

Klasszikus statisztikus mechanika

①

Akkor alkalmazható, ha az energiánál kisebb
különbségek $\ll kT$

Általában igaz: transláció, rotáció magas T -n
nem igaz: vibráció

Fázistér

N részecske rendszer

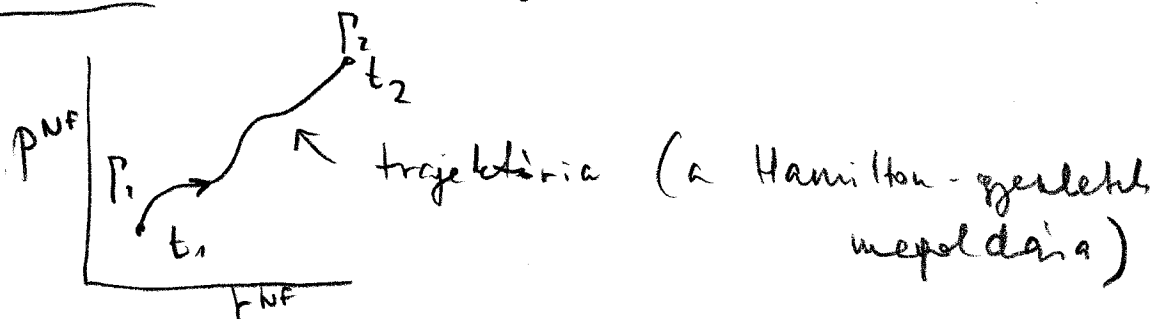
F szabadsági fokok száma (lehetőséges mozgási módok száma)

mozgásforma	n atom 1D	n atom 3D
transzláció	3	3
rotáció	2	3
vibráció	$2(3n-5)$	$2(3n-6)$

Klasszikus mechanika: állapot leírásához NF impulzus és
 NF helykoordináta

Fázispont: $\{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots, p_{xN}, p_{yN}, p_{zN}\}$

Fázistér: $2NF$ dimenziós tér



A rendszer izolált: $H = \text{all.}$ a r.n. konzervatív

A r.n. nem izolált: $H \neq \text{all.}$ a r.n. nem konzervatív
vagy pályák lehetnek

Dinamikai mennyiségek átlagértékük körül ingadozások

(2)

$$U = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E(\Gamma) dt \quad \Gamma = \Gamma(t)$$

Helyettesítendő sokaságátalaggal:

$$U = \int P_N(\Gamma) E(\Gamma) d\Gamma$$

$P_N(\Gamma) d\Gamma$ annak a normált veseje, hogy a sokaság egy tagjának fázispontja Γ és $\Gamma + d\Gamma$ közé esik

Analóg módon a kvantum esettel.

$$P_N(\Gamma) d\Gamma = \frac{\exp(-H/kT) d\Gamma}{\int \dots \int \exp(-H/kT) d\Gamma} \leftarrow \text{fázisintegrál}$$

Mi a kapcsolat az állapotösszeggel?

$$Q = \sum_i e^{-E_i/kT} = c \cdot \int \dots \int e^{-H(\Gamma)/kT} d\Gamma$$

$$\underline{\underline{c = ?}}$$

$c \neq 1$, mivel

- (1) a molekulák magján közbülső állapotok lennének
- (2) a fáziskoordináták (\vec{p}_i, \vec{r}_i) nem definiáltak egyenértékűen a határolás pontosságával (Heisenberg)

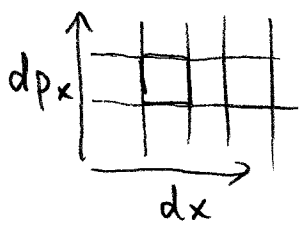
(1) a fázisintegrálban a részecskék megkülönböztethetőségét, amit túl sok állapotot számlálunk össze

1. 2. 3. valószínűsége ugyan, amit 1. 2. 3.

N molekula esetén $N!$ -nos több állapotot $\Rightarrow c \sim \frac{1}{N!}$
(kristálynál nincs ez a tény)

(2) Egy részecskére :

Az integrál valószínűsége q összeg



$$\int e^{-H/kT} dx dp_x \approx \sum_i e^{-H_i/kT} \Delta x_i \Delta p_i$$

H_i a legkisebb ilyen egység!

