Fizikai kémia statisztikus felépítése

BSc: fenomenologikus, termodinamikus felépítés

MSc: Statisztikus felépítés

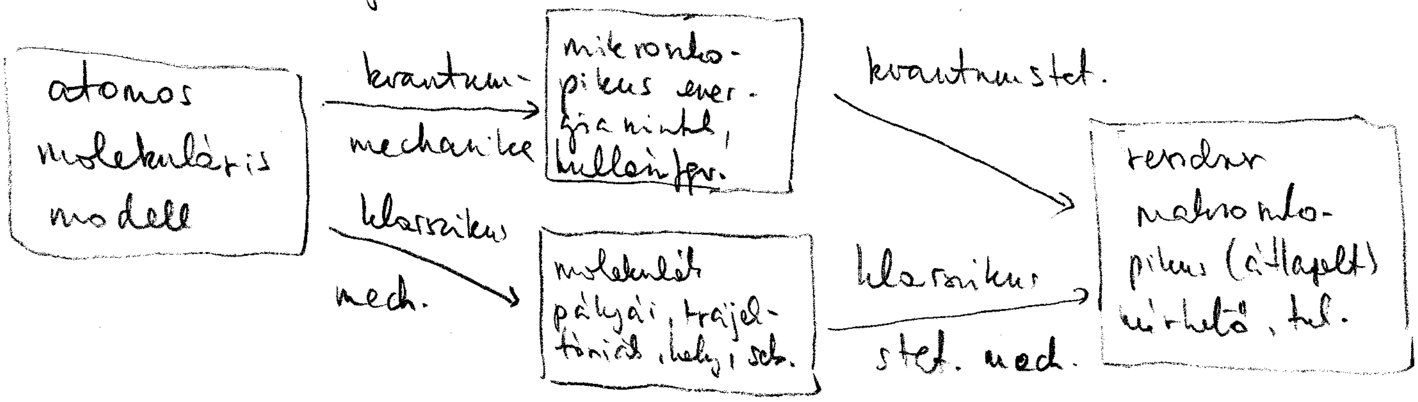
Minden, amit mérünk mikroszkopikus szintű folyamatok kiátlagolásából származik.

Közvetlenül mérhető tulajdonságok: $\rho, p, T, c_p, \gamma, p^*, D, \eta$

Számítható tulajdonságok termodinamikai v. egyéb fizikai törvények alapján: $U, S, \gamma_\pm, F, G$

Ezek a törvények matematikai egyenleteket állítanak fel ezen mennyiségek között sokszor anélkül, hogy felvilágosítást adnának ezek molekuláris eredetéről.

<u>Statisztikus megközelítés feladata:</u> molekuláris (mikroszkopikus) alapokból kiindulni, értelmezni és számítani a fenomenologikus (makroszkopikus) tulajdonságokat.



Klasszikus mechanika

kT ≫ a legalacsonyabb energiaszintek közötti különbség
és/vagy a részecskék tömege nagy

Részecskerendszer — mechanikai rendszer

1. Rsz. adott tömegű részecskékből áll (m_i)
2. Ezek kölcsönhatásban állnak ismert erőtörvények alapján
   $$\vec{F}_i = \sum_j{}' \vec{f}_{ij}$$
3. Részecskék állandó mozgásban vannak ($T>0$)
4. Rn. állapotát megh.: $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$
5. Energia: kinetikus (seb.) + potenciális (helyzeti)
   (konzervatív rn.: $\exists$ pot. energia) $U_p \Leftrightarrow \{\vec{F}_i\}$
6. Határfeltételeken kívül nincs más hat.

