Termodinamika és statisztikus mechanika

Nagy, Károly

Termodinamika és statisztikus mechanika

Nagy, Károly

Publication date 1991
Szerzői jog © 1991 Dr. Nagy Károly

Dr. Nagy Károly - tanszékvezető egyetemi tanár, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

A könyv bírálói:

DR. LOVAS ISTVÁN - egyetemi tanár, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

DR. KONDOR IMRE - egyetemi tanár, a fizikai tudomány doktora

Bírálók:

DR. KETSKEMÉTY ISTVÁN - a fizikai tudomány doktora, egyetemi tanár

DR. NAGY ELEMÉR - az MTA levelező tagja, egyetemi tanár

Készült a művelődési és közoktatási miniszter rendeletére

© Dr. Nagy Károly, Budapest 1991

Tankönyvkiadó Vállalat • A kiadásért felelős: Vilhelm József igazgató • Szedte a Fényszedő Központ Kft (910422/10) 91/0004 Franklin Nyomda, Budapest • Felelős vezető: Mátyás Miklós igazgató •Raktári szám: 42 326 •Felelős szerkesztő: Török Erzsébet •Műszaki vezető: Telekes György igazgatóhelyettes•Műszaki szerkesztő: Pákozdy Katalin • A kézirat nyomdába érkezett: 1991. január • Megjelent: 1991. augusztus •Példányszám: 2000 • Terjedelem: 31,46 (A/5) ív Készült fényszedéssel, íves ofszetnyomással

Tartalom

ELŐSZÓ viii
BEVEZETÉS viii
1. A FENOMENOLÓGIAI TERMODINAMIKA 1
Alapfogalmak 1
A hőmérséklet 3
Hőmennyiség. Hőkapacitás, mólhő 4
A termodinamika első főtétele 6
A munka 8
Az entalpia 11
A hőkapacitás. Fajhő 12
Az ideális gázok állapotváltozásai 16
Izotermikus folyamatok 16
Állandó térfogaton végbemenő (izochor) folyamatok 18
Izobár folyamatok 18
Adiabatikus állapotváltozások 19
Carnot-féle körfolyamat ideális gázzal 21
A termodinamika második főtétele 25
A Carnot-tétel 25
A Carnot-féle hatásfok függetlensége az anyagi minőségtől 27
Termodinamikai hőmérséklet 28
Az entrópia 29
Irreverzíbilis folyamatok 32
A második főtétel matematikai megfogalmazása 35
Az ideális gáz entrópiája 37
A második főtétel néhány következménye 38
A termodinamikai egyensúly feltételei 42
Termodinamikai egyenletek 44
Makroszkopikus rendszerek változó anyagmennyiséggel 48
A termodinamika harmadik főtétele 52
Egyfajta anyag több fázisának termodinamikai egyensúlya 58
Kétfázisú rendszerek. Elsőrendű fázisátalakulások 61
Másodrendű fázisátalakulások. Para- és ferromágneses anyagok 72
Többkomponensű rendszerek egyensúlya. A Gibbs-féle fázisszabály 80
Ideális gázok keverékének termodinamikai egyensúlya. A tömeghatás törvénye 84
Híg oldatok egyensúlya 92

Oldatok fagyáspontjának csökkenése, forráspontjainak emelkedése ... 96
Oldatok gőznyomásának csökkenése ... 99
Az ozmózisnyomás ... 100
Szódavíz (üdítőitalok) ... 102
A hőmérsékleti sugárzás termodinamikai leírása ... 105
A termodinamikai egyensúly. Kirchhoff törvénye ... 108
A sugárnyomás ... 114
A Stefan-Boltzmann-törvény ... 116
A sugárzás entrópiája ... 119
A sugárzás állapotának adiabatikus változása ... 120
A Wien-féle eltolódási törvény ... 122
2. A GÁZOK KINETIKAI ELMÉLETE ... 131
Az eloszlásfüggvény ... 131
A Maxwell-féle sebességeloszlás ... 135
A gáz nyomásának és hőmérsékletének molekuláris értelmezése. Az ideális gáz állapotegyenlete ... 139
A Maxwell-féle sebességeloszlás és néhány fontosabb mennyiség középértéke ... 144
A kétatomos molekulák belső energiája és mólhője ... 149
Molekulák ütközése egymással és az átlagos szabad úthossz ... 158
A viriáltétel ... 165
Az eloszlásfüggvény változása. A Boltzmann-féle transzportegyenlet ... 172
Az egyensúlyi eloszlás és a Boltzmann-féle *H*-tétel ... 176
A Maxwell-Boltzmann-eloszlás ... 180
A kinetikai elmélet és a termodinamika kapcsolata ... 184
Transzportjelenségek (Kiegyenlítődési folyamatok az egyensúlyi állapot közelében) ... 186
Diffúzió ... 189
Hővezetés gázokban ... 191
A belső súrlódás ... 195
Az elektromos vezetés fémekben ... 198
3. STATISZTIKUS MECHANIKA ... 202
A fizikai rendszer makro- és mikroállapotai ... 202
A statisztikus mechanika elvei ... 206
Entrópia és valószínűség ... 209
A hőmérséklet és a nyomás értelmezése a statisztikus mechanikában. A kémiai potenciál ... 211
A zárt fizikai rendszer statisztikus termodinamikája ... 217
A Gibbs-féle kanonikus eloszlás ... 223
Az entrópia általános definíciója ... 234
A környezettel termikusán kölcsönható rendszerek statisztikus termodinamikája ... 237

Állandó nyomáson és hőmérsékleten tartott részrendszer egyensúlyi állapota 240
A nagy kanonikus eloszlás 245
A harmadik főtétel 251
Az ideális gáz statisztikus tárgyalása 252
Az ekvipartíció-tétel 265
A Maxwell–Boltzmann-eloszlás 269
A valódi gázok 273
A szilárd anyagok mólhője 282
Paramágneses anyagok mágneses térben 288
Negatív hőmérséklet 292
A hőmérsékleti sugárzás statisztikus mechanikai tárgyalása 295
Kvantumstatisztikák. Fermi–Dirac-, Bose–Einstein-eloszlás 300
A Planck-törvény levezetése a fotongázmodell alapján 307
Az ideális bozongáz viselkedése alacsony hőmérsékleten 309
Ideális fermiongáz. Fermi–Dirac-eloszlás 317
Elfajult fermiongáz 320
Elektrongáz fémekben 328
Az elektrongáz paramágnessége 330
A termikus emisszió 333
A. FÜGGELÉK 338
A fáziscella nagysága 338
Az *n*-dimenziós gömb „térfogata” és „felülete” 340

Az ábrák listája

1. 8
2. 10
3. 14
4. 17
5. 20
6. 22
7. 30
8. 40
9. 53
10. 53
11. 65
12. 65
13. 67
14. 70
15. 71
16. 97
17. 103
18. 107
19. 109
20. 110
21. 114
22. 116
23. 122
24. 123
25. 138
26. 139
27. 140
28. 144
29. 145
30. 149
31. 150
32. 153
33. 157
34. 159
35. 169

36. 179
37. 196
38. 212
39. 218
40. 224
41. 233
42. 240
43. 246
44. 276
45. 279
46. 280
47. 282
48. 295
49. 297
50. 315
51. 316
52. 321
53. 328

ELŐSZÓ

A tudományegyetemek fizika szakos tanárjelöltjeinek Írott négykötetes elméleti fizika tankönyvsorozat negyedik kötete van az olvasó kezében. Az elméleti fizikát négy féléven keresztül tanulják a tanárjelöltek, Elméleti mechanika, Elektrodinamika és relativitáselmélet. Kvantummechanika, valamint Statisztikus mechanika tantárgyakra bontva. A befejező félév tananyagát öleli fel ez a negyedik kötet. Pontosabban szólva, kicsit többet annál, mert az első fejezet a fenomenológiai termodinamikát tartalmazza, ami korábban a kísérleti fizika keretében került előadásra. A legújabb tanterv azt sugallja, hogy az elméleti tárgyak között a statisztikus mechanika előtt kerüljön sor ennek rövid összefoglalására. Ennek elősegítését szolgálja a könyv első fejezete.

A második fejezet a kinetikai gázelméletről ad rövid ismertetést. Ez a fejezet kimondottan pedagógiai szempontok alapján került a könyvbe. Az a célja ennek a rövid fejezetnek, hogy a leendő tanárnak a statisztikus fizika középiskolai oktatásában segítséget nyújtson néhány alapvető fizikai mennyiség statisztikus értelmezéséhez.

A könyv fő mondanivalója a harmadik fejezetben található. A statisztikus mechanikának a Gibbs-féle eloszlásfüggvényre alapozott bevezető jellegű felépítése után néhány fontosabb alkalmazás szerepel itt egyrészt új ismeretközlés, másrészt a statisztikus fizikai módszer bemutatása céljából. A könyv megírása során – miként az előző köteteknél is tettem – azt tartottam szem előtt, hogy tanárjelöltek számára készül, és majd tudományos háttérként fogja segíteni munkájukat.

Befejezésül köszönöm a könyv bírálóinak megjegyzéseit, de különösen Sasvári László és Tél Tamás adjunktus uraknak a kézirat gondos átnézése során tett észrevételeit és a velük folytatott hasznos beszélgetéseket. Végül kifejezem hálás köszönetemet feleségemnek, aki e könyvsorozat megírása során türelemmel volt mellettem és a nyugodt körülmények megteremtésével segítette munkámat.

Budapest, 1990. május

Dr. Nagy Károly

BEVEZETÉS

A huszadik század alapvető fizikai kutatásaiban lényegében két törekvés érvényesül. Egyrészt az anyag belső szerkezetének egyre finomabb részleteit igyekszünk megismerni, másrészt az elemi összetevők mozgástörvényeinek ismeretében próbáljuk megmagyarázni a makroszkopikus testek tulajdonságait. Az első csoportba tartozó kutatások a fizikatörténet legszebb lapjaira került eredményekkel gazdagították a világról alkotott ismereteinket. A fizikai megismerésnek a kvantumhipotézissel kezdődő diadalútja ma sem halványuló ragyogással íveli át az egész huszadik századot, és napjainkban is örök értékű felfedezésekkel gazdagítja a természetre vonatkozó tudásunkat.

Az a másik törekvés, hogy az alkotórészek mozgástörvényei alapján magyarázzuk meg a fizikai rendszer egészének a sajátságait, már a múlt században szép sikereket ért el a gázok esetében, különösen *Ludwig Boltzmann* úttörő munkássága nyomán. A gáz alkotóelemeinek az atomokat, illetve a molekulákat tekintve, az ún. kinetikus gázelmélet számos olyan szép eredményt hozott, amelyek egyrészt a megfigyelt jelenségek mélyebb

megértését tették lehetővé, másrészt a hőtan alapfogalmainak (hőmérséklet, belső energia, entrópia s.í.t.) teljesen új, szemléletes értelmezést adtak. Bár az elmélet elég sok feltevést tartalmazott, a gázok állapotegyenletének a levezetése meggyőző erővel hatott. A későbbi (napjainkban is folyó) kutatások a feltevéseket a minimálisra csökkentették, és eközben olyan egységes módszert dolgoztak ki, amely nemcsak gázokra, hanem bármely makroszkopikus fizikai rendszerre alkalmazható. Az így kialakult elmélet a statisztikus mechanika vagy az újabban szélesebb értelemben vett statisztikus fizika. Könyvünkben ennek alapjait ismertetjük, és bemutatunk néhány egyszerűbb fontos alkalmazást.

A fizika szakos tanárjelöltek elméleti fizika előadásainak sorozatában a statisztikus fizika a kvantummechanika után következik. Így követi a logikailag természetes sorrendet. Ugyanis az anyag alkotórészeinek mozgástörvényeit és kölcsönhatásaikat megismerve vállalkozhatunk arra, hogy a makroszkopikus rendszerek sajátságait alkotórészeik alapján, ún. anyagszerkezeti alapon értelmezzük és magyarázzuk. Végeredményben ezt a logikai felépítést követi e tankönyvsorozat is, azzal a kis különbséggel, hogy e negyedik kötet első fejezetében mintegy kitérőként összefoglaljuk a fenomenológiai termodinamikát. Ezt azzal indokoljuk, hogy egyrészt nagyon hiányos lenne nélküle e könyvsorozat, másrészt a statisztikus mechanikában sokszor hivatkozunk a fenomenológiai termodinamikára.

A második fejezet tartalma – mint azt már az Előszóban jeleztem – pedagógiai megfontolások alapján került a könyvbe. Ez foglalkozik az ún. kinetikai elmélettel, pontosabban szólva, annak elemi megfogalmazásával. Az itt bemutatott szemlélet az, ami a középfokú oktatásba is könnyűszerrel bevihető.

A harmadik fejezet a könyv fő része. A statisztikus mechanika alapjaival, a termodinamika főtételeinek statisztikus értelmezésével, és az elmélyítést szolgáló néhány fontosabb alkalmazással foglalkozik. Utóbbiakat úgy válogattuk össze, hogy harmonikusan illeszkedjék a fizika többi fejezetéhez, és megfelelő kiegészítése legyen akár a szilárdtestfizikában vagy a magfizikában szerzett ismereteknek.

1. fejezet - A FENOMENOLÓGIAI TERMODINAMIKA

A fizikai megismerés történeti folyamatában kezdetben a fenomenológiai módszerek alakultak ki. Ezeknek az a lényeges közös jellemzőjük, hogy a vizsgált test vagy pontosabban szólva, makroszkopikus rendszer belső szerkezetére vonatkozóan semmilyen ismeretet vagy hipotézist nem tételeznek fel. A tapasztalatból leszűrt néhány általános érvényű megállapítást alaptörvénynek fogadjuk el, és ezekből mint az elmélet axiómáiból vezetjük le a rendszerre vonatkozó további törvényszerűségeket.

Az anyagra jellemző speciális sajátságokat kísérleti úton meghatározható paraméterekkel, ún. anyagi együtthatókkal vesszük figyelembe. Utóbbiak általában függnek még külső feltételektől is, így pl. a környezet hőmérsékletétől.

Mivel a fenomenológiai elméletek a tapasztalatra vannak építve, a megismerés későbbi folyamatában sem szorulnak módosításra. Legfeljebb az derül ki, hogy az érvényességi körük többé–kevésbé korlátozott. Ez minden fenomenológiai elméletnél így van. Amikor a jelenségek leírásán túlmenve, a mélyebben fekvő okokra alapozott magyarázatot és értelmezést keressük, az elmélet korlátaiba ütközünk. Továbbmenni az anyag belső szerkezetére vonatkozó ismeretek vagy feltevések alapján lehet csak. így vezet el a megismerés töretlen vonala az anyag mikroszerkezetére vonatkozó elméletekhez, majd az ezekre alapozott kinetikai vagy statisztikus módszerekhez, amelyekkel lehetővé válik a makroszkopikus rendszerek tulajdonságainak mikrofizikai magyarázata és a fenomenológiai alaptörvények anyagszerkezeti értelmezése.

A termodinamikában olyan fizikai jelenségekkel foglalkozunk, illetve makroszkopikus rendszerek olyan tulajdonságait tanulmányozzuk, amelyek általában függnek a hőmérséklettől, és legtöbbször hő felvételével vagy leadásával vannak kapcsolatban.

Mielőtt a termodinamika három főtételét a tapasztalatra hivatkozva megfogalmazzuk, röviden összefoglaljuk azokat az alapfogalmakat és mennyiségeket, amelyekre az elmélet kifejtésénél szükségünk lesz. Ezek legtöbbje a korábbi tanulmányokból – különösen a mechanikából és az elektrodinamikából – már ismert. Az új fogalmak és mennyiségek bevezetésénél a fizikában megszokott eljárást követjük. Ha egyszerű fogalmi definíció adható, akkor ezt választjuk, ha nem, akkor a fogalom körülírása, érzékeltetése után a mérési eljárást adjuk meg definíció helyett.

Alapfogalmak

A termodinamikában és a statisztikus fizikában nagyon gyakori a makroszkopikus jelző használata. Ezt olyan fizikai rendszerek, testek méretének jellemzésére használjuk, amelyeket alkotó részek együttes szabadsági fokainak a száma igen nagy. Tulajdonképpen megállapodás dolga, hogy a határt, amelyen túl már makroszkopikusnak nevezzük a testeket, hol húzzuk meg. Célszerű azt mondani, hogy a szabad szemmel látható testeket nevezzük makroszkopikusnak.

A fizikai rendszerek állapotát termodinamikai szempontból több, a rendszerre vonatkozó mennyiséggel lehet jellemezni. Ezek az ún. termodinamikai változók vagy állapotjelzők két csoportba oszthatók: extenzív és intenzív mennyiségekre. Az extenzívek a rendszer anyagmennyiségének változtatásával arányosan változnak. Ilyenek pl. a térfogat, a tömeg, a mólszám s.í.t. Az intenzívek függetlenek az anyagmennyiségtől: pl. nyomás, hőmérséklet, mágneses térerősség s.í.t. *A termodinamikai állapot* egyértelműen leírható néhány független (extenzív vagy intenzív) változó

megadásával. Ezek száma függ a rendszer fajtájától. Pl. az ideális gáz állapota a mólszám, a nyomás és a térfogat megadásával egyértelműen meg van határozva.

A dinamikai elméletekben az állapot változásának a tanulmányozása áll az érdeklődés homlokterében. Ennek megfelelően a hangsúlyt a mozgástörvényre helyezzük, vagyis a mozgásegyenleteknek adott feltételek mellett érvényes megoldását keressük. A termodinamikában ezzel szemben általában nem az állapot változását vizsgáljuk, hanem a rendszer fizikai sajátságait egy speciális állapotban, az ún. *termodinamikai egyensúly* állapotában tanulmányozzuk. A termodinamikai egyensúlyt azzal a tulajdonságával definiáljuk, hogy az állapotjelzők értékei mindaddig állandóak maradnak, amíg a külső feltételek meg nem változnak. Ha a rendszer állapotát jellemző paraméterek megváltoznak, akkor a rendszer állapota is megváltozik. Ezt az állapotváltozást *termodinamikai folyamatnak* nevezzük; pl. ha a test környezetének a hőmérsékletét megváltoztatjuk, akkor hőenergia áramlik a testbe vagy abból a környezetbe mindaddig, amíg a hőmérséklet-különbség ki nem egyenlítődik, tehát az egyensúly beálltáig.

Ha a külső feltételek olyan lassan változnak, hogy a rendszert közben bármely időpillanatban egyensúlyban levőnek tekinthetjük, akkor a folyamatot *kvázisztatikusnak* nevezzük. Természetesen ilyenkor a különböző egyensúlyi állapotok folytonos egymásutánjáról van szó.

Gondoljuk el, hogy valamilyen rendszer a külső feltételek nagyon lassú változtatása közben egyensúlyi állapotokon keresztül jut el a kezdő állapotból a végállapotba. Ezután változtassuk a külső feltételeket a fordított irányba. Ha a rendszer eközben a végállapotból az előbbi kezdeti állapotba ugyanazon egyensúlyi állapotokon keresztül jut vissza, mint az eredeti folyamat során, akkor a folyamatot *megfordíthatónak (reverzíbilisnek)* nevezzük. Ilyenkor a vizsgált rendszer és környezetének állapotában maradandó változás nem következett be. A megfordítható folyamatok kvázisztatikusak, de a fordított állítás már nem mindig igaz; pl. gáznak végtelen lassú kiterjedése légüres térbe kvázisztatikus, de nem megfordítható folyamat. A természetben leginkább olyan termodinamikai folyamatok játszódnak le, amelyek nem fordíthatók meg, *irreverzíbilisek.* A rendszer a kezdeti állapotba csak úgy vihető vissza, hogy a környezetében maradandó változás áll be; pl. munkát kell közben végeznünk, amelyet nem nyerünk vissza, vagy hőt vesz fel a rendszer a környezettől.

Egy makroszkopikus rendszer állapotát jellemző termodinamikai paraméterek függhetnek egymástól. Az egyensúlyi állapotra vonatkozó állapotjelzők közötti függvénykapcsolatot nevezzük *állapotegyenletnek.* Ha a rendszer nyomását *p*-vel, térfogatát *V*-vel, hőmérsékletét *T*-vel, a mólszámot *n*-nel jelöljük, akkor a közöttük fennálló összefüggést valamilyen

$$f(p, V, T, n) = 0$$

egyenlet alakjában fejezhetjük ki. Ez a rendszer állapotegyenlete. Utóbbit a termodinamikában kísérleti úton határozzuk meg. Az egyenletben szereplő változók száma függ a külső körülményektől, amelyeket mellékfeltételekkel veszünk tekintetbe. Gyakran előfordulnak olyan folyamatok, amelyek során a hőmérséklet vagy a nyomás, esetleg a térfogat állandó. Ezekben az esetekben adott mólszám mellett csak egy állapotjelző változhat szabadon, a másikat már meghatározza az állapotegyenlet; pl. ha a hőmérsékletet állandó értéken tartjuk, a nyomás csak a térfogattól függ.

A hőmérséklet

A termodinamikában a fizika más fejezeteiből már ismert fogalmakhoz két új fogalom járul. Az egyik a *hőmérséklet,* a másik a hőmennyiség, vagy pontosabban fogalmazva a *hőenergia.* Először a hőmérséklettel foglalkozunk. A hőmérséklet fogalmának kialakulása érzékszervi tapasztalatainkon alapszik. A környezetünkben levő testeket érintéskor hidegnek, melegnek, forrónak s.í.t. érezzük. Ez teljesen szubjektív megállapítás, mert ugyanazt a tárgyat egyik ember melegebbnek érzi, mint a másik. Vagy ugyanaz az ember a tárgyakat a külső körülményektől függően is más hőmérsékletűnek minősíti. Az objektív meghatározáshoz a hőmérséklet mérésének a módját adjuk meg. Ehhez alapul szolgál az a tapasztalat, hogy a különböző hőmérsékletű testek egymással való érintkezésekor eg3ák felmelegszik, a másik lehűl, és egy idő múlva kiegyenlítődik a hőmérséklet-különbség, beáll a *termikus egyensúly.* Ebben az állapotban az érintkező testek hőmérséklete megegyezik. Ha két test egy harmadikkal egyensúlyban van, akkor egymással is egyensúlyban vannak. Ha az egyik test a mérőműszer, amit *hőmérőnek* nevezünk, akkor azon a termikus egyensúlynak megfelelő közös hőmérséklet leolvasható.

A hőmérő készítéséhez a testek azon tulajdonságát használjuk fel, hogy a hőmérséklet változásával megváltozik pl. a test térfogata, a gáz nyomása vagy egy vezető elektromos ellenállása s.í.t. Ezek a mennyiségek általában monoton függvényei a hőmérsékletnek, legalábbis egy bizonyos tartományban. Ezért alkalmasak arra, hogy a hőmérsékleti skála definiálásához alapul szolgáljanak. Megemlítjük, hogy a víz térfogata nem monoton függvénye a hőmérsékletnek, ezért ez nem alkalmas hőmérő készítésére. Az első folyadékhőmérőt a ma szokásos alakban (folyadéktartóval és kapilláris csővel) 1660-ban készítették [1] . A kiterjedő folyadék alkohol volt. A skálájuk azonban nem volt reprodukálható, mert akkor még nem használtak alappontokat. *Fahrenheit,* danzigi üvegfúvó volt az első, aki reprodukálható alappontokkal készített alkoholos hőmérőket. Alsó alappontnak a szalmiák és jég hidegkeverékének hőmérsékletét választotta, és azt 0°-kal jelölte. A felső alappontul az emberi test hőmérsékletét vette, amelyet 100°-kal jelölt. A két alappont közötti intervallumot száz egyenlő részre osztotta. 1714-ben az alkoholról áttért a higanyra, mert utóbbinak megvan az az előnye, hogy nem nedvesíti a kapilláriscső falát, másrészt könnyen felmelegíthető a víz forráspontjáig, amelyet jól reprodukálható felső alappontnak választott. (Ezt már *Newton* ajánlotta.) Alsó alappontként a jég olvadáspontját vette. Azért, hogy a régi alkoholhőmérővel egyezést érjen el, az alsó alapponthoz 32°-ot, a felsőhöz 212°-ot kellett írnia. Az alappontok közötti intervallum most is egyenletes beosztású, és a mondottak értelmében 180 részre osztott. E két alappont közének száz részre történő egyenletes felosztása *Celsius* svéd matematikustól származik.

Az alkohol- és a higanyhőmérő csak az alappontokat jelzi megegyezően, a közbenső értékek eltérnek egymástól, mert az alkohol és a higany nem egyformán terjed ki.

A hőmérők készítésére az olyan anyagok látszanak alkalmasnak, amelyek kiterjedése a hőmérséklettel az anyagi minőségtől függetlenül egyformán történik. A tapasztalat szerint a ritka gázok megfelelően magas hőmérsékleten és alacsony nyomáson jó közelítéssel egyformán viselkednek. Ha a hőmérsékletet állandó értéken tartjuk, akkor nyomásuk és térfogatuk nagy pontossággal a pV= áll. Boyle-Mariotte-féle törvény szerint változik anyagi minőségtől függetlenül. Változó hőmérséklet mellett pedig a pV szorzat monoton függvénye a hőmérsékletnek. Az olyan gázokat, amelyek pontosan e törvénynek megfelelően viselkednek, ideális gázoknak nevezzük. A reális gázok ideális gázként tárgyalhatok, ha a gáz hőmérséklete jóval magasabb a nyomásnak megfelelő kondenzációs hőmérsékletnél, a nyomásuk pedig alacsony. A Boyle-Mariotte-egyenlet jobb oldalán szereplő állandó értéke ilyen feltételek mellett a tapasztalat szerint az összes gázra ugyanaz, ha a hőmérsékletük megegyezik, és V az ugyanannyi mólszámnak megfelelő gáz térfogatát jelenti. Mivel a pV szorzat a hőmérséklettel monoton változik, és értéke jól mérhető, ezért ezt használjuk fel az ideális gázhőmérsékleti

[1] II. Ferdinánd toszkánai nagyherceg csináltatta az első folyadékhőmérőket.

skála definiálására. Feltesszük, hogy 1 mólnyi mennyiségű gázról van szó, ezért V a továbbiakban 1 mól gáz térfogatát jelenti. A T hőmérsékletet a következőképpen definiálhatjuk. Legyen az ideális gázhőmérséklet arányos a pV szorzattal, $pV = RT$. Megállapodunk továbbá abban, hogy a víz forráspontjának és a jég olvadáspontjának normál állapoton (101 325 Pa nyomáson) vett hőfokkülönbsége legyen 100°. Vagyis $T_f - T_0 = 100$. Megmérjük a pV szorzat értékét a két hőmérsékleten $(pV)_f = RT_f$, $(pV)_0 = RT_0$. A két egyenlet különbségéből:

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

A mért pV értékek alapján az R állandóra R = 8,314 J mol^{-1} K^{-1} érték adódik. Az R neve: *egyetemes gázállandó*. Ennek ismeretében $(pV)_0$ mért értékéből meghatározhatjuk a jég olvadáspontjának normál állapotban vett hőmérsékletét. Erre T_0 = 273, 15 K adódik. A víz normális forráspontja ennek megfelelően T_f= 373,15 K. Az így definiált ideális gázhőmérsékleti skála nemcsak a gáz anyagi minőségétől független, hanem abszolút is, miként az a később ismertetendő második főtételből következik. Gyakran nevezik Kelvin-féle hőmérsékleti skálának is. A hőmérséklet egysége az SI-ben a kelvin [2] .

A gázhőmérők anyagául általában a héliumot választják, mert ez alacsony hőmérsékleten cseppfolyósodik. A gázhőmérővel a hőmérsékletmérés úgy történik, hogy a gáz V térfogatát állandó értéken tartják, és a p nyomást mérik, miután beállt a termikus egyensúly.

A mindennapi életben használt higanyhőmérők Celsius-fokokban mérik a hőmérsékletet. Ennek zéruspontja a jég normális (101 325 Pa nyomáson vett) olvadáspontja. A kelvinben (T), illetve Celsius-fokokban (t) mért hőmérsékletek között a következő egyszerű kapcsolat van:

$$T = t + T_0 = t + 273{,}15.$$

Visszatérve az ideális gázhőmérsékleti skála fenti definíciójához, csupán megemlítjük, hogy a pV=RT lineáris összefüggés helyett ugyanolyan jogon választhattunk volna más függvénykapcsolatot is, pl. a pV logaritmusát vesszük arányosnak a hőmérséklettel. Így a termodinamikai összefüggések sokkal bonyolultabbak lennének. A lineáris összefüggés a lehető legegyszerűbb. Ez az oka annak, hogy mind a tudományban, mind a gyakorlati életben ezt a hőmérsékletdefiníciót használjuk.

Hőmennyiség. Hőkapacitás, mólhő

Mindennapi tapasztalat az, hogy ha egy testet melegítünk, megnő a hőmérséklete; hűtésekor pedig csökken. A jelenség kvantitatív értelmezéséhez bevezetjük a *hőmennyiség* vagy rövidebb szóhasználattal a *hő* fogalmát. Ha egy rendszer hőmérséklete megváltozik, és közben munkavégzés nem történt, akkor azt mondjuk, hogy a rendszer hőt vett fel vagy adott le. A környezettől felvett hő arányos a hőmérséklet növekedésével. A hőmérséklet kis növekedését d ΔT-vel, a felvett hőt ΔQ-val jelölve:

$$\Delta Q = C\Delta T. \quad \text{(1.1. egyenlet)}$$

[2] 1 kelvin a víz hármaspontja termodinamikai hőmérsékletének 273,16-od része.

A C arányossági tényezőt a rendszer *hőkapacitásának* nevezzük. Ez függ a rendszer anyagától és általában a hőfelvétel módjától. Ugyanis tapasztalatból ismert, hogy egy gáz hőmérsékletének ugyanannyi fokkal való emeléséhez különböző hőt kell bevinni a rendszerbe, ha állandó térfogaton vagy állandó nyomáson melegítjük. Ennek megfelelően az állandó térfogaton vett C_V hőkapacitás különbözik az állandó nyomáson értelmezett C_P-től. Az anyag 1 mólnyi mennyiségére vonatkoztatott hőkapacitást *mólhőnek,* az 1 grammra vonatkozót pedig *fajhőnek* nevezzük. A hőkapacitás a rendszer tömegének és a fajhőjének szorzatával egyenlő.

A hőmennyiség egységéül régebben a kalóriát használták. 1 kalória az a hőmennyiség, amely 1 g 14,5 °C hőmérsékletű víz hőmérsékletének egy fokkal való emeléséhez szükséges. Ma a joule-t használjuk egységül, 1 cal = 4,1868 J.

A véges hőmérséklet-növekedés során a rendszer által felvett Q hőt az (1.1) egyenlet hőmérséklet szerinti integrálja adja meg.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C\,dT.$$

A hőkapacitás a tapasztalat szerint igen széles hőmérséklet-tartományban állandónak tekinthető, ezért $Q = C(T_2 - T_1)$. Itt csupán megjegyezzük, hogy a Kelvin-hőmérsékleti skála zéruspontja közelében a hőkapacitás már nem állandó, hanem zérushoz tart. Erről bővebbet a harmadik főtétel kapcsán mondunk majd.

A hőmennyiség definíciójából következik, hogy azt mindig a rendszer két termodinamikai állapota közötti átmenethez rendeljük, és sohasem az állapothoz magához. A felvett vagy leadott Q hő, mint már említettük, függ a két állapot közötti átmenet módjától, a kezdeti és a végállapot nem határozza meg egyértelműen, Q tehát nem állapotfüggvény.

Az első főtétel kapcsán majd részletesen megbeszéljük, hogy a hő a rendszer által felvett vagy leadott energia.

Az olyan makroszkopikus rendszereket, amelyek a környezetükkel nem tudnak hőt cserélni, tehát hőenergiát leadni vagy felvenni, *hőszigetelt* rendszereknek nevezzük. Az ilyen rendszerek termodinamikai állapota azért még megváltozhat. A hőszigetelt rendszerekben lejátszódó folyamatokat a $\delta Q = 0$ egyenlet jellemzi. Ezeket *adiabatikus folyamatoknak* nevezzük.

Még egy gyakran előforduló fogalmat megemlítünk. A *hőtartály* vagy *termosztát* alatt olyan nagy hőkapacitású rendszert értünk, amelynek a hőmérséklete jó közelítéssel állandónak tekinthető még akkor is, ha véges mennyiségű hőt ad le vagy vesz fel a vele érintkező testektől. Mivel a hőkapacitás a fajhőnek és a tömegnek a szorzata, a tartálynak eléggé nagy tömegűnek kell lennie. Ha állandó hőmérsékleten akarunk tartani egy testet, akkor a kívánt hőmérsékletű tartályba helyezzük. A termikus egyensúly beállta után a test a tartály hőmérsékletét veszi fel, és azt tartósan megőrzi.

Természetesen még számos új fogalom és új fizikai mennyiség (pl. entalpia, szabadenergia, entrópia s.í.t.) fordul elő a termodinamikában. Itt csak a leggyakrabban szereplőket foglaltuk össze, a többi a megfelelő helyen kerül bevezetésre.

A termodinamika első főtétele

A bevezetőben részben már megemlítettük, hogy a fenomenológiai hőtan a tapasztalatból megállapított néhány alaptételre van felépítve. Ezeket az axióma-jellegű tételeket a termodinamika *főtételeinek* nevezzük. Az elmélet tárgyalás- módja nagyon hasonlít a Newton-féle mechanikához. Itt is a tapasztalatra hivatkozva megfogalmazzuk a három főtételt, és ezekből kiindulva, matematikai módszerek alkalmazásával jutunk olyan következtetésekhez, amelyek magyarázatot adnak az egyensúlyi állapotban lévő makroszkopikus rendszerek fizikai sajátságaira, illetve az azokban lejátszódó termodinamikai folyamatokra.

Az *első főtétel* az energiatételnek általános megfogalmazása. Eszerint egy rendszer energiájának megváltozása két okra vezethető vissza: egyrészt a külső erőhatások munkát végeznek a rendszeren, és ezzel megnövelik annak energiáját (vagy a rendszer végez munkát, miközben csökken az energiája); másrészt a rendszer hőt vesz fel a környezetétől (vagy ad le). A végzett munka és a hőmennyiség összege megegyezik a rendszer energiájának megváltozásával. Gondoljunk el valamilyen termodinamikai folyamatot, amelynek során a rendszer Q hőt vesz fel a környezetétől, és a külső erők eközben A munkát végeznek a rendszeren. A termodinamika első főtétele szerint a rendszer energiájának U_2-U_1 növekedése a $Q+A$ összeggel egyenlő:

$$U_2 - U_1 = Q + A.$$ (1.2. egyenlet)

Az (1.2) első főtétel amellett, hogy az energia megmaradásának tételét fejezi ki, egyúttal azt a felismerést is tartalmazza, hogy a hő is energia. A Q-t akkor tekintjük pozitívnak, ha a rendszer által felvett hőről van szó. Negatív Q a környezetnek leadott hőt jelenti. Hasonlóképpen, ha A negatív, akkor a rendszer végez munkát.

U_1, illetve U_2 a rendszer energiája a kezdeti, illetve a végállapotban. A vizsgált fizikai rendszer – mint egész – általában nyugalomban van, ezért a mozgási energiától eltekinthetünk, és így U alatt az ún. belső energiát értjük. Ez megegyezik a rendszer Mc^2 nyugalmi energiájával. M a nyugalmi tömeget jelenti. A fenomenológiai termodinamikában megelégszünk ennyivel. Azt a kérdést fel sem vetjük, hogy a belső energia milyen eredetű. Az anyag szerkezetéről ugyanis nem tételezünk fel semmit. A könyvünk későbbi fejezeteiben még visszatérünk erre a kérdésre, és akkor ott a rendszer belső energiája szemléletes fizikai értelmet nyer.

Az energia megmaradását kifejező első főtételből következik, hogy az U belső energia a rendszer termodinamikai állapotát jellemző paraméterek egyértékű függvénye. Azt mondjuk, hogy az U állapotfüggvény. Az állításunk könnyen belátható a következő meggondolással. Feltesszük, hogy a rendszer valamilyen állapotához a belső energiának két értéke tartozik: U és U'. Legyen $U'>U$. Ekkor az $U'-U$ energiakülönbség elvonható a rendszertől anélkül, hogy állapotában bármilyen változás állna be. Így a semmiből nyerhetnénk energiát. Ez ellentmondásban van az energiamegmaradás tételével, ezért a belső energiának a termodinamikai állapot egyértékű függvényének kell lennie. Ha a rendszer valamilyen kezdeti állapotból eljut egy másik állapotba, az energiaváltozás nem függ az átmenet módjától. Azt a kezdeti és a végállapot különbsége egyértelműen meghatározza. Ezt matematikailag úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az állapotjelzők végtelen kicsi megváltozásához tartozó dU energiaváltozás teljes differenciál. Az első főtétel a megfelelő differenciális alakban a következőképpen néz ki:

$$dU = \delta Q + \delta A.$$ (1.2′. egyenlet)

A δQ hőmennyiség és a δA elemi munka nem teljes differenciálok. Ezt hoztuk kifejezésre a δ megjelöléssel. A mondottak értelmében ez azt jelenti, hogy egy termodinamikai folyamat során végzett munka és a felvett vagy leadott hő függ attól, hogy az a folyamat milyen úton megy végbe, ellentétben az energiaváltozással, amely csak a kezdeti és a végállapottól függ. Bár a δQ és a δA külön-külön nem teljes differenciálok, a kettő összege az (1.2') első főtétel szerint már az.

Mivel a belső energia állapotfüggvény, ezért olyan termodinamikai folyamat során, amelynél a rendszer visszatér a kezdeti állapotba, az energiája nem változik meg. Az ilyen folyamatot *körfolyamatnak* nevezzük. Az első főtétel (1.2) kifejezéséből következik, hogy körfolyamatra:

$A+Q = 0$.

Ez azt jelenti, hogy a rendszerbe bevezetett Q hő a rendszer által végzett munkára fordítódik: $Q=-A$.

Abból, hogy a dU teljes differenciál, az alkalmazások szempontjából fontos összefüggés adódik a belső energia állapotjelzők szerinti vegyes parciális deriváltjaira. Mivel a p, V, T állapotjelzők közül az állapotegyenlet következtében csak kettő független, feltehetjük, hogy a belső energia valamelyik kettőnek a függvénye. Legyen $U = U(p, V)$. Képezzük most az U teljes differenciálját:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV.$$

A parciális deriváltak melletti V, illetve p index azt juttatja kifejezésre, hogy a megfelelő differenciálhányados állandó térfogat, illetve állandó nyomás mellett értendő. Mivel a dU az első főtétel következtében teljes differenciál, ezért a vegyes parciális deriváltak megegyeznek egymással:

$$\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p\right]_V.$$

Itt az indexek feltüntetése már felesleges, mert a differenciálhányadosból látszik, hogy melyik két független változóról van szó. Ezért egyszerűen írható:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial p} = \frac{\partial^2 U}{\partial p \partial V}.$$

Természetesen, ha az U nem a p-től és V-től, hanem a p-től és T-től vagy a V-től és T-től függ, akkor

$$\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial p}, \qquad \text{illetve a} \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

egyenlőségeket kapjuk. Ez a három egyenlőség annak a következménye, hogy a *dU* teljes differenciál. Utóbbi pedig az első főtételből következik. Ezért az első főtételt az alkalmazások során gyakran ezekkel az egyenlőségekkel vesszük tekintetbe.

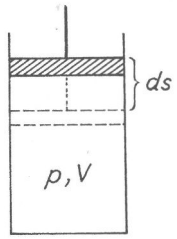
A munka

Térjünk vissza most a munka kifejezéséhez. Utóbbi természetesen függ attól, hogy milyen folyamatról van szó. Tekintsük át a leggyakrabban előforduló eseteket.

1. Gondoljunk egy mozgatható dugattyúval ellátott hengerben levő gázra (1. ábra). Munkát végezhetünk a rendszeren pl. úgy, hogy a dugattyúra erőt fejtünk ki, miközben az elmozdul *ds* szakasszal a külső nyomóerő irányában. Ha az összenyomást olyan lassan végezzük, hogy a rendszer eközben egyensúlyi állapotokon megy keresztül, akkor a külső nyomás megegyezik a gáz *p* nyomásával. A rendszeren végzett elemi munka a külső nyomóerőnek és az irányába eső *ds* elmozdulásnak a szorzata:

$$\delta A = -p\, f\, ds = -p\, dV. \quad \text{(1.3. egyenlet)}$$

1. ábra -



f a dugattyú felületét jelenti. Az *f ds* szorzat a gáz térfogatának a megváltozása: *f ds* = *dV.* A negatív előjel onnan ered, hogy a dugattyú kifelé történő elmozdulását tekintjük pozitívnak. Mivel összenyomásnál $dV<0$, ezért $\delta A>0$, vagyis a korábbi megállapodásunkkal összhangban, valóban a rendszeren végzett munka kifejezését kaptuk. Ha a *p* nyomású gáz kitágul, miközben térfogata *dV*-vel megnő, akkor a gáz által végzett munka *p dV* lesz. A térfogatváltozással együttjáró munkát röviden térfogati munkának nevezzük.

Természetesen a térfogati munka $\delta A = -p\, dV$ kifejezése nemcsak gázra igaz, hanem bármely makroszkopikus testre. Tekintsük pl. az *l* hosszúságú, *q* keresztmetszetű homogén izotrop szilárd rúd izotermikus rugalmas megnyúlását. Ha a feszültségmentes nyugalmi állapothoz képest *x*-szel megnyújtjuk, akkor a mechanikában tanultak szerint

$$\sigma = \frac{Ex}{l}$$

feszültség keletkezik a rúdban, és az ennek megfelelő σq nagyságú, a megnyúlással ellentétes irányú erő tart egyensúlyt a húzóerővel. E a rúd anyagára jellemző rugalmas együttható, az ún. Young-modulus. A dx megnyújtás alatt a külső húzóerő által végzett elemi munka:

$$\delta A = \frac{Eq}{l} x\, dx. \quad \text{(1.4. egyenlet)}$$

Mivel $q\, dx = dV$, másrészt $Ex/l = \sigma = -p$, ezért az (1.4) összefüggés is $\delta A = -p\, dV$ alakú. Most a rúd végén megnyújtáskor húzóerő hat, ez negatív nyomást jelent, és ezért a rendszeren végzett δA munka pozitív. Ha a rudat összenyomjuk, akkor a nyomás megállapodás szerint pozitív, a térfogatváltozás negatív, ezért a rendszeren végzett munka most is pozitív.