Heisenberg:

$$\Delta x \cdot \Delta p = h$$

Teljes rendszer : h^{FN}

Teljes : $c = \frac{1}{N! h^{FN}}$

$$Q = \frac{1}{N! h^{FN}} \int \dots \int \exp\left(-\frac{H(\Gamma)}{kT}\right) d\Gamma$$

Klasszikus kanonikus állapotösszeg

Kvaziklasszikus állapotösszeg

(4)

1. feltételek: $H_{op} = H_{op}^{TK} + H_{op}^{int}$

TK: tömegközépponti: transzláció, potenciális en.

int: internál, belső, rugó, forgás

$$Q = \sum_{i,j} \exp\left(-\frac{E_i^{TK} + E_j^{int}}{kT}\right) = \underbrace{\left(\sum_i \exp\left(-\frac{E_i^{TK}}{kT}\right)\right)}_{Q_{TK}} \underbrace{\left(\sum_j \exp\left(-\frac{E_j^{int}}{kT}\right)\right)}_{Q_{int}}$$

$$Q_{int} = Q_{int}(N, g=0, T)$$

független a hővezetéstől

2. feltételek: Q_{TK} klasszikusan kezelhető

$$\underline{F=3}$$

$$H_{TK} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2}{2m} + E_p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

$$Q_{TK} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp\left(-\frac{H_{TK}}{kT}\right) d\vec{p}^{3N} \cdot d\vec{r}^{3N} =$$

$$= \frac{1}{N! h^{3N}} \underbrace{\int \dots \int \exp\left[-\frac{\sum_i (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)}{2mkT}\right] d\vec{p}^{3N}}_{?} \cdot \underbrace{\int \dots \int e^{-E_p/kT} d\vec{r}^{3N}}_Z$$

konfigurációs int.

ugyanis minden rétekszék is minden koordinátára:

$$\left(\int \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mkT}\right) dp_x \cdot \int \exp\left(-\frac{p_y^2}{2mkT}\right) dp_y \cdot \int \exp\left(-\frac{p_z^2}{2mkT}\right) dp_z \right)^N =$$
$$= \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp \right)^{3N} = \left(\sqrt{2\pi mkT} \right)^{3N} = (2\pi mkT)^{3N/2}$$

$$Q_{TK} = \frac{1}{N!} \left(\underbrace{\sqrt{\frac{2\pi m kT}{h^2}}}_{\Lambda} \right)^{3N} Z = \frac{1}{N!} \Lambda^{3N} \cdot Z$$

de-Broglie hullámhossza

Ideális gáz: $Z = \int e^0 d\vec{r}^N = (\int d\vec{r})^N = V^N$ $U_p = 0$

Molekuláris (atomlátsi) állapotösszeg:

$Q = q^N$ megkülönböztethető

$Q = \frac{1}{N!} q^N$ megkülönböztethetetlen

$$Q = Q_{TK} \cdot Q_{int} = \frac{1}{N!} \underbrace{\Lambda^{3N} \cdot V^N}_{\text{transzláció}} \cdot \underbrace{Q_{int}}_{\text{belső}} \cdot \underbrace{\frac{Z}{V^N}}_{\text{intermolekuláris}}$$

$$q_{tr}^N = \underbrace{\left[\left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V \right]^N}_{q_{tr}}$$

Ezt megkaphatjuk kvantummechanikai úton is:

Dobozba zárt részecske energianivelei (1. dim):

$$E_i = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$q_{tr}^{kv} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp\left[-\frac{h^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{8mV^{2/3} kT}\right] = \left(\sum_n \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8mV^{2/3} kT}\right) \right)^3 =$$

$$= \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{h^2 n^2}{8mV^{2/3} kT}\right) dn \right)^3 = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi m V^{2/3} kT}{h^2}} \right)^3 = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

Tranzlációs jékülélok a termodinamikai

(6.)