Részecske: anyagi pont, helyvektor: $\vec{r}_i$, rögzített koord. rn.
súlypont helyvektora

1. elektron
2. atom = mag + elektron (utóbbiak is részecskék pl. kémiai reakcióknál)
3. molekula: merev szerint vagy rugalmas

Newton II.

$$\boxed{m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i} \qquad (1)$$

Munka: $dW_i = \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i$

$$\frac{dW_i}{dt} = \vec{F}_i \cdot \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{F}_i \cdot \vec{u}_i = m_i \frac{d\vec{u}_i}{dt} \cdot \vec{u}_i \qquad (2)$$

Integrálva:

$$W = \sum_i \int_{t'}^{t''} \frac{dW_i}{dt} dt = \sum_i \int dW_i = \sum_i \int \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i =$$

$$= \sum_i \int_{u_i'}^{u_i''} m_i \vec{u}_i \cdot d\vec{u}_i = \sum_i m_i \left[\frac{u_i^2}{2}\right]_{u_i'}^{u_i''} = \sum_i \frac{m_i}{2}\left(u_i''^2 - u_i'^2\right) \qquad (3)$$

$$= E_k'' - E_k' = \Delta E_k$$

Kinetikus energia: $E_K = \sum_i \frac{1}{2} m_i u_i^2$ (4)

Potenciális energia: $E = E_p + E_k =$ állandó

$$dE_p = -\sum_i \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i = -dE_K$$

Konzervatív rsz.: dE_p teljes differenciál

E_p állapotjelző

$$\Delta E_p = \int_{t'}^{t''} dE_p = E_p(r_1'', \dots, r_N'') - E_p(r_1', \dots, r_N') \quad (5)$$

csak a végpontoktól függ, E_p csak a helykoordinátáktól függ

Máshogy: $\boxed{\frac{\partial E_p}{\partial \vec{r}_i} = \nabla E_p = -\vec{F}_i}$ (6) ∇

Hamilton-féle mozgásegyenletek

$$E = \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i} + E_p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = H \quad \text{Hamilton fgv.} \quad (7)$$

Impulzus: $\vec{p}_i = m_i \vec{u}_i \longrightarrow \vec{F}_i = \frac{d\vec{p}_i}{dt}$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}\right)_{\vec{p}_j, \vec{r}_N} = \frac{1}{2m_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \vec{p}_i^{\,2} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} = \vec{u}_i = \frac{d\vec{r}_i}{dt}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i}\right)_{\vec{r}_j, \vec{p}_N} = \frac{\partial u_p}{\partial \vec{r}_i} = -\vec{F}_i = -\frac{d\vec{p}_i}{dt}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \left(\frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}\right)_{\vec{p}_j, \vec{r}_N} \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= \left(\frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i}\right)_{\vec{r}_j, \vec{p}_N} \end{aligned}} \quad (8)$$

Kanonikus mozgásegy.

Két elsőrendű diff egy.

(Newton II. 1 db másodrendű)

Analógia: Poisson vs. Maxwell I-II.

energiacentrikus

Kvantummechanika

kT ≈ energiaszintek, m: kicsi

1. A rsz. leírására az állapotfgv.-t használjuk. (Ψ)
2. Leírja az anyagi részek megtalálási valószínűségét a térben.
3. A rsz. dinamikáját Ψ fluktuációi határozzák meg =
   = a kl. din. mennyiségek levezethetők Ψ-ből.
4. Alapegyenlet: Schrödinger hullámegyenlete
   Ebből a hullámfgv.-ek meghatározhatók.

Részecske vs. hullámviselkedés

Fotoelektromos effektus csak így magyarázható (Einstein, Nobel)
ha feltesszük, hogy az elektronnak a megvilágításból nyert energiája

$$\boxed{E = h\nu} \qquad (9)$$

h: Planck állandó

lehet.

Relativitáselmélet: $\boxed{E = mc^2}$ (10)

Fény kvantuma (foton): mintha tehetetlen tömege lenne.

$m = \frac{h\nu}{c^2}$ tömegű $p = \frac{h\nu}{c}$ impulzusú részecske (hipotetikus)

$$\boxed{p = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}} \qquad (11)$$

impulzus – hullámhossz kapcsolat
de-Broglie
minden részecskére érv.

Hullámhossz: $\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$

Fluxus ~ annak valószínűsége, hogy egy pontban fotont detektálunk.
Amikor detektáljuk (felvillanás) — részecske.
Sok-sok detektálás egy diffrakciós képet rajzol ki, amit a hullám viselkedés alapján lehet jól értelmezni.
Becsapódás valószínűsége adható meg — a foton pályája meghatározhatatlan.