2. Vegyünk szemügyre egy mágnesezett testet. A test eredő mágneses nyomatékát jelöljük **m**-mel. Gondoljuk el, hogy ezt a nyomatékot **H** erősségű mágneses térben $d\mathbf{m}$-mel megnöveljük. Eközben munkát végzünk a rendszeren. Az elemi munka kifejezése az elektrodinamikából ismert módon adódik

$$\delta A = \mathbf{H}\, d\mathbf{m}. \quad \text{(1.5. egyenlet)}$$

Hasonló kifejezése van a munkának, amelyet egy szigetelőn végzünk, midőn annak eredő dipólnyomatékát $d\mathbf{p}$-vel megnöveljük **E** erősségű elektromos térben:

$$\delta A = \mathbf{E}\, d\mathbf{p}. \quad \text{(1.6. egyenlet)}$$

3 Végül felidézzük a deformálható testeken végzett munka kifejezését. A $d\varepsilon_{ij}$ deformációk keltéséhez szükséges, a test térfogategységén végzett elemi munka [3]

$$\delta a = \sigma_{ij}\, d\varepsilon_{ij}. \quad \text{(1.7. egyenlet)}$$

(Emlékeztetőül megjegyezzük, hogy ebben a kifejezésben mind az i, mind a j indexre összegezés történik 1-től 3-ig. Ez tehát kettős összeg.)

Valamely makroszkopikus rendszeren végzett elemi munka a legáltalánosabb esetben a

$$\delta A = \sum_{k=1}^{n} X_k\, d\xi_k. \quad \text{(1.8. egyenlet)}$$

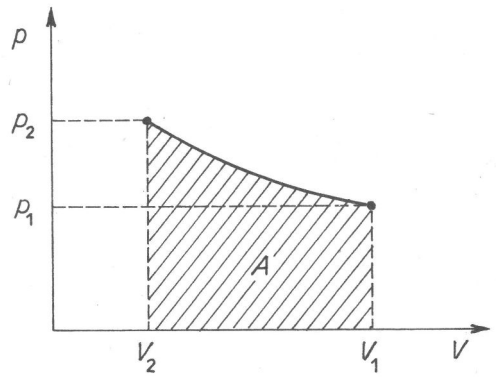
[3] Nagy Károly: Elméleti mechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 158. o.

alakba írható. A ξ_1, ξ_2,… és az X_1, X_2... mennyiségek a rendszer termodinamikai állapotát jellemző paraméterek. A mechanikában megszokott szóhasználattal élve, a ξ_k-kat általános koordinátáknak, a megfelelő X_k-kat pedig általános erőkomponenseknek vagy röviden termodinamikai erőknek nevezhetjük. Természetesen ezek a mennyiségek nem koordináta- vagy erődimenziójúak, de a szorzatuk mindig energiadimenziójú.

Már megemlítettük, a munka függ attól, hogy a rendszer milyen állapotokon keresztül jut el a kezdeti állapotból a végállapotba. A térfogati munka esetén ezt igen szemléletessé tehetjük (2. ábra). A rendszer állapotát a nyomással és a térfogattal jellemezzük. Legyenek a kezdeti állapotnak megfelelő értékek p_1, illetve V_1; a végállapoté p_2, illetve V_2. A rendszer állapotát a p, V koordinátatengelyekkel ellátott síkon egy pont ábrázolja. Ha a rendszer állapota valamely folyamat közben folytonosan változik, akkor az állapotot ábrázoló pont a p–V síkon folytonos görbét ír le. A (p_1, V_1) állapotból a (p_2, V_2)-be történt átmenet során végzett munka:

$$A = -\int_{V_1}^{V_2} p\, dV. \qquad \text{(1.9. egyenlet)}$$

2. ábra -



2. ábra

Az integrál jelentésénél fogva a munka megegyezik az állapotgörbe alatti területtel. Nyilvánvaló, hogy ez függ attól, milyen állapotokon át jutunk el a kezdeti állapotból a végállapotba. Hasonlóképpen igaz ez, bármilyen természetű munkáról van szó.

A munka fogalmát először a mechanikában vezettük be. Ott is láttuk, hogy a munka általában függ az úttól. Kivéve a konzervatív erők esetét. Az ilyen erők által végzett munka csak a kezdeti és a végállapottól függ. Hasonlóképpen a termodinamikában is vannak olyan állapotváltozások, amelyek során végzett munka független a változás módjától. Ha a rendszer a környezetének nem tud leadni vagy attól felvenni hőt, tehát hőszigetelt, akkor a munkavégzés egyedül a belső energia megváltozásával egyenlő.

Ennélfogva

$$A_{ad} = U_2 - U_1.$$ (1.10. egyenlet)

Az adiabatikus folyamatok során végzett munka egyedül a rendszer kezdeti és végállapotától függ.

Az entalpia

Az (1.2′) differenciális alakban felírt első főtétel csak térfogati munkára szorítkozva így írható:

$$\delta Q = dU + p\,dV.$$ (1.11. egyenlet)

Ebből a kifejezésből látszik, hogy ha a hőközlés állandó térfogaton történik (dV = 0), akkor a rendszer által felvett hő teljesen a belső energia növelésére fordítódik.

A gyakorlati életben van egy másik fontos eset is, amikor a hőfelvétel vagy -leadás állandó nyomáson megy végbe; pl. a szabad levegőn (állandó légnyomáson) melegítünk egy testet. Ha a p = áll., akkor (1.11) a következő alakban írható:

$$\delta Q = dU + d(pV) = d(U + pV).$$ (1.12. egyenlet)

A

$$H = U + pV.$$ (1.13. egyenlet)

mennyiség szintén az állapot egyértékű függvénye, tehát állapotfüggvény. Ezt a rendszer *entalpiájának* nevezzük. Eszerint az állandó nyomáson közölt hő a rendszer entalpiáját növeli. Az entalpia állandó nyomáson ugyanazt a szerepet játssza, mint a belső energia állandó térfogaton. Ez a szerepcsere megmutatkozik majd a hőkapacitás számításánál is.

A termodinamika első főtétele az entalpia segítségével a következőképpen is megfogalmazható:

$$\delta Q = dH - V\,dp.$$ (1.14. egyenlet)

Az entalpiát általában a nyomás és a hőmérséklet függvényeként szokták megadni. Ennek megfelelően:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp - V\,dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] dp.$$ (1.15. egyenlet)

Az entalpiának a kémiai termodinamikában van nagyobb szerepe, mert ennek megváltozása adja meg az állandó nyomáson végbemenő folyamatokban keletkezett vagy felvett hőt. A leggyakoribb folyamatok (pl. halmazállapot-változások, égés, kalorimetrikus kísérletek) állandó nyomáson mennek végbe.

A hőkapacitás. Fajhő

A hőkapacitás az (1.1) definíció szerint egy rendszer által felvett hőmennyiségnek és az ezzel együttjáró hőmérséklet-növekedésnek a hányadosa.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}.$$

Mivel a hőfelvétel különféle módokon, pl. állandó térfogaton vagy állandó nyomáson történhet, ennek megfelelően értelmezzük az állandó térfogaton, illetve állandó nyomáson vett hőkapacitást. Látni fogjuk, hogy gázoknál ez a kettő különbözik egymástól. Szilárd anyagoknál és folyadékoknál lényegében elhanyagolható a különbség. Ez azzal függ össze, hogy utóbbiak hőtágulása rendkívül kicsi a gázokéhoz képest.

Vegyük először azt az esetet, amikor a test térfogata állandó a hőfelvétel során. Feltesszük, hogy a δQ hőenergia elnyelésekor a test hőmérséklete dT-vel megnő. Az első főtételt kifejező (1.11) képlet szerint (mivel $dV = 0$) most:

$\delta Q = dU.$

Legyen a belső energia a V és T állapotjelzők függvénye, és képezzük ennek alapján a dU teljes differenciált:

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

Ebből ($dV = 0$ mellett):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad \text{(1.16. egyenlet)}$$

Ha ismerjük a belső energiának a hőmérséklettől való függését, akkor a C_V nemcsak méréssel, hanem az (1.16) képlet alapján számítással is meghatározható.

Nézzük most az állandó nyomáson vett hőkapacitást. Mivel $dp = 0$, ezért (1.15)-ből adódik:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(1.17. egyenlet)}$$

Ezek szerint az állandó térfogaton vett hőkapacitás a belső energiának, az állandó nyomáson vett pedig az entalpiának a hőmérséklet szerinti parciális deriváltja. A deriváltak képzésénél az első esetben a térfogatot, a másodikban a nyomást állandó értéken kell tartani.

A hőkapacitást gyakran meghatározott anyagmennyiségre szokták vonatkoztatni. Ha az illető anyag 1 mólnyi mennyiségéről van szó, akkor a megfelelő hőkapacitást *mólhőnek* nevezzük. Ennél is beszélhetünk állandó térfogaton, illetve állandó nyomáson vett mólhőről.

Az 1 grammnyi anyagra vonatkoztatott hőkapacitás az illető anyag *fajhője.* Számítsuk ki a két mólhő különbségét. Kiindulunk az első főtétel (1.11) alakjából. A belső energiát a *V* és a *T* függvényének tekintve:

$$\delta Q = dU + p\,dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad \text{(1.18. egyenlet)}$$

A térfogat az állapotegyenleten keresztül kifejezhető a *p*-vel és a *T*-vel, ezért

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp. \quad \text{(1.19. egyenlet)}$$

Tegyük fel, hogy a hőfelvétel állandó nyomáson történik. Ekkor $\delta Q = C_p dT$, másrészt $dp = 0$. Ezek figyelembevételével az (1.17)-ből (1.16) és (1.19) felhasználásával

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(1.20. egyenlet)}$$

Ez a fontos összefüggés érvényes minden olyan anyagra, amelynek az állapota *V*-vel és *T*-vel leírható. Ahhoz, hogy a két mólhő különbségét konkrétan kiszámíthassuk, egyrészt ismernünk kell az állapotegyenletet, ugyanis a $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ derivált ebből határozható meg; másrészt szükségünk van arra, hogyan függ a belső energia a térfogattól, állandó hőmérsékleten. Majd később látni fogjuk, hogy a termodinamika második főtételét figyelembe véve ez a térfogatfüggés az állapotegyenletből meghatározható. Végül is tehát az állapotegyenlet ismeretére van csak szükségünk. Amíg azonban a második főtételt meg nem fogalmazzuk, a $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ mennyiséget a tapasztalatból kell vennünk.

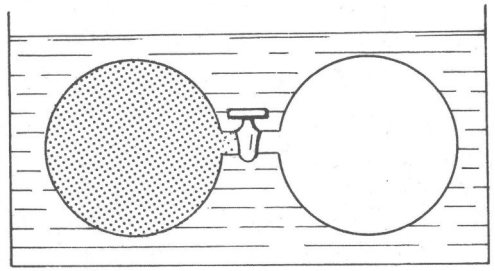
Foglalkozzunk ideális gázzal. Tegyük fel, hogy a vizsgált gáz mennyisége *n* mól. Az állapotegyenlet:

$$pV = nRT. \quad \text{(1.21. egyenlet)}$$

Ebből:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}.$$ (1.22. egyenlet)

3. ábra -



A $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ derivált értékének a meghatározásához a tapasztalathoz fordulunk, és felidézzük a híres Gay-Lussac-kísérletet. Vegyünk két üvegballont, amelyek egymással egy elzáró csappal ellátott üvegcsövön érintkeznek (3. ábra). Helyezzük ezt a berendezést kaloriméter vízébe. Az egyik ballon legyen megtöltve valamilyen gázzal, a másik legyen teljesen üres, vagyis vákuum. A csap kinyitása után a gáz munkavégzés nélkül átáramlik a másik ballonba, amíg a nyomás ki nem egyenlítődik. Egy kis idő elteltével beáll az újabb egyensúlyi állapot. Megmérjük a hőmérséklet változását. Azt tapasztaljuk, hogy a gáz hőmérséklete nem változott meg, miközben mind a térfogata, mind a nyomása megváltozott. Mivel munkavégzés nem volt, a hőmérséklet állandósága azt mutatja, hogy a rendszer hőt sem vett fel és nem is adott le. Ennélfogva az első főtétel alapján a belső energia állandó maradt a gáz kitágulása során: $dU = 0$. Független állapotjelzőknek a T-t és a V-t, illetve a T-t és a p-t választva, az első főtételből és a Gay-Lussac-kísérletből az adódik, hogy ideális gázra:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0.$$ (1.23. egyenlet)

Ez pedig azt jelenti, hogy az ideális gáz belső energiája csak a hőmérséklettől függ: $U = U(T)$. Erre a következtetésre tisztán elméleti úton (a Gay-Lussac- kísérletre történő hivatkozás nélkül) is eljuthatunk majd a második főtétel alapján.

Az (1.21) és (1.23) összefüggéseket figyelembe véve, az (1.20)-ból az ideális gázok hőkapacitásainak különbségére adódik:

$$C_p - C_V = nR.$$ (1.24. egyenlet)

Ha egy mólról van szó ($n = 1$), akkor a mólhők különbségét kapjuk:

$C_p - C_V = R.$ (1.24′. egyenlet)

Eszerint az állandó nyomáson, illetve az állandó térfogaton vett mólhők különbsége az egyetemes gázállandóval egyezik meg, vagyis minden ideális gázra ugyanaz.

Az állandó nyomáson vett hőkapacitás vagy mólhő nagyobb az állandó térfogaton vettnél. Ennek az az egyszerű magyarázata, hogy az állandó nyomáson történő hőközlés során a gáz kitágul, közben munkát végez, és emiatt az ugyanannyi hőmérséklet-emelkedéshez több hőt kell a gázzal közölni, mert annak egy része a munkavégzést fedezi, és a fennmaradó rész növeli a belső energiát, ami a hőmérséklet megváltozásával kapcsolatos.

Ha a mólhőket az illető gáz grammban kifejezett *M* relatív molekulatömegével elosztjuk, a megfelelő fajhőket kapjuk. Ennek megfelelően

$c_p - c_V = R / M$

Az ideális gázok mólhői a tapasztalat szerint függetlenek a hőmérséklettől. Ennélfogva az ideális gáz belső energiája a hőmérséklet lineáris függvénye:

$U = C_V(T - T_0) + U_0,$ (1.25. egyenlet)

ahol U_0 a $T = T_0$-nak megfelelő energia.

Tekintettel az entalpia (1.13) definíciójára, valamint az (1.21) állapotegyenletre, abból, hogy az ideális gáz belső energiája csak a hőmérséklet függvénye, ugyanez következik az entalpiájára is;

$H = U(T) + pV = HT.$ (1.26. egyenlet)

Mivel a C_p a tapasztalat szerint független a hőmérséklettől, ezért ideális gázra

$H = C_p(T - T_0) + H_0.$ (1.27. egyenlet)

ahol H_0 *a* $T = T_0$-hoz tartozó entalpia.

Megemlítjük még, hogy a két mólhő hányadosa nagyon pontosan meghatározható a hangsebesség mérésével. A mechanikai tanulmányaink során láttuk ugyanis [4], hogy a hang sebessége ideális gázban:

[4] Nagy Károly: Elméleti mechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 307. o.

$$v = \sqrt{\gamma \frac{p}{\varrho}}.$$

Itt $\gamma = C_p/C_V$ a két mólhő hányadosa, p a gáz nyomása, ϱ a sűrűsége. A terjedési sebesség mért értékéből a γ kiszámítható. Az így kapott értéket az (1.24') kifejezéssel összevetve, a C_p és a C_V mólhők kiszámíthatók.

Az ideális gázok állapotváltozásai

Az ideális gáz állapotát a három állapotjelzővel: a nyomással, a térfogattal és a hőmérséklettel adjuk meg. Ha változik a gáz állapota, akkor általában mind a három állapotjelző változik. A változásaik azonban nem függetlenek egymástól, mert a p, T és V között fennáll a

$$pV = nRT. \quad \text{(1.28. egyenlet)}$$

állapotegyenlet. A mindennapi életben vagy a gyakorlati alkalmazásokban előforduló termodinamikai folyamatokban legtöbbször még megszorító feltételek is szerepelnek; pl. a folyamat szabad levegőn, tehát állandó nyomáson megy végbe. De ugyanígy gyakoriak azok is, amelyeknél a másik két állapotjelző valamelyike állandó.

Ezeket a fontosabb állapotváltozásokat most összefoglaljuk, és megadjuk a jellemző termodinamikai mennyiségeket is.

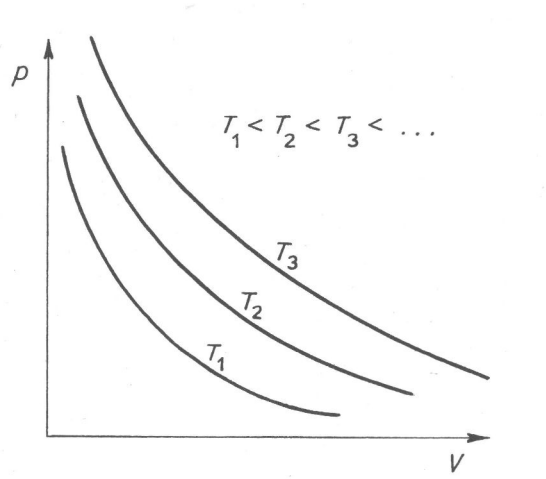
Izotermikus folyamatok

Legyen a gáz hőmérséklete állandó. Ezt elérhetjük pl. úgy, hogy a gázzal telt edényt egy nagy hőtartályba helyezzük. Ebben az esetben az (1.28) állapotegyenlet a

$$pV = \text{áll.} \quad \text{(1.29. egyenlet)}$$

Boyle-Mariotte-törvényre egyszerűsödik. A gáz izotermikus változását leíró (1.29) egyenletet a p–V síkon egyenlő szárú hiperbola ábrázolja (4. ábra). A jobb oldali állandó értéke függ a hőmérséklettől, ezért a különböző T_1, T_2... hőmérsékleteknek különböző hiperbolák felelnek meg. Mindegyiknek a p és V koordinátatengelyek az aszimptotái.

4. ábra -



Mivel az ideális gáz belső energiája csak a hőmérséklettől függ, ezért izotermikus folyamatoknál a gáz belső energiája sem változik meg.

Tegyük fel, hogy az állapotváltozás abban áll, hogy a gáz a kezdeti p_1, V_1 állapotból állandó hőmérsékleten kitágulva jut el a p_2,V_2 állapotba. Mivel feltevésünk szerint $V_2 > V_1$, ezért $p_2 < p_1$. A gáz a tágulás során munkát végez, amelyet könnyű kiszámítani:

$$\bar{A} = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$ (1.30. egyenlet)

Ez a Boyle-Mariotte-törvény alapján így is írható

$$\bar{A} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$ (1.31. egyenlet)

A képletekből látszik, hogy a gáz tágulásakor $\bar{A} > 0$, tehát a rendszer végez munkát. Ha izotermikusan összenyomjuk a gázt, akkor $\bar{A} < 0$, és ilyenkor a rendszerbe bevitt $A = -\bar{A}$ munka lesz pozitív.

Mivel a gáz belső energiája most változatlan marad, a kitágulás során a gáz által végzett munkát a hőtartályból felvett Q hő fedezi. Ugyanis az első főtétel szerint

$$Q + A = Q - \bar{A} = U_2 - U_1 = 0,$$

vagyis

$$Q = \bar{A}.$$ (1.32. egyenlet)

Állandó térfogaton végbemenő (izochor) folyamatok

Vegyük azt az esetet, amikor a gáz állandó térfogatú edénybe van bezárva. Ekkor melegítéssel nő a nyomása, hűtéssel pedig csökken. Ez összhangban van az (1.28) állapotegyenletből adódó:

$$p = \text{áll.}\, T$$ (1.33. egyenlet)

lineáris egyenlettel. Ez a Gay-Lussac-féle második törvény. Mivel az állandó térfogat miatt most munkavégzés nincs, a környezettől felvett *Q* hő a gáz belső energiáját növeli:

$$Q = U_2 - U_1 = C_V(T_2 - T_1).$$ (1.34. egyenlet)

Izobár folyamatok

Ebbe a csoportba azok az állapotváltozások tartoznak, amelyeknél a gáz nyomása állandó. Ilyenek pl. a légköri nyomáson lejátszódó folyamatok. A gáz térfogata és a hőmérséklete közötti kapcsolatot az (1.28) állapotegyenletből kapjuk:

$$V = \text{áll.}\, T.$$ (1.35. egyenlet)

Ezt a lineáris összefüggést nevezzük Gay-Lussac első törvényének. Legyen a kezdeti állapot (V_1, T_1), a végállapot pedig (V_2, T_2). Tegyük fel, hogy a gáz az állapotváltozás során felmelegszik, $T_2 > T_1$. Ezzel együttjár a térfogatának növekedése, $V_2 > V_1$. Az állandó nyomáson kitáguló gáz $\bar{A} = p(V_2 - V_1)$ munkát végez, és közben megváltozik a belső energiája is. Az első főtétel szerint a környezettől felvett *Q* hő most a gáz entalpiájának növelésére fordítódik:

$$Q = H_2 - H_1 = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = C_p(T_2 - T_1).$$ (1.36. egyenlet)

A gázzal közölt *Q* hő egyrészt fedezi a gáz által végzett munkát, másrészt a fennmaradó rész a belső energiát növeli. E kettő együtt adja az entalpia növekedését.

Adiabatikus állapotváltozások

Adiabatikusnak az olyan állapotváltozásokat nevezzük, amelyek során a rendszer sem nem vesz fel, sem nem ad le hőt, azaz $\delta Q = 0$. Ez gyakorlatilag kétféleképpen valósítható meg. Vagy hőszigetelő fallal vesszük körül a rendszert, hogy a környezettel való hőcserét megakadályozzuk, vagy olyan gyorsan megy végbe a folyamat, hogy a hőfelvételre vagy -leadásra nincs idő.

Az adiabatikus állapotváltozások differenciálegyenletét a termodinamika első főtételéből kapjuk a $\delta Q = 0$ figyelembevételével:

$$dU + p\,dV = 0.$$ (1.37. egyenlet)

Ez az egyenlet minden adiabatikus állapotváltozásra igaz, a rendszer anyagi minőségétől függetlenül. A megoldáshoz szükségünk van az állapotegyenletre, ezért a további tárgyalást ideális gázra korlátozzuk. A V-t és a T-t tekintjük független változóknak. Mivel U csak a hőmérséklettől függ, ezért

$$C_v dT + p\,dV = 0.$$ (1.38. egyenlet)

Ebből az egyenletből kiolvasható, hogy a gáz adiabatikus összenyomásakor ($dV<0$) nő a hőmérséklete, $dT>0$, a kitágulásnál pedig csökken.

Az (1.28) állapotegyenletből

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

Ezt az (1.38) egyenletbe beírva:

$$C_v dT + nRT\frac{dV}{V} = 0.$$

Az (1.24)-ből $nR = C_p - C_V$-t beírva, majd az egyenletet $C_V T$-vel elosztva adódik:

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\frac{dV}{V} = 0.$$ (1.39. egyenlet)

γ-val a két hőkapacitás hányadosát jelöltük: $\gamma = C_p/C_V$. Az (1.39) egyenlet könnyen integrálható:

$$\ln T + (\gamma - 1)\ln V = \text{áll.}$$

A bal oldal a $TV^{\gamma-1}$-nek a logaritmusa. Ennélfogva ez is állandó. Tehát:

$TV^{\gamma-1} = \text{áll.}$ (1.40. egyenlet)

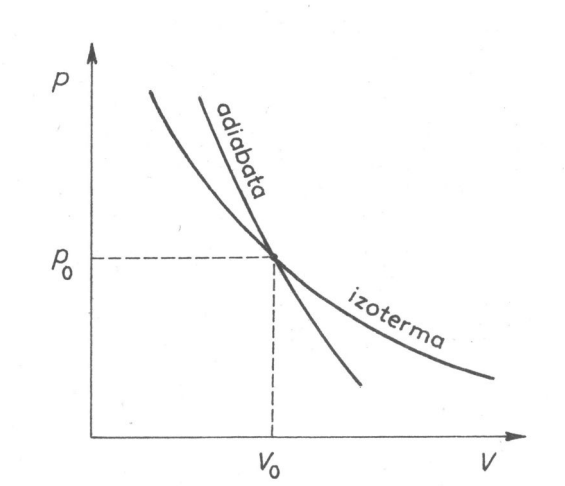
Az (1.28) állapotegyenlet figyelembevételével a p és a V közötti összefüggésre a

$pV^{\gamma} = \text{áll.}$ (1.41. egyenlet)

egyenlet adódik. Ezeket az egyenleteket az adiabatikus állapotváltozás Poisson-féle egyenleteinek nevezzük.

Az (1.41) egyenletet p–V síkon ábrázoló görbe az ún. adiabata. Ugyanabban a p–V koordináta-rendszerben ábrázolva az adiabatákat és az izotermákat, könnyű látni, hogy az adiabaták meredekebbek az izotermáknál. Tekintsünk egy adiabatát és egy izotermát, amelyek a p_0, V_0 pontban metszik egymást (5. ábra). Számítsuk ki a két görbe meredekségét jellemző differenciálhányadosokat ebben a pontban.

5. ábra -



Az izoterma egyenlete

$pV = p_0V_0$, (1.42. egyenlet)

az adiabatáé

$p V^{\gamma} = p_0 V_0^{\gamma}$. (1.43. egyenlet)

V szerint vett differenciálhányadosaik a $P_0 V_0$ pontban:

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{\text{iz}} = -\frac{p_0}{V_0},$$ (1.44. egyenlet)

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{\text{ad}} = -\gamma \frac{p_0}{V_0}.$$ (1.45. egyenlet)

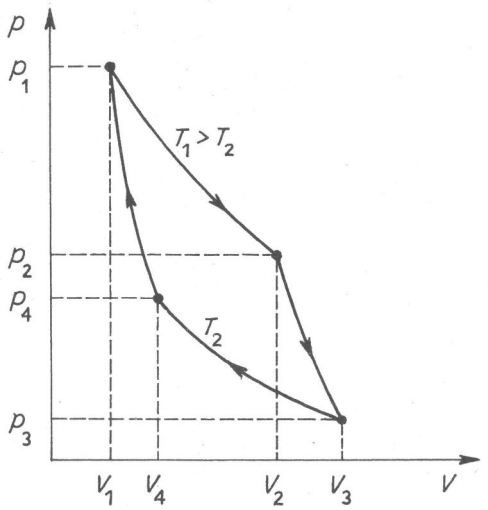
Mivel a γ>1, ezért valóban az adiabata a meredekebb.

Carnot-féle körfolyamat ideális gázzal

Gondoljunk először tetszőleges termodinamikai rendszerre, amelynek az állapota folytonosan változik, és egy idő múlva visszajut a kezdeti állapotba. Az ilyen folyamatot nevezzük körfolyamatnak. Mivel most a kezdeti és a végállapot ugyanaz, és az energia állapotfüggvény, a rendszer belső energiája a körfolyamat alatt nem változik meg: $U_2 - U_1 = 0$.

A termodinamika második főtételének a megfogalmazása szempontjából fontos szerepe van a *Sadi Carnot* által kigondolt alábbi körfolyamatnak (6. ábra).

6. ábra -



Feltesszük, hogy a vizsgált rendszer 1 mol ideális gáz, amely dugattyúval ellátott hengerben van. A kezdeti állapotban legyen a térfogata V_1, nyomása p_1. Helyezzük az egészet egy T_1 hőmérsékletű, nagy hőkapacitású hőtartályba. Feltéve, hogy a henger fala jó hővezető, a gáz hamar felveszi a T_1 egyensúlyi hőmérsékletet. Ezután a gázt izotermikusan kitágitjuk a $V_2 > V_1$ térfogatra. Eközben a nyomása p_1-ről p_2-re csökken. A gáz kitágulásakor munkát végez, amelyet a hőtartályból felvett hő fedez, ugyanis az energiája közben nem változik meg, mert az csak a hőmérséklettől függ, ami viszont állandó. A hőtartályból felvett hő:

$$Q_1 = \bar{A}_1 = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$ (1.46. egyenlet)

A $V_2 > V_1$, ezért $Q_1 > 0$, tehát valóban hőt vesz fel a rendszer, amikor izotermikusan kitágul.

Most vegyük ki a V_2 térfogatú p_2 nyomású gázzal telt hengert a hőtartályból és vegyük körül hőszigetelővel, majd engedjük tovább tágulni a V_3 térfogatra. Ez a tágulás adiabatikus, mert a rendszer hőszigetelés következtében hőt nem tud cserélni a környezettel. A hőmérséklete közben lecsökken T_1-ről T_2-re. A táguló gáz által végzett munka most a belső energiájának a rovására történik.

$$\bar{A}_2 = \int_{V_2}^{V_3} p\,dV = -\int_{U_1}^{U_2} dU = -C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = C_v (T_1 - T_2).$$ (1.47. egyenlet)

A következő lépésben eltávolítjuk a hőszigetelő burkolatot, és egy másik T_2 hőmérsékletű hőtartályba helyezzük az egész rendszert. Ezen a hőmérsékleten izotermikusan összenyomjuk V_4, térfogatúra. Ezalatt a nyomása megnő p_4-re. Az összenyomásnál mi végzünk munkát a rendszeren. Mivel a gáz belső energiája az állandó hőmérséklet miatt nem változik meg, a bevitt munkával egyenlő hőt a rendszer leadja a hőtartálynak. A leadott hő:

$$\bar{Q}_2 = -Q_2 = A_3 = -\int_{V_3}^{V_4} p\,dV = -RT_2\int_{V_3}^{V_4}\frac{dV}{V} = RT_2\ln\frac{V_3}{V_4}. \quad \text{(1.48. egyenlet)}$$

A V_4 térfogatot úgy választjuk meg, hogy ebből az állapotból egy adiabatikus összenyomással vissza lehessen jutni a kezdeti állapotba. Ehhez megint ki kell vennünk a rendszert a hőtartályból, hőszigetelővel kell befedni, és így összenyomni az eredeti V_1 térfogatra. Közben a gáz nyomása a kezdeti p_1-re, a hőmérséklete T_1-re nő. Az összenyomáskor általunk végzett munka a gáz belső energiáját fogja megnövelni, mert hőcsere most nincs a környezettel. Így

$$A_4 = -\int_{V_4}^{V_1} p\,dV = \int_{U_2}^{U_1} dU = C_V\int_{T_2}^{T_1} dT = C_V(T_1 - T_2). \quad \text{(1.49. egyenlet)}$$

Visszajutott a gáz az eredeti állapotába és ezzel a Carnot-féle körfolyamat befejeződött. Írjuk fel a gáz által végzett teljes munkát.

$$\bar{A} = \bar{A}_1 + \bar{A}_2 - A_3 - A_4 = RT_1\ln\frac{V_2}{V_1} + C_V(T_1 - T_2) - RT_2\ln\frac{V_3}{V_4} + C_V(T_1 - T_2). \quad \text{(1.50. egyenlet)}$$

Az adiabatikus kitágulásnál és összenyomásnál végzett munkák egymást kiejtik. Ezért a gáz összes munkája a két hőtartályból felvett hőmennyiségek algebrai összegével egyezik meg.

$$\bar{A} = Q_1 + Q_2. \quad \text{(1.51. egyenlet)}$$

Mivel Q_2 *ezért* a gáz a második hőtartályból nem vesz fel hőt, hanem hőt ad le neki.

A Carnot-féle körfolyamat egy olyan gépnek a működését szemlélteti, amely a hő rovására végez munkát. Ezt csinálják az ún. hőerőgépek (gőzgép, robbanómotor s.í.t.) is. A valóságban az első hőtartályból T_1 hőmérsékleten felvett Q_1 hő a hőerőgépben elégetett fűtőanyagból származik. A második hőtartály pedig a gép környezete vagy a hűtő, amelynek a $-Q_2$ hőt leadja. A felvett hő nem alakul át teljesen munkává, mert annak egy része a környezetet melegíti. Felmerül a kérdés, hogy mennyi lesz egy ilyen gépnek a hatásfoka. A *termikus hatásfok* alatt a végzett összes munkának és az első hőtartályból felvett Q_1 hőnek a hányadosát értjük. Az (1.51) kifejezés szerint

$$\eta = \frac{\bar{A}}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}. \quad \text{(1.52. egyenlet)}$$

Számítsuk ki a Q_2/Q_1 hányadost. Ezt ideális gázra az (1.48) és az (1.46) képlet alapján könnyen megtehetjük. Ugyanis;

$$\frac{Q_1}{T_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}; \qquad \frac{Q_2}{T_2} = R \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

Ebből

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = R \ln \frac{V_2 V_4}{V_1 V_3}.$$ (1.53. egyenlet)

Figyelembe véve az (1.40) egyenletet a két adiabatára;

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \qquad \text{és} \qquad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}.$$ (1.54. egyenlet)

Ezeket az egyenleteket egymással elosztva:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

amiből

$$\frac{V_2 V_4}{V_1 V_3} = 1.$$

Ezt az (1.53) összefüggésbe beírva, a

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$ (1.55. egyenlet)

fontos egyenletet kapjuk. Ebből

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}.$$ (1.56. egyenlet)

A Carnot-féle körfolyamat termikus hatásfoka eszerint a két hőtartály hőmérséklet-különbségének és az első hőmérsékletének a hányadosával egyenlő:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T}.$$ (1.57. egyenlet)

Majd később látni fogjuk, hogy ez az összefüggés, amelyet itt most ideális gázra vezettünk le, független attól, hogy milyen anyaggal végeztük a Carnot-féle körfolyamatot, másrészt az is kiderül, hogy ez felső korlátot jelent a hőerőgépek hatásfokára.

Összefoglalva az ideális gáz Carnot-féle körfolyamatára vonatkozó eredményeinket, a következőt mondhatjuk. A körfolyamatot végző gáz a melegebb hőtartályból hőt vesz fel, ennek egy részét munkavégzésre fordítja, és a maradékot leadja a környezetének. A végzett munka hatásfoka a két hőtartály hőmérsékletétől függ. Érdemes már itt megemlíteni, hogy a Carnot-féle körfolyamat hatásfoka egyrészt független attól, hogy milyen anyag végzi, másrészt az összes körfolyamathoz képest a legnagyobb. Ezek azonban a termodinamika második főtételével vannak kapcsolatban, ezért a részletesebb ismertetésükre később térünk vissza.

A termodinamika második főtétele

Az első főtétel megenged minden olyan folyamatot, amelynél az energiatétel érvényben marad. Mégis elgondolható számos állapotváltozás, amelyek a természetben nem fordulnak elő, bár az energiatétel megengedné őket. Gondoljunk például egy edényben magára hagyott forgó folyadékra. A forgás a súrlódás következtében egyszer csak megszűnik, és a folyadék nyugalomba kerül. A mozgás mechanikai energiája hővé alakult. Senki nem várja e folyamat fordítottját, vagyis azt, hogy a nyugvó folyadék hűtés által mozgásba jön, pedig ezt az első főtétel megengedné. A természetben lejátszódó folyamatok legtöbbje a fordított irányban magától nem megy végbe. Azt tapasztaljuk, hogy a hőátadással kapcsolatos folyamatok irreverzíbilisek. Az irreverzibilitás a természetnek alapvető sajátossága, benne egy természettörvény nyilvánul meg. *Rudolf Clausius* érdeme, hogy ezt felismerte és a természeti folyamatok megfordíthatatlan voltát a tapasztalaton alapuló egyetlen axiómára vezette vissza. Ez a *termodinamika második főtételének* nevezett axióma *Clausius* nyomán így szól: *nincs a természetben olyan termodinamikai folyamat, amelynek az összes hatása abban nyilvánul meg, hogy a hő hidegebb helyről melegebbre megy át.* Másként kifejezve; hő *magától* csak melegebb helyről hidegebbre megy. Ezzel egyenértékű a *W. Thomsontól* származó megfogalmazás: *nincs a természetben olyan folyamat, amelynek összes hatása abban áll, hogy egy test hőt veszít, és az teljesen munkává alakul.* Gyakran használják még a *Max Planck*tól származó megfogalmazást: lehetetlen olyan periodikusan működő gépet szerkeszteni, amely egyetlen hőtartályból hőt von el, és azt teljesen munkává alakítja. Az ilyen gép rendkívül hasznos lenne, mert pl. a tengerek óriási hőtartalmát munkává alakíthatná. Hatásában szinte egyenértékű lenne az első fajú perpetuum mobilével, amely munkát adna anélkül, hogy energiát fogyasztana. Az egyetlen hőtartály lehűlése árán munkát adó gépet *Ostwald* nyomán másodfajú perpetuum mobilének nevezzük. Ennek működése nem ellenkezne az első főtétellel. Viszont a tapasztalat szerint lehetetlen ilyen gépet készíteni. Ez éppen a második főtétel Planck-féle megfogalmazása.

A későbbiekben a termodinamika második főtételének fontosabb következményeit fogjuk tárgyalni és a fenti megfogalmazások közül azt használjuk, amely az adott helyen a legalkalmasabb.

A Carnot-tétel

A második főtételt felhasználjuk annak bizonyítására, hogy két adott hőmérsékletű hőtartály között körfolyamatot végző gép hatásfoka nem lehet nagyobb, mint az ugyanezen hőtartályok között a Carnot-körfolyamaté. Vagyis, a Carnot-körfolyamatot végző gép hatásfoka maximális. Ezt a *Sadi Carnot*-tól származó állítást nevezzük *Carnot-tétel*nek.

Emlékezzünk az 5. pontban tárgyalt, ideális gázzal végzett Carnot-féle körfolyamatra. Láttuk, hogy az első hőtartályból felvett Q_1 hőnek csak egy része fordítódik munkára, nevezetesen a $Q_1 - |Q_2|$, mert $|Q_2|$hőenergiát a második hőtartálynak (hűtőnek) ad le a gép. A hatásfok éppen emiatt kisebb egynél, $\eta<1$. A körfolyamatot egyensúlyi állapotokon keresztül (kvázisztatikusan) vezettük, ezért ez a körfolyamat az ellentétes irányban is lefolyhat. Ilyenkor a Carnot-gép hőpumpaként működik: az alacsonyabb hőmérsékletű hőtartályból Q_2 hőt vesz fel, és a melegebb hőtartálynak $\bar{Q}_1$ hőt ad le. Az a munka, amit eközben nekünk kell a gépbe bevezetnünk:

$$A_p = \eta \bar{Q}_1 \quad \text{(1.58. egyenlet)}$$

Ez könnyen kifejezhető a második hőtartályból felvett Q_2 hővel. Ugyanis az (1.52)-ből a $\bar{Q}_1 = -Q_1$, $\bar{Q}_2 = -Q_2$ összefüggések figyelembevételével adódik:

$$\bar{Q}_1 = \frac{Q_2}{1-\eta} \quad \text{(1.59. egyenlet)}$$

Ezt (1.58)-ba helyettesítve:

$$A_p = \frac{\eta}{1-\eta} Q_2 \quad \text{(1.60. egyenlet)}$$

E rövid elméleti előkészítés után gondoljuk el, hogy valamilyen hőerőgép először egy nem Carnot-féle körfolyamatot végez az adott két hőtartály között η' hatásfokkal. Az első hőtartályból felvesz Q_1' hőt, ebből $\eta' Q_1'$-t munkává alakít, és a fennmaradó $Q_1' - \eta' Q_1' = (1-\eta') Q_1'$ részt leadja a második hőtartálynak. Vagyis:

$$\bar{Q}_2' = (1-\eta') Q_1' \quad \text{(1.61. egyenlet)}$$

Most az ugyanazon hőtartályok között egy fordított irányban működő Carnot-féle körfolyamattal ezt a hőt visszavisszük az első hőtartályba. Ehhez a hőpumpáláshoz az (1.60) és (1.61) szerint az

$$A_p = \frac{\eta}{1-\eta}(1-\eta') Q_1' \quad \text{(1.62. egyenlet)}$$

munkát kell végeznünk. A két gép által végzett együttes munka:

$$\bar{A}_ö = \bar{A}' - A_p = \eta' Q_1' - \frac{\eta}{1-\eta}(1-\eta') Q_1' = \frac{\eta' - \eta}{1-\eta} Q_1' \quad \text{(1.63. egyenlet)}$$

A második hőtartály visszajutott az eredeti állapotába. Továbbá a két gép munkaközege is az eredeti állapotba került, hiszen körfolyamatot végeztek. Egyedül az első hőtartály állapota változhatott meg. Ha az η' nagyobb lenne, mint a Carnot-féle gépé, akkor az összes munka az (1.63) szerint pozitív lenne. Vagyis munkát nyernénk az első hőtartály hőveszteségé árán. Ez ellentétben állna a második főtétellel, ezért az η' legfeljebb egyenlő η-val, $\eta' \# \eta$. Ugyanerre az eredményre jutnánk akkor is, ha a nem Carnot-féle gép fordított irányban, a Carnot-féle pedig a szokásos sorrendben végezné a körfolyamatot. Ezzel bebizonyítottuk a Carnot-tételt, vagyis a Carnot-féle körfolyamat hatásfoka a lehető legnagyobb adott hőmérsékletű hőtartályok között.