menüységeket

$$Q_t = \frac{1}{N!} q_t^N$$

N! helye meggyezés kérdése

Energia:

$$U_t = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial T} \right)_{V,N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{1}{N!} q_t^N}{\partial T} \right) =$$

nem függ T-től
↓

$$= kT^2 \left(\cancel{\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{N!}} + \frac{\partial}{\partial T} N \ln q_t \right) = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln C \cdot T^{3/2}$$

$$= NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln T^{3/2} = NkT^2 \cdot \frac{3}{2} \underbrace{\frac{\partial}{\partial T} \ln T}_{\frac{1}{T}} = \underline{\underline{\frac{3}{2} NkT}}$$

Komparatív

Nyomás:

$$P_t = kT \left(\frac{\partial \ln Q_t}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln(C \cdot V)^N = NkT \underbrace{\frac{\partial}{\partial V} \ln V}_{\frac{1}{V}} = \frac{NkT}{V}$$

nem függ V-től

Entropia:

$$S_t = k \ln Q_t + \frac{U_t}{T} = k \ln q_t^N - k \ln N! + \frac{3}{2} Nk =$$

$$= Nk \ln q_t - k(N \ln N - N) + \frac{3}{2} Nk =$$

$$= Nk \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V - Nk \ln N + \frac{5}{2} Nk =$$

$$= Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right]$$

Sackur-Tetrode
egyenlet

Belső szabadsági fokok

(7)

$$Q_{int} = q_{int}^N = (q_f \cdot q_v \cdot q_e)^N$$

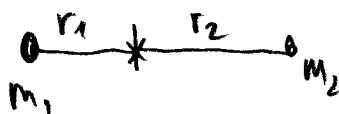
Rotáció:

(1) Lineáris molekula:

$$E_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1) k \theta_f$$

ahol J : forgási kvantumszám

$I = \sum_i m_i r_i^2$ tehetetlenségi nyomaték
főtengelyekre, amit átveszünk a
tömegközéppontban: $m_1 r_1 = m_2 r_2$



$\theta_f = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ forgási karakterisztikus hőmérséklet

$$q_f = \frac{1}{\sigma} \sum_J (2J+1) \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_f}{T}\right] =$$

$$= \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{J(J+1)\theta_f}{T}\right] dJ =$$

$$= \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} 2J \exp\left[-\frac{J^2\theta_f}{T}\right] dJ =$$

$$= \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} \left(-\frac{T}{\theta_f}\right) e^u du =$$

$$= \frac{1}{\sigma} \left(-\frac{T}{\theta_f}\right) \left[e^u \right]_0^{\infty} = \frac{T}{\sigma \theta_f}$$

$$u = -\frac{J^2\theta_f}{T}$$

$$\frac{du}{dJ} = -\frac{2J\theta_f}{T}$$

$$2J dJ = du \cdot \left(-\frac{T}{\theta_f}\right)$$

$$\sigma = 2 \quad \text{O}_2 - \text{re}$$

$$\sigma = 1 \quad \text{CO} - \text{re}$$

kegýtönsöt helyett

hánc:

szimmetrián

Klasszikusan ua: (2.10)

(2) 3D molekula

(8)

$$q_f = \frac{\pi^{1/2}}{h^3} \left(\frac{8\pi^2 I_x kT}{h^2} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{8\pi^2 I_y kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_z kT}{h^2} \right)^{1/2}$$

Järvelökök termodynami kani mennyiräykehä

Energia :

Lin. mol. : $U_f = NkT^2 \frac{\partial \ln q_f}{\partial T} = NkT^2 \frac{1}{T} = NkT$

3D. mol. : $U_f = NkT^2 \frac{\partial \ln q_f}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT$

} ekvipartitsio

Nyomäs : $P_f = kT \frac{\partial \ln q_f^N}{\partial V} = 0$

↑
nen jättä V-töl

Entropia : $S_f = k \ln q_f^N + \frac{U_f}{T} = Nk \left(\ln q_f + \frac{U_f}{2} \right)$

↙ 2 v. 3

Vibráció

(9)

Egy nemlineáris nemező molekula esetében $3s-6$ rezgési módusa van.
 s az atomok száma

Egy-egy ilyen módusban az atomok lineáris rezgőmozgást végeznek egymáshoz képestük körüli (lin. oszcillátorok).