Hullámfüggvények

Klasszikus hullám: $\Psi(\vec{r},t)$

$$\Psi(x,t) = C \cdot \exp\left(2\pi i\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) =$$

$$= C\cdot\left(\cos\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right) + i\cdot\sin\left(2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right)\right)\right) \qquad (12)$$

Komplex számok:

$$c = a + i\cdot b$$

$$|c|^2 = c\cdot c^* = (a+ib)\cdot(a-ib) = a^2 - i^2 b = a^2 + b^2$$

$$|\Psi(x,t)|^2 = C^2\left(\cos^2() + \sin^2()\right) = C^2$$

Kvantummechanikai hullámfgv.

$$\nu = \frac{E}{h}, \quad \lambda = \frac{h}{p} \qquad (13)$$

$$\Psi(x,t) = C\cdot\exp\left[\frac{2\pi i}{h}(px - Et)\right] = C\cdot \underbrace{\exp\left(\frac{2\pi i}{h}px\right)}_{\psi(x)} \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{2\pi i}{h}Et\right)}_{\tau(t)}$$

Idő és helyfüggés szeparálódik.

$$\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right)_t = \frac{2\pi i}{h}\, p\cdot\Psi \qquad \text{ill.} \qquad \left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)_x = -\frac{2\pi i}{h}\cdot E\Psi$$

Posztulátum: mechanikai mennyiségek (p, x, E) operátorok használandók

$$\boxed{p_{x_i} \leftrightarrow \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i} \qquad \text{ill.} \qquad \vec{p}_i = \frac{h}{2\pi i}\nabla} \qquad (14)$$

$$\boxed{E \leftrightarrow -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}} \qquad (15)$$

$$E_p(x) \leftrightarrow E_p(x)\text{-szel való szorzás} \qquad (16)$$

Hamilton operátor:

$$\boxed{H_{op} = -\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 + E_p} \quad (17)$$

$$\nabla_i^2 = \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$ Laplace operátor

Konzervatív rsz: H az energia →

$$\boxed{H_{op} \Psi = E \Psi} \quad (18)$$

Időfüggő Schrödinger-egyenlet:

$$\boxed{H_{op} \Psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}} \quad (19)$$

Időfüggetlen Schrödinger-egyenlet (energia-sajátérték egyenlet) ← stacionárius:

$$\boxed{-\sum_i \frac{h^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 \Psi + E_p(x) \cdot \Psi = E \cdot \Psi} \quad (20)$$

Megoldása: stacionárius sajátállapotok Ψ_n
sajátértékek: E_n
n: egy számsorozat, az n. kvantumállapot kvantumszámai

Analógia: Ψ adott helyen és időben felvett értéke a részecske megtalálási valószínűségével arányos.

Tetszőleges hullámfügg. felírható:

$$\boxed{\Psi = \sum_n c_n \Psi_n} \qquad (21)$$

alakban, ahol c_n meghat. n. áll. járulékát az össz valószínűséghez.

$P_n = \int |c_n \Psi_n|^2 d\bar{s}$ annak vsége, hogy a rsz. az n. állapotban található.

ortogonalitás:

$$\boxed{\begin{aligned}\int \Psi_n^* \cdot \Psi_{n'} d\bar{s} &= \\ &= \delta_{nn'} |c_n|^2\end{aligned}}$$

$$\sum_n P_n = 1 = \sum_n \int |c_n \Psi_n|^2 d\bar{s} = \int \sum_n |c_n \Psi_n|^2 d\bar{s} =$$

$$= \int \left(\sum_n c_n^* \Psi_n^*\right)\left(\sum_n c_n \Psi_n\right) d\bar{s} =$$

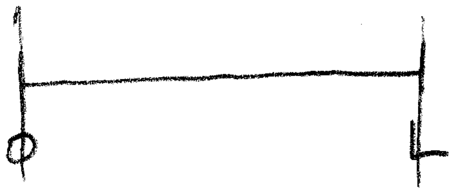
$$= \int \sum_n c_n^* c_n \; \Psi_n^* \cdot \Psi_n \, d\bar{s} =$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \cdot \underbrace{\int \Psi_n^* \cdot \Psi_n \, d\bar{s}}_{1} = 1 \Rightarrow \boxed{\sum_n |c_n|^2 = 1} \qquad (22)$$

Ha egynél több kvantumszám-sorozat ugyanazzal az energiával rendelkezik: degenerált állapot

c_n értékek ismerete meghatározná a problémát.
Ehhez tudni kell a kezdeti feltételeket.