A Carnot-féle hatásfok függetlensége az anyagi minőségtől

A termodinamika második főtétele alapján az is bebizonyítható, hogy a Carnot-féle körfolyamat hatásfoka független attól, hogy milyen anyag végzi a körfolyamatot. Gondoljunk két reverzibilis Carnot-féle körfolyamatra, amelyeket különböző anyaggal működtetünk ugyanazon T_1 és T_2 hőmérsékletű két hő tartály között. A korábbiakhoz hasonlóan feltesszük, hogy $T_1 > T_2$. A megfelelő hatásfokok legyenek η, illetve η'. Az izotermikus szakaszok alkalmas megválasztásával elérhető, hogy a két gép által végzett munka megegyezzék. Tegyük fel, hogy az egyik gép a szokásos irányban, a másik fordított irányban végez reverzíbilis Carnot-féle körfolyamatot. Az utóbbira vonatkozó mennyiségeket vesszővel különböztetjük meg az elsőtől. A két folyamat együttes munkája zérus. Mivel $\bar{A} = Q_1 + Q_2$ és $\bar{A}' = Q_1' + Q_2'$, továbbá a mondottak értelmében $\bar{A}' = -\bar{A}'$, ezért

$$Q_1 + Q_1' = -(Q_2 + Q_2'). \quad \text{(1.64. egyenlet)}$$

A bal oldalon az első hőtartályból felvett összes hő, a jobb oldalon pedig a másodiknak leadott teljes hőenergia áll. A körfolyamatok végén mindegyik rendszer visszakerült a kezdeti állapotába, vagyis állapotuk változatlan maradt, továbbá a munkavégzés is zérus, ezért a második főtétel szerint az alacsonyabb hőmérsékletű hőtartály legfeljebb nyerhetett hőt. Az (1.64) egyenlet jobb oldala tehát nem lehet negatív:

$$-(Q_2 + Q_2') \geqq 0. \quad \text{(1.65. egyenlet)}$$

A feltevésünk szerint mindkét folyamat reverzíbilis. Fordítsuk meg az egészet úgy, hogy az első gép dolgozzon a fordított irányban, a második pedig a szokásos értelemben. Ez azt eredményezi, hogy a hőmennyiségek előjelet váltanak. A második hőtartály hőnyeresége most $Q_2 + Q_2'$ lesz. A második főtétel szerint ez nem lehet negatív, vagyis

$$Q_2 + Q_2' \geqq 0. \quad \text{(1.66. egyenlet)}$$

Az (1.65) és (1.66) feltételek egyszerre csak úgy teljesülhetnek, ha az egyenlőségi jel érvényes. Vagyis

$$Q_2' = -Q_2. \quad \text{(1.67. egyenlet)}$$

Tekintettel az (1.64) egyenlőségre, ebből következik, hogy

$Q_1' = -Q_1$. (1.68. egyenlet)

Ez azt jelenti, hogy a két hőtartályból felvett hők ugyanakkora munka esetén függetlenek a reverzíbilis Carnot-féle körfolyamatot végző rendszer anyagi minőségétől. Ugyanez igaz a körfolyamat hatásfokára is. Ugyanis a fentiek alapján:

$$\eta = \frac{\bar{A}}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1' + Q_2'}{Q_1'} = \frac{\bar{A}'}{Q_1'} = \eta'.$$ (1.69. egyenlet)

Ennek alapján bármilyen anyag végzi is a reverzíbilis Carnot-féle körfolyamatot, annak hatásfoka megegyezik az ideális gázzal végzett Carnot-ciklus (1.57) hatásfokával, tehát

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$ (1.70. egyenlet)

A fentiekből az is következik, hogy minden reverzíbilis Carnot-féle körfolyamatra igaz az ideális gázra levezetett

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$ (1.71. egyenlet)

egyenlet, anyagi minőségtől függetlenül.

Termodinamikai hőmérséklet

Az a tény, hogy a reverzíbilis Carnot-féle körfolyamat hatásfoka független az anyagi minőségtől, és csakis a két hőtartály hőmérsékletének függvénye, elvileg lehetővé teszi egy anyagi minőségtől független, abszolút hőmérsékleti skála definiálását. A gondolat *W.Thomson*tól (Lord Kelvintől) származik, ezért nevezzük az abszolút hőmérsékleti skálát másként Kelvin-félének. Alappontoknak a jég normál állapotban (101 325 Pa nyomáson) vett olvadáspontját és a víz forráspontját választjuk. E két hőmérséklet között reverzíbilis Carnot-féle körfolyamatot végzünk, és megmérjük annak hatásfokát. A fentiek szerint ez tulajdonképpen azt jelenti, hogy a két alappont hőmérsékletén tartott hőtartályból felvett hőmennyiségek, Q_2/Q_1 hányadosát mérjük meg, ugyanis $\eta = 1+Q_2/Q_1$. A hatásfokra $\eta = 0{,}268$ adódik. Megállapodunk abban, hogy a két alappont közötti szakaszt száz egyenlő részre osztjuk. A két alappont T_0, illetve T_f hőmérsékletére így két egyenletünk van:

$$\frac{T_f - T_0}{T_f} = 0{,}268, \qquad T_f - T_0 = 100.$$ (1.72. egyenlet)

E két egyenletből $T_f = 373{,}1$, $T_0 = 273{,}1$. Ismeretlen hőmérsékletet úgy mérhetünk, hogy a keresett hőmérséklet és a jég olvadáspontja között reverzíbilis Carnot-féle körfolyamatot létesítünk, és ennek megmért hatásfokából számítjuk az ismeretlen hőmérsékletet. A hatásfok közvetlen meghatározása egyrészt nem kielégítően pontos, másrészt a hőmérsékletnek ezúton történő megmérése a gyakorlat számára meglehetősen

körülményes. Annál jelentősebb viszont elvi szempontból, hogy az így definiált hőmérsékleti skála megegyezik az ideális gázhőmérsékleti skálával, és mivel a termodinamikai hőmérséklet definíciója az anyagi minőségtől független, ezért az ideális gázhőmérséklet is abszolút.

A termodinamikai hőmérsékleti skála fenti definíciójával kapcsolatban ide kívánkozik két megjegyzés.

A hatásfok megmérése az $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ képlet szerint hőmennyiségek mérésére van visszavezetve. Mivel éppen ennek alapján akarjuk definiálni a hőmérsékletet, ezért a mérésnél a hőmérséklet fogalmát nem használhatjuk. Olyan mérési eljárást kell tehát alkalmaznunk, amely ezt elkerüli. Ilyen lehet pl. adott tömegű jég megolvasztásához szükséges energia mérése.

A második megjegyzésünk az abszolút hőmérsékleti skála legalacsonyabb pontjára vonatkozik. Mivel $\eta \# 1$, ezért a reverzíbilis Carnot-féle körfolyamattal definiált hőmérséklet nem lehet negatív, vagyis $T \# 0$. A hőmérsékleti skála legalacsonyabb pontja tehát a $T = 0$, amit abszolút zéruspontnak nevezünk. A 12. pontban ismertetésre kerülő harmadik főtétel szerint ezt olyan határértéknek kell tekintenünk, amely tetszőleges pontossággal megközelíthető, de a valóságban el nem érhető.

Tegyük fel egyelőre – a harmadik főtétel ismerete nélkül –, hogy létezik egy reverzibilis Carnot-gép, amely egy T_1 hőmérsékletű hőtartály és egy az abszolút zérusponton levő hűtő között működik. Ennek hatásfoka a fentiek szerint $\eta = 1$, ami azt jelenti, hogy az első hő tartályból felvett Q_1 hő teljes egészében munkává alakul, és közben a rendszer állapota változatlan marad, mert a körfolyamat végén visszajut a kezdeti állapotába. Ez ellentmond a második főtételnek. Az utóbbi tehát kizárja olyan reverzíbilis Camot-gép létezését, amely hűtőjének hőmérséklete az abszolút zéruspont lenne. A második főtétel nem az abszolút zéruspont elérhetetlenségét tiltja meg, hanem a $T_1 > 0$ és $T_2 = 0$ hőmérsékletű hőtartályok között működő reverzíbilis Carnot-gép létezését. Az abszolút zéruspont elérhetetlenségéről a második főtétel nem mond semmit.

Az entrópia

A reverzíbilis Carnot-féle körfolyamatra a dolgozó közeg anyagi minőségétől függetlenül igaz a

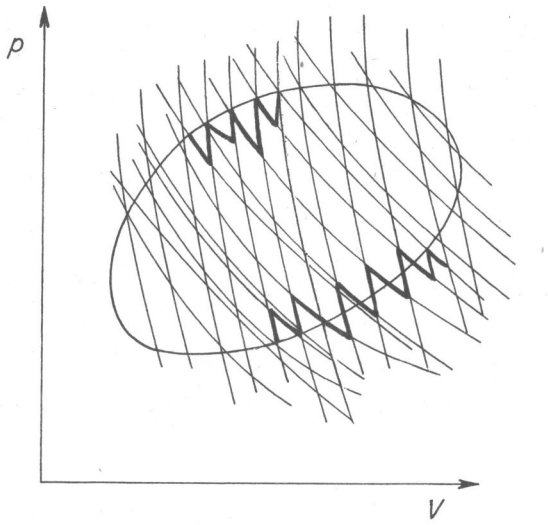
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad \text{(1.73. egyenlet)}$$

egyenlet. Most megvizsgáljuk, hogyan módosul ez az összefüggés tetszőleges reverzibilis körfolyamatra. Elgondolunk valamilyen rendszert, amely egy adott kezdeti állapotból kiindulva egyensúlyi állapotokon keresztül haladva visszajut a kezdeti állapotba. A körfolyamatot a p–V síkon egy zárt görbével ábrázolhatjuk. A görbe minden pontjához tartozik egy egyensúlyi hőmérséklet, ami a görbe mentén folytonosan változik. Rajzoljuk fel a p–V síkon izotermák és adiabaták sűrű hálózatát, amelyek átszelik a körfolyamatot ábrázoló zárt görbét. A 7. ábrából látható, hogy a körfolyamat közelíthető a zárt görbét lefedő elemi Carnot-körfolyamatok összességével. Ugyanis ha a rendszert gondolatban végigvezetjük mindegyik kis Carnot-körfolyamaton, az adiabatákon kétszer megyünk végig, egyszer előre és egyszer vissza, ezért a munkavégzéshez csak a kis izotermaszakaszok járulnak hozzá. Ha az izotermák és adiabaták elég sűrűn vannak, akkor a cikk-cakkos vonalakkal helyettesíthetjük a folytonos állapotgörbét. Mivel feltevésünk szerint reverzíbilis körfolyamatról van szó, mindegyik Carnot-ciklusra érvényes az (1.73) egyenlet. Az elemi Carnot-körfolyamatok összességére az (1.73) általánosításaként adódó

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$ (1.74. egyenlet)

egyenletet kapjuk. Q_i alatt a kis izoterma szakaszokon felvett hők értendők.

7. ábra -



A korábbi megállapodásunk szerint a rendszer által a környezetnek leadott hőt negatívnak vesszük, míg a felvett hő pozitív. T_i az i-edik izotermának megfelelő állandó hőmérsékletet jelenti. A gondolatkísérletet úgy kell elvégezni, hogy a hőtartályok R_i sorozatát képzeljük el a megfelelő T_i állandó hőmérséklettel, és az elemi Carnot-féle körfolyamatok alatt a rendszert a megfelelő hőtartályba helyezzük, majd abból kivéve tesszük a következőbe. A T_i hőmérsékletek egyezzenek meg a környezet mindenkori hőmérsékletével, ami természetesen változik a rendszer állapotváltozásának megfelelően.

Végül vegyük azt a határesetet, amikor az izotermákkal és az adiabatákkal való felosztás minden határon túl finomul. Az (1.74) egyenlet bal oldala e határátmenetnél egy körintegrálba megy át:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \to \oint \frac{\delta Q^{(r)}}{T} = 0.$$ (1.75. egyenlet)

A $\delta Q^{(r)}$-nél az r felső index azt jelzi, hogy reverzíbilis folyamatról van szó. Ugyanis, a kiindulásul szolgáló (1.73) egyenlet csak ilyen esetre igaz.

A reverzíbilis körfolyamatra vett (1.75) körintegrál a második főtételre alapozott fenti gondolatmenet szerint mindig zérus. Ebből viszont következik, hogy az integráljel alatti $\frac{\delta Q^{(r)}}{T}$ mennyiség az állapotváltozók valamilyen függvényének teljes differenciálja. Ezt az állapotfüggvényt *Clausius* nyomán *entrópiának* nevezzük, és *S*-sel jelöljük. A mondottak alapján:

$$dS = \frac{\delta Q^{(r)}}{T}. \quad \text{(1.76. egyenlet)}$$

Látni fogjuk, hogy az entrópia a makroszkopikus rendszerek fizikájában az egyik legfontosabb állapotfüggvény. Bár az (1.76) definíciója reverzíbilis folyamatokra értelmezi, változásából az irreverzíbilis folyamatok irányára kapunk majd felvilágosítást.

Érdemes felfigyelni arra, hogy a δQ hőmennyiség – amint ezt korábban már megbeszéltük – nem teljes differenciál, de a T hőmérséklettel elosztva, teljes differenciált kapunk. A matematikából vett szakkifejezéssel élve, azt mondjuk, hogy a hőmérséklet integráló osztó. Ez alatt egyszerűen azt érjük, hogy a nem teljes differenciál δQ-ból T-vel való osztással a dS teljes differenciált kapjuk. Szakszerűbben kifejezve, Írjuk a δQ-t a következő alakba:

$$\delta Q = Q_1(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)d\lambda_1 + Q_2(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)d\lambda_2 + \ldots + Q_n(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)d\lambda_n, \quad \text{(1.77. egyenlet)}$$

ahol $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ a makroszkopikus rendszer állapotát jellemző változók (mint pl. a V térfogat, p nyomás s. í. t.), a Q_i-k ezek függvényei. A δQ nem teljes differenciál jellege azt jelenti, hogy nincs olyan $\psi(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n)$ függvény, amelyre teljesülnének a

$$Q_i = \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_i} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

feltételek. Ezzel egyenértékű az, hogy

$$\frac{\partial Q_i}{\partial \lambda_k} \neq \frac{\partial Q_k}{\partial \lambda_i} \qquad \begin{pmatrix} i, k = 1, 2, \ldots, n \\ i \neq k \end{pmatrix}.$$

A hőmérséklettel elosztott δQ már teljes differenciál, ami azt jelenti, hogy

$$\frac{Q_i}{T} = \frac{\partial S}{\partial \lambda_i}. \quad \text{(1.78. egyenlet)}$$

másrészt fennállnak a

$$\frac{\partial}{\partial \lambda_k}\frac{Q_i}{T} = \frac{\partial}{\partial \lambda_i}\frac{Q_k}{T}$$ (1.79. egyenlet)

egyenlőségek. Utóbbiak fontos összefüggéseket jelentenek a rendszerre vonatkozó fizikai mennyiségek között. A későbbiekben majd látunk erre konkrét példákat.

Gondoljunk valamilyen fizikai rendszerre, amely az *A*-val jelölt állapotból kiindulva reverzíbilis folyamat végén eljut egy másik *B* állapotba. Vegyük a $\delta Q^{(r)}/T$ hányados integrálját erre a folyamatra. Ez az entrópia (1.76) definíciója alapján a két állapothoz tartozó $S(B)$ és $S(A)$ entrópiák különbségével egyezik meg:

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{(r)}}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A).$$ (1.80. egyenlet)

Az integrál értéke független attól, hogy milyen reverzibilis úton jutott a rendszer az *A*-ból a *B*-be. Azt a két állapot entrópiájának különbsége egyértelműen meghatározza.

Az entrópiát a második főtételre alapozott (1.76) képleten keresztül vezettük be. Ez az entrópia teljes differenciálját határozza meg, és nem magát az entrópiát. Ennélfogva az entrópia értékét valamilyen állapotban önkényesen előírhatjuk. Ha ezt megtettük, akkor már minden állapothoz egyértékű entrópiafüggvény (állapotfüggvény) tartozik. A második főtétel tehát egy állandó erejéig határozza csak meg az entrópiát. A termodinamika harmadik főtétele teszi lehetővé az entrópiaállandó meghatározását azáltal, hogy tapasztalati tények általánosításaként axiómajelleggel kimondja: minden rendszer entrópiája zérus az abszolút zérusponton. Így válik az entrópia a rendszer állapotának egyértékű függvényévé. Erről részletesebben a harmadik főtétel kapcsán később szólunk.

Irreverzíbilis folyamatok

A második főtétellel kapcsolatos eddigi fejtegetéseink megfordítható folyamatokra vonatkoztak. Mivel a makroszkopikus rendszerekben lejátszódó állapotváltozások általában irreverzíbilisek, felvetődik a kérdés: mit mondhatunk a termodinamika második főtétele alapján az irreverzíbilis folyamatokról?

Végezzünk ismét gondolatkísérletet Carnot-féle körfolyamattal ugyanazon két hőtartály között. A melegebb hőtartály hőmérséklete legyen most is T_1, a hidegebbé T_2. Két Carnot-féle körfolyamatról legyen szó. Az egyiket valamilyen test a szokásos egyenes irányban végzi reverzíbilisen, a másik Carnot- körfolyamatot egy másik közeg ellentétes irányban irreverzíbilisen – vagyis nem egyensúlyi állapotokon át vezetve – végzi. A két Carnot-féle körfolyamatot végző rendszert a hőtartályokkal együtt egy rendszernek tekintve, az együttes körfolyamat irreverzíbilis, mert annak egy része a feltevésünk szerint az. Az izotermikus szakaszok alkalmas megválasztásával elérhető, hogy a két körfolyamat során végzett munkák egymást kiegyenlítsék, vagyis $\bar{A} = -\bar{A}'$. Vesszővel a megfordított irányban dolgozó Carnot-gép adatait jelöljük. Az egyenes irányban működő körfolyamat alatt a hőtartályokból felvett hőmennyiségek Q_1, illetve Q_2. Az ellentétes irányban irreverzíbilisen dolgozó gép által felvett hők Q_1', illetve Q_2'. A Carnot-féle gépek által végzett munkák:

$\bar{A} = Q_1 + Q_2, \qquad \bar{A}' = Q_1' + Q_2'.$

A mondottak szerint:

$\bar{A} = -\bar{A}', \qquad \text{vagyis} \qquad Q_1 + Q_2 = -(Q_1' + Q_2'),$

amiből

$Q_1 + Q_1' = -(Q_2 + Q_2').$ (1.81. egyenlet)

Az egyenlet bal oldalán a melegebb hőtartály hővesztesége, a jobb oldalon pedig a hidegebb hőnyeresége áll. A második főtétel szerint a hidegebb hőtartály nem veszíthet hőt, ezért a jobb oldal nem lehet negatív, vagyis $-(Q_2 + Q_2')$# 0. Az egyenlőségjel – mint korábban láttuk – a megfordítható folyamatokra igaz, ezért az irreverzíbilis folyamatokra a második főtétel a hidegebb hőtartály pozitív hőnyereségét engedi csak meg. Vagyis:

$-(Q_2 + Q_2') > 0.$ (1.82. egyenlet)

Ennek alapján az (1.81) egyenletből adódik:

$Q_1 + Q_1' > 0.$ (1.83. egyenlet)

E két egyenlőtlenségből, valamint az (1.81) egyenletből következik:

$Q_2' = -Q_2 - \varepsilon,$
$Q_1' = -Q_1 + \varepsilon,$ (1.84. egyenlet)

ahol $\varepsilon > 0$. Írjuk fel ezek alapján az ellentétes irányban irreverzíbilisen dolgozó gép által felvett hők és a megfelelő hőmérsékletek hányadosainak az összegét:

$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} + \frac{\varepsilon}{T_1} - \frac{\varepsilon}{T_2}.$ (1.85. egyenlet)

Az egyenes irányban működő első gép reverzibilis körfolyamatot végez, ezért

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

és így

$$\frac{Q_1'}{T_1}+\frac{Q_2'}{T_2}=\varepsilon\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right). \quad \text{(1.86. egyenlet)}$$

Mivel feltevésünk szerint $T_1 > T_2$,

$$\frac{Q_1'}{T_1}+\frac{Q_2'}{T_2}<0. \quad \text{(1.87. egyenlet)}$$

Ha a gondolatkísérletünket úgy módosítanánk, hogy az első Carnot-féle körfolyamat lenne irreverzíbilis, a második pedig reverzíbilis, akkor a fenti gondolatmenettel a

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}<0.$$

egyenlőtlenségre jutnánk. Ennek alapján kimondhatjuk, hogy bármely irreverzíbilis Carnot-féle körfolyamatra érvényes a

$$\frac{Q_1^{(\mathrm{ir})}}{T_1}+\frac{Q_2^{(\mathrm{ir})}}{T_2}<0 \quad \text{(1.88. egyenlet)}$$

egyenlőtlenség.

Az eredményünk tetszőleges irreverzíbilis körfolyamatra általánosítható a 6.4 pontban reverzíbilis körfolyamatokra alkalmazott gondolatmenettel. Tehát:

$$\oint\frac{\delta Q^{(\mathrm{ir})}}{T}<0. \quad \text{(1.89. egyenlet)}$$

A levezetésből kitűnik, hogy T_1 és T_2 a hőtartályok hőmérséklete. Ennek megfelelően az (1.89)-beli T a környezet hőmérsékletét jelenti. Ez a megjegyzésünk természetesen érvényes a 6.4 pontbeli levezetésre is, de mivel ott reverzíbilis folyamatról van szó, az egyensúlyi állapotokon keresztül vezet, és emiatt az ottani T megegyezik a rendszer hőmérsékletével, hiszen ott e kettő ugyanaz.

Vizsgáljuk meg, hogyan változik a fenti eredményünk, ha nem körfolyamatról van szó, hanem a rendszer valamilyen *A* kezdeti állapotból kiindulva irreverzíbilis folyamattal jut el egy másik *B* állapotba. Egyszerűen adódik kérdésünkre a válasz, ha a *B* állapotból gondolatban reverzíbilis folyamattal visszavisszük a rendszert a kezdeti *A* állapotba. Az (1.89)-ből kapjuk:

$$\oint \frac{\delta Q^{(\mathrm{ir})}}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^{(\mathrm{ir})}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q^{(\mathrm{r})}}{T} < 0.$$ (1.90. egyenlet)

A reverzíbilis folyamatra vonatkozó második integrál (1.80) szerint az $S(A)-S(B)$ entrópiakülönbséggel egyenlő. Ezért;

$$\int_A^B \frac{\delta Q^{(\mathrm{ir})}}{T} < S(B) - S(A).$$ (1.91. egyenlet)

Ha infinitezimálisan közeli két állapot közötti irreverzíbilis átmenetről van szó, az (1.91)-nek megfelelő differenciális összefüggést kapjuk:

$$\frac{\delta Q^{(\mathrm{ir})}}{T} < dS.$$ (1.92. egyenlet)

A második főtétel matematikai megfogalmazása

A második főtétel fizikai tartalmának matematikai alakba öntése az entrópia fogalmának a bevezetésével vált lehetségessé. *Clausius* elévülhetetlen érdeme tehát nemcsak abban van, hogy a természeti folyamatok irreverzibilitását egy egyszerű tapasztalati tényre vezette vissza, hanem abban is, hogy ezt egy állapotfüggvény, az entrópia bevezetésével konkrét folyamatokra alkalmazhatóvá tette.

A második főtételen alapuló előbbi megfontolásaink eredményeit most összefoglaljuk olyan alakban, amely a reverzibilis és irreverzíbilis folyamatokra egyaránt érvényes.

Gondoljunk valamilyen makroszkopikus rendszerre, amely az *A*-val jelölt állapotából a környezettel való kölcsönhatás következtében átmegy egy *B*-vel jelölt állapotba, miközben a környezettel hőenergiát cserél. A felvett hő egy részét általában munkára fordítja. A termodinamika második főtétele szerint az $A \rightarrow B$ állapotváltozásra fennáll a következő fontos összefüggés:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leqq S(B) - S(A).$$ (1.93. egyenlet)

Ha az átmenet reverzíbilis, akkor az egyenlőség, ha irreverzíbilis, akkor az egyenlőtlenség áll fenn. $S(A)$ és $S(B)$ a rendszer kezdeti, illetve végállapotának az entrópiáját, T a környezet hőmérsékletét jelenti. Az utóbbi reverzibilis folyamatnál természetesen megegyezik a rendszer hőmérsékletével. Az infinitezimálisan kicsi állapotváltozásra a differenciális összefüggés érvényes:

$$\frac{\delta Q}{T} \leqq dS.$$ (1.94. egyenlet)

Az (1.93) és az (1.94) összefüggés fejezi ki a termodinamika második főtételét matematikai formában.

Az (1.94)-et szokás még a

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

első főtétel figyelembevételével a következő alakban is használni;

$$dU - T\,ds + p\,dV \leqq 0. \quad \text{(1.95. egyenlet)}$$

Ebben az állapotjelzőkön kívül a belső energia és az entrópia teljes differenciáljai szerepelnek. *T* és *p* a környezet hőmérsékletét, illetve nyomását jelenti. *U* és *S* viszont a rendszer állapotjelzőinek a függvényei.

Ha a rendszeren a térfogati munkán kívül valamilyen más természetű munkavégzés is történik, akkor az (1.95) összefüggésben ezt is figyelembe kell vennünk. Ennélfogva a termodinamika második főtételét kifejező egyenlet a legáltalánosabb alakban így írható:

$$dU - T\,ds + p\,dV - \sum_{k=1}^{l} X_k\,d\xi_k \leqq 0. \quad \text{(1.96. egyenlet)}$$

Ezekből az egyenletekből látszik az entrópiának a fontos szerepe a termodinamikában. Ugyanis annak változása a folyamatok irányára ad felvilágosítást. Nézzük pl. az (1.93) összefüggést. Ha a rendszer *A*→*B* állapotváltozása során a bal oldali integrál pozitív, tehát hőt vett fel a rendszer a környezetétől, akkor az entrópiája a folyamat végén nagyobb lesz, mint a kezdetén, ugyanis

$$S(B) \geqq S(A) + \int_A^B \frac{\delta Q}{T}.$$

Reverzíbilis folyamatnál az entrópianövekedés éppen az integrállal egyezik meg. Ha viszont a folyamat irreverzíbilis, akkor az entrópianövekedés nagyobb az integrálnál.

Nyílt rendszereknél előfordulnak olyan folyamatok is, amelyeknél a rendszer hőt ad le, és ennek következtében a fenti integrál negatív. Ebben az esetben csökken a rendszer entrópiája; pl. a Carnot-körfolyamat harmadik lépésében, az izotermikus összenyomásnál a gép hőt ad le a hűtőnek, következésképpen csökken az entrópiája.

Zárt rendszerek esetén a környezettel hőcsere nincs, és így az integrál értéke zérus. Ez azt jelenti, hogy reverzíbilis folyamatok alatt az entrópia nem változik, az irreverzíbilisek során pedig nő. A zárt rendszerekben lejátszódó irreverzíbilis folyamatok tehát az entrópianövekedés irányában mennek végbe. Ebből egyúttal az is következik, hogy a zárt rendszer adott külső feltételeknek megfelelő egyensúlyi állapotához az entrópia maximális értéke tartozik.

Amit itt a zárt rendszerekre vonatkozóan elmondtunk, az természetesen igaz hőszigetelt rendszerekre is, ugyanis csak azt használtuk ki a következtetéseink levonásánál, hogy a környezettel nincs hőcsere $\delta Q = 0$. Ez mindkét rendszerre fennáll. Mi a fogalmak pontos értelmezése miatt különbséget teszünk a zárt és a hőszigetelt rendszer között. Utóbbi alatt olyan rendszereket értünk, amelyek a környezettel hőenergiát nem cserélnek, de a környezettel való más kölcsönhatás meg van engedve. Ennélfogva a δA munkavégzés is lehet zérustól különböző, aminek következtében a rendszer belső energiája nem állandó. Zártnak viszont akkor tekintjük a rendszert, ha az a környezettel semmilyen kölcsönhatásban nincs. Ennek megfelelően a zárt rendszer sem hőenergiát nem cserél a környezetével ($\delta Q = 0$), sem munkát nem végez a környezeten ($\delta \bar{A} = 0$). Az első főtétel szerint tehát a belső energiája is állandó ($dU = 0$).

Az ideális gáz entrópiája

Az előző pontban megismert általános tételek egyszerű rendszerekre való alkalmazásaként határozzuk meg először az ideális gáz entrópiáját.

Feltesszük, hogy a vizsgált rendszer egy mólnyi mennyiségű ideális gáz. Az egyensúlyi állapotban az állapotjelzők között a

$pV = RT$

állapotegyenlet teremt kapcsolatot. Gondoljuk el, hogy a gáz állapota reverzíbilis elemi folyamat révén megváltozik. Ez maga után vonja az entrópia kis megváltozását, amelyet az (1.76) definíció és az első főtétel alapján a következő alakba írhatunk:

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}. \quad \text{(1.97. egyenlet)}$$

Tekintsük független változóknak a gáz hőmérsékletét és a térfogatát. Mivel ideális gáz belső energiája csak a hőmérséklettől függ, $dU = C_V dT$. Ezt és az állapotegyenletet figyelembe véve

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R\frac{dV}{T}. \quad \text{(1.98. egyenlet)}$$

Ez a kifejezés könnyen integrálható és eredményül az entrópiát a hőmérséklet és a térfogat függvényeként kapjuk:

$$S(T, V) = C_V \ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0} + S_0(T_0, V_0). \quad \text{(1.99. egyenlet)}$$

Ha a térfogat helyett a nyomást tekintjük a hőmérséklettel együtt független változónak, akkor (1.99)-ből az állapotegyenlet felhasználásával adódik;

$$S(T, p) = C_p \ln\frac{T}{T_0} - R\ln\frac{p}{p_0} + S_0(T_0, p_0). \quad \text{(1.100. egyenlet)}$$

Eredményeink alapján kimutatható, hogy a Gay-Lussac-kísérletben a gáz irreverzíbilis adiabatikus kiterjedésénél az entrópia valóban megnő. Legyen a gáz eredeti térfogata V_1, hőmérséklete T. A két edényt összekötő nyílás csapját kinyitva, a gáz átáramlik a másik edénybe, és az egyensúly beállta után egyenletesen kitölti a két edény térfogatát. Jelöljük az együttes térfogatot V_2-vel.

A hőmérséklet a kísérlet tanúsága szerint nem változott. A gáz entrópiája a kezdeti és a végállapotban:

$$S_1 = C_V \ln T/T_0 + R \ln V_1/V_0 + S_0,$$
$$S_2 = C_V \ln T/T_0 + R \ln V_2/V_0 + S_0. \quad \text{(1.101. egyenlet)}$$

Az entrópia megváltozása:

$$S_2 - S_1 = R(\ln V_2 - \ln V_1) = R \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \qquad \text{mert} \qquad V_2 > V_1.$$

Ezzel állításunkat bebizonyítottuk, a Gay-Lussac-kísérletben az irreverzíbilisen kitáguló gáz entrópiája megnőtt.

A második főtétel néhány következménye

Levezetünk néhány fontos összefüggést, amelyek a második főtételből adódnak, és minden anyagra egyaránt érvényesek. Kiindulunk az entrópia (1.76) definíciójából. Eszerint infinitezimális reverzíbilis folyamatra a

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

képlettel értelmezett dS entrópiaváltozás teljes differenciál. Vegyük figyelembe, hogy az első főtétel szerint $\delta Q = dU + p\,dV$. Legyenek T és V a független állapotjelzők. Így mind az U, mind az S ezek függvényének tekinthetők: $U = U(T, V)$; $S = S(T, V)$.

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV. \quad \text{(1.102. egyenlet)}$$

Mivel a dS a második főtételből következően teljes differenciál, ezért a T és V szerint vett vegyes parciális differenciálhányadosai megegyeznek egymással

$$\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}.$$

Ezt az (1.102) egyenletre alkalmazva, kapjuk a minden anyagra érvényes

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$ (1.103. egyenlet)

összefüggést. Eszerint bármely rendszer belső energiájának a térfogattól való függését számítás útján meghatározhatjuk, ha ismerjük a rendszer állapotegyenletét. A $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ differenciálhányados ugyanis ebből számítható ki. Ideális gáz *n* mólnyi mennyiségére pl. $p = \frac{nRT}{V}$, amiből $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p$. Ezt az (1.103)-ba helyettesítve, azt kapjuk, hogy az ideális gáz belső energiája független a térfogattól, vagyis csak a hőmérséklettől függ. A Gay-Lussac-kísérlet éppen ezt igazolja.

Az (1.103) összefüggés alapján az is belátható, hogy az állandó térfogaton vett hőkapacitás (vagy mólhő) térfogattól való függését szintén az állapotegyenletből lehet kiszámítani:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v .$$ (1.104. egyenlet)

Ideális gázra $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$. Eszerint az ideális gáz állandó térfogaton vett mólhője független a térfogattól, legfeljebb a hőmérséklettől függ. A 44. pontban az ekvipartíció-tétel alapján megmutatjuk, hogy a hőmérséklettől is független.

A fenti gondolatmenethez hasonlóan az is belátható, hogy bármely rendszer entalpiájának, valamint az állandó nyomáson vett mólhőnek a nyomástól való függését a két főtétel alapján egyedül az állapotegyenlet határozza meg. Ennek kimutatásához az entrópiát most a hőmérséklet és a nyomás függvényének tekintjük: $S=S(T, p)$. Elemi reverzibilis folyamatra:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{d(U+pV) - V\,dp}{T} = \frac{dH - V\,dp}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right]dp.$$ (1.105. egyenlet)

Az entalpia *T* és *p* szerint vett vegyes parciális deriváltjainak egyenlőségéből az (1.105) összefüggés alapján adódik:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V\right] + \frac{1}{T}\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial p} - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$

Ebből:

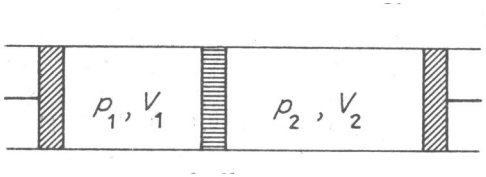
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$ (1.106. egyenlet)

Ez az egyenlet az anyagi minőségtől függetlenül bármely anyagra érvényes. Ideális gázra viszont:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0.$$ (1.107. egyenlet)

Az ideális gáz entalpiája tehát állandó hőmérsékleten független a nyomástól. Ez megegyezik a Joule-Thomson-kísérlet eredményével. Az összehasonlítás kedvéért vázlatosan leírjuk a szóban forgó kísérlet lényegét. Ezt tulajdonképpen a Gay-Lussac-kísérlet pontosabb változataként tervezték meg és végezték el azért, hogy az ideális gáz belső energiájának a térfogatfüggését pontosabban határozhassák meg. A Gay-Lussac-kísérlet pontosságával ugyanis az a probléma, hogy a kalorimetrikus mérésben nagyobb hőcserének kellene fellépnie ahhoz, hogy a hőmérséklet-változás kimutatható legyen.

8. ábra -



A Joule-Thomson-berendezés egy rossz hővezetőből (puszpángfából) készült henger alakú cső, két mozgatható dugattyúval ellátva (8. ábra). A cső közepén vattadugó választja a hengert két részre. A kezdeti állapotban a gáz a bal oldali részben van p_1 nyomáson V_1 térfogatban; a jobb oldali dugattyú teljesen a vattadugóhoz ér. A gázt a két dugattyú lassú összehangolt mozgatásával a bal oldali részből átpréseljük a vattadugó másik oldalára úgy, hogy a p_1 nyomás végig állandó maradjon. A jobb oldali dugattyút úgy kell kihúzni, hogy a p_2 nyomás is állandó legyen. A henger hőszigetelése biztosítja, hogy közben hőfelvétel vagy -leadás nem történik. A folyamat adiabatikus, és irreverzíbilis. Az átpréselés során végzett munka a gáz belső energiáját növeli meg:

$$U_2 - U_1 = -\int_{V_1}^{0} p_1\, dV - \int_{0}^{V_2} p_2\, dV = p_1V_1 - p_2V_2.$$

Az egyenletet rendezve, $U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$. A gáz entalpiája tehát a kísérlet alatt nem változott meg. Legyen az entalpia a nyomásnak és a hőmérsékletnek a függvénye: $H = H(p, T)$.

A Δp és ΔT változásnak megfelelő entalpiaváltozás:

$$\Delta H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p.$$

A kísérlet során $\Delta H = 0$, amiből a hőmérséklet-változásra

$$\Delta T = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Delta p}{C_p} \quad \text{(1.108. egyenlet)}$$

adódik. Itt $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ az állandó nyomáson vett hőkapacitás. A kísérlet tanúsága szerint hőmérséklet-változás nem lép fel: $\Delta T = 0$. Mivel C_p és Δp zérustól különbözők, az (1.108) egyenletből adódik, hogy $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$. Ez teljesen megegyezik a második főtétel és az állapotegyenlet következményeként kapott (1.107) egyenlettel.

Nézzük meg most az állandó nyomáson vett C_p mólhő függését a nyomástól. Erről a C_p-nek a nyomás szerinti deriváltja ad felvilágosítást. Az (1.106) összefüggés felhasználásával a minden anyagra egyaránt érvényes

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \quad \text{(1.109. egyenlet)}$$

egyenletet kapjuk. A jobb oldal a rendszer állapotegyenletéből kiszámítható. Ideális gázra $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = 0$, így azt kapjuk, hogy az ideális gáz állandó nyomáson vett mólhője független a nyomástól, legfeljebb a hőmérséklettől függhet. A 44. pontban látni fogjuk, hogy ettől sem függ, hanem állandó szám.

A 3. pontban levezettük a két mólhő különbségét kifejező (1.20) egyenletet:

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad \text{(1.110. egyenlet)}$$

A levezetésből kitűnik, hogy ez minden olyan anyagra érvényes, amelyeknek az állapota V-vel és T-vel leírható. Vegyük most figyelembe az (1.103) képletet. így a mólhők különbségére kapjuk:

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p .$$ (1.111. egyenlet)

A jobb oldalon fellépő deriváltak az állapotegyenletből kiszámíthatók. A második főtétel alapján tehát a mólhők különbsége is meghatározható egyedül az állapotegyenletből anélkül, hogy a tapasztalatra kellene hivatkoznunk. Ideális gázra a jobb oldal az egyetemes gázállandóval egyenlő: $C_p — C_V = R$.

A termodinamikai egyensúly feltételei

A hőtanban kitüntetett szerepe van a vizsgált rendszer egyensúlyi állapotának, ugyanis általában az egyensúlyi állapotra vonatkozó fizikai sajátságokat, törvényeket tanulmányozzuk. Éppen ezért a következőkben meghatározzuk néhány fontosabb esetben az egyensúly feltételeit. Az egyensúly természetesen függ attól, hogy a rendszer milyen külső feltételeknek van alávetve, pl. a környezettől hőszigetelten van elzárva vagy állandó hőmérsékleten van tartva s. í. t.

Látni fogjuk, hogy az egyensúlyi állapotot az tünteti ki a többi lehetséges állapothoz képest, hogy bizonyos állapotfüggvények a külső feltételeknek megfelelően szélsőértéket vesznek fel az egyensúlyban. A második főtétel alapján az is kiderül, hogy ez a szélsőérték maximum vagy minimum. Így lehetővé válik, hogy az egyensúlyhoz vezető folyamatok irányát is megadjuk.

A következő megfontolások kiindulópontja a második főtételnek az (1.96) összefüggésben matematikailag megfogalmazott általános alakja:

$$dU - T\,dS + p\,dV - \sum_{k=1}^{f} X_k\,d\xi_k \leqq 0.$$ (1.112. egyenlet)

vagy egyszerűen:

$$dU - T\,dS - \delta A \leqq 0.$$ (1.112'. egyenlet)

1. Foglalkozzunk először zárt rendszer termodinamikai egyensúlyával. A zárt rendszer fogalmi meghatározásából következik, hogy olyan makroszkopikus rendszerről van szó, amely a környezetével semmilyen kölcsönhatásban nincs. Ennek megfelelően U = áll., V = áll., ξ_k = áll. Így az (1.112) összefüggésből következik, hogy

$$ds \geqq 0,$$

ami azt jelenti, hogy a rendszer entrópiája nem csökkenhet. A > jel az irreverzíbilis, az egyenlőség a reverzíbilis folyamatokra érvényes. A meg nem fordítható folyamatok alatt az entrópia nő, és az egyensúlyi állapotban éri el a maximális értékét. A zárt rendszer egyensúlyát tehát a rendszer entrópiájának maximuma jellemzi.

2. Az állandó hőmérsékleten lejátszódó ún. izotermikus folyamatok tanulmányozását megkönnyíti egy új állapotfüggvénynek, a *szabadenergiá*nak a bevezetése. Ennek definíciója:

$$F = U - TS. \quad \text{(1.113. egyenlet)}$$

Mivel ezt az állapotfüggvényt *Helmholtz* vezette be, néha Helmholtz-féle szabadenergiának is nevezik.

Felhasználásával a második főtétel a következőképpen írható:

$$dF - S\,dT - \delta A \leqq 0. \quad \text{(1.114. egyenlet)}$$

A munka kifejezését részletezve:

$$dF - S\,dT + p\,dV - \sum_{k=1}^{I} X_k d\xi_k \leqq 0. \quad \text{(1.114'. egyenlet)}$$

Ha a rendszer hőmérséklete állandó, akkor az (1.114) a

$$dF \leqq \delta A. \quad \text{(1.115. egyenlet)}$$

egyszerűbb alakot veszi fel. Írjuk ezt olyan alakba, hogy benne a rendszer által végzett $\delta\bar{A} = -\delta A$ elemi munka szerepeljen.

$$\delta\bar{A} \leqq dF. \quad \text{(1.116. egyenlet)}$$

Ebből kiolvasható a szabadenergia fizikai jelentése. *A rendszer által reverzíbilis izotermikus állapotváltozás alatt végzett munka a szabadenergia csökkenésével egyezik meg.* Ez azt jelenti, hogy nem a teljes belső energia változása, hanem a *TS*-sel csökkentett részének a megváltozása alakul át munkává. A belső energiának egy része (a *TS*) a munkavégzés szempontjából izotermikusan nem hasznosítható, munkára csak az *U−TS* szabadenergia fordítható, de ez is csak reverzíbilis úton. Az irreverzíbilis átmenetnél leadott munka ennél kisebb. Az (1.116) összefüggésből ugyanis az is látszik, hogy a rendszer két állapota közötti izotermikus átmenet során végzett munka a reverzíbilis átmenetnél a lehető legnagyobb.