Oscillátor Schrödinger egyenlete:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = 0$$

$E_p(x)$ potenciális energia

k : rugóállandó

Stacionárius állapotok energiáinak:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \nu = a \text{ rezgési frekvencia}$$

$3s-6$ módusra:

$$E_t = \sum_{i=1}^{3s-6} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i$$

Vibrációk molekuláris állapotosny:

$$q_r = \sum_{n_1, \dots, n_{3s-6}} e^{-(E_{n_1} + \dots + E_{n_{3s-6}}) / kT} = \underbrace{\left(\sum_{n_1} e^{-E_{n_1} / kT} \right)}_{q_{r,1}} \dots \underbrace{\left(\sum_{n_{3s-6}} e^{-E_{n_{3s-6}} / kT} \right)}_{q_{r,3s-6}} = \prod_{i=1}^{3s-6} q_{r,i}$$

$$q_{r,i} = \sum_i e^{E_{n_i} / kT}$$

i . módus molekuláris vibrációk állapotosny

Sorozatössze:

$$\begin{aligned} \sum_n e^{n\ln e} &= 1 + e + e^2 + e^3 + \dots = f \\ e + e^2 + e^3 + e^4 + \dots &= ef \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \cdot e$$
$$1 = f(1-e) \Rightarrow f = \frac{1}{1-e}$$

$$q_{r,i} = \frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1 - e^{-h\nu_i/kT}}$$

Einstein-féle formula

Termodinamikai mennyiségek

Berezzük a rezgési karakterisztikus hőmérsékletet:

$$\Theta_{r,i} = \frac{h\nu_i}{k} \Rightarrow q_{r,i} = \frac{e^{-\Theta_{r,i}/T}}{1 - e^{-\Theta_{r,i}/T}}$$

$$U_r = \sum_{i=1}^{3r-6} U_{r,i}$$

Klasszikus határeset: $T \rightarrow \infty \quad \frac{h\nu}{kT} \rightarrow 0 \Rightarrow e^{-\frac{h\nu}{kT}} = 1 - \frac{h\nu}{kT}$

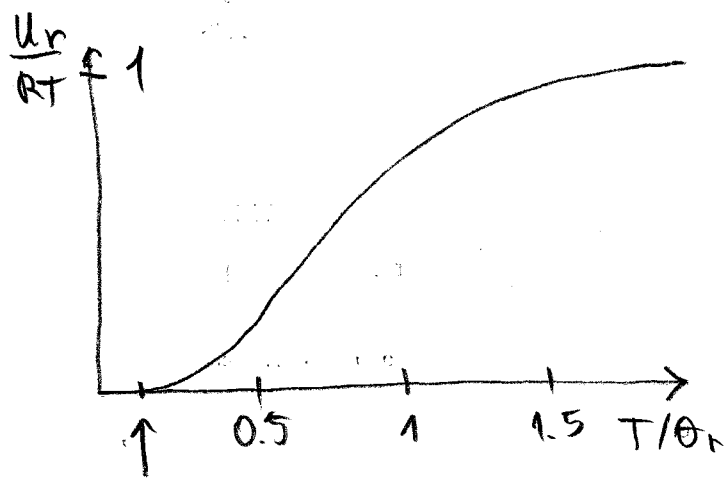
$$q_{r,i}^{kl} = \frac{1 - \frac{h\nu}{2kT}}{1 - (1 - \frac{h\nu}{kT})} = \frac{kT}{h\nu} - \frac{1}{2} \approx \frac{kT}{h\nu}$$

Energia:

$$U_{r,i} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{r,i}}{\partial T} \right) = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\Theta_{r,i}}{2T} + \ln(1 - e^{-\Theta_{r,i}/T}) \right] =$$

$$= NkT^2 \frac{\Theta_{r,i}}{2T^2} - NkT^2 \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{r,i}/T}} (e^{-\Theta_{r,i}/T}) \frac{\Theta_{r,i}}{T^2} = \frac{Nk\Theta_{r,i}}{2} + \frac{Nk\Theta_{r,i}}{e^{\Theta_{r,i}/T} - 1}$$

Klasszikusan $U_{r,i}^{kl} = NkT^2 \cdot \frac{1}{T} = NkT$ (2 db $\frac{1}{2}kT$ szab. fokozat)



Pl.: CO : $\Theta_r = 3120K$
 $T = 300K$
 $\frac{T}{\Theta_r} = 0.0962$

Klasszikusan nem kezelhető, sőt sőt sőt alkalmazható