Egyenes szakaszon mozgó részecske kvantumállapotai



Tfh.: $E_p = 0$ ha $0 < x < L$

$U_p = \infty$ $\qquad$ $U_p = \infty$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi \qquad \Psi = \sum_n C_n \underbrace{\psi_n T_n}_{\Psi_n}$$

$$\boxed{\frac{d^2\psi_n}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_n = 0} \qquad \psi_n = \psi_n(x)$$

Megoldás:

$$\psi_n(x) = A_n \cos \gamma_n \cdot x + B_n \sin \gamma_n \cdot x$$

$$\gamma_n^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_n$$

Peremfeltétel:

$$\psi_n(x=0) = 0 \Longrightarrow A_n = 0$$

$$\psi_n(x=L) = 0 \Longrightarrow B_n \cdot \sin \gamma_n L = 0$$

$$\gamma_n L = n \cdot \pi$$

$$\boxed{\psi_n(x) = B_n \cdot \sin \frac{n\pi}{L} \cdot x}$$

álló hullám

$$\gamma_n^2 = \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_n \Longrightarrow \boxed{E_n = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2}}$$

3D dobozba zárt részecske ($L^3 = V$)

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\, h^2}{8 m (\sqrt[3]{V})^2}$$

Mekkora B_n?

$$\int \Psi_n^* \cdot \Psi_n \, d\vec{s} = 1$$

$$\Psi_n = C_n \psi_n T_n = B_n \left(\sin \frac{n\pi}{L} x\right) \exp\left(-\frac{2\pi i}{h} E_n t\right)$$

$$B_n^2 \underbrace{T_n^* T_n}_{1} \cdot \int_0^L \psi_n^* \psi_n \, dx = B_n^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi}{L} x \, dx =$$

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4a} \sin 2ax \qquad 2 \sin^2 x = 1 - 2 \cos 2x$$

$$= B_n^2 \left\{ \left[\frac{1}{2} x\right]_0^L - \frac{1}{4} \frac{L}{n\pi} \cdot \cancel{\left[\sin \frac{2n\pi}{L} x\right]_0^L} \right\} =$$

$$\sin 2n\pi = 0$$
$$\sin 0 = 0$$

$$= B_n^2 \cdot \frac{L}{2} = 1$$

$$\boxed{B_n = \sqrt{\frac{2}{L}}}$$

Várható értékek

Minden F mechanikai változóhoz (x, p, E) egy F_{op} operátor rendelhető hozzá.

F menny. <u>várható</u> (mérhető) értéke:

$$\boxed{\langle F(t) \rangle = \int \Psi^* F_{op} \Psi \, d\vec{s}} \qquad (23)$$

$$\langle F \rangle = \sum_n |C_n|^2 \int \Psi_n^* F_{op} \Psi_n \, d\vec{s} \qquad (24)$$

$$\boxed{\langle F \rangle = \sum_n |C_n|^2 F_n} \qquad (25)$$

Pl.: <u>Kinetikus energia</u> (szeminárium)

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{2m} \int_0^L \Psi_n^* p_{op} \Psi_n \, dx =$$

$$= \frac{1}{2m} \int_0^L \Psi_n^* \left(-\frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi_n \, dx =$$

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \left(\sin \frac{n\pi}{L} x \right) \cdot T_n$$

$$\Psi_n^* = \sqrt{\frac{2}{L}} \left(\sin \frac{n\pi}{L} x \right) \cdot T_n^*$$

$$= -\frac{1}{\cancel{2}m} \frac{h^2}{4\pi^2} \frac{\cancel{2}}{L} \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \cdot \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin \frac{n\pi x}{L}}_{-\frac{n^2\pi^2}{L^2} \sin \frac{n\pi x}{L}} dx = \frac{n^2 h^2}{4mL^3} \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx =$$

$$= \frac{n^2 h^2}{4mL^3} \cdot \frac{L}{2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad // \qquad !!!$$