Ezek után tanulmányozzuk egy olyan rendszer egyensúlyi állapotát, amelynek a hőmérséklete állandó és munkavégzésre képtelen, pl. azért mert állandó a térfogata. A rendszer tehát alá van vetve a $dT = 0$, $\delta\bar{A} = 0$ mellékfeltételeknek. A második főtételt kifejező (1.114) szerint most

$$dF \leqq 0. \quad \text{(1.117. egyenlet)}$$

ami azt jelenti, hogy az ilyen rendszerben olyan állapotváltozások lehetnek, amelyek alatt a rendszer szabadenergiája vagy nem változik, vagy csökken. Előbbi a reverzíbilis, utóbbi az irreverzíbilis folyamatokra vonatkozik. Az adott mellékfeltételeknek alárendelt rendszer egyensúlyi állapotát tehát a szabadenergia minimuma jellemzi.

3. Határozzuk meg végül az egyensúly feltételét abban az esetben, amikor a hőmérséklet mellett a nyomás is állandó, és a térfogatváltozással együttjáró *p dV* munkán kívül más munkavégzés nem szerepel. Célszerű bevezetni egy új állapotfüggvényt, az ún. *szabadentalpiát* a következőképpen:

$$G = H - TS = U - TS + pV = F + pV.$$ (1.118. egyenlet)

A definícióból látszik, hogy *G* állapotfüggvény. A termodinamika második főtételét ennek felhasználásával így lehet írni:

$$dG - V\,dp + S\,dT \geqq 0.$$ (1.119. egyenlet)

Ha a térfogati munka mellett a környezettel való kölcsönhatás más munkavégzésben is megnyilvánul (pl. az anyagot mágnesezzük), akkor az (1.119) helyett az egészen általános

$$dG - V\,dp + S\,dT - \sum_{k=1}^{I} X_k\,d\xi_k \leqq 0.$$ (1.120. egyenlet)

összefüggés fejezi ki a második főtételt. Ha a rendszert állandó hőmérsékleten (*dT* = 0) és állandó nyomáson (*dp* = 0) tartjuk, továbbá csak a térfogati munka lép fel, akkor az (1.119) összefüggésből a

$$dG \leqq 0$$ (1.121. egyenlet)

adódik. Ez azt jelenti, hogy a *dT* = 0, *dp* = 0 feltételek mellett csak olyan folyamatok mehetnek végbe a rendszerben, amelyeknél a szabadentalpia vagy nem változik, vagy csökken. Az ún. izoterm-izobár irreverzibilis folyamatok a szabadentalpia csökkenésének az irányába mennek végbe. Következésképpen, az ilyen rendszer egyensúlyának a szabadentalpia minimuma felel meg.

Befejezésül felhívjuk a figyelmet a megfelelő mechanikai hasonlóságra. Az erőhatásnak kitett testek a potenciális energia csökkenésének az irányába mozdulnak el, és a stabilis egyensúlyra a potenciális energia minimuma a jellemző. Láttuk, hogy a *dT*=0, *dV*=0 feltételek melletti irreverzíbilis folyamatok a rendszer szabadenergiájának, a *dT*=0, *dp*=0 állapotváltozások pedig a szabadentalpiájának csökkenése irányába mennek végbe, és mindkét esetben a megfelelő állapotfüggvény minimuma jellemzi az egyensúlyi állapotot. Ez a hasonlóság indokolja, hogy a szabadenergiát és a szabadentalpiát *termodinamikai potenciálnak* is nevezik.

Termodinamikai egyenletek

Egy makroszkopikus test vagy általánosabban szólva, valamilyen rendszer adott külső feltételeknek megfelelő termodinamikai állapotát néhány állapotjelzővel jellemezzük. Emellett hasznos információkat adnak a rendszer fizikai sajátságaira vonatkozóan a termodinamikai állapotfüggvények. Ilyenek a belső energia, entalpia, entrópia és az előző pontban megismert termodinamikai potenciálok. Láttuk, hogy adott külső feltételek mellett ezek

csökkenése, illetve növekedése az irreverzíbilis folyamatok irányát, szélsőértékük pedig az egyensúlyi állapotot jellemzi. Mindezeken kívül nagyon fontos egyenletek vezethetők le az első és második főtételből, ha azokat elemi reverzíbilis folyamatokra alkalmazzuk, és tekintetbe vesszük, hogy az állapotfüggvények infinitezimális megváltozásai teljes differenciálok. Itt arra kell ügyelnünk, hogy alkalmasan válasszuk meg a független változókat. Most csak a térfogatváltozással kapcsolatos *p dV* elemi munkát vesszük figyelembe. Természetesen nem okoz problémát más természetű munkák tekintetbevétele sem, és a következő gondolatmenettel további fontos egyenletek nyerhetők más speciális külső hatások esetére.

1. Nézzük először az (1.112) egyenletet elemi reverzíbilis állapotváltozásokra (az utolsó tag figyelmen kívül hagyásával):

$$dU = T\,dS + p\,dV. \quad \text{(1.122. egyenlet)}$$

Válasszuk független állapotjelzőknek az *S*-et és a *V*-t. A belső energiát ezek függvényének tekintve, annak teljes differenciálja:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad \text{(1.123. egyenlet)}$$

Az utóbbi két egyenlet egybevetéséből adódik:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad \text{(1.124. egyenlet)}$$

Ezek az egyenletek akkor előnyösek, ha a rendszer belső energiáját ismerjük az entrópia és a térfogat függvényében.

2. Gyakoribb az az eset - különösen a statisztikus fizikában - amikor az entrópia kifejezését ismerjük, mint a belső energia és a térfogat függvényét. Az (1.122) egyenletből

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T}. \quad \text{(1.125. egyenlet)}$$

Másrészt:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV. \quad \text{(1.126. egyenlet)}$$

A megfelelő együtthatókat egyenlővé téve egymással, a következő fontos termodinamikai egyenleteket kapjuk:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}. \quad \text{(1.127. egyenlet)}$$

Az első egyenletnek a statisztikus mechanikában van különös jelentősége, mert az elmélet megalapozásánál ezzel az egyenlettel definiáljuk a hőmérsékletet. A második egyenlet pedig az állapotegyenlet levezetését teszi lehetővé.

3. Tekintsük a szabadenergiát, amelyet az (1.113) egyenlettel definiáltunk. Vegyük ennek teljes differenciálját:

$$dF = dU - S\,dT - T\,dS.$$

Az utolsó tag helyére a reverzíbilis elemi folyamatokra érvényes (1.122)-ből adódó kifejezést helyettesítve:

$$dF = -S\,dT - p\,dV. \quad \text{(1.128. egyenlet)}$$

Legyen a szabadenergia a hőmérsékletnek és a térfogatnak a függvénye: $F = F(T, V)$. Ekkor

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad \text{(1.129. egyenlet)}$$

A megfelelő együtthatók egyenlőségéből kapjuk a

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \text{(1.130. egyenlet)}$$

termodinamikai egyenleteket. Ezek szerint, ha ismerjük a rendszer szabadenergiáját, akkor az első egyenlettel megkaphatjuk az entrópiát, a másodikból pedig a nyomást. Ez az utóbbi egyenlet szintén a rendszer állapotegyenletét adja, mert az állapotjelzők között teremt kapcsolatot, hasonlóan az (1.127) második egyenletéhez.

Az (1.130) első egyenletét figyelembe véve, az (1.113)-ból a szabadenergiára az

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{(1.131. egyenlet)}$$

differenciálegyenletet kapjuk. Ha a belső energiát a hőmérséklet és a térfogat függvényeként ismerjük, akkor az $F(T, V)$ szabadenergiát az (1.131) egyenlet megoldásával meghatározhatjuk.

4. A szabadentalpia (1.118) definícióját tekintetbe véve, valamint a második főtételt reverzíbilis folyamatokra alkalmazva, adódik a

$$dG = -S\,dT + V\,dp \quad \text{(1.132. egyenlet)}$$

egyenlet. Legyen G a hőmérsékletnek és a nyomásnak a függvénye. Így írható:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp.$$ (1.133. egyenlet)

A két egyenlet egybevetéséből adódnak a

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$ (1.134. egyenlet)

egyenletek.

A fenti eljáráshoz hasonlóan a *G*-re felírható egy differenciálegyenlet. Az entalpia $H = U+pV$ definícióját és az entrópia (1.134) első egyenletéből adódó kifejezését a szabadentalpia (1.118) képletébe helyettesítve:

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p.$$ (1.135. egyenlet)

Ha az entalpiát a *T* és *p* függvényeként ismerjük, akkor az (1.135) megoldásával kiszámíthatjuk a rendszer *G* szabadentalpiáját, mint a *T* és *p* függvényét.

5. Végül tekintsük az entalpiát az entrópia és a nyomás függvényeként, és képezzük a teljes differenciálját.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = dp.$$ (1.136. egyenlet)

Másrészt az entalpia (1.13) definíciójából:

$$dH = dU + p\,dV + V\,dp.$$

A jobb oldalon álló első két tag összege a termodinamika első és második főtétele szerint *TdS*-sel egyenlő, ezért

$$dH = T\,dS + V\,dp.$$ (1.137. egyenlet)

Az (1.137) képlettel összehasonlítva, a megfelelő együtthatók egyenlőségéből a

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$ (1.138. egyenlet)

termodinamikai egyenleteket kapjuk.

Visszatekintve az (1.124), (1.127), (1.130), (1.134) és (1.138) egyenletekre, látjuk, hogy ezeknek megvan a közös tulajdonságuk, hogy bármelyik termodinamikai állapotfüggvénynek az alkalmasan megválasztott, ún. természetes változók szerint vett deriváltjai szintén állapotjelzőket adnak, és egyúttal megadják a közöttük lévő kapcsolatot, az állapotegyenletet is. Így olyan módszerhez jutottunk, amellyel a rendszerre vonatkozó valamennyi fontos információ számítás útján megszerezhető, ha valamelyik termodinamikai állapotfüggvényt a megfelelő természetes változókban ismerjük. A fenomenológiai termodinamika keretein belül azonban ezt csak a tapasztalatra hivatkozva tehetjük meg. Ugyanis az állapotfüggvények, pl. a belső energia konkrét alakjának a megállapításához szükségünk van az állapotegyenletre és a hőkapacitás hőmérsékletfüggésére. Utóbbiak pedig tapasztalati úton határozhatók meg a termodinamikában.

Az anyagszerkezeti ismeretekre épülő statisztikus mechanikában nyílik lehetőség a fenti program teljes megvalósítására, mert az eloszlásfüggvényekből a rendszer entrópiája vagy a szabadenergiája egyszerűen felírható, és azután a fenti termodinamikai egyenletek már minden nehézség nélkül alkalmazhatók.

Makroszkopikus rendszerek változó anyagmennyiséggel

Eddig olyan rendszerek termodinamikájával foglalkoztunk, amelyek anyagmennyisége nem változott. Ezt a feltételt tulajdonképpen nem kötöttük ki, de hallgatólag kizártunk mindenféle kölcsönhatást, amely az anyagmennyiséget megváltoztatta volna. A törvények megfogalmazásánál ilyet nem vettünk figyelembe. Könnyű belátni, hogy a valóságban sokszor találkozunk – különösen tudományos vizsgálatok során – olyan folyamatokkal, amelyekben a vizsgált rendszernek a környezettel való kölcsönhatása anyagcserében is megnyilvánul. Gondoljunk pl. valamilyen kémiai reakcióra. Ez arra figyelmeztet bennünket, hogy a termodinamikai állapot meghatározásánál az eddig használt két független állapotjelzőn kívül meg kell adnunk az anyagmennyiségnek valamilyen mérőszámát mint újabb állapotjelzőt. Erre a mólszámot fogjuk használni, amit *n*-nel jelölünk. Ez azt fejezi ki, hogy a vizsgálat tárgyát képező rendszer anyag- mennyisége hányszorosa az illető anyag egy móljának [5] . A termodinamikai állapotfüggvények a mondottak szerint a megfelelő két természetes változón kivül függnek a mólszámtól is. Vegyük először pl. a belső energiát. Ennek természetes változói az entrópia és a térfogat, ezért a rendszer belső energiája az *S*-nek, a *V*-nek és az *n* mólszámnak a függvénye; $U = U(S, V, n)$. Az első főtétel szerint

$$dU = \delta Q + \delta A.$$

A rendszeren végzett δA elemi munka a $-pdV$ térfogati munka mellett most tartalmazza azt a munkát is, amely az anyagmennyiség dn-nel történő megnöveléséhez szükséges. Utóbbi arányos a mólszám megváltozásával. Ezek alapján:

$$\delta A = -p\,dV + \mu\,dn. \quad \text{(1.139. egyenlet)}$$

Reverzíbilis állapotváltozásra szorítkozva, $\delta Q = TdS$, és ennek megfelelően

[5] A mól az SI-ben alapegység, nevezetesen az anyagmennyiség egysége. Definíció szerint: 1 mólnyi mennyiségű anyag annyi atomot (vagy molekulát) tartalmaz az illető anyagból, mint a 12-es szénizotópnak 0,012 kg-ja (vagyis 12 grammja). Másként kifejezve, 1 mólnyi mennyiség annyi gramm tömegű anyagot jelent, mint amennyi az illető anyag relatív molekulatömege. Az atom vagy molekula vagylagos megjelölése arra utal, hogy azt kell venni, ami az elemi objektum az illető anyagnál.

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dn.$$ (1.140. egyenlet)

A μ mennyiséget a szóban forgó anyag *kémiai potenciáljá*nak nevezzük. Fizikai jelentése az (1.140) egyenletből kiolvasható:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{s,v}.$$ (1.141. egyenlet)

Eszerint μ azt az energiát jelenti, amellyel a rendszer belső energiája megnövekszik, ha anyagmennyiségét állandó entrópia és térfogat mellett 1 mol-lal megnöveljük.

Most vegyük az általános esetet, amikor az állapotváltozás irreverzíbilis is lehet. Ekkor $\delta Q \# T\,dS$, és így az (1.140) egyenlőség helyére a termodinamika második főtételét kifejező

$$dU \leqq T\,dS - p\,dV + \mu\,dn.$$ (1.142. egyenlet)

egyenlőtlenség lép.

Az előző pontban használt többi termodinamikai állapotfüggvény is függ az n mólszámtól. Így a teljes differenciáljaikra vonatkozó kifejezések is tartalmazzák $\mu\,dn$ tagot. A szabadenergia, entalpia és szabadentalpia definíciós képleteit alapul véve adódik:

$$\left.\begin{aligned} dF &\leqq -S\,dT - p\,dV + \mu\,dn, \\ dH &\leqq \;\; T\,dS + V\,dp + \mu\,dn, \\ dG &\leqq -S\,dT + V\,dp + \mu\,dn \end{aligned}\right\}$$ (1.143. egyenlet)

Ha reverzíbilis állapotváltozásokra korlátozódunk, akkor mindenütt az egyenlőségi jel érvényes. Ezek az egyenletek a kémiai potenciál értelmezésére az (1.141) mellett további három lehetőséget adnak. Nevezetesen

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,v} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{s,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}.$$ (1.144. egyenlet)

Megmutatjuk, hogy a kémiai potenciál legszemléletesebb egyszerű jelentése a szabadentalpia alapján adható. Korábban már láttuk, hogy a szabadentalpia természetes változói a nyomás és a hőmérséklet, ezért G ezeknek és a mólszámnak a függvénye: $G = G(p, T, n)$. A G és az n extenzív, a p és a T viszont intenzív mennyiségek. Ez azt jelenti, hogy ha az anyagmennyiséget λ-szorosára növeljük, akkor G is λ-szorosára változik, de a p és a T változatlan marad. Vagyis

$$G(p, T, \lambda n) = \lambda G(p, T, n).$$ (1.145. egyenlet)

Ez az egyenlőség viszont azt a tényt fejezi ki, hogy a *G* szabadentalpia homogén lineáris függvénye az *n* mólszámnak. A homogén függvényekre vonatkozó Euler-tétel szerint:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} n = G. \quad \text{(1.146. egyenlet)}$$

Az (1.144) utolsó egyenlőségét figyelembe véve:

$$\mu n = G. \quad \text{(1.147. egyenlet)}$$

Ebből

$$\mu = \frac{G}{n}. \quad \text{(1.148. egyenlet)}$$

A kémiai potenciál megegyezik az 1 mólnyi mennyiségű anyag szabadentalpiájával. Azt mondhatjuk tehát, hogy a kémiai potenciál a fenti négy termodinamikai állapotfüggvény közül a szabadentalpiához kapcsolható közvetlenül, és ennek megfelelően az (1.148) képlet a legszemléletesebb és legegyszerűbb értelmezést adja.

Érdekes és fontos termodinamikai összefüggést kapunk, ha figyelembe vesszük, hogy a belső energia és annak természetes változói mind extenzív mennyiségek. Mint már fent említettük, ez azt jelenti, hogy

$$U(\lambda S,\ \lambda V,\ \lambda n) = \lambda U(S,\ V,\ n). \quad \text{(1.149. egyenlet)}$$

Eszerint a belső energia homogén lineáris függvénye mindhárom változójának. Így az Euler-tétel alapján írható:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} V + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} n = U. \quad \text{(1.150. egyenlet)}$$

Az *U* teljes differenciáljának (1.140) kifejezéséből következik a megfelelő parciális deriváltaknak és az ottani együtthatóknak az egyenlősége. Nevezetesen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -p; \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \mu. \quad \text{(1.151. egyenlet)}$$

Ezeket az (1.150) összefüggésbe helyettesítve, megkapjuk a rendszer belső energiáját, mint a természetes változók és a mólszám függvényét egyensúlyi állapotban:

$U = TS - pV + \mu n.$ (1.152. egyenlet)

Ennek az eredménynek a nagyszerűségét akkor látjuk igazán, ha meggondoljuk, hogy a termodinamikában az alaptörvények a belső energiának a teljes differenciálját határozzák csak meg; pl. reverzíbilis állapotváltozásra az (1.140) képlet szerint. Magát a belső energiát ebből integrálással lehet kiszámítani, ha az ott szereplő *T, p* és *μ* függvényeket ismerjük. Ehhez szükségünk van az állapotegyenletre, továbbá a hőkapacitás hőmérsékletfüggésére. Utóbbiakat a fenomenológiai termodinamika keretein belül a tapasztalatból vesszük. Itt viszont a második főtételből az Euler-tétel alapján az (1.140) egyenlet integrálása nélkül sikerült a belső energia kifejezését felírni a természetes változókban. A pontos ismeretéhez azonban szükségünk van továbbra is a *T*(*S, V, n*), *p*(*S, V, n*) és a *μ*(*S, V, n*) függvényekre, amelyeket a tapasztalatból vesszük.

Megjegyezzük, hogy az (1.152) képlet olyan rendszerre vonatkozik, amely egyfajta anyagból épül fel. Ha a rendszer többféle anyagot is tartalmaz (pl. gázkeverékről van szó), akkor a *μn* tag helyére a $\sum_i \mu_i n_i$ kifejezés lép. Itt μ_i az *i*-edik anyagfajta kémiai potenciálja.

Képezzük az (1.152) egyenlet teljes differenciálját és vegyük tekintetbe az (1.140) kifejezést. így az

$S\,dT - V\,dp + n\,d\mu = 0.$ (1.153. egyenlet)

egyenletet kapjuk, amelyet *Gibbs-Duhem-összefüggésnék* neveznek. Eszerint a *T,p* és *μ* intenzív változók nem függetlenek egymástól. Mivel az általunk tanulmányozott egyszerűbb rendszerek termodinamikai állapotát három független állapotjelző egyértelműen meghatározza, a Gibbs-Duhem-összefüggés miatt ezek nem lehetnek valamennyien intenzív változók, mert akkor nem lennének függetlenek egymástól. Legalább egy állapotjelzőnek extenzívnek kell lennie.

Végül bevezetünk egy új termodinamikai állapotfüggvényt, az ún. *nagy termodinamikai potenciált,* amely olyan rendszerek állapotának a jellemzésénél használható sikerrel, amelyek anyagmennyisége a folyamatok során megváltozik, pl. a környezettel való kölcsönhatás következtében. Ezt a mennyiséget *Φ*-vel jelöljük, és a következőképpen definiáljuk.

$\Phi = U - TS - \mu n = F - \mu n.$ (1.154. egyenlet)

Az (1.152) figyelembevételével *Φ = −pV,* továbbá a szabadentalpia (1.118) definícióját is tekintetbe véve, *Φ*-re még egy gyakran használt másik kifejezés is írható:

$\Phi = F - G.$ (1.154′. egyenlet)

Képezzük az (1.154) teljes differenciálját:

$d\Phi = dU - T\,dS - S\,dT - \mu\,dn - n\,d\mu.$

A második főtételt kifejező (1.142) összefüggés alapján ebből adódik a következő egyenlőtlenség:

$d\Phi \leqq -S\,dT - p\,dV - n\,d\mu.$ (1.155. egyenlet)

Látható, hogy a nagy termodinamikai potenciál természetes változói a hőmérséklet, a térfogat és a kémiai potenciál, $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$. Ha a vizsgált rendszer olyan feltételeknek van alávetve, hogy ezek a mennyiségek állandóak, akkor az egyensúlyra a Φ állapotfüggvény minimuma jellemző. Ugyanis ekkor (1.155)-ből a $d\Phi \neq 0$ adódik. A korábbiakból nyilvánvaló, hogy az egyenlőtlenség az irreverzíbilis, az egyenlőség a reverzíbilis állapotváltozásra vonatkozik.

A Φ tehát mindaddig csökken, amíg el nem éri a minimális értékét, és ekkor beáll az egyensúlyi állapot. Az egyensúlyhoz vezető folyamat során a mólszám természetesen változhat. Az ilyen rendszerek egyensúlyi állapotának a tanulmányozásánál célszerű a Φ állapotfüggvényt használni, mert, mint látjuk, ennek minimuma jellemzi az egyensúlyt.

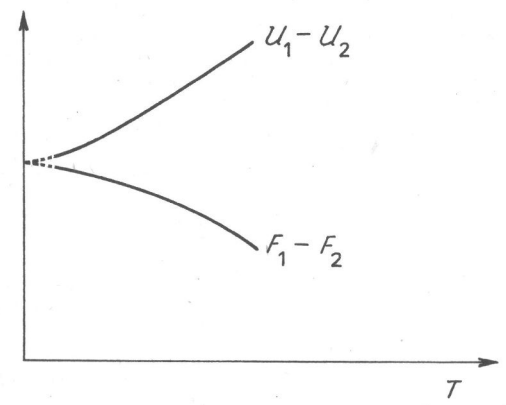
A termodinamika harmadik főtétele

Valamilyen makroszkopikus test belső energiáját, entalpiáját és entrópiáját csak egy additív állandó erejéig tudjuk meghatározni a termodinamika első és második főtétele alapján. Ennek az az egyszerű oka, hogy e két főtétellel az említett mennyiségeknek a teljes differenciáljait definiáljuk, és ezért egy-egy tetszőleges integrációs állandó határozatlan marad mindegyikben. Ennek következtében a szabadenergia és a szabadentalpia a T hőmérsékletnek valamilyen lineáris függvénye erejéig van meghatározva, ugyanis $F = U - TS$, és $G = F + pV$. Az alkalmazások egy részében viszont szükségünk van pl. az entrópiaállandó értékére. (Lásd a 17. pontban tárgyalandó tömeghatás törvényét, amelynek $K(p,T)$ függvénye tartalmazza az entrópiaállandót.) Ezeket az integrációs állandókat csak az anyag szerkezetére vonatkozó ismeretek alapján, a statisztikus mechanika módszereivel lehet kiszámítani. A fenomenológiai termodinamikában a tapasztalat általánosításaként megfogalmazott *Nernst-féle tétel* lehetővé teszi az entrópia értékének a meghatározását az abszolút zérusponton szilárd és cseppfolyós anyagokra. *Nernst* a kémiai affinitás tanulmányozása során jutott ehhez a felismeréshez. Vannak ugyanis kémiai reakciók, amelyek gyorsan, mások lassan, sőt egyáltalán nem mennek végbe. A kémikusok a reakcióképesség jellemzésére vezették be a kémiai affinitás fogalmát. Gyorsan végbemenő folyamatokra ez legyen nagy pozitív érték, míg lassúakra kicsi. Továbbá azt kívánták, hogy adjon felvilágosítást a folyamat irányáról is. *Berthelot* a kémiai affinitás mértékére a kémiai reakció során keletkezett hőt javasolta. Eszerint a kémiai reakció olyan irányba megy végbe, és addig tart, amíg a maximális hő nem keletkezik. Könnyű látni, hogy ez nem szerencsés definíció, mert vannak olyan kémiai reakciók is, amelyek a környezet lehűlésével járnak együtt, pl. a legtöbb só feloldása vízben. Ezért *van't Hoff* a kémiai affinitás mértékére állandó térfogaton és állandó hőmérsékleten a szabadenergiának a reakció során bekövetkezett megváltozását javasolta. A termodinamikai egyensúly tárgyalásánál a 9. pontban láttuk, hogy az ilyen rendszerben a szabadenergia csak csökkenhet, és az egyensúlyban éri el a minimumát. Minél messzebb van F az adott V-nek és T-nek megfelelő minimumtól, annál távolabb van a rendszer a termodinamikai egyensúlytól. Így tehát a szabadenergia megváltozása jellemző a kémiai affinitásra, ezért annak mértékéül használható.

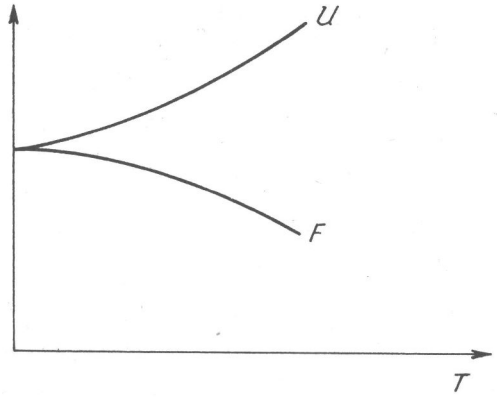
Nernst a reakcióhő és a szabadenergia megváltozása közötti kapcsolatot vizsgálta különféle szilárd és cseppfolyós anyagokon a hőmérséklet függvényében. Az állandó térfogaton és állandó hőmérsékleten lejátszódó folyamatnál a reakcióhő $(\bar{Q})$ egyenlő a belső energia megváltozásával: $\bar{Q}_{12} = U_1 - U_2$. *Nernst* azt találta, hogy az $U_1 - U_2$ reakcióhő és az $F_1 - F_2$ affinitás annál inkább megegyezik egymással, minél alacsonyabb a hőmérséklet. 20 K-nél már majdnem egyenlőnek találta a két mennyiséget. Ebből arra a következtetésre jutott, hogy az $U_1 - U_2$ különbség az abszolút zérusponton

megegyezik az $F_1 - F_2$ affinitással. Sőt a két görbe nemcsak hogy egymáshoz tart az abszolút zérusponthoz közeledve, hanem érintik is egymást. Ez volt a *Nernst-féle tétel* eredeti megfogalmazása (9. ábra).

9. ábra -



10. ábra -



Planck elméleti megfontolások alapján általánosította a tételt a következőképpen. Nemcsak az U_1-U_2 és F_1-F_2 tart egymáshoz, amidőn $T\to 0$, hanem a homogén anyagból álló rendszer belső és szabadenergiája is, éspedig úgy, hogy az ezeket leíró görbék érintik egymást az abszolút zérusponton (10. ábra). Vagyis

$$\lim_{T\to 0} F(T) = \lim_{T\to 0} U(T);$$
$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V. \quad \text{(1.156. egyenlet)}$$

Ebből a feltevésből egyszerűen következik, hogy szilárd és folyékony anyagok entrópiája az abszolút zérusponton zérussá válik. Ugyanis a szabadenergia $F = U-TS$ definíciójából adódó

$$S = \frac{U-F}{T} \quad \text{(1.157. egyenlet)}$$

entrópiakifejezés határértékét vizsgálva a $T\to 0$ esetben, a l'Hospital-szabály és a Planck-féle (1.156) feltevés alapján kapjuk:

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = 0. \quad \text{(1.158. egyenlet)}$$

Figyelembe véve, hogy másrészt az (1.130) szerint $S = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, egyúttal az is kiadódik, hogy a belső és a szabadenergia görbéi közös *vízszintes* érintővel tartanak egymáshoz az abszolút zérusponton.

A Nernst-tételnek Planck-féle általánosítása tehát egyenértékű azzal a kijelentéssel, hogy *minden szilárd és folyékony anyagból álló homogén rendszer entrópiája zérus az abszolút zérus ponton,* függetlenül attól, hogy a rendszer állapotát meghatározó többi paraméter milyen értékkel rendelkezik. Ezt a tételt nevezzük *a termodinamika harmadik főtételének.*

Ez lehetővé teszi a rendszer entrópiájának egyértelmű meghatározását bármely állapotban, ugyanis reverzíbilis állapotváltozás esetén:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = S(0) + \int_0^T \frac{C(T')}{T'} dT'.$$

Mivel $S(0) = 0$, ezért az entrópia kifejezése határozatlan állandót nem tartalmaz.

A harmadik főtétel felismerésének rövid történetéből kiviláglik, hogy az szilárd és folyékony anyagokra vonatkozó tapasztalati tényeken alapszik. A később sorra kerülő statisztikus fizikai tárgyalás elméleti magyarázatából kiderül, hogy a harmadik főtétel tulajdonképpen az energia kvantáltságának makroszkopikus megnyilvánulása.

Felmerül a kérdés, hogyan viselkednek a gázok az abszolút zéruspont közelében. Erre könnyű válaszolni, mert a 7. pontban kiszámítottuk az ideális gáz entrópiáját az első két főtétel és az állapotegyenlet alapján. Az 1 mólnyi ideális gáz entrópiájának kifejezését az (1.99), illetve az (1.100) képletek adják meg aszerint, hogy a hőmérséklet mellett a térfogatot vagy a nyomást tekintjük független állapotjelzőnek. Ezek szerint az ideális gáz entrópiája a mínusz végtelenhez tart, amikor a hőmérsékletet az abszolút zérushoz közelítjük. Az ideális gáz tehát nem követi a termodinamika harmadik főtételét. A statisztikus fizikában majd megmutatjuk, hogy az abszolút zéruspont közelében a gázok másként viselkednek, mint ami az ideális gáz $pV=RT$ állapotegyenletének megfelelne. Kiderül, hogy a gázok is eleget tesznek a harmadik főtételnek, és egyensúlyi állapotukat a fentitől eltérő állapotegyenlettel lehet leírni az abszolút zérus pont környezetében. A jelenséget gázelfajulásnak hívjuk. A részletes tárgyalásra majd az 53. pontban kerül sor, itt csupán azért említettük meg, hogy megállapíthassuk: *a termodinamika harmadik főtétele minden homogén rendszerre egyaránt érvényes.*

Most megvizsgáljuk a harmadik főtétel néhány fontosabb következményét.

1. Bármilyen rendszer hőkapacitása zérussá válik az abszolút zérusponton. Gondoljunk el valamilyen rendszert és egy tetszőleges reverzíbilis folyamatot az abszolút zéruspont és a T hőmérsékletű állapot között. A megfelelő entrópiaváltozás:

$$S(T)-S(0)=\int_0^T \frac{\delta Q}{T}=\int_0^T \frac{C_R(T')}{T'}dT'.$$

A $C_R(T')$ hőkapacitásnál az R index egyrészt arra utal, hogy reverzíbilis állapotváltozás során felvett hőről van szó, másrészt magába foglalja mindazokat az állapotjelzőket, amelyek a folyamat során nem változnak; pl. jelentheti a térfogatot vagy a nyomást. A harmadik főtétel szerint $S(0) = 0$, ezért

$$S(T)=\int_0^T \frac{C_R(T')dT'}{T'}.$$

Vegyük ennek határértékét, midőn a T hőmérséklet zérushoz tart. Az integrálnak a harmadik főtétellel összhangban végesnek kell lennie. Ez csak akkor teljesül, ha $C_R(T)\to 0$, a $T\to 0$ esetben. A hőkapacitás hőmérsékletfüggésének konkrét alakját a harmadik főtétel nem határozza meg. Az anyagszerkezeti ismeretekre épülő statisztikus mechanika erről is számot ad.

2. *A hőtágulási együttható az abszolút zérusponton zérussá válik.* Ennek belátásához vegyük az entrópia infinitezimális megváltozását reverzibilis folyamatra, miközben független változóknak a hőmérsékletet és a térfogatot tekintjük.

$$dS=\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right]dV\right].$$

Mivel a második főtétel szerint dS teljes differenciál, ezért

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V,$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right].$$

Figyelembe véve az (1.103) összefüggést.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$ (1.159. egyenlet)

Ha a hőmérsékletet és a nyomást tekintjük független változóknak, akkor hasonló gondolatmenettel a

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$ (1.160. egyenlet)

összefüggést kapjuk.

Az entrópia a harmadik főtétel szerint az abszolút zérusponton a térfogattól és a nyomástól függetlenül zérus, ezért az (1.159) és az (1.160) egyenlet bal oldala zérus. Következésképpen a jobb oldalak is zérusok. Ezek pedig a hőtágulási, illetve a feszültség együtthatóval arányosak.

Vegyük először a hőtágulási együtthatót, amelyet az

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$ (1.161. egyenlet)

képlettel definiálunk. A fentiek szerint a $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \to 0$ a $T \to 0$ határesetben, és emiatt $\alpha = 0$ az abszolút zérusponton. Hasonlóképpen adódik a

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$ (1.162. egyenlet)

feszültségi együtthatóra, hogy $\beta \to 0$, ha $T \to 0$.

3. *Az abszolút zéruspont tetszőlegesen megközelíthető, de nem érhető el. Az* alacsony hőmérsékletek előállításához adiabatikus folyamatokat használnak, ezért most azt vizsgáljuk, hogy valamilyen test adiabatikus kiterjedésénél miként csökkenthető a hőmérséklet egyre kisebb értékre.

Elemi reverzíbilis adiabatikus folyamatra $\delta Q = T\,dS = 0$. A hőmérsékletet és a nyomást tekintve független változónak, az (1.106) és az (1.161) összefüggések figyelembevételével kapjuk;

$$T\,dS = C_p dT - TV\alpha\,dp = 0.$$

Ebből a nyomásváltozásnak megfelelő dp hőmérséklet-változásra adódik:

$$dT = T\frac{V\alpha}{C_p}dp.$$ (1.163. egyenlet)

E képlet alkalmazásához ismernünk kell, hogyan változik a dp együtthatója a hőmérséklettel. Ezért a C_p hőkapacitást sorbafejtjük a hőmérséklet szerint. Mivel C_p a fentiek szerint zérushoz tart, midőn $T\to 0$, ezért hatványsora nem kezdődhet állandó taggal. Tehát:

$$C_p = T^x\left(a + bT + cT^2 + \ldots\right),$$ (1.164. egyenlet)

ahol az a, b, c a p-nek és az n mólszámnak a függvényei, az x kitevő pedig a harmadik főtétel szerint valamilyen pozitív szám. Vegyük ennek a nyomás szerinti differenciálhányadosát állandó hőmérséklet mellett.

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = T^x\left(a' + b'T + c'T^2 + \ldots\right),$$ (1.165. egyenlet)

ahol a vesszővel a nyomás szerint vett differenciálhányadost jelöltük, pl. $a' = \frac{da}{dp}$.

Az (1.161)-ből az (1.109) és az (1.165) összefüggések figyelembevételével $V\alpha$-ra adódik:

$$V\alpha = -\int_0^T\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T\frac{dT}{T} = -\int_0^T\left(a'T^{x-1} + b'T^x + c'T^{x+1} + \ldots\right)dT = -T^x\left(\frac{a'}{x} + \frac{b'T}{x+1} + \frac{c'T^2}{x+2} + \ldots\right).$$

Ezt C_p-vel elosztjuk, és képezzük a $T\to 0$ határátmenetet. Eredményül azt kapjuk, hogy a $V\alpha/C_p$ hányados a hőmérséklettől független állandó értékhez tart, midőn $T\to 0$. Ugyanis

$$\lim_{T\to 0}\frac{V\alpha}{C_p} = -\frac{a'}{xa},$$ (1.166. egyenlet)

ami valóban független a T-től, és véges.

Visszatérve az (1.163) képlethez, látható, hogy a véges nyomásváltozásnak megfelelő dT hőmérséklet-változás zérus a $T \to 0$ határesetben, és ezért a hőmérséklet fokozatos csökkentéséhez egyre nagyobb, végül is végtelen nagy nyomásváltozás kellene. Ez viszont fizikailag lehetetlen, és így az abszolút zéruspont nem érhető el. A fentiekből az is látszik, hogy az abszolút zéruspont aszimptotikus pontként viselkedik, vagyis tetszőlegesen megközelíthető, de el nem érhető.

Egyfajta anyag több fázisának termodinamikai egyensúlya

A 9. pontban megfogalmaztuk a termodinamikai egyensúly feltételeit a leginkább előforduló esetekre. Az alkalmazások során majd látni fogjuk, hogy ezekből az általános feltételekből fontos törvények állapíthatók meg a rendszer egyensúlyára vonatkozóan. Persze itt is csak arra szorítkozhatunk, hogy a legjellegzetesebb példákon bemutassuk az elmélet alkalmazhatóságát. A gazdag lehetőségek közül való válogatásnál elsősorban az a pedagógiai szempont vezetett, hogy olyan alkalmazásokra kerüljön sor, amelyek a mindennapi életből vett példák tárgyalásával segíthetik a középiskolai tanár munkáját is. Először a különböző fázisok egyensúlyával és az egymásba való átalakulásukkal foglalkozunk.

Mielőtt a részletekbe bocsátkoznánk, a fázis fogalmát kell tisztáznunk. *Fázisok* alatt egy rendszernek térbelileg elhatárolt, fizikailag egynemű homogén részeit értjük. A különböző fázisokból álló rendszert összetett vagy heterogén rendszernek nevezzük. A legegyszerűbb példa a fázisokra, valamilyen anyag különböző halmazállapotai. Példaként gondoljunk a vízre, pontosabban szólva a H_2O összetételű anyagra. Ennek három fázisa van; jég, víz, vízgőz. A kristályos anyagoknál lehetnek különféle kristálymódosulatok. Ezek mindegyike szilárd halmazállapotú, de ha térbelileg egymástól elhatároltak, akkor különböző fázisok ezek is.

Gondoljunk olyan heterogén rendszerre, amely egyfajta anyag többféle fázisából áll. Megvizsgáljuk, hogy milyen feltételek mellett lesznek az egymással térbelileg érintkező fázisok egyensúlyban.

1. Először foglalkozzunk azzal az esettel, amikor a rendszert állandó hőmérsékleten és állandó nyomáson tartjuk. Az egyes fázisok egymásba átalakulhatnak, míg végül beáll az egyensúly. Erre a 9.3 pont szerint a rendszer szabadentalpiájának a minimuma jellemző. A fázisok átalakulását általánosan vizsgáljuk, vagyis feltesszük, hogy az egyes fázisok n_1, n_2,…, n_k mólnyi mennyiségű anyagot tartalmaznak. Ezek összege a rendszer teljes anyagmennyiségével egyezik meg, amelyet n mólnyinak veszünk. Így

$$\sum_{i=1}^{k} n_i = n.$$ (1.167. egyenlet)

Az átalakulás során az egyes fázisok anyagmennyisége megváltozik δn_i-vel. Mivel a teljes anyagmennyiség állandó, vagyis $\delta n = 0$, ezért a δn_i változások az (1.167) szerint nem függetlenek egymástól, hanem összegük zérus:

$$\sum_{i=1}^{k} \delta n_i = 0.$$ (1.168. egyenlet)

A rendszer G szabadentalpiája az egyes fázisok szabadentalpiáinak összegével egyenlő:

$$G(T, p; n_1, n_2, \ldots, n_k) = \sum_{i=1}^{k} n_i G_i(T, p).$$ (1.169. egyenlet)

G_i az i-edik fázis egy mólnyi mennyiségének szabadentalpiája. Ez az (1.148) szerint megegyezik az i-edik fázis μ_i kémiai potenciáljával. Az (1.169) ennek megfelelően így is írható:

$$G(T, p; n_1, n_2, \ldots, n_k) = \sum_{i=1}^{k} n_i \mu_i(T, p).$$ (1.170. egyenlet)

Mivel a hőmérséklet és a nyomás feltevésünk szerint állandó, és μ_i-k csak ezektől függnek, ezért a kémiai potenciálok az átalakulás során nem változnak. Képezzük a G szabadentalpia variációját, amelynek az egyensúlyi állapotban zérusnak kell lennie:

$$\delta G = \sum_{i=1}^{k} \mu_i \delta n_i = 0.$$ (1.171. egyenlet)

A δn_i variációk nem függetlenek, mert fennáll közöttük az (1.168) összefüggés. Ezt a mellékfeltételt a Lagrange-féle multiplikátor-módszerrel vesszük figyelembe. Eszerint az (1.168) egyenletet egy λ állandóval megszorozzuk, és e szorzatot hozzáadjuk az (1.171) egyenlet bal oldalához:

$$\sum_{i=1}^{k} (\mu_i + \lambda) \delta n_i = 0.$$ (1.172. egyenlet)

Így most már minden δn_i függetlennek tekinthető és ezért az (1.172)-ből következik, hogy az együtthatóiknak zérusnak kell lenniük:

$$\mu_i = -\lambda.$$ (1.173. egyenlet)

Ez azt jelenti, hogy egyensúlyban valamennyi fázis kémiai potenciálja megegyezik egymással:

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) = \mu_3(T, p) = \ldots = \mu_k(T, p).$$ (1.174. egyenlet)

Látszik, hogy két fázis végtelen sok hőmérsékleten egyensúlyban lehet egymással, csak a nyomásnak kell olyannak lennie, amely kielégíti a $\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$ egyenletet. Ebből ugyanis $p=f(T)$, ami azt jelenti, hogy minden egyensúlyi hőmérséklethez tartozik egy megfelelő nyomásérték. Három fázis termodinamikai egyensúlya már csak meghatározott p és T értékeknél lehetséges. Ez az ún. *hármaspont.* Egyfajta anyag háromnál több fázisa nem lehet egyensúlyban.

