{H}_{rot} : rotációs Hamilton-operátor (a magok forgási energiáját adja)

\hat{H}_{transz} : translációs Hamilton-operátor (a magok translációs energiáját adja)

ENERGIA KIFEJEZÉSEK: KLASSZIKUS VS. KVANTUMOS

Elektronenergia

Elektronszerkezet energiája rögzített mag elrendeződés mellett. Ezt a hozzájárulást klasszikusan nem számoljuk.

Molekulák mozgásából eredő hozzájárulások: translációs energia

Gyakorlatilag klasszikus mozgásként viselkedik. A tér három irányában van komponense.

Klasszikus kifejezése (egy részecskére):

$$E_{tr}^{kl} = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Kvantumos kifejezés (m tömegű részecske egy L élhosszúságú, V térfogatú „potenciáldobozban”):

$$E_{tr}^{kv}(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

ahol

n_x, n_y, n_z a translációs kvantumszámok. Értékük: 0, 1, 2, ... egész számok.

Figyelem: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, ahol h a Planck-állandó.

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

Molekulák forgásából eredő hozzájárulások: rotációs energia

Molekula térbeli orientációjának megváltozásához tartozó energia komponens. Egészen bonyolult alakú molekulákra is kiszámítható.



Ui. bármely összetett forgás előállítható három megfelelően választott tengely körül végzett forgás összegeként. Ezen 3 megfelelően választott tengely körüli forgások energiáit összegezzük. Tehát itt is 3 komponens található (a 3 tengelyre vonatkozó rotációk okán).



Speciálisak a lineáris molekulák, 2 forgástengelyük (2 rotációs szabadsági fokuk) van.

Példa: gömbi pörgettyűk. Olyan molekulák, melyekben a főtehetetlenségi tengelyekre vonatkozó tehetetlenségi nyomaték mindhárom tengelyre azonos. Ilyen pl. a metán molekula.

Klasszikus energia kifejezés:

$$E_{rot}^{kl} = \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_z \omega_z^2 = \frac{1}{2} I (\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2) = \frac{1}{2} \frac{I^2 \omega^2}{I} = \frac{J^2}{2I},$$

ahol

$\omega_x^2 + \omega_y^2 + \omega_z^2 = \omega^2$, a szögsebesség komponenseinek négyzetösszege
 $J^2 = I^2 \omega^2$, a klasszikus impulzusmomentum négyzete

Kvantumos kifejezés:

$$E_{rot}^{kv} = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I},$$

ahol

$J=0,1, \dots$ egész szám, az impulzusmomentum kvantumszám.

Molekulák rezgéséből eredő hozzájárulások: vibrációs energia

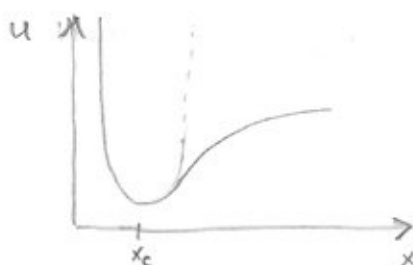
Általában (bizonyos közelítések mellett, az úgynevezett harmonikus közelítésben) egy N atomos molekulára megmutatható, hogy $3N-6$ db speciális koordináta választásával (normálkoordináták) a molekula belső mozgása leírható $3N-6$ db független harmonikus oszcillátor rezgéseként.

Érdekesség! Említettük az elektronikus energia számítását egy adott magkonfiguráció mellett. Különböző magkonfigurációkra elvégezve a számítást, az elektronikus energia adja a magok rezgéseinek potenciális energiáját!

Harmonikus közelítésben:

$$U = \frac{1}{2}k(x - x_e)^2$$

Az ábrán a szaggatott görbe mutatja a harmonikus közelítést, a folytonos görbe egy reális potenciális energiát.



Klasszikus kifejezés:

$$E_{vibr}^{kl} = E_{kin} + E_{pot} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2,$$

ahol

p : az oszcillátor impulzusa,

μ : az oszcillátor redukált tömege ($\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$)

k : a vibráció erőállandója

A : a vibráció maximális amplitúdója

Kvantumos kifejezés (az i -ik vibráció energiájára):

$$E_{vibr,i}^{kv} = (v_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i,$$

ahol

$\omega_i = \left(\frac{k_i}{\mu_i}\right)^{1/2}$: a rezgés sajátfrekvenciája

$v_i=0, 1, 2, \dots$ vibrációs kvantumszámok

$i=1, 2, \dots, 3N-6$

Vegyük észre, a $v_i=0$ rezgési állapot energiája nem zérus. Ez az energia a nullaponti energia, megjelenése tisztán kvantummechanikai jelenség!