2. Tekintsük most azt az esetet, amikor ugyancsak egyfajta anyag több fázisa alkot egy rendszert, de a rendszer zárt. Ez azt jelenti, hogy semmilyen munkát nem végzünk rajta, $\delta A = 0$, és hőcsere sincs a környezetével, $\delta Q = 0$. Az első főtétel alapján ebből következik, hogy a rendszer teljes térfogata

és összes belső energiája állandó: V = áll., U = áll. A zárt rendszer egyensúlyára az entrópia maximuma jellemző. Ha U_i, V_i és S_i jelöli az i-edik fázis egy móljának belső energiáját, térfogatát és entrópiáját, és n_i mólnyi mennyiség van belőle jelen, akkor az egész rendszer megfelelő mennyiségeit a következő képletek adják meg:

$$U=\sum_{i=1}^{k} n_i U_i, \qquad V=\sum_{i=1}^{k} n_i V_i, \qquad S=\sum_{i=1}^{k} n_i S_i. \quad \text{(1.175. egyenlet)}$$

Az egyensúly kialakulásához vezető folyamat során az egyes fázisok között olyan átalakulások mennek végbe, amelyek a hőmérsékletek és nyomások kiegyenlítődéséhez vezetnek. Most ugyanis a fázisok hőmérsékletei és nyomásai kezdetben különbözőek lehetnek. Látni fogjuk, hogy az egyensúlyban ezek kiegyenlítődnek.

Képezzük az entrópia variációját, amelynek az egyensúlyi állapotban zérusnak kell lennie:

$$\delta S=\sum_{i=1}^{k}\left(S_i \delta n_i + n_i \delta S_i\right)=0. \quad \text{(1.176. egyenlet)}$$

A δS_i variáció, kvázisztatikus változást feltételezve, kifejezhető a belső energia és a móltérfogat variációjával:

$$\delta S_i=\frac{\delta U_i + p_i \delta V_i}{T_i}. \quad \text{(1.177. egyenlet)}$$

A δU_i, δV_i és δn_i variációk nem lehetnek tetszőlegesek, mert a zárt rendszert jellemző U = áll., V = áll. és $\sum_{i=1}^{k} n_i = \text{áll.}$ mellékfeltételeket ki kell elégíteniök. Ezek állandósága miatt a variációjuk zérus, tehát

$$\delta U=\sum_{i=1}^{k}\left(U_i \delta n + n_i \delta U_i\right)=0, \quad \text{(1.178a. egyenlet)}$$

$$\delta V=\sum_{i=1}^{k}\left(V_i \delta n + n_i \delta V_i\right)=0, \quad \text{(1.178b. egyenlet)}$$

$$\delta n=\sum_{i=1}^{k} \delta n_i = 0. \quad \text{(1.178c. egyenlet)}$$

Ezeket a mellékfeltételeket a Lagrange-módszerrel vesszük figyelembe: egy-egy (λ_1, λ_2, λ_3-mal jelölt) állandóval megszorozva, a szorzatokat hozzáadjuk az (1.176) variációs főegyenlethez, de előbb tekintetbe vesszük az (1.177) összefüggést. így adódik:

$$\sum_{i=1}^{k}\left[\left(S_i+\lambda_1 U_i+\lambda_2 V_i+\lambda_3\right)\delta n_i+\left(\frac{1}{T_i}+\lambda_1\right)n_i\delta U_i+\left(\frac{p_i}{T_i}+\lambda_2\right)n_i\delta V_i\right]=0. \quad \text{(1.179. egyenlet)}$$

Mivel az (1.178a-c) mellékfeltételeket most már figyelembe vettük, a δn_i, δU_i és δV_i variációk tetszőlegesnek tekinthetők. Az (1.179) egyenlet akkor teljesül tetszőleges δn_i, δU_i és δV_i esetén, ha az együtthatóik rendre zérusok:

$$T_i=-\frac{1}{\lambda_1};\qquad p_i=-\lambda_2 T_i=\frac{\lambda_2}{\lambda_1};$$
$$S_i+\lambda_1 U_i+\lambda_2 V_i+\lambda_3=0. \quad \text{(1.180. egyenlet)}$$

Az első két egyenlet azt jelenti, hogy a termodinamikai egyensúlyban minden fázis hőmérséklete és nyomása ugyanaz az állandó érték, tehát kiegyenlítődik a hőmérséklet és nyomás. Jelöljük e közös hőmérsékletet és nyomást T-vel, illetve p-vel: $T = -1/\lambda_1$, $p=\lambda_2/\lambda_1$. Az (1.180) harmadik egyenletét az első kettő figyelembevételével átírva:

$$S_i-\frac{U_i+pV_i}{T}=-\lambda_3,$$

amiből

$$U_i-TS_i+pV_i=-\lambda_3 T=\text{áll.}$$

A bal oldal az i-edik fázis egy mólnyi mennyiségének a szabadentalpiája, vagyis a kémiai potenciálja. Egyensúlyban tehát:

$$\mu_i(T,p)=\text{áll.} \quad \text{(1.181. egyenlet)}$$

Ugyanazt kaptuk, mint előbb, minden fázis kémiai potenciálja megegyezik egymással az egyensúlyi hőmérsékleten és nyomáson.

Vegyük észre, hogy a termodinamikai egyensúly feltételei nem tartalmazzák az egyes fázisok n_i mólszámait. Ez azt jelenti, hogy az egyensúly nem függ a fázisok anyagmennyiségétől.

Kétfázisú rendszerek. Elsőrendű fázisátalakulások

Gondoljunk két fázisból álló rendszerre, pl. egy zárt edényben víz és fölötte telített gőz [6] . A külső nyomás (p) és a hőmérséklet (T) legyen állandó. Az egyensúlynak a fentiek szerint az a feltétele, hogy mindegyik fázis nyomása és hőmérséklete egyezzen meg, vagyis $p_1=p_2=p$; $T_1=T_2=T$; továbbá

[6] Telített a gőz akkor, ha a folyadékkal egyensúlyban van.

a két fázis kémiai potenciáljai is legyenek egyenlőek: $\mu_1(p, T) = \mu_2(P, T)$. Mint már az előző pontban is megjegyeztük, eszerint a két fázis végtelen sok hőmérsékleten egyensúlyban lehet, ugyanis ebből az egyensúlyi nyomás kifejezhető a hőmérséklettel :

$$p = f(T). \quad \text{(1.182. egyenlet)}$$

A két paraméter közül az egyik szabadon változhat, a másikat már meghatározza az (1.182) egyenlet. Ez tehát elvileg lehetővé teszi, hogy pl. a telített gőz nyomásának hőmérsékletfüggését meghatározzuk. Ehhez azonban ismernünk kell a két fázis kémiai potenciáljainak konkrét kifejezéseit. Ezeket nem ismerjük, viszont egyszerű megfontolással levezethető egy differenciálegyenlet, amelyből egyrészt bizonyos feltételek mellett kiszámítható a két fázis egyensúlyára vonatkozó $p = f(T)$ függvény; másrészt ennek megoldása nélkül is nyerhető kvalitatív kép a kétfázisú rendszerek egyensúlyára és elsőrendű fázisátmenetére.

Gondoljuk el, hogy a vízbe reverzíbilis módon hőt vezetünk. A felvett hőenergia arra fordítódik, hogy a víz egy részét gőzzé alakítsa, miközben a hőmérséklet és a nyomás változatlan marad. Ezt az átalakulást nevezzük fázisátalakulásnak. A kétfázisú rendszer teljes anyagmennyisége állandó, ezért amennyivel a víz mólszáma csökken, a gőzé annyival megnő. Vagyis: $-\delta n_1 = \delta n_2$, ha az 1 index a vízre, a 2 a telített gőzére vonatkozik. Tekintsük független változóknak a hőmérsékletet és a térfogatot. Az első főtétel szerint;

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

Mivel a hőmérséklet állandó, ezért az első tag zérus, másrészt az (1.103) szerint

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{dp}{dT}\right).$$

Ezt figyelembe véve:

$$\delta Q = T\frac{dp}{dT}dV. \quad \text{(1.183. egyenlet)}$$

1 mólnyi mennyiségű víz elpárologtatásához szükséges hőt Q_{12}-vel jelölve, ebből az egyenletből adódik:

$$Q_{12} = \int_1^2 T\frac{dp}{dT}\,dV.$$

Az elpárolgás alatt a víz és a telített gőz egyensúlya fennáll, ezért a nyomás csak a T-től függ. Így a $T\frac{dp}{dT}$ sem függ a térfogattól, és emiatt kiemelhető az integrálból:

$$Q_{12} = T\frac{dp}{dT}\int_1^2 dV = T\frac{dp}{dT}(V_2 - V_1).$$

V_1 a víz, V_2 a telített gőz móltérfogata. Ebből az egyenletből az egyensúlyi nyomás hőmérséklet szerinti deriváltja kifejezhető:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{12}}{T(V_2 - V_1)}.$$ (1.184. egyenlet)

Ezt az egyenletet *Clausius-Clapeyron-egyenletnék* nevezzük. A levezetésből kitűnik, hogy ez nemcsak a víz és telített gőz egyensúlyi átalakulására vonatkozik, hanem bármely két egymással érintkező és egyensúlyban levő fázis ún. elsőrendű átalakulására igaz. Elsőrendűnek az olyan fázisátmeneteket nevezzük, amelyeknél a két fázis kémiai potenciáljai megegyeznek egymással az egyensúlyi hőmérsékleten és nyomáson, de a hőmérséklet és a nyomás szerinti deriváltak már eltérnek. Másként kifejezve: elsőrendű fázisátalakulásnál a kémiai potenciál folytonosan megy át az egyik fázisból a másikba, míg a deriváltaknak véges ugrásuk van az egyensúlyi átmenetnél. Képlettel kifejezve:

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T);$$
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \qquad \text{és} \qquad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T.$$ (1.185. egyenlet)

Mivel a kémiai potenciál az egy mólnyi anyag szabadentalpiájával egyezik meg, a kémiai potenciál hőmérséklet, illetve nyomás szerinti deriváltjai az (1.134) összefüggés alapján az illető anyag mólentrópiájának mínusz egyszeresével, illetve a móltérfogatával egyenlőek:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S; \qquad \text{és} \qquad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V.$$ (1.186. egyenlet)

A kémiai potenciál deriváltjainak ugrása tehát egyenértékű a mólentrópia, illetve a móltérfogat ugrásával.

Visszatérve az (1.184) Clausius-Clapeyron-egyenlethez, látjuk, hogy két fázis egyensúlyi hőmérséklete és nyomása közötti kapcsolatot kifejező $p=f(T)$ függvényt ebből a differenciálegyenletből akkor lehet kiszámítani, ha ismeijük a Q_{l2} átalakulási hőnek és a V_2-V_1 térfogatkülönbségnek a hőmérséklettől való függését. Az utóbbihoz szükségünk van a két fázis állapotegyenletére. A fenomenológiai termodinamikában ezek a mennyiségek a tapasztalatból állapíthatók meg. Az átalakulási hő egyes anyagokra egy-egy hőmérsékleten ismert, de a $Q_{12}(T)$ függvényalak általában nem. Éppen ezért a $p=f(T)$ függvényt csak néhány esetben, bizonyos megszorító feltételek mellett lehet a Clausius-Clapeyron-egyenletből kiszámítani. Viszont az egyenlet megoldása nélkül is jó kvalitatív képet kaphatunk a két fázis egyensúlyáról, illetve az elsőrendű fázisátmenetekről. Vegyük sorra az egymás mellett egyensúlyban levő kétfázisú rendszereket.

1. Nézzük először azt az esetet, amikor az egyik fázis folyadék (1-essel jelöljük), a másik gáz (2-essel jelölve). A tapasztalat szerint az 1 mólnyi mennyiségű anyag folyékony fázisának térfogata kisebb, mint az 1 mól gáz V_1 térfogata: $V_1<V_2$. Ahhoz, hogy a folyékony fázis elpárologjon, hőt kell

vele közölnünk. Az 1→2 átmenethez szükséges Q_{12} átalakulási hő tehát pozitív: $Q_{12}>0$. Ezek figyelembevételével az (1.184) egyenletből azt kapjuk, hogy a $\frac{dp}{dT}>0$. Ez azt jelenti, hogy párolgásnál a hőmérséklet emelésével az egyensúlyi nyomás is nő.

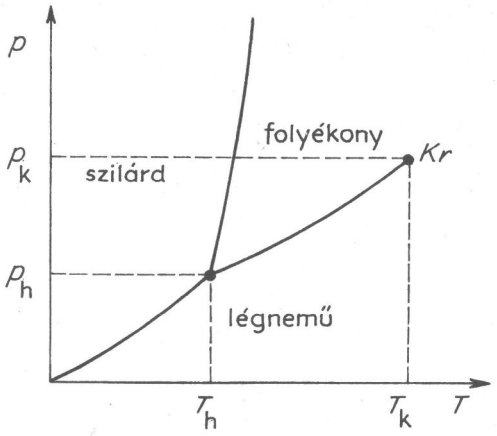
2. Vegyük most a szilárd (1) és a folyékony (2) fázis egyensúlyát és a köztük lehetséges elsőrendű fázisátmenetet. Az (1)→(2) átmenet az olvadás. Ehhez hőt kell közölnünk a szilárd fázissal. A Q_{12} tehát most is pozitív: $Q_{12}>0$. A móltérfogatok viszonyát tekintve az anyagok két csoportba sorolhatók. A legtöbb anyag olvadáskor kiterjed, vagyis $V_1<V_2$. Ezeket nevezzük normális anyagoknak. Ilyenekre $\frac{dp}{dT}>0$ az egyensúlyban. Ezeknél az anyagoknál magasabb olvadási hőmérséklethez magasabb nyomás tartozik, és fordítva. Tehát hasonlóan viselkednek, mint a párolgásnál.

Érdekes, hogy a víz és a jég közötti fázisátmenet az abnormális anyagokra jellemző módon megy végbe. Közismert, hogy a jég móltérfogata nagyobb, mint a vízé: $V_1>V_2$. Ennek megfelelően $\frac{dp}{dT}<0$, vagyis a nyomás emelkedésével csökken a jég olvadási hőmérséklete. Ez a magyarázata annak, hogy a korcsolyázó szinte súrlódásmentesen siklik a jégen. A korcsolya alatt a súly következtében megnőtt a nyomás. A nagyobb nyomáshoz alacsonyabb fagyáspont tartozik és emiatt az adott hőmérsékleten a korcsolya alatt megolvad a jég, vékony vízréteg keletkezik, ami nagy mértékben lecsökkenti a súrlódást.

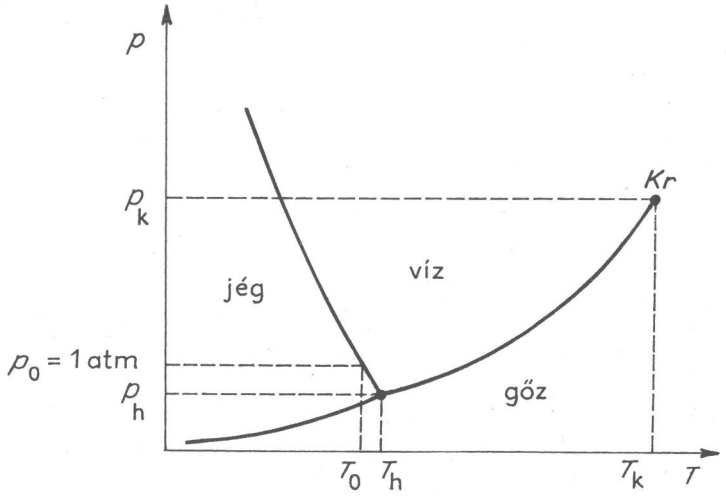
3. Végül vizsgáljuk meg a szilárd és a gáz fázisok egyensúlyát, illetve a közöttük lehetséges fázisátmenetet. A szilárd fázisból (1) a gáz fázisba (2) történő átmenetet nevezzük szublimációnak. A Q_{12} átalakulási hő pozitív, továbbá a szilárd fázis móltérfogata kisebb, mint a megfelelő gázfázisé: $V_1<V_2$. Ennélfogva a szublimációnál $\frac{dp}{dT}>0$, vagyis a hőmérséklet emelésével megnő az egyensúlyi nyomás is.

A Clausius-Clapeyron-egyenletre alapozott fenti kvalitatív megállapításaink áttekinthető módon összefoglalhatók a p–T síkon felvett ábrával. Ezen a $p=f(T)$ függvényeket ábrázoljuk természetesen közelítő érvénnyel, hiszen e görbékről csak azt tudjuk, hogy a nyomás a hőmérséklettel monoton nő vagy csökken. Az egyensúlyi hőmérsékletet és nyomást összekapcsoló $p=f(T)$ függvény görbéit fázisgörbéknek nevezzük. Ezek mentén egyensúlyban van egymással a megfelelő két fázis, illetve ezek pontjaiban lehetnek első rendű átmenetek a két fázis között. A szilárd fázisból a folyékonyba történő átmenetnél – mint mondottuk – az anyagok egy részének egyensúlyi nyomása csökken, a többségé viszont nő a hőmérséklet emelésével. Az utóbbiakat normális, az előbbieket abnormális átmeneteknek nevezzük. Ennek megfelelően két ábrát készíthetünk (11. és 12. ábra). Mindegyik ábrán van egy pont, amelyen mind a három fázis egyensúlyban van egymással. Ez az ún. *hármaspont.* A cseppfolyós és a légnemű fázisok közötti egyensúly fázisgörbéje az egyes anyagok minőségétől függő ún. *kritikus pontig* megy. E fölött eltűnik a két fázis közötti különbség, az anyag csak gázfázisban lehet jelen. Más szóval, a gázok csak a kritikus pont alatt cseppfolyósíthatók.

11. ábra -



12. ábra -



A 11. ábráról látszik, hogy a fenti értelemben normálisan viselkedő anyagok a hármaspont alatt folyadékfázisban nem léteznek. Az abnormálisán viselkedő anyagoknál viszont a szilárd fázisnak van felső határa, nevezetesen a hármaspont feletti hőmérsékleten szilárd fázis nem létezik. Mint említettük, a víz abnormálisán viselkedik a fagyásnál. Ennek megfelelően a hármaspont felett jég nincs, viszont a víz a hármaspont hőmérséklete alá is hűthető, ha a nyomást megfelelően magasra emeljük. Másrészt a hármaspontnak megfelelő nyomás alatt nem létezik a H_2O cseppfolyós halmazállapota, a víz. Ebben a tartományban a jég közvetlenül vízgőzzé alakul szublimációval.

A vízre vonatkozó fontosabb adatokat érdemes itt felidézni. A kritikus pont hőmérséklete T_k = 647,36 K, nyomása 218,3 atm [7] . A hármaspont hőmérséklete T_h = 273,16 K, nyomása 4,58 torr [7] . A fagyáspont p_0= 1 atm nyomásnál T_0 = 273,15K = 0°C [8] .

Mivel a tiszta anyag hármaspontjának hőmérséklete egyértelműen meg van határozva, ezért a hármaspont különösen alkalmas a hőmérséklet egységének a megválasztására. Az SI-ben a hőmérséklet egysége a víz hármaspontja termodinamikai hőmérsékletének 273,16 század része. Ezt az egységet nevezzük kelvinnek. A mindennapi életben ehelyett nálunk általában a Celsius-fokot használjuk. A Celsius-fokban mért hőmérsékletet *t*-vel jelölve:

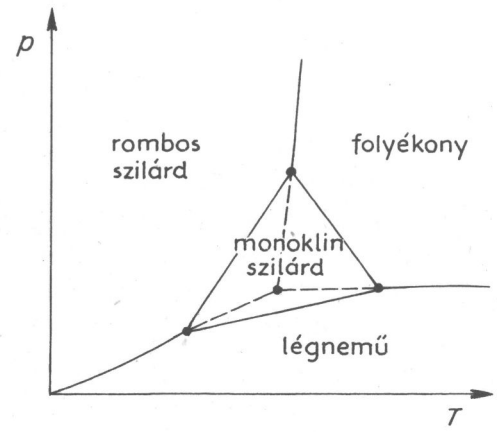
$$t = T - T_0 ,$$

ahol T a kelvinben mért hőmérséklet és T_0 = 273,15 K.

Vannak anyagok, amelyeknek a szilárd halmazállapota több fázisban előfordul, pl. a kén monoklin és rombos kristálymódosulatokban létezhet. Egyfajta anyagnak négy fázisa együtt nem lehet egyensúlyban, legfeljebb három. Ez a 16. pontban ismertetésre kerülő általános érvényű szabálynak a következménye. A négy fázis közül négyféleképpen választható ki három különböző fázis, amelyek egy-egy hármaspontban egyensúlyban lehetnek. A négyfázisú rendszernek négy hármaspontja lehet. A kristályos módosulatoknál előfordulhatnák metastabil egyensúlyi állapotok is. Ezek fenomenológiai leírásánál tekintetbe kell venni a fázisokat elválasztó felületek mentén fellépő felületi feszültséget is az egyensúly tárgyalásánál. Ettől mi eltekintünk, csupán a teljesebb információ kedvéért jegyeztük meg, hogy ilyenek is vannak. A kén egyik hármaspontja metastabil, ezért csak három stabil hármaspontja van. A 13. ábra szaggatott vonalai a metastabil egyensúly fázisgörbéit jelzik.

[7] 1 atm= 101 325 Pa, 1 torr = $\frac{101\,325}{760}$ Pa.
[8] A hármaspont hőmérséklete nagyon közel van a T_0 fagyásponthoz, de nem egyezik meg vele.

13. ábra -



Térjünk vissza a Clausius-Clapeyron-egyenlethez, és vegyünk olyan példát, amelyre közelítő jelleggel ugyan, de megoldható az egyenlet. A vizsgált rendszer legyen ismét folyadék és a vele egyensúlyban levő telített gőze. Feltesszük, hogy az egyensúlyi hőmérséklet meglehetősen messze van a kritikus pont hőmérsékletétől. Ebben a hőmérséklet-tartományban a folyadék móltérfogata sokkal kisebb, mint a gőzé, vagyis $V_1 \ll V_2$ és ezért az (1.184) egyenletben V_1-et elhagyjuk a V_2 mellett; másrészt a gőzre közelítőleg használhatjuk az ideális gáz állapotegyenletét: $V_2=RT/p$. A telített gőz nyomását meghatározó Clausius-Clapeyron-egyenlet ebben a közelítésben:

$$\frac{dp}{dT}=\frac{Q_{12}p}{RT^2}.$$

Feltesszük még azt is, hogy a Q_{12} párolgási hő nem függ (vagy gyengén függ) a hőmérséklettől, tehát állandónak vehető.

Ebben az esetben a megoldás:

$$p=p_0e^{-\frac{Q_{12}}{RT}}$$

Itt p_0 a gőz nyomását jelentené a $T\to\infty$ hőmérsékleten. A képlet azonban a feltevések értelmében a kritikus pontnál jóval alacsonyabb hőmérsékletekre ad jó közelítést, magas hőmérsékleteken nem érvényes.

A Clausius-Clapeyron-egyenletet felhasználhatjuk arra is, hogy a Q_{12} átalakulási hőnek az egyensúlyi fázisgörbe menti változását meghatározzuk. Ez tulajdonképpen azt jelenti, hogy az átalakulási hőnek az egyensúlyi hőmérséklettől és a nyomástól való függését határozhatjuk így meg.

A fázisátalakulás reverzíbilis folyamat, ezért $\delta Q = TdS$; és mivel közben a hőmérséklet állandó, az átalakulási hőre a

$$Q_{12} = T(S_2 - S_1)$$ (1.187. egyenlet)

képlet írható. Képezzük a Q_{12}-nek a hőmérséklet szerinti deriváltját a fázisgörbe mentén.

$$\left(\frac{dQ_{12}}{dT}\right)_{\mu_1=\mu_2} = S_2 - S_1 + T\left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p\right] + T\left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T\right]\frac{dp}{dT} =$$
$$= S_2 - S_1 + T\left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial S_1}{\partial T}\right)_p\right] + T\left[\left(\frac{\partial S_2}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial S_1}{\partial p}\right)_T\right]\frac{Q_{12}}{T(V_2 - V_1)}.$$

Vegyük figyelembe az (1.105) és (1.106) alapján adódó

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}C_p; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

összefüggéseket.

$$\left(\frac{dQ_{12}}{dT}\right)_{\mu_1=\mu_2} = \frac{Q_{12}}{T} + C_{p2} - C_{p1} - \frac{Q_{12}}{V_2 - V_1}\left[\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p\right].$$ (1.188. egyenlet)

Ismét feltesszük, hogy a hőmérséklet jóval a kritikus pont hőmérséklete alatt van, másrészt folyadék és gáz fázisátmenetére gondolva, a gázfázisra az ideális gáz állapotegyenletét alkalmazzuk, és tekintetbe vesszük, hogy egy mól gáz V_2 térfogata sokkal nagyobb, mint az ugyanennyi anyag folyadékfázisának V_1 térfogata: $V_2 \gg V_1$. E közelítő érvényű feltevések mellett a V_1 és a $\left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_p$ elhagyható a fenti képletben, a $\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_p$ pedig az állapotegyenlet alapján R/p-vel helyettesíthető. Így a Q_{12} párolgási hőnek a fázisgörbe menti hőmérsékletfüggésére kapjuk:

$$\left(\frac{dQ_{12}}{dT}\right)_{\mu_1=\mu_2} = C_{p2} - C_{p1}.$$ (1.189. egyenlet)

Alkalmazzuk ezt a képletet víz és telített gőzének egyensúlyára. A képlet érvényessége szempontjából szóba jöhető hőmérséklet-tartományban a telített vízgőz mólhője a mérések tanúsága szerint negatív, ezért az (1.189) egyenlet jobb oldala is negatív. A Q_{12} párolgási (vagy forrási) hő ennek megfelelően a hőmérséklet emelkedésével csökken. Ezt az eredményt a mérések igazolják.

Végül vizsgáljuk meg a két fázisból álló rendszer egyensúlyhoz vezető állapot- változását, az ún.. kiegyenlítődési folyamatot. Tegyük fel egyelőre, hogy a hőmérséklet és a nyomás állandó, és az egyes fázisok anyagmennyisége változik. Az egyik fázis mólszáma kezdetben legyen n_1, a másiké n_2. A rendszert a G szabadentalpiával jellemezzük, mely a T, p, n_1 és n_2 függvénye: $G = G(p, T, n_1, n_2)$. Most T és p feltevésünk szerint állandó, ezért a G elemi megváltozása az (1.170) összefüggés szerint a mólszámok változásával van kapcsolatban:

$$dG = \mu_1\, dn_1 + \mu_2\, dn_2. \quad \text{(1.190. egyenlet)}$$

Mivel n_1+n_2 = áll., ezért $dn_2 = -dn_1$ és így

$$dG = (\mu_1 - \mu_2)\, dn_1.$$

Az egyensúlyi állapotra a korábban tanultak szerint a szabadentalpia minimuma jellemző. A kiegyenlítődési folyamat alatt a szabadentalpia a minimális értéke felé közeledve csökken. Vagyis:

$$(\mu_1 - \mu_2) dn_1 < 0. \quad \text{(1.191. egyenlet)}$$

Ebből leolvasható, hogy ha $dn_1<0$, akkor $\mu_1>\mu_2$, és fordítva, a $dn_1> 0$ esetén $\mu_1<\mu_2$. Szavakkal kifejezve: a nemegyensúlyi kiegyenlítődési folyamat során mindig a nagyobb kémiai potenciálú fázisból megy át anyag a kisebb kémiai potenciálúba. A folyamat állandó értéken tartott hőmérséklet és nyomás mellett addig tart, amíg a kezdetben nagyobb kémiai potenciálú fázis teljesen elfogy, és az egész anyag a kisebb kémiai potenciálú fázisba kerül. Ekkor a rendszer szabadentalpiája eléri a

$$G_{\min} = (n_1 + n_2)\, \mu_{\text{kisebb}} \quad \text{(1.192. egyenlet)}$$

minimális értékét, ami az adott hőmérsékleten és nyomáson az egyensúlynak felel meg.

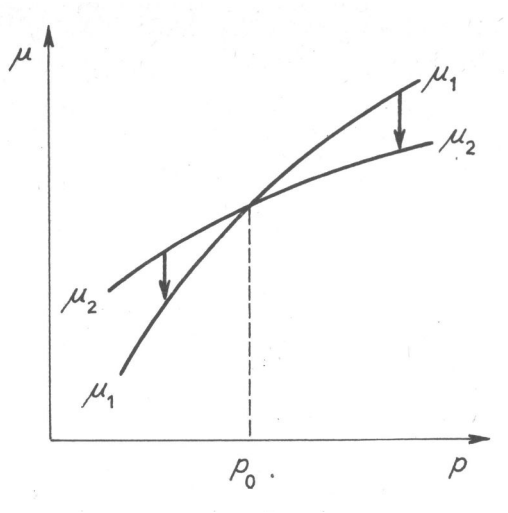
Ahhoz, hogy a nemegyensúlyi $\mu_1 \neq \mu_2$ kezdeti állapotból kiindulva olyan egyensúlyhoz jussunk, amelyben mindkét fázis jelen van, meg kell változtatnunk a hőmérsékletet, vagy adott hőmérsékleten a nyomást, amíg el nem érik az egyensúlynak megfelelő értéket. Ekkor a két fázis kémiai potenciáljai megegyeznek egymással, és leáll az egyik fázisnak a másikba való átalakulása. Ha az adott egyensúlyi hőmérsékleten és nyomáson megváltoztatjuk egy kicsit a külső feltételeket (pl. hőt viszünk a rendszerbe), akkor az egyik fázisból egy bizonyos mennyiségű anyag átalakul a másikba; pl. melegítés hatására változatlan hőmérsékleten és nyomáson a jég egy része megolvad. Ez a jól ismert halmazállapot-változásoknak, vagy más szóval kifejezve, az elsőrendű fázisátalakulásnak egyik formája.

A kétfázisú rendszer egyensúlyához vezető fenti folyamatok szemléletessé tehetők a két fázis $\mu_1(T, p)$, $\mu_2(T,p)$ kémiai potenciáljainak állandó hőmérsékleten, illetve állandó nyomáson vett kvalitatív ábrázolásával.

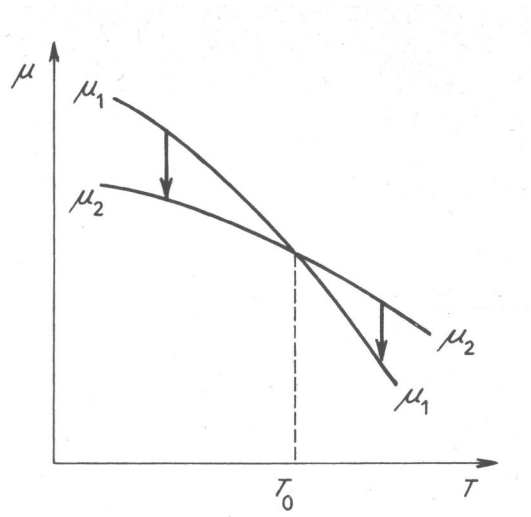
Vegyük először azt az esetet, amikor a hőmérsékletet tartjuk állandó értéken, és a nyomást tekintjük független változónak. Anélkül, hogy a $\mu_1(p)$, $\mu_2(p)$ függvényeket konkrétan ismernénk, a görbék közelítő menetét, tehát a görbék jellegét, a nyomás szerinti első és második deriváltak alapján

felvázolhatjuk. A kémiai potenciál nyomás szerinti deriváltja állandó hőmérsékleten az (1.186) második képlete szerint a móltérfogattal egyenlő, tehát pozitív. Ennélfogva a görbe a nyomás növekedésével monoton nő. A második derivált a móltérfogat első deriváltja.állandó hőmérsékleten. Mivel a külső nyomás növelésével a térfogat csökken, ezért a $\mu(p)$ p szerinti második deriváltja negatív. A görbe tehát alulról konkáv. Egyensúlyban a két kémiai potenciál megegyezik, ezért a p_0 egyensúlyi nyomásnál a két görbe metszi egymást. Lásd a 14. ábrát. Tekintsünk először olyan nemegyensúlyi állapotot, amelynek nyomása az. adott hőmérsékleten kisebb az egyensúlyi nyomásnál, $p<p_0$. Az ábra szerint ennél a nyomásnál $\mu_2> \mu_1$, és ezért a fentiek értelmében a második fázis alakul át az elsőbe az adott hőmérsékleten és nyomáson. Az egyensúly akkor áll be, amikor a második fázis eltűnik. Mivel $p<p_0$ nyomásértékekre a μ_1 görbe meredeksége nagyobb, mint az ugyanazon nyomáson vett μ_2 görbéé, ezért az (1.186) szerint a nagyobb móltérfogatú fázis lesz a stabil egyensúlyi állapot. A p_0-nál nagyobb nyomáson viszont a kisebb móltérfogatú második fázis a stabil. Az ábrán a függőleges nyilak mutatják $p<p_0$, illetve a $p>p_0$ nyomáson a fázisátmenetek irányát.

14. ábra -



15. ábra -



Az ábráról az is leolvasható, hogyan viselkedik egy egyensúlyban levő kétfázisú rendszer, ha a nyomást kicsit megnöveljük. A két görbe metszéspontjától jobbra mozdulunk el, és mint látjuk, itt a nagyobb móltérfogatú (meredekebb) fázis alakul át a kisebb móltérfogatúba, hogy beálljon a nagyobb nyomáshoz tartozó stabil egyensúlyi állapot.

Most nézzük azt az esetet, amikor a nyomást tartjuk állandó értéken és a hőmérséklet lesz a független változó. Milyen a két fázis kémiai potenciáljait ábrázoló görbék menete? Erre most is az első és a második deriváltakból következtetünk. Az (1.186) első képlete szerint

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

Mivel az entrópia pozitív mennyiség, ezért ez a hőmérséklet szerinti első derivált negatív. A kémiai potenciál tehát monoton csökkenő függvénye a hőmérsékletnek állandó nyomáson. A második derivált:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T},$$

ami szintén negatív, és emiatt a görbe alulról konkáv. A 15. ábra szerint a $\mu_1(T)$ függvény görbéje meredekebben esik le, mint a $\mu_2(T)$-é. Ennek megfelelően az első fázis mólentrópiája nagyobb, mint a második fázisé. A két görbe metszéspontjához tartozó T_0 hőmérsékleten a két fázis

egyensúlyban van egymással az adott nyomáson. Ha a hőmérséklet kisebb T_0-nál, $T<T_0$, akkor az első fázis átmegy a másodikba, és ez lesz a stabil állapot. A T_0-nál magasabb hőmérsékleten ez fordítva van, ekkor a második fázis megy át az elsőbe. Az ábrán levő nyilak a folyamat irányát mutatják.

Az ábráról itt is leolvasható, hogy mi történik az egyensúlyban levő kétfázisú rendszerrel, ha a hőmérsékletet a T_0 fölé emeljük. A kisebb mólentrópiájú fázis átmegy a másikba. Az átalakulási hő $Q_{21} = T(S_1 - S_2) > 0$. A folyamat tehát hőfelvétellel jár együtt. A rendszer hőt von el a környezetétől, ami viszont a hőmérséklet csökkenését eredményezi. Ez az általánosabb érvényű *Le Chatelier-elv*nek egy speciális megnyilvánulása. Az elv szerint ugyanis egy rendszer állapota külső hatásra úgy változik meg, hogy a változás a külső hatást csökkenteni igyekszik.

Másodrendű fázisátalakulások. Para- és ferromágneses anyagok

Az elsőrendű fázisátmeneteket – mint az előző pontban láttuk – az jellemzi, hogy a két fázis kémiai potenciáljai megegyeznek egymással az átalakulási hőmérsékleten és nyomáson, de a hőmérséklet és a nyomás szerinti deriváltaknak ugrásuk van az egyik fázisból a másikba való átmenetnél. Mivel $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S$ és $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V$, utóbbi azt jelenti, hogy a két fázis mólentrópiája és móltérfogata különbözik egymástól: $S_2 \neq S_1$, $V_2 \neq V_1$. A természetben léteznek olyan fázisátmenetek is, amelyeknél nemcsak a kémiai potenciálok, hanem azoknak a hőmérséklet és a nyomás szerinti első deriváltjaik is megegyeznek, vagyis $S_2=S_1$, $V_2=V_1$ a két fázis egyensúlyi hőmérsékletén és nyomásán, tehát a fázisgörbe mentén, de a

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{C_p}{T}, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{(1.193. egyenlet)}$$

második deriváltaknak ugrásuk van. Az ilyen fázisátalakulásokat *másodrendű*eknek nevezzük. Mivel ezeknél az entrópia nem változik meg, ezért ezek nem járnak együtt hőfelvétellel vagy hőleadással, viszont ugrásszerűen változik a mólhő, a kompresszibilitás és a hőtágulási együttható.

A részletesebb vizsgálatok azt mutatják, hogy a másodrendű fázisátmenetek általában kapcsolatba hozhatók a test szimmetriáját jellemző valamilyen tulajdonság hirtelen megváltozásával. Jellegzetes példa a ferromágneses anyagok spontán mágnesezettségének a megszűnése a Curie-ponton. Itt a mágneses anyag szimmetriájának hirtelen megváltozásáról van szó, ugyanis a ferromágneses állapotból a paramágnesesbe való átmenetnél az elemi mágnesek szimmetrikus elrendeződése ugrásszerűen megváltozik. A másodrendű fázisátalakulásoknak tehát egyik jellemző sajátsága az, hogy a test szimmetriája a legtöbb esetben az átalakulási pontban ugrásszerűen változik meg. Másrészt a fentiekből következik, hogy a test makroszkopikus állapotában nincs ugrásszerű változás, az folytonosan változik. Ezért szokták a másodrendű fázisátalakulásokat folytonosnak nevezni. A kétfajta fázisátalakulás közötti lényeges különbséget mutatja pl. az, hogy míg az elsőrendű átalakulás átmeneti pontjában két különböző állapotú test van egymással egyensúlyban, addig a másodrendű fázisátalakulásnál az átmeneti pontban a fázisok makroállapotai megegyeznek.

A két fázis kémiai potenciáljai a másodrendű fázisátalakulásoknál is megegyeznek $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$. Ebből következik, hogy az átmenet nemcsak egy ponton következik be, hanem az átalakulási pontok itt is a p–T sík egy folytonos vonala mentén helyezkednek el. Emlékezzünk vissza, hogy az elsőrendű fázisátmeneteknél a fázisgörbe érintőjének iránytangense (a dp/dT derivált) kifejezhető a mólentrópia és a móltérfogat változásának a hányadosával. E kapcsolatot adja meg a Clausius-Clapeyron-egyenlet, amely most nem alkalmazható, mert a másodrendű átmeneteknél az

egyenlet jobb oldala határozatlan, hiszen mind a mólentrópia, mind a móltérfogat folytonosan változik, és így a jobb oldal 0/0 alakú. Azonban könnyen levezethetők azok az egyenletek, amelyek a Clausius- Clapeyron-egyenlet helyére lépnek. Ezek kapcsolatot teremtenek a mólhő, a kompresszibilitás és a hőtágulási együttható ugrásai között. Jelöljük *ΔA*-val az *A* fizikai mennyiség ugrását. Mivel a másodrendű fázisátmeneteknél a mólentrópia és a móltérfogat folytonosan változik, ezért ugrásaik zérusok:

$$\Delta S = 0, \qquad \Delta V = 0.$$

Differenciáljuk ezeket az egyenleteket a hőmérséklet szerint az átalakulási görbe mentén. Az utóbbi azt jelenti, hogy a hőmérséklet tetszőlegesen változhat, de a nyomás már e görbe szerint függ a hőmérséklettől. Így a keresett egyenleteket kapjuk:

$$\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \Delta\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = 0,$$ (1.194. egyenlet)

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = 0.$$ (1.195. egyenlet)

Vegyük figyelembe az (1.105) és az (1.106) képlet alapján adódó

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} C_p; \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

összefüggéseket. Az (1.194) egyenlet ezáltal a következőképpen írható:

$$\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dp}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0.$$ (1.196. egyenlet)

Az (1.195), (1.196) egyenleteket a másodrendű fázisátalakulásokra vonatkozó *Ehrenfest-egyenlete*knek nevezzük. Az *α* hőtágulási együttható és a *κ* kompresszibilitás

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad \kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

definíciós egyenleteit figyelembe véve, az (1.195) és (1.196) egyenletek a következőképpen alakulnak;

$$\Delta\alpha - \frac{dp}{dT}\Delta\kappa = 0,$$

$$\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dp}{dT} V \Delta\alpha = 0.$$

Ezek az egyenletek egyrészt kapcsolatot teremtenek a C_p, α és κ ugrásai között, másrészt az átalakulási görbe meredekségét kifejezik ezekkel az ugrásokkal:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha} \qquad \text{vagy} \qquad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa}. \quad \text{(1.197. egyenlet)}$$

Az utóbbi két egyenlet egybevetéséből adódik:

$$\Delta C_p = T\left(\frac{dp}{dT}\right)^2 V\Delta\kappa.$$

Eszerint a mólhő és a kompresszibilitás ugrásainak az előjele megegyezik, vagyis mindkettő egyszerre csökken vagy növekszik.

A másodrendű fázisátalakulások elmélete a statisztikus fizika keretén belül adható meg, ugyanis figyelembe kell vennünk az anyag szerkezetére vonatkozó ismereteket is. A jelenség lényeges vonásai azonban a fenomenológiai termodinamika módszereivel is érzékeltethetők. Ezt a következőkben egy test ferromágneses állapotából paramágnesesbe való átmenetének vázlatos tanulmányozásával mutatjuk meg.

Mint fent említettük, a másodrendű fázisátmenetek a test valamilyen szimmetriatulajdonságában beálló hirtelen változással hozhatók kapcsolatba. A szimmetriának a jellemzésére *Landau* nyomán egy paramétert használunk, amit *rendparamétemek* nevezünk. Az elnevezés arra utal, hogy ez tekintetbe veszi bizonyos értelemben a test alkotórészeinek a rendezettségét, vagyis a szimmetriáját. Feltesszük, hogy a rendparaméter a nemszimmetrikus fázisban zérustól különböző (pozitív vagy negatív egyaránt lehet), szimmetrikusban zérus, és folytonosan tart zérushoz, amint a rendszer állapotával az átalakulási ponthoz közeledünk (hiszen másodrendű az átmenet).

A rendszert tehát a szokásos állapotjelzőkön kívül a rendparaméterrel is jellemezzük, és ennek megfelelően a termodinamikai potenciálok ettől is függnek. A vizsgált rendszer fizikai sajátságai és a probléma természete határozzák meg, hogy mit választunk rendparaméternek. A mágneses anyagok tanulmányozásánál célszerű a mágnesezettséget (a térfogategység vagy egy mólnyi anyag mágneses nyomatékát) választani.

A termodinamikai potenciálok sorbafejthetők az átalakulási pont környezetében a rendparaméter szerint, és mivel ez ebben a tartományban kicsi értékeket vesz fel, ezért a sorfejtésben elég az első néhány tagot megtartani. Az egyensúlyi állapotban a termodinamikai potenciál a minimumát veszi fel, ezért megkeressük azt a rendparaméter-értéket, amely ennek a minimumnak felel meg. így sikerül a rendparamétert a többi egyensúlyi állapotjelzővel (*p*-vel és *T*-vel) kifejezni.

Nézzük most az elmondottakat a ferromágneses állapotnak paramágnesesbe való átmenetére alkalmazva. A ferromágneses anyagoknak külső mágneses tér nélkül is van eredő mágneses nyomatékük. A korábbiakhoz hasonlóan most is egy mólnyi ferromágneses anyagot gondoljunk el, amelynek eredő mágneses nyomatékát **M**-mel jelöljük. A kémiai potenciál abban az általános esetben, ha külső mágneses tér is van:

$$\mu = U - TS + pV - \mathbf{HM}. \quad \text{(1.198. egyenlet)}$$

H a mágneses tér erősségét jelenti. A −HM utolsó tag az **M** nyomatékú mágnes potenciális energiáját jelenti a **H** erősségű mágneses térben [9] . Írjuk a μ kémiai potenciált a

$$\mu = \mu' - \mathbf{HM} \quad \text{(1.199. egyenlet)}$$

alakba. Nyilvánvaló, hogy μ^* a test kémiai potenciálja külső mágneses tér jelenléte nélkül. Mivel a ferromágneses anyagoknak ekkor is van ún. spontán mágnesezettségük, ezért μ^* a T hőmérsékleten és p nyomáson kívül az **M**-től is függ, tehát $\mu^* = \mu^*(T, p,$ **M**). Ezt a függvényt most sorbafejtjük az **M** mágneses nyomaték (mint rendparaméter) szerint az átalakulási pont (**M** = 0) környezetében, és mivel ebben a tartományban **M** kicsi, ezért a magasabb hatványai elhagyhatók. Feltesszük még az egyszerűség kedvéért azt is, hogy a vizsgált test izotrop. Ez azt jelenti, hogy az **M**→**−M** transzformációval kapott állapot az eredetivel fizikailag egyenértékű, ezért a kémiai potenciált a transzformáció nem változtathatja meg. Ebből viszont következik, hogy a sorfejtésben csak páros hatványú tagok lehetnek. A mondottak értelmében, **M** negyedik hatványánál megállva, kapjuk:

$$\mu(T, p, \mathbf{M}, \mathbf{H}) = \mu'(T, p, 0) + \frac{A(T, p)}{2} M^2 + \frac{B(T, p)}{4} M^4 - \mathbf{HM}. \quad \text{(1.200. egyenlet)}$$

Az $A(T, p)$ $B(T, p)$ sorfejtési együtthatók a hőmérsékletnek és a nyomásnak a függvényei.

A termodinamikai egyensúlynak megfelelő mágnesezettséget abból a követelményből határozhatjuk meg, hogy a kémiai potenciál legyen minimális az adott hőmérsékleten és nyomáson. Ennek feltétele:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial M}\right)_{T,p} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial M^2}\right)_{T,p} > 0. \quad \text{(1.201. egyenlet)}$$

A deriválásokat elvégezve, az egyensúly feltételére kapjuk, hogy

$$M\left[A(T, p) + B(T, p) M^2\right] - H_M = 0.$$
$$A(T, p) + 3B(T, p) M^2 > 0. \quad \text{(1.202. egyenlet)}$$

H_M-mel a mágneses térerősségnek **M**-irányú összetevőjét jelöltük, amit a későbbiekben egyszerűen H-nak írunk. Ugyanis külső tér jelenlétében az indukált mágnesezettséget vizsgáljuk, ez pedig az alkalmazott közelítésben H-val egyirányú. Az egyensúlyi állapothoz tartozó mágnesezettség az (1.202) összefüggésből számítható ki, mint a T-nek, p-nek és a H-nak a függvénye. Ezt az $M(T, p, H)$ függvényt az (1.200)-ba visszatéve megkapjuk a mágnes kémiai potenciálját az egyensúlyi állapotban.

[9] Nagy Károly: Elektrodinamika. 4. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 88. o. Itt az elektromos dipólus potenciális energiájának kifejezése van megadva, amelyből az ismert megfeleltetés alapján érthetővé válik az itt alkalmazott **−HM** energiatag.

Tekintsük először azt az esetet, amikor külső mágneses tér nincs (H = 0). Az egyensúly feltétele az

$$M\left[A(T,p)+B(T,p)M^2\right]=0.$$
$$A(T,p)+3B(T,p)M^2>0. \quad \text{(1.203. egyenlet)}$$

egyenletre, illetve egyenlőtlenségre egyszerűsödik.

Az első egyenletnek két gyöke van: M=0, illetve $M=\sqrt{-\frac{A(T,p)}{B(T,p)}}$. Az M = 0 megoldás a paramágneses állapotnak felel meg. Ez akkor lesz stabil egyensúlyi állapot, ha az (1.203) egyenlőtlenség is teljesül, vagyis $A(T, p)>0$.

Az $M=\sqrt{-\frac{A(T,p)}{B(T,p)}}$ megoldás adja a ferromágneses állapotot, ugyanis ekkor $M \neq 0$, tehát van a testnek spontán mágnesezettsége. Ez az állapot akkor stabil, ha $A(T, p)<0$, mert az egyenlőtlenségből most a $-2A>0$ feltétel adódik, ami *az* $A<0$ esetben teljesül. A $B(T,p)$-nek viszont pozitívnak kell most lennie, mert csak akkor lesz a mágneses nyomaték valós mennyiség. A paramágneses állapotban tehát $A(T, p)>0$, a ferromágnesesben $A(T, p)<0$. Az egyik fázisnak a másikba történő átalakulása azon T és p értékeknél következik be, amelyek kielégítik az

$$A(T_c, p_c)=0 \quad \text{(1.204. egyenlet)}$$

egyenletet. Ezek a T_c, P_c számpárok, az ún. Curie-pontok a p–T síkon egy folytonos vonal, a $T= T_c(p)$ mentén helyezkednek el. Ez a fázisátalakulási görbe.

A fentiek alapján meghatározható a ferromágneses anyag M mágneses nyomatékának hőmérséklettől való függése a Curie-pont közelében. Fejtsük sorba az $A(T, p)$ együtthatót a hőmérséklet szerint a Curie-pont környezetében. A lineáris tagra szorítkozva, az (1.204) tekintetbevételével kapjuk:

$$A(T,p)=\left(\frac{\partial A(T,p)}{\partial T}\right)_{T=T_c(p)}(T-T_c). \quad \text{(1.205. egyenlet)}$$

Arról, hogy az $A(T, p)$ függvény adott nyomáson a hőmérséklettel nő vagy csökken, a fenomenológiai elmélet nem mond semmit. Ezt a tapasztalatból kell vennünk. A megfigyelések alapján arra lehet következtetni, hogy az $A(T, p)$ állandó nyomáson a hőmérséklet emelésével nő, a T szerinti deriváltja tehát pozitív: $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p>0$. Ezt figyelembe véve, az (1.205)-ből látszik, hogy a Curie-pontnál magasabb hőmérsékleteken ($T>T_C$.) az anyag paramágneses állapotban van, ugyanis ekkor $A(T, p)> 0$. A $T<T_c$ hőmérsékleteken találjuk a ferromágneses állapotot. Ha az $A(T, p)$ függvény (1.205) alakját behelyettesítjük a ferromágneses anyag mágneses nyomatékának $M=\sqrt{-\frac{A}{B}}$ kifejezésébe, megkapjuk

az *M* hőmérséklettől való függését a Curie-pont közelében:

$$M = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c}{B_c}}\sqrt{T_c - T}.$$ (1.206. egyenlet)

Eszerint a ferromágneses anyag spontán mágnesezettsége a $T_c - T$ hőmérsékletkülönbség négyzetgyökével arányosan tart zérushoz, amint közeledünk a Curie- ponthoz.

Számítsuk ki a test kémiai potenciálját mind a para-, mind a ferromágneses állapotban, majd ebből az (1.186) alapján a mólentrópiát és a móltérfogatot.

A kémiai potenciál paramágneses állapotban (*M*=0):

$$\mu_p = \mu'(T, p, 0),$$ (1.207. egyenlet)

ferromágnesesben pedig:

$$\mu_f = \mu'(T, p, 0) - \frac{A^2(T, p)}{4B(T, p)}.$$ (1.208. egyenlet)

Ezeket *T,* illetve *p* szerint differenciálva, a mólentrópia és a móltérfogat kifejezéseit kapjuk a megfelelő állapotokban:

$$S_p = -\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p = S_0,$$ (1.209. egyenlet)

$$S_f = -\left(\frac{\partial \mu_f}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \mu'}{\partial T}\right)_p + \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A^2}{B}\right) =$$

$$= S_0 + \frac{A\left[2B\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p - A\left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_p\right]}{4B^2}.$$ (1.210. egyenlet)

$$V_p = \left(\frac{\partial \mu_p}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T = V_0,$$ (1.211. egyenlet)

$$V_f = \left(\frac{\partial \mu_f}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{A^2}{B}\right)_T =$$
$$= V_0 + \frac{A\left[2B\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T - A\left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_T\right]}{4B^2}.$$ (1.212. egyenlet)

A Curie-pontban $A(T_c(p)) = 0$, és ennek alapján az (1.209)-(1.212) kifejezésekből látszik, hogy a kémiai potenciálok, valamint a mólentrópiák és a móltérfogatok az átalakulási pontban megegyeznek: $\mu_p = \mu_f$, $S_p = S_f$, $V_p = V_f$. Ez a fenti definícióval összhangban azt jelenti, hogy a para- és ferromágneses állapotoknak egymásba való átmenete másodrendű fázisátalakulás.

Nézzük meg azokat a jellegzetes mennyiségeket is, amelyeknek ugrásuk van az átmenetnél. Ilyenek a mólhő, a kompresszibilitás és a hőtágulási együttható. A mólhő ugrása a Curie-pontban:

$$\Delta C_p = \left[T_c \frac{\partial}{\partial T}\left(S_f - S_p\right)\right]_{T_c} = \frac{1}{2}\frac{T_c}{B_c}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c^2.$$ (1.213. egyenlet)

Mivel a $B_c > 0$, ezért a ferromágneses állapotban nagyobb a test mólhője, mint a paramágnesesben. Az átalakulási pontban C_p-nek véges ugrása van.

A kompresszibilitás változása:

$$\Delta\kappa = \frac{1}{V}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V_0}\left[\left(\frac{\partial V_f}{\partial p}\right)_c - \left(\frac{\partial V_p}{\partial p}\right)_c\right] = \frac{1}{2V_0 B_c}\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_c^2,$$ (1.214. egyenlet)

amely szintén a ferromágneses állapotban a nagyobb.

Hasonlóképpen adódik a hőtágulási együttható megváltozására:

$$\Delta\alpha = -\frac{1}{2V_0 B_c}\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_c.$$ (1.215. egyenlet)

A jobb oldal előjelét az elmélet nem határozza meg, ezért a tapasztalatot hívjuk segítségül. A tapasztalat viszont azt mutatja, hogy mind a pozitív, mind a negatív esetre lehet példát találni. A hőtágulásban beálló változás előjele a Curie-ponton tehát nincs meghatározva sem a fenomenológiai termodinamika, sem a tapasztalat szerint. Ezt minden esetben az anyag szerkezete szabja meg.

Megjegyezzük, hogy az (1.213)–(1.215) képletek kielégítik az (1.195), (1.196) Ehrenfest-egyenletekkel egyenértékű:

$$\Delta C_p \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T_c\left[\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2 = 0$$ (1.216. egyenlet)

egyenletet.

Vegyük végül röviden azt az esetet, amikor külső mágneses tér is van jelen, tehát **H** ≠ 0. Ekkor a bonyolultabb (1.202) harmadfokú egyenlet gyökeit kell meghatároznunk az itt szereplő egyenlőtlenség tekintetbevételével. Ezzel részletesen nem foglalkozunk, csupán a mágneses szuszceptibilitás hőmérsékletfüggését határozzuk meg a Curie-pont környezetében. A χ szuszceptibilitást a

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T,p}$$ (1.217. egyenlet)

képlettel definiáljuk. Az (1.202) első egyenletét H szerint differenciálva adódik:

$$\chi = \frac{1}{A(T,p) + 3B(T,p)M^2}.$$ (1.218. egyenlet)

Az egyszerűség kedvéért mi a továbbiakban a gyenge mágneses tér esetére szorítkozunk, és ekkor feltehető, hogy az indukált mágnesezettség nem nagy. Ezt tekintetbe véve, az (1.202)-ben az M^3 tag elhagyható a többi mellett, és így ebben a közelítésben, mint az (1.202)-ből látható, M arányos lesz a H-val. A χ az (1.217) szerint éppen az arányossági tényezőt jelenti. Ennek megfelelően a test mágneses nyomatéka ebben a közelítésben:

$$M = M_0 + \chi H,$$ (1.219. egyenlet)

ahol M_0 a mágneses tér nélküli mágneses nyomaték. A szuszceptibilitás (1.218) kifejezésében M^2 helyére az (1.202) harmadfokú egyenlet gyökeit kellene helyettesítenünk, és így kapnánk az egyes megoldásoknak megfelelő állapotok szuszceptibilitásait, továbbá az (1.219)-ből a mágneses nyomatékokat. Ehelyett újabb közelítést alkalmazunk, nevezetesen az (1.218)-ba M^2 helyére a $H = 0$ esetre vonatkozó megoldást írjuk. Így ebben a közelítésben a para- és ferromágneses állapot szuszceptibilitásait, illetve mágnesezettségeit kapjuk. Paramágneses állapotban $M_0 = 0$, $A(T, p) > 0$, és ezért

$$\chi_p = \frac{1}{A(T,p)},$$ (1.220. egyenlet)

ferromágnesesre viszont $M_0 = \sqrt{-A/B}$, $A(T, p) < 0$, és így

$$\chi_f = -\frac{1}{2A(T,p)}.$$ (1.221. egyenlet)

A Curie-pont közelében használható az (1.205) sorfejtés és ennek megfelelően;

$$\chi_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c (T - T_c)}, \qquad T > T_c;$$

(1.222. egyenlet)

$$\chi_f = \frac{1}{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c (T_c - T)}, \qquad T < T_c.$$

(1.223. egyenlet)

Ezeket a kifejezéseket az (1.219) képletbe beírva, a para- és ferromágneses állapotok mágneses nyomatékait kapjuk:

$$M_p = -\frac{H}{\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c (T - T_c)}, \qquad \text{ha} \qquad T > T_c;$$

(1.224. egyenlet)

$$M_f = \sqrt{-\frac{A(T,p)}{B(T,p)}} + \frac{H}{2\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c (T_c - T)}, \qquad \text{ha} \qquad T < T_c.$$

(1.225. egyenlet)

Az (1.222) és (1.223) képletek a *Curie-Weiss-törvényi* fejezik ki, miszerint a szuszceptibilitás fordítva arányos a Curie-pont hőmérsékletétől számított $|T - T_c|$ hőmérséklet-különbséggel.

Végül megjegyezzük, hogy a para- és ferromágneses állapotok közötti átmenet itt bemutatott tárgyalása közelítő jellegű. A tapasztalattal való egybevetés sem mutat kielégítő egyezést. A másodrendű fázisátalakulások fontosabb sajátságainak a bemutatására szolgált csupán. Említettük már azt is, hogy a fázisátalakulások elmélete az anyag szerkezetét alapul vevő elmélet keretein belül dolgozható ki. A statisztikus fizikának egyik ma is tanulmányozott fejezete a fázisátalakulások kérdésköre. Különösen az átalakulási pont, az ún. kritikus pont körüli jelenségek vizsgálata iránt nyilvánul meg nagyobb érdeklődés világszerte.

Többkomponensű rendszerek egyensúlya. A Gibbs-féle fázisszabály

Az előző pontokban egyfajta anyag több fázisának termodinamikai egyensúlyát és a fázisátalakulások törvényszerűségeit tanulmányoztuk. Most azt az általános esetet vizsgáljuk, amikor a rendszer többféle anyagfajtából áll, és ezek különféle fázisokban előfordulhatnak. A rendszer tehát mind a fázisokat, mind a kémiai összetételt tekintve heterogén. A kémiailag különböző anyagfajtákat független *komponensek*nek nevezzük, ha azok anyagmennyisége nem függ a többitől. A komponensek számát egyszerűen megkapjuk, ha a rendszert alkotó kémiai elemek számából kivonjuk a köztük kapcsolatot teremtő, lehetséges reakcióegyenletek számát.

Legyen a rendszert alkotó független komponensek száma α, a különféle fázisoké β. Feltesszük, hogy minden komponens mindegyik fázisban előfordul. Az egyes komponensekből legyen jelen n_1, n_2,…, n_k,…n_α mólnyi mennyiség. Ezek rendre megoszlanak a különféle fázisok között. A k-adik komponensből az i-edik fázisban van $n_k^{(i)}$ mólnyi. Feltesszük, hogy a rendszer teljes anyagmennyisége állandó:

$$n = \sum_{k=1}^{\alpha} n_k = \text{áll.},$$ (1.226. egyenlet)

másrészt az egyes komponensek mólszáma sem változik meg, ami lényegében azt jelenti, hogy kémiái reakciókat is kizárunk, tehát

$$n_k = \sum_{i=1}^{\beta} n_k^{(i)} = \text{áll.}, \quad (k = 1,\ldots,\ \alpha).$$ (1.227. egyenlet)

A rendszert állandó hőmérsékleten és nyomáson tartjuk, és keressük az egyensúly feltételét. A korábbiakból, nyilvánvaló, hogy az egymástól térben elhatárolt különféle fázisok $T^{(i)}$ hőmérsékletei és nyomásértékei kiegyenlítettek, és megegyeznek az adott T, p külső hőmérséklettel és nyomással. A termodinamikai egyensúlyra állandó hőmérsékleten és nyomáson a rendszer G szabadentalpiájának a minimuma jellemző. Ennek az a feltétele, hogy a G variációja legyen zérus: $\delta G = 0$. Jelöljük az egyes fázisok szabadentalpiáit $G^{(1)}$-, $G^{(2)}$-,… $G^{(i)}$-vel. Az (1.118) definíció alapján

$$G^{(i)} = U^{(i)} - TS^{(i)} + pV^{(i)},$$ (1.228. egyenlet)

ahol $U^{(i)}$, $S^{(i)}$, $V^{(i)}$ az i-edik fázis belső energiáját, entrópiáját, illetve térfogatát jelöli. A rendszer G szabadentalpiája az egyes fázisok $G^{(i)}$ szabadentalpiáinak összegével egyenlő:

$$G = \sum_{i=1}^{\beta} G^{(i)}.$$ (1.229. egyenlet)

$G^{(i)}$ a hőmérsékleten és nyomáson kívül függ az i-edik fázist alkotó komponensek $n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots, n_\alpha^{(i)}$ mólszámaitól;

$$G^{(i)} = G^{(i)}\left(T, p; n_1^{(i)}, n_2^{(i)}, \ldots, n_\alpha^{(i)}\right).$$ (1.230. egyenlet)

A hőmérséklet és a nyomás állandó, ezért csak az $n_k^{(i)}$ mólszámok változhatnak, éspedig úgy, hogy a fázisok között lehet átalakulás, miközben az egyes komponensek mólszámai az (1.227) feltevésünknek megfelelően állandóak. A rendszer szabadentalpiájának elemi megváltozása:

$$\delta G = \sum_{i=1}^{\beta} \delta G^{(i)} = \sum_{i=1}^{\beta} \sum_{k=1}^{\alpha} \frac{\partial G^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} \delta n_k^{(i)}.$$ (1.231. egyenlet)

Ennek zérusnak kell lennie az egyensúlyban. A variációk nem függetlenek egymástól, mert ki kell elégíteniük az (1.227)-ből következő

$$\sum_{i=1}^{\beta} \delta n_k^{(i)} = 0, \qquad k = 1,\ 2,\ldots,\ \alpha \qquad \text{(1.232. egyenlet)}$$

mellékfeltételeket. Ezeket a Lagrange-féle eljárással vesszük tekintetbe. Eszerint az (1.232) egyenletek mindegyikét megszorozzuk egy-egy λ_k paraméterrel, és a szorzatot hozzáadjuk a δG=0 főegyenlethez:

$$\sum_{i=1}^{\beta} \sum_{k=1}^{\alpha} \left(\frac{\partial G^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} + \lambda_k \right) \delta n_k^{(i)} = 0. \qquad \text{(1.233. egyenlet)}$$

A $\delta n_k^{(i)}$ variációk most már tetszőlegeseknek vehetők, ezért az együtthatóknak zérusoknak kell lenniük:

$$\frac{\partial G^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} + \lambda_k = 0, \qquad \begin{matrix} k = 1,\ 2,\ldots,\ \alpha, \\ i = 1,\ 2,\ldots,\ \beta. \end{matrix} \qquad \text{(1.234. egyenlet)}$$

A $\frac{\partial G^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} = \frac{\partial G}{\partial n_k^{(i)}}$ derivált az (1.144) szerint megegyezik az *i*-edik fázisban levő *k*-adik komponens kémiai potenciáljával, tehát

$$\mu_k^{(i)} = \left(\frac{\partial G^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} \right)_{\substack{p,\ T,\ n_l^{(i)} \\ (l \neq k)}} \qquad \text{(1.235. egyenlet)}$$

Ezt figyelembe véve, az egyensúly feltételét kifejező (1.234) egyenletek a következőképpen írhatók:

$$\begin{aligned} &\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \ldots = \mu_1^{(\beta)} \\ &\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \ldots = \mu_2^{(\beta)} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\mu_\alpha^{(1)} = \mu_\alpha^{(2)} = \mu_\alpha^{(3)} = \ldots = \mu_\alpha^{(\beta)}. \end{aligned} \qquad \text{(1.236. egyenlet)}$$

Eszerint a termodinamikai egyensúlyban bármelyik komponens kémiai potenciálja mindegyik fázisban ugyanaz. Ez az (1.174) egyensúlyi feltételnek az általánosítása többkomponensű többfázisú rendszerre. Az (1.236) mindegyik komponensre (β−1) egyenletet jelent. Ennélfogva az egyensúlyt jellemző egyenletek α(β−1).

Kérdés, hogy mennyi a független változók száma? A válasz a következő gondolatmenettel adódik. A $G^{(i)}$ szabadentalpia az (1.228) egyenlet szerint extenzív mennyiség, ezért ha az *i*-edik fázisban levő komponensek $n_k^{(i)}$ mólszámait megkétszerezzük, megháromszorozzuk, a $G^{(i)}$ is

megkétszereződik, megháromszorozódik. Ez azt jelenti, hogy $G^{(i)}$ az $n_k^{(i)}$ mólszámoknak homogén elsőfokú függvénye. Ezt tekintetbe véve, az Euler-tétel szerint:

$$G^{(i)} = \sum_{k=1}^{\kappa} \frac{\partial G^{(i)}}{\partial n_k^{(i)}} n_k^{(i)} = \sum_{k=1}^{\kappa} \mu_k^{(i)} n_k^{(i)}. \quad \text{(1.237. egyenlet)}$$

Ebből viszont következik, hogy a kémiai potenciálok az mólszámoknak homogén nulladfokú függvényei, ami azt jelenti, hogy nem a mólszámoktól, hanem azok hányadosaitól, az ún. *mólkoncentrációk*tól függnek. Utóbbiakat a

$$k_\lambda^{(i)} = \frac{n_\lambda^{(i)}}{n^{(i)}}, \qquad \lambda = 1,\ 2,\ldots,\ \alpha \quad \text{(1.238. egyenlet)}$$

képletekkel definiáljuk. Mivel $n^{(i)} = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} n_\lambda^{(i)}$, ezért a $k_\lambda^{(i)}$ mólkoncentrációk nem függetlenek egymástól, mert ki kell elégíteniük a

$$\sum_{\lambda=1}^{\kappa} k_\lambda^{(i)} = 1 \quad \text{(1.239. egyenlet)}$$

mellékfeltételt. Ennélfogva, az *i*-edik fázis $\mu_k^{(i)}$ kémiai potenciáljai a hőmérsékleten és nyomáson kívül a α−1 független változót tartalmaznak. Hasonlóképpen a többi fázis is. Az egész rendszer független változóinak száma tehát $\beta(\alpha-1)+2$. Előbb láttuk, hogy az egyenletek száma $\alpha(\beta-1)$. Ahhoz, hogy a feladat ne legyen túlhatározva, az egyenletek száma legfeljebb egyenlő lehet a független változók számával, vagyis

$$\alpha(\beta-1) < \beta(\alpha-1)+2,$$

amiből

$$\beta \leqq \alpha + 2. \quad \text{(1.240. egyenlet)}$$

Ez az ún. *Gibbs-féle fázisszabály*, szavakkal kifejezve azt mondja ki, hogy termodinamikai egyensúlyban a fázisok száma legfeljebb kettővel lehet több a független komponensek számánál. Másrészt ez azt is jelenti, hogy az összes független változó közül

$$f = \beta(\alpha-1)+2-\alpha(\beta-1) = \alpha-\beta+2 \geqq 0 \quad \text{(1.241. egyenlet)}$$

szabadon választható az egyensúlyi állapotban anélkül, hogy azt megzavarnánk, a többit pedig mint a szabad változók függvényét egyértelműen meghatározzák az (1.236) egyenletek. Ezért *f*-et a *termodinamikai szabadsági fokok száma*nak nevezzük.

Az elmondottakra példaként vegyük a 13. pontban részletesen tárgyalt egykomponensű rendszert. Legyen tehát α = 1. Ennek megfelelően

$f = 3-\beta$.

Mivel $f \geqq 0$, ezért $\beta \leqq 3$ lehet.

Az egykomponensű rendszernek a Gibbs-féle fázisszabály szerint legfeljebb három fázisa lehet egymással egyensúlyban.

Vegyük először a $\beta = 1$ esetet, vagyis amikor egyetlen fázis van.

Ekkor a szabadsági fokok száma 2, ami azt jelenti, hogy két változó (mondjuk a *T* és a *p*) teljesen szabadon megadható az egyensúlyban.

Ha $\beta = 2$, akkor $f = 1$ és ezért az egykomponensű kétfázisú rendszer egyensúlyi állapotában egy változó szabadon választható; pl. ha szabad változónak vesszük a hőmérsékletet, akkor az egyensúlyi nyomást a most egyetlenegy egyenletre egyszerűsödött (1.236) egyenletrendszer már egyértelműen meghatározza.

A $\beta = 3$ esetén

f=0, tehát mindegyik változó értéke rögzített az egyensúlyban. Ez a korábban már megismert hármaspont. Ennél mind a három fázis egyensúlyban van. A fázisok száma egyensúlyban háromnál nagyobb nem lehet, ha α=1, ezért az egyfajta anyagnak négy vagy több fázisa nem lehet egyensúlyban. Megemlítettük már korábban a ként, amelynek négy fázisa van, köztük két szilárd kristályos módosulat. A négy fázis egyszerre nem lehet egyensúlyban, csak legfeljebb három. A kénnek három stabil hármaspontja van. Tulajdonképpen formálisan négynek kellene lennie, de a negyedik a metastabil egyensúlynak felel meg. Végül nézzünk egy példát a kétkomponensű rendszerre. Gondoljunk konyhasó vizes oldatára. A komponensek száma α = 2, és vegyük először a két fázis esetét, amikor a konyhasóoldat telített gőzével van egyensúlyban. Ekkor $f = 2$, vagyis a *T* és a *p* tetszőlegesnek választható. Legyen az oldat kezdetben elég híg (a só koncentrációja a folyadékfázisban legyen kicsi). A nyomás értékének rögzítése mellett csökkentjük a rendszer hőmérsékletét, míg elérkezünk olyan ponthoz, ahol már jég is keletkezik. Ettől kezdve három fázis van jelen; jég, oldat és gőz. A szabadsági fokok száma $f = 1$. A hőmérséklet tovább csökkenthető az egyensúly megzavarása nélkül. Eközben a folyadékfázis egyre csökken, a jég pedig nő. Végül elérkezünk olyan hőmérséklethez, amelyen az oldat a kevés oldószer miatt telítetté válik. Újabb só hozzáadásával abból semmi sem oldódik fel. Ezen a ponton négy fázis lesz egymással egyensúlyban: a szilárd konyhasó, a jég, az oldat és a gőz. Most már $f = 0$, nincs szabad paraméter, mindegyik változó értéke rögzített. Ezt a pontot hívjuk az oldat *eutektikus pont*jának.

Ideális gázok keverékének termodinamikai egyensúlya. A tömeghatás törvénye

A termodinamikai egyensúly feltétele a körülményektől függően valamelyik állapotfüggvény szélsőértékével adható meg. Például a leggyakrabban előforduló esetekben a rendszer nyomását és hőmérsékletét állandó értéken tartjuk. Ilyenkor a rendszer szabadentalpiájának a minimuma jellemzi

az egyensúlyi állapotot. Már eddig is szép általános tételeket kaptunk ebből az egyensúlyi feltételből, anélkül, hogy a szabadentalpia konkrét függvényalakját ismertük volna. Ha az egyensúly részleteire is kíváncsiak vagyunk, akkor viszont szükségünk van a szabadentalpiának vagy az egyes komponensek kémiai potenciáljainak konkrét kifejezésére mint a hőmérséklet, a nyomás és a koncentrációk függvényére. Példaként megemlítjük, hogy az ammóniagyártás végtermékének a koncentrációja érzékenyen függ attól, hogy a kémiai folyamat milyen nyomáson megy végbe. Az alkalmazás szempontjából tehát szükségünk van a nyomástól való függés konkrét ismeretére. A mindennapi életből is sok példát lehetne hozni. Csupán egyet említünk; a szódavízben a szén-dioxid koncentrációja nő a hőmérséklet csökkentésével. Ezért ajánlatos a szódavizet és a szénsavas üdítőitalokat fogyasztás előtt lehűteni. Ezekre a példákra majd visszatérünk, és a felvetett kérdésekre a választ mennyiségileg is megadjuk. Itt csak érzékeltettük, hogy a konkrét feladatok vizsgálatánál szükségünk van a szabadentalpia pontos kifejezésére. Mint látni fogjuk, ehhez az állapotegyenletet is meg kell adnunk. Talán ez az oka annak, hogy a részleteket illető vizsgálatok csak egyszerűbb rendszerekre végezhetők el. Mi először ideális gázkeverék, majd a következőkben pedig a híg oldatok egyensúlyi állapotát tanulmányozzuk.

Gondoljuk el, hogy egy edényben különféle gázok vannak jelen, amelyeket mi ideális gázként kezelünk. Itt tehát többkomponensű egyfázisú rendszerrel van dolgunk. A gázok közül egyesek kémiailag kölcsönhatnak egymással, vegyületeket képeznek. Most az egyes komponensek anyagmennyisége nem állandó, hanem a bekövetkező kémiai reakció egyenlete szerint változhat. Legyen a kezdeti állapotban jelen az egyes gázfajtákból n_1, n_2,…, n_k mólnyi mennyiségű. Ezek a mólszámok a vegyülés során megváltoznak δn_1, δn_2,…, δn_k mértékben. A δn_k mólszámváltozásokban bennefoglaltatnak az újonnan keletkezett gázok mólszámváltozásai is, amelyek eredetileg zérusok voltak. A δn_k pozitív, ha az illető gázfajta keletkezik, vagy mennyisége nő, és negatív, ha eltűnik vagy csökken.

Feltesszük, hogy a hőmérséklet és a nyomás állandó. Azt kérdezzük, hogy mi jellemzi a kémiai reakciók után beálló egyensúlyi állapotot? Ezt az állapotot a szabadentalpia minimuma tünteti ki a többivel szemben. Először meg kell határoznunk a gázkeverék

$$G = U + pV - TS$$ (1.242. egyenlet)

szabadentalpiáját. Mivel feltevésünk szerint ideális gázok keverékéről van szó, a kölcsönhatási energia elhagyható, és ezért a gázkeverék belső energiája a gázfajták energiáinak összegével egyenlő. Az *i*-edik gázfajta egy móljának belső energiáját U_i-vei jelölve:

$$U = \sum_i n_i U_i .$$ (1.243. egyenlet)

A gázkeverék eredő nyomása *Dalton* törvénye szerint a p_i parciális nyomások összegével egyenlő:

$$p = \sum_i p_i .$$ (1.244. egyenlet)

p_i lenne a nyomás, ha az *i*-edik gáz egyedül töltené ki a *V* térfogatot:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} .$$ (1.245. egyenlet)

Az *i*-edik gázfajta egy móljának S_i entrópiáját hasonló megfontolással az (1.100) alapján kapjuk:

$$S_i = C_{pi} \ln T - R \ln p_i + S_{0i}.$$ (1.246. egyenlet)

Célszerű a parciális nyomást kifejezni az eredő nyomással. Az (1.245) összefüggést (1.244)-be beírva

$$p = \sum_i n_i \frac{RT}{V}, \qquad \text{amiből} \qquad \frac{RT}{V} = \frac{p}{\sum_i n_i}.$$

Így az (1.245)-ből:

$$p_i = p \frac{n_i}{\sum_i n_i},$$ (1.247. egyenlet)

Ezt az (1.246)-ba behelyettesítve:

$$S_i = S_i\,(p,\ T) - R \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$ (1.248. egyenlet)

ahol $S_i(p, T) = C_{pi} \ln T - R \ln p + S_{0i}$ az *i*-edik gáz egy móljának entrópiája *p* nyomáson és *T* hőmérsékleten.

A gázkeverék teljes entrópiája:

$$S = \sum_i n_i S_i = \sum_i n_i S_i\,(p,\ T) - R \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$ (1.249. egyenlet)

Ezeket a kifejezéseket az (1.242)-be beírva, megkapjuk a gázkeverék szabadentalpiáját a *p* nyomás, *T* hőmérséklet és az n_i mólszámok függvényeként.

$$G(p,\ T,\ n_i) = \sum_i n_i \left[U_i + RT - TS_i(p,\ T)\right] + RT \sum_i n_i \ln n_i - RT \sum_i n_i \ln \sum_i n_i.$$

Jelöljük V_i-vel azt a térfogatot, amelyet az *i*-edik gáz egy mólja önállóan betöltene *p* nyomáson és *T* hőmérsékleten. Így a szögletes zárójelben az *RT* helyett pV_i írható. Ebből a felírásból viszont látszik, hogy ez a zárójeles kifejezés az *i*-edik gáz egy móljának $G_i(p, T)$ szabadentalpiája a *p* nyomáson és T hőmérsékleten.

$$G(p,\ T,\ n_i) = \sum_i n_i G_i(p,\ T) + RT \sum_i n_i \left(\ln n_i - \ln \sum_i n_i \right).$$ (1.250. egyenlet)

Most képezzük a G variációját $\delta p = 0$, $\delta T = 0$ mellékfeltételek figyelembevételével. Egyensúlyban ennek zérusnak kell lennie:

$$\delta G = \sum_i \delta n_i \left[G_i(p,\ T) + RT \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right] = 0.$$ (1.251. egyenlet)

A δn_i mólszámváltozások aránya a sztöchiometria törvénye szerint megegyezik a kémiai reakcióból leolvasható v_i egész számok arányával:

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \ldots = v_1 : v_2 : \ldots .$$ (1.252. egyenlet)

v_i az i-edik gázfajta molekuláinak azon legkisebb számát jelenti, amellyel a szóban forgó kémiai reakcióban részt vesz. A v_i együtthatókat megfelelő előjellel vesszük figyelembe. Ha az illető gáz a reakcióban eltűnik, akkor negatív, ha keletkezik, akkor pozitív előjellel szerepeltetjük.

Az egyensúlyra vonatkozó (1.251) variációs egyenlet a

$$k_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$ (1.253. egyenlet)

mólkoncentráció bevezetésével, az (1.252) alapján a következő alakba irható:

$$\sum_i v_i \ln k_i = \frac{1}{RT} \sum_i v_i G_i(p,\ T).$$ (1.254. egyenlet)

A mólkoncentrációkat nem tartalmazó jobb oldalra vezessük be a

$$-\frac{1}{RT} \sum_i v_i G_i(p,\ T) = \ln K(p,\ T).$$ (1.255. egyenlet)

jelölést. Vegyük figyelembe továbbá, hogy

$$\sum_i v_i \ln k_i = \ln \prod_i k_i^{v_i}.$$

Végül a gázkeverék egyensúlyát jellemző

$$\prod_i k_i^{\nu_i} = K(p, T)$$ (1.256. egyenlet)

egyenletet kapjuk. Eszerint a mólkoncentrációk megfelelő v_i-kel vett hatványainak szorzata adott hőmérsékleten és nyomáson állandó. Ezt nevezzük a *tömeghatás törvényé*nek*,* amelyet *Guldberg* és *Waage* kísérleti úton állapított meg 1867-ben.

A törvény a gyakorlati élet szempontjából is igen jelentős. Ennek érzékeltetésére néhány példát fogunk mutatni. Vegyük először a kénsav gyártásakor fontos szerepet játszó 2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3 kémiai reakciót. Az egyenlet bal oldalán álló anyagok a reakció során eltűnnek, a jobb oldali kén-trioxid pedig keletkezik. Ennek megfelelően v_1=−2, v_2=−1, v_3=2. A három gáz keverékének termodinamikai egyensúlyát a

$$\frac{k_{SO_3}^2}{k_{SO_2}^2 k_{O_2}} = K(p, T)$$ (1.257. egyenlet)

egyenlet jellemzi. A gyártás szempontjából az a kívánatos, hogy a termelendő SO_3 koncentrációja minél nagyobb legyen a nyersanyagként szereplő SO_2 koncentrációjához viszonyítva. A k_{SO_3} / k_{SO_2} arányra az (1.257) összefüggésből a

$$\frac{k_{SO_3}}{k_{SO_2}} = \sqrt{k_{O_2} K(p, T)}$$ (1.258. egyenlet)

kifejezés adódik. Eszerint az SO_3 előállítása annál kedvezőbb, minél nagyobb az oxigén koncentrációja.

A tömeghatás törvénye, miként az a levezetésből kitűnik, állandó nyomáson és hőmérsékleten jellemzi az ideális gázkeverék termodinamikai egyensúlyát. Az alkalmazásoknál fontos lehet annak ismerete, hogy a $K(p, T)$ függvény (ami az egyensúlyban állandó) hogyan függ a nyomástól és a hőmérséklettől. Ennek alapján megállapítható például az is, hogy az (1.258) koncentrációarány miként függ a nyomástól vagy a hőmérséklettől. A végtermék előállításának a hatékonysága ugyanis ezekkel is befolyásolható.

Kiindulunk a $K(p, T)$-t definiáló (1.255) egyenletből:

$$\ln K(p, T) = -\frac{1}{RT}\sum_i \nu_i G_i(p, T) = -\frac{1}{RT}\sum_i \nu_i \left[U_i + pV_i - TS_i(p, T)\right],$$

ahol

$$U_i = C_{V_i} T + U_{i_0}, \qquad pV_i = RT,$$
$$S_i(p, T) = C_{p_i} \ln T - R \ln p + S_{i_0}.$$

Ezeket a megfelelő helyekre behelyettesítve, az összevonások után kapjuk:

$$\ln K(p,\ T) = -\frac{1}{R}\sum_i \nu_i C_{p_i} - \frac{1}{RT}\sum_i \nu_i U_{0_i} + \frac{1}{R}\sum_i \nu_i C_{p_i} \ln T - \ln p \sum_i \nu_i + \frac{1}{R}\sum_i \nu_i S_{0_i}.$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\sum_i \nu_i U_{0_i} = Q_0, \qquad \frac{1}{R}\sum_i \nu_i C_{p_i} = C, \qquad \sum_i \nu_i = \nu,$$
$$\alpha_i = \frac{1}{R}\left(S_{0_i} - C_{p_i}\right); \qquad \sum_i \nu_i \alpha_i = \alpha. \qquad \text{(1.259. egyenlet)}$$

Ezek felhasználásával adódik:

$$\ln K(p,\ T) = \alpha - \frac{Q_0}{RT} + \ln\left(T^C p^{-\nu}\right),$$

amiből

$$K(p,\ T) = e^{\alpha - \frac{Q_0}{RT}} T^C p^{-\nu}. \qquad \text{(1.260. egyenlet)}$$

A $K(p, T)$ függvény ideális gázkeverék esetén így függ a hőmérséklettől és a nyomástól. Ezeken kívül csak az egyes gázok α_i *kémiai állandó*it, valamint a Q_0 energiát tartalmazza. Utóbbi a kémiai reakció előtti és utáni, a T=0-ra extrapolált belső energia megváltozását jelenti. (Azért nem a zéruspont-energia megváltozását, mert az $U_i = C_{V_i} T + U_{0_i}$ képlet csak ideális gázra érvényes, viszont a zéruspont közelében már nem alkalmazható a $pV = RT$ állapotegyenlet.) Újabb példaként tekintsük az ammónia előállításánál szereplő

$N_2 + 3\ H_2 = 2\ NH_3$

kémiai reakciót. Most $\nu_1 = -1,\ \nu_2 = -3,\ \nu_3 = 2;\ \nu = \sum_i \nu_i = -2$. A három gáz mólkoncentrációi egyensúlyban kielégítik az (1.256) tömeghatás törvényét. Az itteni ν_i-ket, valamint az (1.260) kifejezést figyelembe véve:

$$\frac{k_{NH_3}^2}{k_{N_2} k_{H_2}^3} = e^{\alpha - \frac{Q_0}{RT}} T^C p^2. \qquad \text{(1.261. egyenlet)}$$

Eszerint $k_{NH_3} \sim p$, vagyis a keletkezett ammónia koncentrációja arányos a nyomással. Az előállítás tehát annál kedvezőbb, minél nagyobb nyomáson történik. A gyakorlatban a *Haber-Bosch-féle* ammóniaszintézisnél éppen ezt használják ki.