A RENDSZER TELJES ENERGIÁJA, BELSŐ ENERGIÁJA

Belső energia mikroszkópikus kifejezése:

$$U = E_0 + E_{\text{el}} + E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{inter}}$$

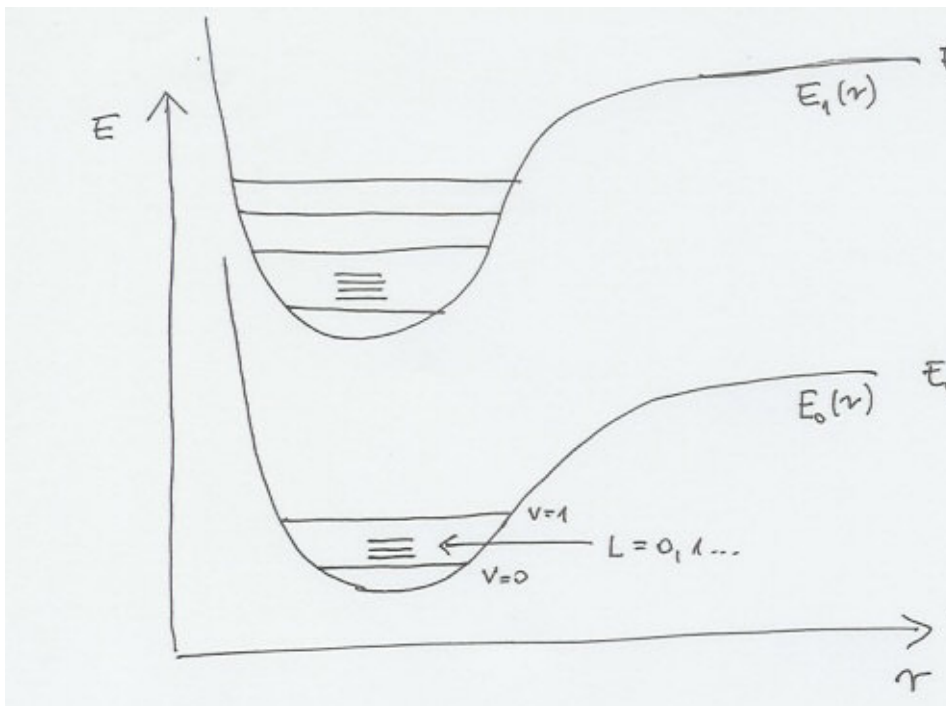
E_0 magenergiák

E_{el} elektronenergia (kötési energiák, ...)

E_{tr} , E_{rot} , E_{vibr} magmozgások energiája: translációs, rotációs és vibrációs energia

E_{inter} molekulák közötti kölcsönhatásokat írja le.

Összefoglalva (intramolekuláris energiák vázlatosan):



E_{inter} számítása:

- teljesen konzisztensen csak a teljes Schrödinger egyenlet megoldásával lehet kezelni.
- persze közelíthető kvantumosan és klasszikusan is: pl. „ad hoc” potenciálokkal, vagy klasszikus kifejezéseken alapuló kvantumos leírással (dipól-dipól kölcsönhatás, dipól-indukált dipól kölcsönhatás, diszperziós kölcsönhatás).
- Általános közelítés: intermolekuláris kölcsönhatás nem befolyásolja az intramolekuláris vagy elektronikus kölcsönhatásokat

U kvantált még nagy rendszerekre is, igaz azonban, hogy az energiaszintek nagyon közel vannak egymáshoz.

Figyelem: U ezentúl a belső energiát jelöli, szemben a korábbi, potenciális energia jelentéssel!

SZEMIKLASSZIKUS MODELL

A belső energia bizonyos részeit a kvantummechanika törvényei szerint, más részeit (tipikusan pl. transláció, rotáció) klasszikusan kezeli.