A tömeghatás törvényét könnyű átírni olyan alakra, hogy benne a mólkoncentrációk helyett a parciális nyomások szerepeljenek. Az (1.247) és az (1.253) alapján fennáll a következő összefüggés:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p = k_i p,$$

amiből

$$k_i = \frac{p_i}{p}.$$ (1.262. egyenlet)

Ezt az (1.256) összefüggésbe beírva:

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = p^{\sum_i \nu_i} K(p, T) = e^{\alpha - \frac{\beta_0}{RT}} T^{\zeta} = K(T).$$ (1.263. egyenlet)

Látszik, hogy a parciális nyomásokra felírt törvény jobb oldalán a nyomástól független, csak a hőmérséklettől függő és a kémiai állandókat tartalmazó $K(T)$ függvény szerepel.

Számítsuk ki végül az ln $K(p, T)$-nek a hőmérséklet, illetve a nyomás szerinti deriváltjait. Ismét az (1.255) egyenletből indulunk ki:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i G_i - \frac{1}{RT} \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_p.$$

Mivel $\left(\frac{\partial G_i}{\partial T}\right)_p = -S_i$, ezért

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i (G_i + TS_i) = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i (U_i + pV_i) = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i H_i,$$

ahol $H_i = U_i + pV_i$ az i-edik gáz mólentalpiája. A $\sum_i \nu_i H_i$ a kémiai reakció során bekövetkező entalpiaváltozást jelenti. Az (1.36) képlet alapján ez megegyezik az állandó nyomáson létrejövő kémiai reakcióhoz szükséges (tehát bevezetendő) Q hővel. Ennélfogva:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{Q}{RT^2}.$$ (1.264. egyenlet)

Eszerint, ha $Q = 0$, akkor az egyensúly független a hőmérséklettől. Ha $Q > 0$ (endoterm folyamatok), akkor K nő a hőmérséklet emelésével. Ebből következik, hogy az endoterm folyamattal képződő gázkomponensek előállítása a magasabb hőmérsékleten előnyösebb.

Vegyük most a p szerinti deriváltat.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial G_i}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT}\sum_i \nu_i V_i.$$

A $\sum_i \nu_i V_i$ megegyezik a reakció során bekövetkező ΔV térfogatváltozással:

$\sum_i \nu_i V = \Delta V$. Ennek alapján:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}.$$ (1.265. egyenlet)

Eszerint a magasabb nyomás a térfogatcsökkenéssel járó folyamatoknak előnyős.

A $K(p, T)$ függvénynek a hőmérséklet és a nyomás szerinti változását kifejező (1.264), (1.265) egyenleteket *van t'Hoff-egyenlete*knek nevezzük.

Végül ezekre is nézünk egy példát, a víz termikus disszociációját. Ha vízgőzt hevítünk, egy része hidrogénre és oxigénre bomlik:

$2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$

$$\nu_1 = -2; \quad \nu_2 = 2, \qquad \nu_3 = 1, \quad \sum_i \nu_i = 1.$$

Az ideális gázok V_i móltérfogata a gáz fajtájától függetlenül ugyanaz az érték: $V_i = V$, ezért $\Delta V = V\sum \nu_i = V > 0.$ Ez az (1.265) egyenlet alapján azt jelenti, hogy a nyomás növelésével a K állandó értéke csökken, a nyomás növelése tehát a disszociáció ellen hat. Ugyanis az (1.256) összefüggés alapján:

$$k_{H_2}^2 k_{O_2} k_{H_2O}^{-2} = K(p, T),$$ (1.266. egyenlet)

és ha a *K* kicsi, akkor az annak felel meg, hogy a disszociált komponenseknek a vízgőzhöz viszonyított aránya az egyensúlyban kicsi. Másrészt ebből az is leolvasható, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten a vízgőz önmagában nem maradhat egyensúlyban, hanem egy része mindig disszociálva van. Ugyanis mivel $K \neq 0$, ezért a k_{H_2} és k_{O_2} koncentrációk egyike sem lehet zérus.

Az (1.264) egyenlet pedig számot ad a disszociáció hőmérsékletfüggéséről. $Q > 0$, és emiatt *K* nő a hőmérséklet emelésével, ami (1.266) alapján a hidrogén- és az oxigénkoncentrációk növekedésének felel meg.

Híg oldatok egyensúlya

A gázkeverékhez hasonlóan könnyen tárgyalható a híg oldatok termodinamikai egyensúlya, amelynek széles körű alkalmazása van a mindennapi életben. Hígnak akkor nevezzük az oldatot, ha az oldószer mennyisége messze felülmúlja az oldott anyagokét. A pontos termodinamikai definíció az, hogy további oldószer hozzáadásakor a térfogatok egyszerűen összegeződnek, és reakcióhő már nem lép fel. Most is adott nyomáson és hőmérsékleten keressük az egyensúly feltételét. Ezért a rendszer szabadentalpiájának a minimumát határozzuk meg. A szokott gondolatmenetet követve előbb meghatározzuk a híg oldat

$$G = U + pV - TS \quad \text{(1.267. egyenlet)}$$

szabadentalpiáját, majd ennek δG variációját zérusnak vesszük. Szükségünk van tehát az oldat belső energiájának, térfogatának és entrópiájának a kifejezésére.

Az egyszerűség kedvéért először egyfázisú rendszert vizsgálunk, ami azt jelenti, hogy egyfajta oldószerben különféle anyagokat oldunk fel és feltesszük, hogy a térfogatban csak az oldat van jelen. Például vízben cukrot, kakaóport s. í. t. oldunk fel, és a gőzöktől eltekintünk. Az oldószer mólszáma legyen n_0 a feloldott anyagoké $n_1, n_2, \ldots$. Híg az oldat akkor, ha $n_0 \# n_1, n_2, \ldots$. Nézzük először az oldat belső energiáját, amely a nyomáson és hőmérsékleten kívül a mólszámoktól függ.

$$U = U(p, T; n_0, n_1, n_2, \ldots). \quad \text{(1.268. egyenlet)}$$

Egyszerű megfontolással belátható, hogy az U/n_0 hányados a nyomás és a hőmérséklet mellett az n_1/n_0, n_2/n_0,… arányok függvénye. Ugyanis, ha n_0-t, n_1-et, n_2-t,... megkétszerezzük, megháromszorozzuk, akkor kétszer, háromszor több oldószerben, kétszer, háromszor nagyobb mennyiségű anyagot oldunk fel, és ezáltal *ugyanannak* az oldatnak kétszer, háromszor nagyobb mennyiségét kapjuk. Ennélfogva a belső energia is kétszer, háromszor nagyobb lesz: $2U$, $3U$. Ebből következik:

$$\frac{2U}{2n_0} = \frac{3U}{3n_0} = \ldots = \frac{U}{n_0}.$$

Az U/n_0 hányados tehát az n_1/n_0, n_2/n_0,… mólszámarányokat tartalmazza a nyomáson és a hőmérsékleten kívül:

$$\frac{U}{n_0} = f\left(p,\ T;\ \frac{n_1}{n_0},\ \frac{n_2}{n_0}\ldots\right).$$ (1.269. egyenlet)

Fejtsük az *f* függvényt Taylor-sorba a (*p*, *T*, 0, 0,...) hely környezetében:

$$\frac{U}{n_0} = f(p,\ T,\ 0,\ 0,\ldots) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{p,\ T,\ x_i=0} x_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{p,\ T,\ x_i=0} x_2 +$$
$$+\ldots\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}\right)_{p,\ T,\ x_i=0} x_1^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_{p,\ T,\ x_i=0} x_1 x_2 + \ldots,$$ (1.270. egyenlet)

ahol $x_i = \frac{n_i}{n_0}$. Vezessük be a következő jelöléseket:

$$U_0 = f(p,\ T,\ 0,\ 0,\ldots);\qquad U_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)_{p,\ T,\ x_i=0};\quad U_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)_{p,\ T,\ x_i=0}$$
$$U_{12} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_{p,\ T,\ x_i=0};\qquad \ldots\qquad U_{ik} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k}\right)_{p,\ T,\ x_i=0}.$$ (1.271. egyenlet)

Ezek felhasználásával írható:

$$U = n_0 U_0 + n_1 U_1 + n_2 U_2 + \ldots + \frac{1}{2}\frac{n_i n_k}{n_0} U_{ik} + \ldots.$$ (1.272. egyenlet)

Az U_i, U_{ik} s. í. t. együtthatók csak a nyomásnak és a hőmérsékletnek a függvényei, mert a fenti deriváltak a (*p*, *T*, 0, 0...) helyen vannak véve. Az $\frac{n_i n_k}{n_0} U_{ik}$ tag az *i*-edik és a *k*-adik feloldott anyagok kölcsönhatási energiáját jelenti, mert ez csak akkor lép fel, ha mindkettő egyszerre jelen van ($n_i \neq 0$, $n_k \neq 0$). Ezeket a vegyes tagokat, valamint az n_i-ben magasabb hatványúakat elhagyjuk az *U* (1.272) kifejezésben, tehát csak a mólszámokat lineárisan tartalmazó tagokra korlátozódunk. Ez a közelítés akkor engedhető meg, ha a magasabbrendű tagok kicsik a lineárisakhoz képest. Ez azonban nem mindig tehető meg. Ha pl. konyhasót oldunk fel vízben, a tapasztalat szerint nagymértékben disszociálódik Na^+- és Cl^--ionokra. A közöttük ható elektromos kölcsönhatás még nagy iontávolság esetén (tehát híg oldatban) is jelentős, és ezért nem hagyható el. A lineáris közelítéssel tehát kizárjuk a tárgyalásból az erős elektroliteket.

A híg oldat belső energiájára a fentiek értelmében a

$$U = n_0 U_0 + n_1 U_1 + \ldots n_i U_i + \ldots$$ (1.273. egyenlet)

kifejezést használjuk.

Mivel a híg oldat definíciójánál fogva az oldószer és a feloldott anyagok mennyiségének megkétszerezése, megháromszorozódása az eredő térfogat megkétszerezését, megháromszorozódását idézi elő, ezért hasonló gondolatmenettel adódik:

$$V = n_0 V_0 + n_1 V_1 + \ldots n_i V_i + \ldots$$ (1.274. egyenlet)

A V_i együtthatók egyedül a nyomástól és a hőmérséklettől függő mennyiségek. Nézzük most az oldat entrópiáját. Az entrópia értelmezése szerint a

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

mennyiségnek teljes differenciálnak kell lennie, bármilyen értéket adunk is a független változók differenciáljainak. Legyenek pl. $dn_0 = dn_1 = \ldots = dn_i = 0$, akkor az (1.273) és az (1.274) alapján írható:

$$dS = n_0 \frac{dU_0 + p\,dV_0}{T} + n_1 \frac{dU_1 + p\,dV_1}{T} + n_2 \frac{dU_2 + p\,dV_2}{T} + \ldots .$$ (1.275. egyenlet)

A jobb oldal csak úgy lehet teljes differenciál, ha a

$$\frac{dU_i + p\,dV_i}{T}$$

együtthatók mindegyike teljes differenciál; mert legyen pl. $n_0 \neq 0$, $n_1 = n_2 = \ldots = 0$, akkor a fennmaradó $\frac{dU_0 + p\,dV_0}{T}$ -nek annak kell lennie. Az okoskodást tovább folytatva, kiadódik, hogy mindegyik tag egy-egy teljes differenciál. Vezessük be a

$$dS_i = \frac{dU_i + p\,dV_i}{T}$$

jelölést. Ebből integrálással az S_i-k előállíthatók p és T függvényeként. Az oldat entrópiájára tehát adódik:

$$S = n_0 S_0 + n_1 S_1 + \ldots n_i S_i + \ldots + C.$$ (1.276. egyenlet)

A *C* integrációs állandó a nyomástól és a hőmérséklettől független, de az n_i mólszámoktól függ. A mólszámoktól való függést egy *Plancktól* származó szép gondolatkísérlettel megállapíthatjuk. Emeljük gondolatban az oldat hőmérsékletét, és csökkentsük a nyomását annyira, hogy a mólszámok megváltozása nélkül gázállapotba menjen át. A gázkeverék entrópiáját viszont ismerjük. Az (1.249) szerint

$$S = \sum_{i=0} n_i S_i(p, T) - R \sum_{i=0} n_i \ln k_i,$$

ahol $k_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ az *i*-edik komponens mólkoncentrációja. Az összehasonlításból a *C* integrációs állandóra adódik:

$$C = -R \sum_{i=0} n_i \ln k_i.$$ (1.277. egyenlet)

Ezek után felírható a híg oldat szabadentalpiája:

$$G = U + pV - TS = \sum_i n_i G_i(p, T) + RT \sum_i n_i \ln k_i,$$ (1.278. egyenlet)

ahol

$$G_i(p, T) = U_i(p, T) + pV_i(p, T) - TS_i(p, T).$$ (1.279. egyenlet)

Az (1.278) ugyanolyan alakú, mint az ideális gázkeverék (1.250) szabadentalpiája. Ezért az ott követett gondolatmenettel adódik, hogy a híg oldat termodinamikai egyensúlyára is érvényes a

$$k_0^{\nu_0},\ k_1^{\nu_1},\ k_2^{\nu_2}, \ldots = K(p, T)$$ (1.280. egyenlet)

tömeghatás törvénye. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagynunk, hogy a feloldott anyagok kölcsönhatási energiáját elhanyagoltuk, ezért a törvény csak olyan híg oldatokra alkalmazható, amelyeknél a kölcsönhatási energia jelentéktelenül kicsi.

A fenti gondolatmenetet követve könnyű általánosítani az egészet arra az esetre, amikor nemcsak egy, hanem több fázis van jelen, pl. a híg oldaton kívül gáz vagy szilárd fázis is. A szabadéntalpia (1.279) kifejezésében a komponensek mellett még a fázisokra is összegeznünk kell. A fázisokat a korábbi megállapodásnak megfelelően, felül zárójelbe tett indexekkel jelöljük. Ha a komponensek számát *α*-val, a fázisokét *β*-val jelöljük, akkor

$$G = \sum_{i=1}^{\beta} \sum_{i=0}^{\alpha} n_i^{(i)} G_i^{(i)}(p, T) + RT \sum_{i=1}^{\beta} \sum_{i=0}^{\alpha} n_i^{(i)} \ln k_i^{(i)},$$ (1.281. egyenlet)

Az *l*= 0-nak megfelelő tagok az oldószerre vonatkoznak, mely szintén előfordulhat több fázisban is, pl. jég alakjában.

Az δG = 0 variációs egyenletet képezve, az egyensúly feltételére a

$$\prod_i \prod_i \left(k_i^{(i)}\right)^{\nu_i^{(i)}} = K(p,\ T) \quad \text{(1.282. egyenlet)}$$

általánosított tömeghatás törvényét kapjuk. A *K*(*p, T*) függvényt az (1.255) általánosításaként adódó

$$-\frac{1}{RT}\sum_i \sum_i \nu_i^{(i)} G_i^{(i)}(p,\ T) = \ln K(p,\ T) \quad \text{(1.283. egyenlet)}$$

egyenlettel definiáljuk. Természetesen most is érvényesek az (1.264), (1.265) van t'Hoff-egyenletek.

A következőkben néhány példát veszünk a tömeghatás törvényének hig oldatokra való alkalmazására.

Oldatok fagyáspontjának csökkenése, forráspontjainak emelkedése

Gondoljunk pl. konyhasó vizes oldatára. Itt két komponensű rendszerről van szó. Tegyük fel, hogy olyan alacsony az egyensúlyi hőmérséklet hogy az oldószer egy része megfagyott, az oldószer tehát mindkét fázisban jelen van: folyadék és szilárd halmazállapotban, míg a feloldott só csak az oldatban, vagyis folyadékban. Ezt egy ábrán könnyen szemléltetjük (16. ábra). Egy kétszer-kettes négyzetes hálózatot rajzolunk: a vízszintes sorok jelentsék a komponenseket, a függőleges oszlopok pedig a fázisokat. A komponenseknek az egyes fázisokbeli jelenlétét egy kis sötét körrel jelezzük. A folyadékfázist felül zárójelbe tett 1 indexszel, a szilárdat ugyanitt 2 indexszel jelöljük. Az oldószert alul 0, a sót 1 index jelöli. A megfelelő mólszámok: $n_0^{(1)}$, $n_0^{(2)}$, $n_1^{(1)}$, $n_1^{(2)}$. Mivel a sót teljesen feloldottnak tekintjük, vagyis ennek szilárd fázisa nincs jelen, ezért $n_1^{(2)} = 0$. Az oldószer mólkoncentrációja az oldatban:

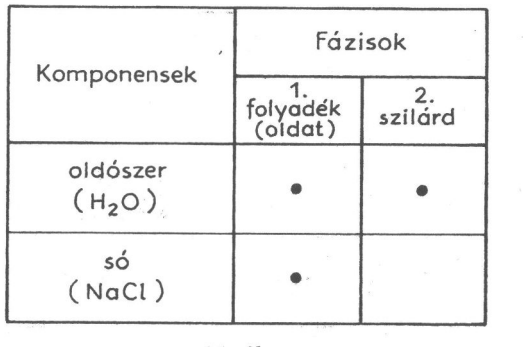
$$k_0^{(1)} = \frac{n_0^{(1)}}{n_0^{(1)} + n_1^{(1)}}, \quad \text{(1.284. egyenlet)}$$

a feloldott anyagé ugyanebben a fázisban:

$$k_1^{(1)} = \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)} + n_1^{(1)}}. \quad \text{(1.285. egyenlet)}$$

Látszik, hogy $k_0^{(1)} + k_1^{(1)} = 1.$

16. ábra -



Komponensek	Fázisok	
	1. folyadék (oldat)	2. szilárd
oldószer (H_2O)	•	•
só (NaCl)	•	

A szilárd fázisban a koncentrációk;

$$k_0^{(2)} = \frac{n_0^{(2)}}{n_0^{(2)} + n_1^{(2)}} = 1, \qquad k_1^{(2)} = 0.$$ (1.286. egyenlet)

A $\nu_i^{(i)}$ sztöchiometriai egész számokat a lehetséges átalakulások figyelembevételével állapíthatjuk meg. Az átalakulás álljon abból, hogy 1 mólnyi oldószer szilárddá válik, vagyis 1 mól víz jéggé fagy. Ennek alapján adódik:

$$\nu_0^{(1)} = -1, \quad \nu_0^{(2)} = +1, \quad \nu_1^{(1)} = 0, \quad \nu_1^{(2)} = 0.$$ (1.287. egyenlet)

Helyettesítsük most be ezeket az értékeket az (1.282) egyenlet logaritmusába:

$$-\ln k_0^{(1)} = \ln K(p, T).$$

Az (1.284) figyelembevételével kapjuk:

$$-\ln k_0^{(1)} = \ln \frac{1}{k_0^{(1)}} = \ln \left(1 + \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}\right) = \ln K(p, T).$$

Mivel az oldószer mennyisége sokkal nagyobb a feloldott anyagénál $\left(n_0^{(1)} \gg n_1^{(1)}\right)$, a bal oldalt sorbafejtve a lineáris tagnál megállhatunk. Ebben a közelítésben tehát:

$$\ln K(p,\ T) = \ln\left(1 + \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}\right) \approx \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}.$$ (1.288. egyenlet)

A tiszta oldószer szilárd és folyadék fázisának egyensúlyi hőmérséklete eltér az oldat egyensúlyi állapotának *T* hőmérsékletétől adott *p* nyomáson.

Ez nyilvánvaló, hiszen a tiszta oldószer esetén $n_1^{(1)}$ = 0, és így a nyomás és a hőmérséklet közötti kapcsolatot az ln *K*(*p*, T) = 0 egyenlet határozza meg, míg az oldatnál az (1.288). Az oldószer egyensúlyi hőmérsékletét T_0-val jelölve;

$$\ln K(p,\ T) - \ln K(p,\ T_0) = \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}.$$ (1.289. egyenlet)

A bal oldalt Taylor-sorba fejtve a T_0 környezetében:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{p,\,T_0}(T - T_0) = \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}.$$ (1.290. egyenlet)

Az (1.264) van t'Hoff-egyenletet figyelembe véve:

$$\frac{Q}{RT_0^2}(T - T_0) = \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}.$$ (1.291. egyenlet)

Ebből az oldószer szilárd fázisával (jéggel) egyensúlyban levő oldat és a tiszta oldószer (víz) ugyanazon *p* nyomáson vett egyensúlyi hőmérsékleteinek a különbségére a

$$(T - T_0) = \frac{RT_0^2}{Q}\frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}$$ (1.292. egyenlet)

kifejezést kapjuk. A hőmérséklet-különbség annál nagyobb, minél nagyobb az $n_1^{(1)}/n_0^{(1)}$ hányados. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni, hogy ez nem növelhető akármilyen mértékben, mert a képlet levezetésénél kihasználtuk, hogy az oldat híg, ami viszont azt jelenti, hogy az $n_1^{(1)}/n_0^{(1)} \ll 1$.

A *Raoult-törvény* néven ismert (1.292) összefüggésből következik, hogy az oldat fagyáspontja alacsonyabb, mint az oldószeré. Ugyanis fagyásnál a rendszer hőt ad le a környezetének, tehát *Q* < 0, aminek (1.292) szerint $T < T_0$ felel meg.

A Raoult-törvény érvényes a párolgásra is. Ekkor a második fázis az oldószer telített gőze. Az átmenet most abban áll, hogy 1 mól oldószer pl. vízgőzzé alakul. A fenti levezetés minden lépése érvényes marad és így a végeredményként adódó (1.292) is. Most azonban *Q* a párolgási hőt jelenti, amely pozitív, és ennek megfelelően a $T > T_0$ vagyis az oldat magasabb hőmérsékleten forr, mint a tiszta oldószer ugyanazon a nyomáson.

A Raoult-törvény levezetésénél alkalmazott gondolatmenet alapján nyilvánvaló, hogy ha nemcsak egyfajta anyag van feloldva, hanem több, akkor az $n_1^{(1)}/n_0^{(1)}$ hányados helyére az

$$\frac{n_1^{(1)} + n_2^{(1)} + n_3^{(1)} \ldots}{n_0^{(1)}}$$

tört kerül.

Oldatok gőznyomásának csökkenése

Vegyük ismét az előbbi példát. Valamilyen oldat egyensúlyban van az oldószer telített gőzével adott *p* nyomáson és *T* hőmérsékleten. Az 1 fázis az oldat, 2 az oldószer telített gőze. Gőzfázisban csak az oldószer van, $n_1^{(2)} = 0$. Ha oldat helyett tiszta oldószert gondolunk a telített gőzével egyensúlyban ugyanazon a *T* hőmérsékleten, mint az oldatnál, változik-e a nyomás? Könnyű látni, hogy változik, ugyanis az előző pontban követett gondolatmenettel megkapjuk most is az (1.288) egyenletet

$$\ln K(p, T) = \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}.$$

Vegyük a tiszta oldószert és telített gőzét. Ekkor $n_1^{(1)} = 0$, ezért

$$\ln K(p_0, T) = 0,$$

és ha a *T* ugyanaz, mint előbb, akkor a nyomásnak másnak kell lennie. E két egyenlet különbségét véve, majd a *T, p_0* hely környezetében Taylor-sorba fejtve, a lineáris közelítésben adódik:

$$\ln K(p, T) - \ln K(p_0, T) = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_{T, p_0} (p - p_0) = \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}.$$

Az (1.265) van t'Hoff-egyenlet alapján a nyomáskülönbségre a

$$p - p_0 = \frac{RT}{\Delta V} \cdot \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}}$$ (1.293. egyenlet)

kifejezést kapjuk. ΔV az 1 mól oldószer elpárolgásánál beálló térfogatváltozás. Erre az ideális gázok állapotegyenletét alkalmazva: $\Delta V = RT/p$. Írjuk be ezt az (1.293) összefüggésbe, és így az oldat gőznyomásának relatív csökkenését kifejező

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{n_1^{(1)}}{n_0^{(1)}} \quad \text{(1.294. egyenlet)}$$

van t'Hoff-egyenletet kapjuk. Eszerint az oldat telített gőzének nyomása ugyanazon hőmérsékleten kisebb, mint az oldószeré. A relatív gőznyomáscsökkenést egyedül az $n_1^{(1)}/n_0^{(1)}$ arány határozza meg.

Az ozmózisnyomás

Az előző pontokban vett példákban olyan rendszereket tekintettünk, amelyeknél az oldat az oldószer gőzével vagy szilárd fázisával volt egyensúlyban. Oldat és oldószer két egymással egyensúlyban levő külön fázist csak úgy alkothat, ha féligáteresztő fallal választjuk őket el egymástól. Ez az oldószert átengedi, az oldott anyagot nem. Tekintsük ezt a kétfázisú, kétkomponensű rendszert. Legyen az oldószer az 1, az oldat a 2 fázis, közöttük a féligáteresztő hártya. Mivel a féligáteresztő hártya az oldószerre nézve semmit nem jelent, az szabadon áramolhat egyik fázisból a másikba. Nyilvánvaló, hogy olyan irányú áramlás következik be, amely az oldószer koncentrációjának a kiegyenlítődésére vezet. Az 1 fázisban az oldószer koncentrációja 1, mert egyedül van jelen. A 2 fázisban ez kisebb egynél, hiszen ott a feloldott anyag is jelen van. Ennek megfelelően oldószer áramlik az oldatba, amíg az oldószer koncentrációja ott is el nem éri az 1-et. Elméletileg ez végtelen hosszú ideig tartana. Az egyensúly csak úgy állhat be, ha az oldatban nagyobb lesz a nyomás, mint az oldószerben, és az ebből származó erő megakadályozza az oldószer beáramlását. Legyen a nyomás az első fázisban p, a másodikban $p + P$. A P nyomástöbbletet nevezzük ozmózisnyomásnak. Azt vizsgáljuk, hogy az így beálló egyensúlyt mi jellemzi.

A tömeghatás törvényének a levezetésénél kikötöttük, hogy az egész rendszer nyomása és hőmérséklete állandó, és csak a mólszámok változnak. Most viszont a nyomás az egyik fázisban nagyobb, mint a másikban, de mindegyikben állandó. Általánosan fogalmazva, olyan rendszer egyensúlyi feltételét keressük, amely több, egyenként állandó nyomású részrendszerből áll. A teljes rendszer szabadentalpiáját az (1.281)-hez hasonló kifejezés adja meg, azzal a különbséggel, hogy a $G_k^{(i)}$ argumentumában a p_i nyomás szerepel, amely fázisonként változik, de egy fázison belül állandó:

$$G = \sum_i \sum_i n_i^{(i)} G_i^{(i)}(p_i, T) + RT \sum_i \sum_i n_i^{(i)} \ln k_i^{(i)}. \quad \text{(1.295. egyenlet)}$$

Ennek a mólszámok szerinti variációját zérussá téve, kapjuk az egyensúly feltételét:

$$\sum_i \sum_i \nu_i^{(i)} \ln k_i^{(i)} = -\frac{1}{RT} \sum_i \sum_i \nu_i^{(i)} G_i^{(i)}(p_i, T). \quad \text{(1.296. egyenlet)}$$

Az ozmózis jelenségére alkalmazva

$$k_0^{(1)} = 1, \qquad k_0^{(2)} \neq 0, \qquad k_1^{(1)} = 0, \qquad k_1^{(2)} \neq 0.$$

A változás álljon abban, hogy 1 mól oldószer átmegy a féligáteresztő hártyán az első fázisból a másodikba: $\nu_0^{(1)} = -1,\ \nu_0^{(2)} = +1,\ \nu_1^{(1)} = \nu_1^{(2)} = 0$. Ezeket az (1.296) egyenletbe helyettesítve:

$$\ln k_0^{(2)} = -\frac{1}{RT}\left[-G_0^{(1)}(p,\ T) + G_0^{(2)}(p+P,\ T)\right].$$ (1.297. egyenlet)

Vegyük figyelembe, hogy

$$k_0^{(2)} = \frac{n_0^{(2)}}{n_0^{(2)} + n_1^{(2)}},$$

továbbá $n_1^{(2)} \ll n_0^{(2)}$, mivel híg oldatról van szó. Így közelítőleg írható:

$$k_0^{(2)} = \frac{1}{1 + \frac{n_1^{(2)}}{n_0^{(2)}}} \approx 1 - \frac{n_1^{(2)}}{n_0^{(2)}},$$

amiből

$$\ln k_0^{(2)} = \ln\left(1 - \frac{n_1^{(2)}}{n_0^{(2)}}\right) = -\frac{n_1^{(2)}}{n_0^{(2)}}.$$ (1.298. egyenlet)

Fejtsük Taylor-sorba az (1.297) jobb oldalát a nyomás *p* értékének környezetében

$$-\frac{1}{RT}\left[-G_0^{(1)}(p,\ T) + G_0^{(2)}(p+P,\ T)\right] = -\frac{1}{RT}\left[-G_0^{(1)}(p,\ T) + G_0^{(2)}(p,\ T) + \left(\frac{\partial G_0^{(2)}}{\partial p}\right)_{p,T} P + \ldots\right].$$ (1.299. egyenlet)

$G_0^{(1)}$ az oldószer egy móljának szabadentalpiája az első fázisban, $G_0^{(2)}$ a másodikban. Mivel ezek csak a nyomástól és a hőmérséklettől függnek, ezért $G_0^{(1)}(p,\ T) = G_0^{(2)}(p,\ T)$. Az ozmózisnyomásban lineáris tagra szorítkozva, az (1.298)-ból és (1.299)-ből a

$$\frac{n_1^{(2)}}{n_0^{(2)}} = \left(\frac{\partial G_0^{(2)}}{\partial p}\right)_{p,T} \frac{P}{RT}$$ (1.300. egyenlet)

közelitő érvényű égyenletet kapjuk. A $\left(\frac{\partial G_0^{(2)}}{\partial p}\right)_{p,T}$ az (1.134) szerint az oldószer egy móljának $V_0^{(2)}$ térfogatát jelenti az oldatban. Ennélfogva $n_0^{(2)}V_0^{(2)}$ az oldószer teljes térfogata az oldatban. Mivel a feloldott anyag $V_0^{(2)}$ térfogata elhanyagolhatóan kicsi, ezért $n_0^{(2)}V_0^{(2)}$ gyakorlatilag megegyezik a második fázis teljes *V* térfogatával:

$$P = n_1^{(2)}\frac{RT}{V}. \quad \text{(1.301. egyenlet)}$$

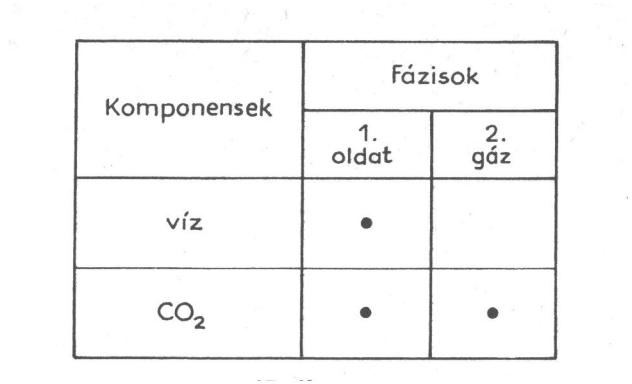
Ez a képlet teljesen olyan alakú, mint az ideális gáz állapotegyenlete. Eszerint az ozmózisnyómás értéke akkora, mintha a feloldott anyag gázállapotban töltené ki *T* hőmérsékleten az oldat *V* térfogatát. Ezt a nyomást kell a közös *p* nyomáson felül kifejteni az oldatra, hogy egyensúlyban legyen az oldószerrel. A kapott eredmény értelmezésénél azonban nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy ezt többszörös közelitéssel kaptuk. Egyrészt csak híg oldatra vonatkozik, másrészt a sorfejtéseknél mindig csak a lineáris tagra szorítkoztunk.

Szódavíz (üdítőitalok)

Gondoljunk el egy szódásüveget szódavízzel megtöltve. Ez egy kétkomponensű, kétfázisú rendszer. Az egyik komponens a víz, a másik a szén-dioxid. Előbbit 0, utóbbit 1 alsó indexszel jelöljük. Az első fázis legyen (felül (1) indexű) a szódavíz, vagyis a CO_2 vizes oldata. (Megjegyezzük, hogy a szén-dioxid vízben történő oldásakor keletkezik a H_2CO_3 szénsav.) A másik fázis a légnemű rész az üvegben a folyadék felett. Itt csak a gázállapotú szén-dioxidot vesszük tekintetbe, a vízgőztől eltekintünk (17. ábra). Természetesen most is feltételezzük, hogy híg oldatról van szó. A rendszer egyensúlyát tanulmányozzuk adott nyomáson és hőmérsékleten. Megvizsgáljuk továbbá, hogyan függ a szódavíz szén-dioxid tartalma a nyomástól és a hőmérséklettől. A mólkoncentrációk:

$$k_0^{(1)} \neq 0, \qquad k_1^{(1)} \neq 0, \qquad k_0^{(2)} = 0, \qquad k_1^{(2)} = 1.$$

17. ábra -



Komponensek	Fázisok	
	1. oldat	2. gáz
víz	•	
CO_2	•	•

A változás álljon abból, hogy 1 mól CO_2 az oldatból a gázfázisba megy át. Ennek megfelelően:

$$\nu_0^{(1)} = 0, \qquad \nu_0^{(2)} = 0, \qquad \nu_1^{(1)} = -1, \qquad \nu_1^{(2)} = +1.$$

A rendszer egyensúlyára érvényes a tömeghatás törvénye, amely most a

$$\ln \nu_1^{(1)} \ln k_1^{(1)} = \ln K(p, T)$$

alakra egyszerűsödik. A $\nu_1^{(1)} = -1$ értéket behelyettesítve:

$$-\ln k_1^{(1)} = \ln K(p, T).$$ (1.302. egyenlet)

Képezzük ennek az egyenletnek a hőmérséklet, illetve a nyomás szerinti deriváltját, majd vegyük figyelembe az (1.264), (1.265) van t'Hoff-egyenleteket. Így a

$$\left(\frac{\partial \ln k_1^{(1)}}{\partial T}\right)_p = -\frac{Q}{RT^2},$$ (1.303. egyenlet)

$$\left(\frac{\partial \ln k_1^{(1)}}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT}$$ (1.304. egyenlet)

egyenleteket kapjuk. *A ΔV* térfogatváltozás a keletkezett 1 mól CO_2 térfogatát jelenti, amelyre az ideális gáz állapotegyenletét alkalmazva: *ΔV = RT/p.* Ezt (1.304)-be beírva:

$$\left(\frac{\partial \ln k_1^{(1)}}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{p}.$$ (1.305. egyenlet)

Ennek megoldása:

$$k_1^{(1)} = Ap,$$ (1.306. egyenlet)

ahol az *A* integrációs állandó csak a nyomás szempontjából állandó, a hőmérséklettől még függ. Az (1.306) eredmény szerint a CO_2 koncentrációja az oldatban arányos a nyomással. A koncentráció hőmérsékletfüggését az (1.303) egyenletből számíthatjuk ki. Az (1.306) kifejezést ide behelyettesítve adódik:

$$\frac{d \ln A}{dT} = -\frac{Q}{RT^2},$$ (1.307. egyenlet)

A szén-dioxidnak az oldatból való kiszabadításához hőt kell a rendszerrel közölni, *Q* tehát pozitív, és emiatt $\frac{d \ln A}{dT} < 0$. Ez azt jelenti, hogy az ln *A* és ezzel együtt az *A* is csökken a hőmérséklet emelkedésével. Az (1.307) megoldásával az *A*-nak a hőmérséklettől való függése konkréten is megállapítható;

$$A = \exp\left(\frac{Q}{RT}\right).$$ (1.308. egyenlet)

Összefoglalva az eredményt, megállapíthatjuk, hogy az oldatban a szén-dioxid koncentrációja annál nagyobb, minél nagyobb a nyomás, és minél alacsonyabb a hőmérséklet, ugyanis

$$k_1^{(1)} - p \exp\left(\frac{Q}{RT}\right).$$ (1.309. egyenlet)

Az eredmény értelemszerűen alkalmazható a napjainkban nagymértékben elterjedt szénsavas üdítőitalokra is, hiszen a különbség mindössze annyi, hogy a folyadékban az oldott $C0_2$-n kívül más oldott anyag (pl. gyümölcslé) is van, a komponensek száma tehát több kettőnél, de a fázisok száma itt is kettő. Ahhoz, hogy a fenti eredmény átvehető legyen, fel kell tételeznünk, hogy a gázfázisban csak szén-dioxid van, vagyis a vízgőz mellett a többi komponens gőzétől is eltekintünk. Kétségtelen, hogy ez egy megszorítást jelent, de ha azok parciális nyomása kicsi, akkor megengedhető közelítés.

A hőmérsékleti sugárzás termodinamikai leírása

A termodinamika törvényei általános érvényüknél fogva nemcsak makroszkopikus testek rendszerére igazak, hanem pl. elektromágneses sugárzásra is. Ennélfogva érdekes lehet annak megvizsgálása, hogy a sugárzást kibocsátó testből és a sugárzásból álló fizikai rendszer milyen feltételek mellett lesz egyensúlyban. A kérdésfeltevés további pontosítást igényel, ugyanis a sugárzás jellege függhet a kibocsátó test gerjesztésének a módjától. A sugárzást a testet alkotó atomok bocsátják ki, amikor magasabb energiájú állapotból alacsonyabb energiájúba kerülnek. A két állapot energiakülönbsége sugárzás formájában távozik a testből. Ahhoz, hogy egy atom sugározhasson, előbb gerjesztett állapotba kell kerülnie. A gerjesztés többféleképpen történhet. Pl. megvilágítjuk a testet, és ezáltal juttatjuk magasabb energiájú állapotba. De történhet a gerjesztés úgy is, hogy a hőmozgásban levő molekulák vagy atomok ütköznek egymással, és ennek során egyik energiát ad a másiknak. Mi a továbbiakban olyan sugárzást tanulmányozunk, amelyet a testet alkotó atomi részek hőmozgása idéz elő. Az ilyen sugárzást *hőmérsékleti sugárzásnak* nevezzük. Azt tűzzük ki feladatul, hogy a hőmérsékleti sugárzásnak olyan általános sajátságait derítsük ki, amelyek nem függnek a kibocsátó test egyedi tulajdonságaitól. Nagy haladást jelentett ebben a vonatkozásban *Prevost*nak az a felismerése, hogy minden test minden hőmérsékleten sugároz, akkor is, ha nem világít, és hogy a sugárzás nem függ a környezettől, hanem teljesen a testben lejátszódó belső folyamatok eredménye.

A tapasztalat azt mutatja, hogy a forró testek sugárzása erősen függ a test hőmérsékletétől. A hőmérséklet emelkedésével nő a kibocsátott sugárzás intezitása. A kisugárzott energiának a frekvenciákra való eloszlása is függvénye a hőmérsékletnek. A frekvencia szerinti energiaeloszlás nem minden anyagra egyforma, ugyanis a forró szilárd vagy folyékony testek energiaeloszlása a frekvenciákra folytonos, míg a gázoké vonalas. Minden anyagra érvényes viszont az a tapasztalat, hogy bizonyos frekvenciájú sugárzás egy meghatározott hőmérséklet alatt nem lép fel és a magasabb frekvenciák megjelenéséhez nagyobb hőmérséklet szükséges. Pl. 500°C alatt az egész sugárzás az ultravörös tartományba esik, és csak 500°C felett kezd megjelenni a vörös szín. A megfigyelések végül is azt mutatták, hogy a hőmérsékleti sugárzást termikus egyensúlyi állapotban egy, a frekvenciától és a hőmérséklettől függő $I(\nu, T)$ intenzitásfüggvénnyel lehet leírni. Az idevonatkozó kutatások a múlt század végén arra irányultak, hogy ezt az $I(\nu, T)$ függvényt megtalálják. Ezek a vizsgálatok a fizikai megismerés szempontjából igen jelentősekké váltak, mert egyrészt elvezettek a klasszikus fizika érvényességének a határához, másrészt *Max Planck* zseniális felfedezésével kaput nyitottak a fizika egy egészen új területe, a kvantumfizika világa felé.

Mielőtt a termodinamikai egyensúly feltételeit megvizsgálnánk, a sugárzás leírásának a módjáról kell pár szót ejtenünk. Természetesnek adódna, hogy az eletromágneses sugárzási tér jellemzésére a térerősségeket és az indukcióvektorokat használjuk, és az állapot változását a Maxwell-egyenletekkel írjuk le. A kvantummechanika bevezetésénél [10] , a tükröző falakkal határolt üregben kialakult egyensúlyi sugárzási teret így határoztuk meg. Itt most ennél egyszerűbb leírásmódot választunk: a sugárzási teret a tér minden pontjában különféle irányú és frekvenciájú sugárnyalábokból összetettnek gondoljuk. Jellemzésére a helytől és iránytól függő *intenzitás* fogalmát használjuk, melyet a következőképpen definiálunk. A *df* felületelemen a normálisával ϑ szöget bezáró irányból $d\Omega$ kúpszögbe *dt* idő alatt átmenő sugárzási energia;

$$dE = I \cos\vartheta \, df \, dt \, d\Omega. \quad \text{(1.310. egyenlet)}$$

[10] Nagy Károly; Kvantummechanika. 2. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981. 25. o.

Az *I* intenzitás adott hőmérséklet mellett általában még függhet a helytől és az iránytól: *I*(**r**, **n**, *T*). Sőt, a sugárnyalábot a különböző frekvenciákra is felbonthatjuk, és ennek megfelelően beszélhetünk a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső sugárzás, I_V(**r**, **n**, *T*) intenzitásáról. Ezt a következőképpen értelmezzük: a *df* felületelemen, normálisával ϑ szöget bezáró irányból *dΩ* kúpszögbe *dt* idő alatt átmenő, a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső sugárzás energiája:

$$dE = I_\nu \cos\vartheta \, df \, dt \, d\Omega \, d\nu \quad \text{(1.311. egyenlet)}$$

Nyilvánvaló, hogy az I_V-nek a frekvenciára vett integrálja az *I* intenzitással egyezik meg: $I = \int_0^\infty I_\nu d\nu$.

Az optikából ismeretes, hogy bármely irányban terjedő, meghatározott frekvenciájú sugárnyaláb két egymásra merőleges lineáris polarizációjú nyalábra bontható, és az I_V intenzitás az egyes polarizációs állapotok illetve intenzitásainak algebrai összegével egyenlő:

$$I_\nu = I_{\nu_1} + I_{\nu_2} \quad \text{(1.312. egyenlet)}$$

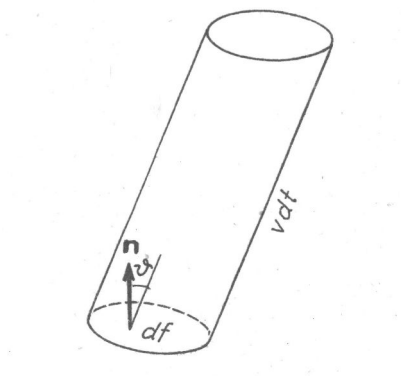
Ezt (1.311)-be helyettesítve, végül is

$$dE = \left(I_{\nu_1} + I_{\nu_2}\right) \cos\vartheta \, df \, dt \, d\Omega \, d\nu \quad \text{(1.313. egyenlet)}$$

adódik.

A sugárzás jellemzésére bevezetett *I* intenzitás kifejezhető az *u* energiasűrűséggel, ezért *I* helyett ez is használható. Utóbbinak a termodinamika törvényeinek alkalmazásánál van előnye. Az *I* és *u* közötti kapcsolatot a következő egyszerű meggondolással kapjuk. A *df* felületelemen *dt* idő alatt annyi energia megy át a felület normálisával ϑ szöget bezáró irányban, amennyi ilyen irányú benne van

18. ábra -



a *df* alapú vdt alkotójú ferde hasábban (18. ábra), *u* az elektromágneses sugárzás terjedési sebessége. Ha a $dV = vdt\,df\cos\vartheta$ térfogatelem olyan kicsi, hogy benne az energiasűrűség állandónak vehető, akkor

$$dE = u_s dV = u_s v\ dt\ df\cos\vartheta.$$

u_s a felületelem normálisával ϑ szöget bezáró irányba haladó sugárzás energiasűrűsége. Másrészt ugyanezt az energiát adja meg az (1.310) összefüggés is. A két kifejezést egymással egyenlővé téve:

$$u_s v\ dt\ df\cos\vartheta = I\ dt\ df\cos\vartheta\ d\Omega,$$

amiből

$$u_s = \frac{I\,d\Omega}{v}.$$ (1.314. egyenlet)

Ha az egyenlet mindkét oldalát integráljuk az összes sugárirányra, az *u* energiasűrűséget kapjuk:

$$u = \int \frac{I\,d\Omega}{v}.$$ (1.315. egyenlet)

Nagyon fontos speciális eset az, amikor a sugárzás *I*(**r**, **n**, *T*) intenzitása nem függ a terjedés irányától, vagyis izotrop, másrészt a közeg is izotrop. Ebben az esetben mind az *I,* mind a *u* iránytól független, és ezért kiemelhető az integrálból. Eredményül az

$$u = \frac{4\pi I}{v}$$ (1.316. egyenlet)

kifejezést kapjuk. Ha a sugárzás még homogén is, vagyis az *I* és vele együtt az *u* is ugyanaz a tér minden pontjában, akkor egy véges *V* térfogatot kitöltő elektromágneses sugárzás ún. belső energiája: $U = uV = \frac{4\pi I}{v}V$.

A fenti levezetésből nyilvánvaló, hogy az (1.316) képlet a *v* frekvenciájú sugárzás u_v energiasűrűségére is igaz:

$$u_\nu = \frac{4\pi I_\nu}{v}.$$ (1.317. egyenlet)

A testeknek azt a képességét, hogy elektromágneses sugárzást tudnak kibocsátani, illetve elnyelni, a fenomenológiai elméletben az anyagi minőségtől függő együtthatókkal fejezzük ki. Ennek megfelelően bevezetjük az *ε emissziós együtthatót* és az *α abszorpciós együtthatót* a következőképpen. A sugárzó test *dV* térfogata által *dt* idő alatt a *dΩ* kúpszögbe kisugárzott *dE* energia a tapasztalat szerint arányos a *dV*-vel, *dt*-vel és *dΩ*-val:

$$dE = \varepsilon\, dt\, dV\, d\Omega.$$ (1.318. egyenlet)

Az *ε* arányossági tényezőt nevezzük a test emissziós együtthatójának, amely az anyagi minőségen kivül függ a helytől, az iránytól, a kibocsátott sugárzás frekvenciájától és a test állapotától (pl. hőmérsékletétől). Ennek megfelelően célszerű a frekvenciára utaló *v* indexszel ellátni: ε_v.

A testek a rajtuk áthaladó sugárzás egy részét elnyelik, és ezért csökken az intenzitásuk. A *ds* szakaszon bekövetkező intenzitáscsökkenés a tapasztalat szerint arányos a beeső sugár intenzitásával és a *ds* szakasz hosszával:

$$-dI = \alpha I\, ds.$$ (1.319. egyenlet)

Az *α* arányossági tényező a test abszorpciós együtthatója. Ez is függ a helytől, iránytól, frekvenciától, anyagi minőségtől és a test állapotától. Ezt is célszerű a frekvenciára utaló v indexszel ellátni: α_v.

A termodinamikai egyensúly. Kirchhoff törvénye

Miután megismertük a sugárzás jellemzésére használt fizikai mennyiségeket, megvizsgálhatjuk a termodinamikai egyensúly feltételeit. Gondoljunk el egyfajta homogén izotrop anyaggal kitöltött tartományt, amelynek falai nem engedik át a sugárzást. *Egyensúlyban az egész rendszer hőmérséklete állandó, és a sugárzást jellemző ε_v, α_v, I_v mennyiségek nem függnek sem az iránytól, sem a helytől.* Ellenkező esetben a test egyes helyei melegednének, míg mások lehűlnének. Ez energiaáramlást indítana el a testben, és ezzel megbontaná a termikus egyensúly állapotát. Röviden

szólva azt mondjuk, hogy az egyensúlyban a sugárzás homogén izotrop és polarizálatlan. Az ilyen sugárzás *I* intenzitásfüggvényét a szakirodalom *K*-val jelöli, és *Kirchhoff-függvény*nek nevezi. A *K* függvény az anyagi minőségen kívül csak a frekvenciától és a hőmérséklettől függ.

Most megfogalmazzuk a termodinamikai egyensúly feltételét. A test bármilyen térfogatelemének adott időtartam alatt ugyanannyi energiát kell kibocsátania, mint amennyit elnyel, mert ellenkező esetben felmelegedne vagy lehűlne. Nézzük ennek matematikai megfogalmazását.

A *dV* térfogatban levő anyag *dt* idő alatt a *v* és *v*+*dv* frekvenciaközbe, *dΩ* térszögbe

$\varepsilon_v \, dv \, dt \, dV \, d\Omega$

energiát sugároz ki. Mivel ε_v a mondottak szerint nem függ az iránytól, a térszögre lehet integrálni, és akkor az összes irányba kisugárzott

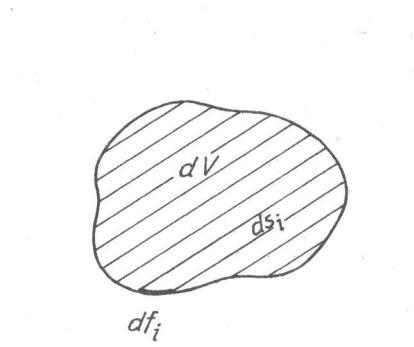
$$dE_v = 4\pi\varepsilon_v \, dv \, dt \, dV \quad \text{(1.320. egyenlet)}$$

energiát kapjuk.

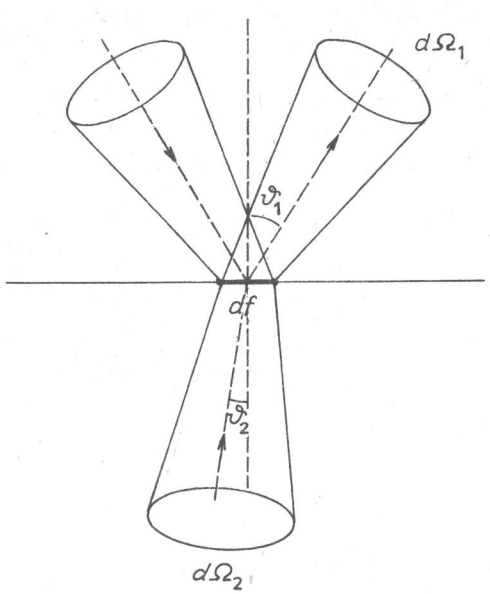
Most meghatározzuk, hogy ugyanez a *dV* térfogatelem mennyit nyel el a *dt* idő alatt a *v* és *v*+*dv* frekvenciájú sugárzásból. A *dV* térfogatelemet a 19. ábrának megfelelően elemi kis hasábokra bontjuk. Az *i*-edik hasáb df_i felületén *dt* idő alatt áthaladt sugárzásból a ds_i szakaszon elnyelődik

$\alpha_v K_v \, dv \, dt \, df_i \cos\vartheta \, ds_i$.

19. ábra -



20. ábra -



Az összes elemi hasábra összegezve: $\sum_i df_i \cos\vartheta\, ds_i = dV$. Mivel a *dV* térfogatelem által valamennyi irányból elnyelt sugárzást keressük, ezért ezt még integrálni kell a teljes térszögre. Így végül a *dV* térfogat a valamennyi irányból érkező *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső sugárzásból *dt* idő alatt

$dE_{a_\nu} = 4\pi\alpha_\nu K_\nu\, d\nu\, dt\, dV$ (1.321. egyenlet)

energiát nyel el. A kibocsátott és elnyelt sugárzásnak az egyensúly miatt egyenlőnek kell lennie, ezért

$\varepsilon_\nu = \alpha_\nu K_\nu$,

amiből

$K_\nu(T) = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$. (1.322. egyenlet)

Az ε_ν és α_ν mérésével meggyőződhetünk arról, hogy ez a hányados a hőmérséklettől és az anyagi minőségtől is függ. Szeretnénk olyan univerzális törvényt találni, amely a testek anyagi minőségétől már független. Látni fogjuk, hogy ilyen létezik. Ehhez a következő gondolatmenettel jutunk.

Gondolatban feltételezzük, hogy a vizsgált tartományt egy síkfelület két részre osztja, amelyek két különböző anyaggal vannak kitöltve (20. ábra). Az elválasztó felületen kiszemelünk egy kis *df* felületelemet, és erre felírjuk az egyensúly feltételét. Az egyes közegekre vonatkozó mennyiségeket 1, illetve 2 indexszel látjuk el. A *df* felületelemről az 1 közegbe a felület normálisával ϑ_1 szögben, $d\Omega_1$ kúpszögbe, *dt* idő alatt jutó *v* és *v*+*dv* frekvenciájú sugárzás energiája:

$$K_{\nu_1}\, dt\, df\, \cos\vartheta_1\, d\Omega_1\, d\nu.$$

Ez az energia két részből tevődik össze: Egyik része az, amely a 2 közegből a felületen való törés útján jut az 1 közegbe; a másik pedig visszaverődés révén kerül az 1-be. Jelöljük R_1-gyel, illetve R_2-vel a megfelelő közegekre vonatkozó visszaverődési együtthatókat. Az előbbi energia

$$\left(1-R_2\right)K_{\nu_2}\, dt\, df\, \cos\vartheta_2\, d\Omega_1\, d\nu,$$

míg a visszaverődött energia:

$$R_1 K_{\nu_1}\, dt\, df\, \cos\vartheta_2\, d\Omega_2\, d\nu,$$

Az egyensúly feltétele:

$$K_{\nu_1}\, dt\, df\, \cos\vartheta_1\, d\Omega_1\, d\nu = R_1 K_{\nu_1}\, dt\, df\, \cos\vartheta_1\, d\Omega_1\, d\nu + \left(1-R_2\right)K_{\nu_2}\, dt\, df\, \cos\vartheta_2\, d\Omega_2\, d\nu.$$

Ebből egyszerűsítés után adódik:

$$K_{\nu_1}\cos\vartheta_1\, d\Omega_1 = R_1 K_{\nu_1}\cos\vartheta_1\, d\Omega_1 + \left(1-R_2\right)K_{\nu_2}\cos\vartheta_2\, d\Omega_2. \quad \text{(1.323. egyenlet)}$$

A törés Snellius–Descartes-féle törvényét figyelembe véve:

$$\frac{\sin\vartheta_1}{\sin\vartheta_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

másrészt $d\Omega_1 = \sin\vartheta_1\, d\vartheta_1\, d\varphi_1,\ d\Omega_2 = \sin\vartheta_2\, d\vartheta_2\, d\varphi_2$. Ezekből egyszerűen adódik:

$$d\Omega_2\cos\vartheta_2 = \frac{v_2^2}{v_1^2}\, d\Omega_1\cos\vartheta_1.$$

Ezt az (1.323) egyenletbe helyettesítve:

$$K_{\nu_1} = R_1 K_{\nu_1} + \frac{v_2^2}{v_1^2}(1-R_2)K_{\nu_2},$$

amiből

$$K_{\nu_1} = \frac{v_2^2}{v_1^2}\frac{1-R_2}{1-R_1}K_{\nu_2}.$$ (1.324. egyenlet)

A bal oldal független az iránytól és a helytől, ezért a jobb oldalnak is ilyennek kell lennie. Ez megengedi, hogy a visszaverődési együtthatókat egy speciális beesési irányra vegyük. Legyen pl. a beeső sugárnyaláb a beesési síkkal párhuzamosan polarizált, és a beesési szög egyezzen meg a polarizációs szöggel, vagyis $\vartheta_1 + \vartheta_2 = \pi/2$. Az optikából ismert, hogy ilyenkor visszavert sugár nincs, vagyis ebben a speciális esetben R_1=0. Ugyanez igaz, ha a sugár irányát megfordítjuk, és az a második közegből esik be a $\vartheta_2 = \pi/2 - \vartheta_1$ szög alatt, és a beesési síkkal párhuzamosan poláros. Most R_2=0. Ebben a speciális esetben az (1.324) jobb oldala $\frac{v_2^2}{v_1^2}K_{\nu_1}$ -vel egyenlő. Mivel a fentiek szerint a bal oldal iránytól és helytől, valamint polarizációs állapottól független, ezért a termikus egyensúlyban fennáll a

$$v_1^2 K_{\nu_1} = v_2^2 K_{\nu_2}$$ (1.325. egyenlet)

fontos összefüggés. Ez viszont azt jelenti, hogy a u^2K_ν mennyiség már csak a frekvenciától és a hőmérséklettől függ, az anyagi minőségtől független a termodinamikai egyensúlyban. Ez tehát egy univerzális függvénye a frekvenciának és a hőmérsékletnek.

Tegyük fel, hogy a vizsgált tartomány egyik fele vákuum, és ez tele van sugárzással, amely termodinamikai egyensúlyban van a határoló közeggel. Természetesen most is érvényes az (1.325) összefüggés, amely szerint a vákuumbeli egyensúlyi sugárzás K_ν intenzitása kifejezhető a közegre vonatkozó mennyiségekkel:

$$K_\nu(T) = \frac{v_2^2}{c^2}K_{\nu_2}(T).$$

Vegyük figyelembe, hogy K_{ν_2} az (1.322) szerint egyenlő a közeg emisszió- és abszorpció-együtthatójának a hányadosával, másrészt $u_2 = c/n$ ahol n a közeg törésmutatója. A vákuumbeli egyensúlyi hőmérsékleti sugárzás intenzitása tehát:

$$K_\nu(T) = n^2\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}.$$ (1.326. egyenlet)

Ennek a képletnek az a nagy előnye, hogy bármely anyag emisszió- és abszorpció-együtthatójának, valamint a törésmutatójának mért értékeiből meghatározható a vákuumra vonatkozó sugárzási intenzitás, amely az (1.322) szerint határozatlan értéknek adódna. Ugyanis vákuumra $\varepsilon_\nu = 0$, α_ν

= 0, és így 0/0 alakú kifejezést kapnánk. Az (1.326) képlet viszont lehetővé teszi, hogy a vákuumbeli sugárzás tárgyalásánál a $K_\nu(T)$ intenzitást méréssel meghatározható mennyiségnek tekintsük.

Gondoljunk el egy nagy üreget, amelynek belseje vákuum, fala pedig nem ereszti át a sugárzást. A fal az adott hőmérsékletnek megfelelően sugároz, és a sugárzás kitölti az üreget. Tegyük fel, hogy a sugárzás termodinamikai egyensúlyban van a fal anyagával. Szemeljük ki a falnak egy kis *df* felületelemét, gondoljuk végig mi történik ennek környezetében, és fogalmazzuk meg az egyensúly feltételét. A *df* felület a fal anyagára jellemző mértékben sugároz, a sugárzási térből energia kerül a felületre, amelynek egy része visszaverődik, másik része elnyelődik a falban.

A. df felületre, normálisával ϑ szöget bezáró irány körüli $d\Omega$ kúpszögből időegység alatt

$$dE_1 = K_\nu \, d\nu \, df \, d\Omega \cos\vartheta$$

energia érkezik a *v* és *v*+*dv* frekvenciájú sugárzásból. Ebből visszaverődik

$$dE_2 = K_\nu \, d\nu \, df \, d\Omega \cos\vartheta\left(1-\alpha_\nu\right)$$

rész. Itt α_ν a felület *abszorpcióképességét* jelenti. Ez alatt a felületre eső energiának azt a hányadát értjük, amelyet az elnyel belőle. Az $1-\alpha_\nu = R_\nu$ a felület visszaverő képessége. A felület sugároz is energiát a $d\Omega$ kúpszögbe. Ez arányos a felület emisszióképességével. Utóbbit ε_ν jelölve:

$$dE_3 = \varepsilon_\nu \, d\nu \, df \, d\Omega \cos\vartheta.$$

A termodinamikai egyensúly megköveteli, hogy dE_1 legyen egyenlő a másik kettő összegével:

$dE_1 = dE_2 + dE_3$.

A megfelelő kifejezéseket beírva,

$$K_\nu = K_\nu\left(1-\alpha_\nu\right) + \varepsilon_\nu$$

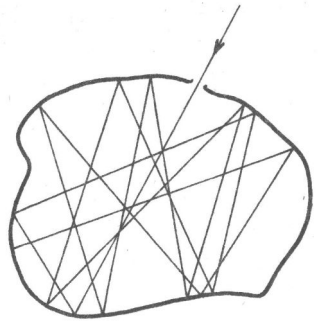
amiből a

$$K_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu}$$ (1.327. egyenlet)

fontos képletet kapjuk. Ez fejezi ki a *Kirchhoff-törvényt,* amely szerint a testek emisszióképessége arányos az abszorpcióképességükkel. Mivel az α_ν abszorpcióképesség egynél nagyobb nem lehet, ezért $\varepsilon_\nu \leqq K_\nu$.

Az olyan testet, amely a ráeső sugárzást teljesen elnyeli, vagyis amelynek abszorpcióképessége $\mathcal{A}_\nu = 1$ *abszolút fekete test*nek nevezzük. Az ilyen test emisszióképessége a legnagyobb, $\varepsilon_\nu = K_\nu$, ezért az abszolút fekete test sugároz a legtöbb energiát adott hőmérsékleten. A legjobban úgy valósítható meg egy abszolút fekete felület, hogy egy nagy üreg falán apró nyílást vágunk. Ez a ráeső sugárzást szinte teljesen elnyeli, ugyanis a rajta áthatoló sugárzás az üreg belső falán igen sok visszaverődést szenved, miközben egy részét a fal elnyeli, míg végül az egész elnyelődik (21. ábra). Igen kicsi annak a valószínűsége, hogy egy kis hányad a reflexiók során kijut a nyíláson.

21. ábra -



A másik speciális tulajdonságú test az ideális tükör. Ez a ráeső sugárzást teljesen visszaveri, vagyis $\mathcal{A}_\nu = 0$. A Kirchhoff-törvény szerint ennek emisszióképessége is zérus $\varepsilon_\nu = 0$. Az ideális tükör semmit sem sugároz.

Nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy az $\mathcal{A}_\nu$ illetve ε_ν frekvenciafüggőek, ezért egy test bizonyos frekvenciatartományban jobban, másikban kevésbé sugárzó, vagy elnyelő.

Rámutatunk még a fentebb bevezetett ε_V, illetve α_V emisszió- (ill. abszorpció-) együttható, valamint az ε_ν emisszióképesség és az $\mathcal{A}_\nu$ abszorpcióképesség közötti különbségre. A felület $\mathcal{A}_\nu$ abszorpcióképessége (és ε_ν) függ attól, hogy milyen vastag az anyagréteg, amelynek a felületéről van szó. Az $\mathcal{A}_\nu$ abszorpcióképesség nagy lehet pl. vastag anyagréteg esetén még akkor is, ha az α_V abszorpció-együttható kicsi.

A sugárnyomás

Az elektromágneses sugárzás Maxwell-féle elméletéből ismert, hogy a sugárzási térnek nemcsak energiája, hanem impulzusa is van. Ebből viszont következik, hogy ha sugárzás valamilyen anyagra esik, és az azt visszaveri vagy elnyeli, akkor a sugárzás impulzusa meg fog változni. Az időegység

alatti impulzusváltozás – a mechanikában tanultak szerint – erőhatásban nyilvánul meg. Ha most ismét egy sugárzással teli üregre gondolunk, akkor ez azt jelenti, hogy a sugárzás erőt fejt ki az üreg falára. A felületegységre ható erő a nyomás. A sugárzásnak tehát van nyomása. Most meghatározzuk ezt az ún. *sugárnyomást.*

Tekintsük az üreg falának *df* felületelemét, amelyet síknak veszünk fel (22. ábra). Gondoljuk el, hogy a normálissal ϑ szöget bezáró irányból *K* intenzitású sugárzás esik a *df* felületre. Ennek egy része elnyelődik, másik része a visszaverődési törvény szerint ugyancsak ϑ szögben visszaverődik. Termikus egyensúlyban a fal ugyanannyi energiát sugároz ki, mint amennyit elnyelt. Végeredményben tehát úgy vehető, hogy a ráeső energiát teljesen visszaveri. A *df* felületelemre ϑ szög alatti irányból időegység alatt ráesik az a sugárzás, amely benne van a *df* alapú *c* hosszúságú ferde hasábban. *c* a sugárzás terjedési sebessége vákuumban. A térfogategységben levő sugárzás impulzusa $\frac{u_\vartheta}{c}\mathbf{e}$, ahol **e** a beeső sugár terjedési irányába mutató egységvektor [11]. *A df* felületelemre időegység alatt eső impulzus:

$$d\mathbf{P} = \mathbf{e}\frac{u_\vartheta}{c} df \cos\vartheta\, c.$$

A visszaverődött sugárzás impulzusa:

$$d\mathbf{P}' = \mathbf{e}'\frac{u_\vartheta}{c} df \cos\vartheta\, c,$$

ahol **e'** a visszaverődés irányát mutató egységvektor. A sugárzás időegységre eső impulzusváltozása:

$$d\mathbf{P}' - d\mathbf{P} = u_\vartheta\, df \cos\vartheta\, (\mathbf{e}' - \mathbf{e}).$$

Mivel a 22. ábra szerint

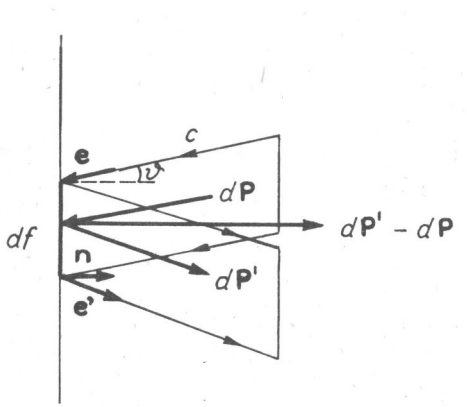
$$\mathbf{e}' - \mathbf{e} = 2\mathbf{n}\cos\vartheta,$$

ahol **n** a felületre merőlegesen az üregbe irányuló egységvektor, ezért

$$d\mathbf{P}' - d\mathbf{P} = 2\mathbf{n}\, u_\vartheta\, df \cos^2\vartheta.$$ (1.328. egyenlet)

[11] Nagy Károly: Elektrodinamika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1989. 217. o.

22. ábra -



Ez az időegységre eső impulzusváltozás megegyezik azzal az erővel, amelyet a fal *df* felületeleme a ráeső és onnan visszaverődő sugárzásra kifejt. Ennek reakcióerejével nyomja a sugárzás a fal *df* felületelemét. Most még összegeznünk kell az összes irányra, majd a *df* felülettel osztva kapjuk a sugárnyomást. Az irányokra történő összegezés a térszögre vett integrálással végezhető el. Mivel a sugárzás homogén izotrop, ezért $u_\vartheta = u\frac{d\Omega}{4\pi}$ ahol az *u* energiasűrűség helytől és iránytól független állandó érték. Így a sugárnyomásra adódik:

$$p = \frac{u}{2\pi}\pi\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\cos^2\vartheta\, d\Omega = \frac{u}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\cos^2\vartheta\,\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \frac{u}{3}.$$ (1.329. egyenlet)

A környezetével termodinamikai egyensúlyban levő elektromágneses sugárzás nyomása tehát az energiasűrűség harmadával egyezik meg. [12] Mivel az *u* csak a hőmérséklettől függ, ezért a sugárnyomás is csak ennek a függvénye, és ugyanazzal a függvénnyel adható meg mindkettő.

A Stefan-Boltzmann-törvény

Most meghatározzuk a hőmérsékleti sugárzás energiasűrűségének a hőmérséklettől való függését az egyensúlyi állapotban. Gondoljunk el egy dugattyúval ellátott hengert, amely kifelé teljesen tükröző falakkal van ellátva, és így kifelé nem sugároz. A hengernek belső falai és a dugattyú legyenek ideális tükrök, és csak az egyik fal (pl. a henger alapja) legyen sugárzó fekete test. Ez a lap egyensúlyban időegység alatt ugyanannyi

[12] Itt arra az esetre végeztük el a számítást, amikor a sugárzás vákuumban van. Belátható, hogy akkor is *u*/3 a sugárnyomás, ha az üreget valamilyen átlátszó homogén izotrop közeg tölti ki. Ilyenkor figyelembe kell vennünk azt is, hogy a sugárzás kölcsönhatásban van a közeggel, és ez is hozzájárul a sugárnyomáshoz.

energiát bocsát ki, mint amennyit elnyel, a többi felület pedig teljesen visszaveri a ráeső sugárzást. Gondoskodunk arról, hogy a rendszer hőmérséklete állandó *T* értékű legyen. Ebben a rendszerben egy idő után magától beáll az egyensúlyi állapot.

A sugárzási teret egy termodinamikai rendszernek tekintve, fizikai állapotát a *T* hőmérséklettel és a *V* térfogattal jellemezhetjük. A nyomás már nem független változó, mert az (1.329) összefüggés alapján kifejezhető a hőmérséklettel. A sugárzási tér energiája a térfogatnak és az energiasűrűségnek a szorzatával egyenlő, mert egyensúlyban az utóbbi helytől és iránytól független. Tehát $U = Vu(T)$.

Most gondoljuk el, hogy a hőmérsékletet egy kicsit megnöveljük azáltal, hogy a sugárzó alappal hőt közlünk. Ennek következtében megnő a kisugárzás, növekszik a nyomás is, és a dugattyú egy kicsit kifelé mozdul el, megnövelve ezáltal a rendszer térfogatát. Feltételezzük, hogy ez az állapotváltozás reverzibilisen megy végbe. A közölt δQ hő a termodinamika első főtétele szerint a sugárzás energiájának dU növekedését és a dugattyú elmozdulásával kapcsolatos $p\,dV$ munkavégzést fedezi:

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

Az ezzel együttjáró entrópianövekedés:

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

Vegyük figyelembe, hogy $U = uV$, $p = u/3$. Így

$$dS = \frac{1}{T}\left(u\,dV + V\,du + u/3\,dV\right).$$

Mivel u csak a T-től függ, ezért

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{4}{3}u\,dV + \frac{du}{dT}V\,dT\right). \quad \text{(1.330. egyenlet)}$$

A dS teljes differenciál, így S-nek V, illetve T szerinti vegyes parciális deriváltjai megegyeznek egymással:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}.$$

Ennek alapján adódik;

$$\frac{du}{dT} = 4\frac{u}{T}.$$

Ez a differenciálegyenlet határozza meg a sugárzás u energiasűrűségének a T hőmérséklettől való függését. Az egyenlet megoldása:

$$u = aT^4. \quad \text{(1.331. egyenlet)}$$

Az *a* integrációs állandót méréssel lehet meghatározni.

Az (1.316) és (1.325) képletek alapján egyszerűen belátható, hogy ha a sugárzás valamilyen közegben van, akkor az energiasűrűség a vákuumbelinek n^3-szorosa. *n* a közeg törésmutatóját jelenti. Így ebben az esetben

$$u = n^3 aT^4. \quad \text{(1.332. egyenlet)}$$

Az egyensúlyi hőmérsékleti sugárzás energiasűrűségének hőmérséklettől való függését kifejező (1.331) törvényt először *Stefan* állapította meg kísérleti úton 1879-ben, majd *L. Boltzmann* 1884-ben lényegében az itt követett gondolatmenet alapján elméletileg határozta meg. Ezért nevezik *Stefan-Boltzmann-törvény*nek.

Az (1.331) alapján kiszámítható az abszolút fekete test felületegysége által 1 másodperc alatt átlagosan kisugárzott energia. Nézzük először általánosabban a kérdést. A sugárzó test *df* felülete által a ϑ szöggel jellemzett *dΩ* kúpszögbe időegység alatt kibocsátott sugárzás energiája:

$$dU(\vartheta) = \mathscr{E}\, df\, d\Omega\, \cos\vartheta$$

$\mathscr{E}$ a felület emisszióképessége. Az összes irányra integrálva, a *df* felület által egységnyi idő alatt kibocsátott sugárzás:

$$dU = \mathscr{E}\, df \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} \cos\vartheta\, \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi = \pi \mathscr{E}\, df. \quad \text{(1.333. egyenlet)}$$

energiáját kapjuk. Eszerint a felületegység által időegység alatt valamennyi irányba kisugárzott energia:

$$u_f = \frac{dU}{df} = \pi \mathscr{E}. \quad \text{(1.334. egyenlet)}$$

Az abszolút fekete test $\mathscr{E}$ emisszióképessége a Kirchhoff-törvény szerint megegyezik a *K* intenzitással: $\mathscr{E} = K$. Utóbbi pedig az (1.316) összefüggés alapján kifejezhető az *u* energiasűrűséggel. Az abszolút fekete test felületegysége által időegység alatt kibocsátott sugárzás u_f energiája is arányos a hőmérséklet negyedik hatványával:

$$u_f = \pi K = \pi \frac{c}{4\pi} u = \frac{ac}{4} T^4 = \sigma T^4. \quad \text{(1.335. egyenlet)}$$

A *σ* együttható $\sigma = ac/4$ képlettel fejezhető ki a Stefan-Boltzmann-törvény *a* arányossági tényezőjével. A mérések a törvényt fekete testre nagy pontossággal igazolják, és a *σ* együtthatóra a

$$\sigma = 5{,}670 \cdot 10^{-8} \ \mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$$

értéket adják. Ebből az *a* együttható egyszerű szorzással kiszámítható:

$$a = \frac{4\sigma}{c} = 7{,}5653 \cdot 10^{-16} \ \mathrm{Jm^{-3}K^{-4}}.$$

Ha a fekete test nem vákuumba, hanem *n* törésmutatójú közegbe sugároz, akkor az (1.335) képlet helyébe az

$$u_f = n^2 \sigma T^4$$ (1.336. egyenlet)

lép.

A Stefan-Boltzmann-törvény alkalmazására vegyünk két egyszerű példát.

Számítsuk ki, hogy egy fekete test 1 m^2 felülete mennyi energiát sugároz ki egy másodperc alatt szobahőmérsékleten (T = 290 K). Az $u_f = \sigma T^4$ képlet alapján 401 watt adódik. A víz forráspontján (373 K-en) ez az energia több, mint 1 kW (pontosan 1,098 kW).

A sugárzási energia megmérésével a Stefan-Boltzmann-törvényből kiszámítható a sugárzó test hőmérséklete. Számítsuk ki így a Nap felületi hőmérsékletét. Feltesszük, hogy a Nap jó közelítéssel fekete testként sugároz. A teljes felszín 1 másodperc alatt $4\pi R_w^2 \sigma T^4$ watt energiát bocsát ki. A Naptól $r = 150 \cdot 10^6$ km (≈ 215 R_N) távolságban levő Föld felületegységére ebből másodpercenként

$$\frac{4\pi R_w^2 \sigma T^4}{4\pi (215)^2 R_w^2}$$

energia érkezik. A mérések szerint a Föld felszínének egy négyzetcentiméterére percenként 8,4 J napenergia esik. Ezt és a σ fenti értékét ide behelyettesítve azt kapjuk, hogy a Nap felületének hőmérséklete

$$T = \left[\frac{8{,}4 \cdot (2{,}15)^2}{6 \cdot 5{,}67} \cdot 10^{15} \right]^{1/4} \approx 5800 \ \mathrm{K}.$$

A sugárzás entrópiája

Kiindulunk az (1.330) egyenletből, amely az entrópia teljes differenciálját adja meg elemi reverzíbilis folyamatra. Figyelembe vesszük az $u=aT^4$ Stefan-Boltzmann-törvényt, és így kapjuk:

$$dS = 4aT^2\left(V\,dT + \frac{T}{3}\,dV\right) = d\left(\frac{4}{3}aT^3V\right).$$

Ebből egyszerű integrálással adódik:

$$S = \frac{4}{3}aT^3V. \quad \text{(1.337. egyenlet)}$$

Az integrációs állandót a termodinamika harmadik főtétele miatt vettük zérusnak, mert csak így lesz az entrópia zérus az abszolút zérusponton. A sugárzás entrópiája a hőmérséklet harmadik hatványával és a térfogattal lineárisan változik.

A sugárzás állapotának adiabatikus változása

Gondoljunk ismét egy mozgatható dugattyúval ellátott hengerre, amelyet sugárzás tölt ki. A rendszer adiabatikus kitágulásánál, illetve összenyomásánál érvényes fizikai törvényeket akarjuk megállapítani, ezért feltesszük, hogy a sugárzás és a környezete között semmilyen hőcsere nem lehetséges. Ez megvalósítható úgy, hogy a henger fala és alapja, valamint a dugattyú olyan anyagból készüljön, amely teljesen visszaveri a sugárzást. Utóbbi akkor lesz izotrop, ha a visszaverődés szétszórtan történik. A sugárzás létrehozásához, valamint az egyensúlyi állapot beállításához olyan test is kell, amely a sugárzás kibocsátására és elnyelésére képes. A teljesen tükröző falak ugyanis nem sugároznak. Ez egyszerűen következik az (1.327) Kirchhoff-törvényből, mert ha az abszorpcióképesség zérus, akkor az emisszióképesség is az. A probléma igen egyszerűen megoldható azzal, hogy egy nagyon kicsi hőkapacitású fekete testecskét, pl. koromszemet helyezünk a hengerbe. Ez a kis fekete test az emisszió és abszorpció révén egy idő után beállítja a termodinamikai egyensúlyt, másrészt a rendszer energiáját a kis hőkapacitása miatt lényegében nem befolyásolja.

A dugattyú lassú mozgatásával változtatjuk a sugárzási tér térfogatát, miközben gondoskodunk arról, hogy a dugattyúra kifejtett külső nyomás legyen egyensúlyban a sugárnyomással. Így kvázisztatikus állapotváltozást idézünk elő. Mivel a környezettel hőcsere nem lehetséges ($\delta Q = 0$), továbbá az állapot- változás reverzíbilis, ezért a sugárzás entrópiája állandó marad. Az (1.337) szerint ez azt jelenti, hogy az adiabatikus térfogatváltozás során a T^3V szorzat állandó. Eszerint a sugárzás adiabatikus állapotváltozására érvényes a

$$T^3V = \text{áll.} \quad \text{(1.338. egyenlet)}$$

összefüggés. A térfogat változtatásakor tehát az (1.338) törvénynek megfelelően változik a sugárzás hőmérséklete. A koromszem az (1.338) szerint változó hőmérséklethez igazodva, az emisszió és abszorpció mértékének változtatásával biztosítja a termodinamikai egyensúlyt, pl. úgy, hogy a túltelített frekvenciatartományból energiát nyel el, és azt az aránytalanul szegényebb frekvenciaközökbe sugározza ki, és ezáltal létrehozza az egyensúlyi energiaeloszlást a frekvenciákra.

Az (1.338) képletből a Stefan-Boltzmann-törvény alapján könnyen megkapjuk a sugárnyomás és a térfogat, valamint a térfogat és az energiasűrűség közötti kapcsolatot is. Ugyanis

$$T = \left(\frac{u}{a}\right)^{1/4} = \left(\frac{3}{a}p\right)^{1/4}.$$

Ezt figyelembe véve, az (1.338) kifejezésből adódik:

$pV^{4/3} = \text{áll.}$ (1.339. egyenlet)

Ebből a sugárnyomás és az energiasűrűség közötti $p = u/3$ összefüggés alapján kapjuk:

$u^3V^4 = \text{áll.}$ (1.340. egyenlet)

Ezek a törvények jellemzik a sugárzás adiabatikus állapotváltozását.

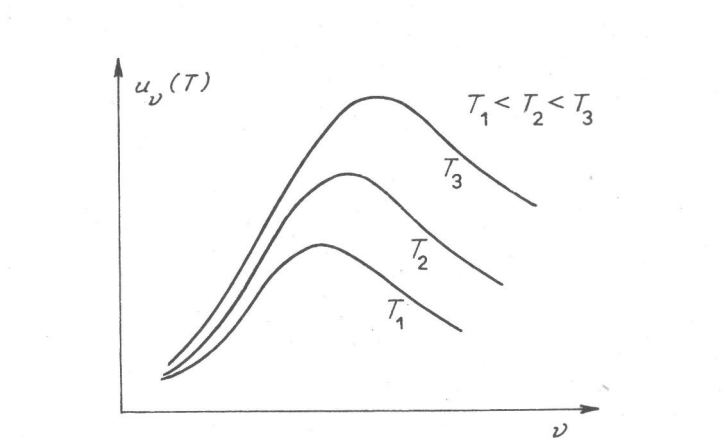
A később sorrakerülő fejtegetések szempontjából nagyon fontos az a tétel, miszerint *ha egyszer kialakult a sugárzás egyensúlyi állapota, akkor a koromszemet akár el is távolíthatjuk az üregből, mert az egyensúly a végtelen lassú adiabatikus kitágulásnál vagy összenyomásnál anélkül is megmarad.* Megmutatjuk, hogy ha ez nem így volna, akkor a termodinamika második főtételével kerülnénk ellentmondásba.

Gondoljuk el, hogy a sugárzás termodinamikai egyensúlyban van a hengerben, és a dugattyú igen lassú mozgatásával a térfogatot az eredeti V-ről a $V_0<V$-re nyomjuk össze. Az (1.338) és (1.340) összefüggés szerint eközben megváltozik a sugárzás hőmérséklete és az u energiasűrűsége. Egyelőre nem tudhatjuk, hogy az adiabatikus összenyomás nem változtatja-e meg az egyensúlyi állapotot. Feltesszük, hogy a sugárzás egyensúlya megbomlott, és ennek visszaállítására most egy kis koromszemet helyezünk a hengerbe. Ez, miként fent megbeszéltük, az emisszió és abszorpció megfelelő arányával beállítja a sugárzás egyensúlyát. A termodinamika második főtétele szerint ez az egyensúlyhoz vezető állapotváltozás entrópianövekedéssel jár együtt, miközben a sugárzás térfogata, hőmérséklete és energiája állandó marad. Egyedül az energiának a frekvenciákra való eloszlása, az ún. *spektrális energiasűrűség* változhat. Az egyensúly beállta után, a koromszem benntartása mellett adiabatikusan, és végtelen lassan kihúzzuk a dugattyút addig, amíg a térfogat el nem éri az eredeti V értékét. A koromszemet a végén eltávolítjuk a hengerből. A rendszer így egy körfolyamatot tett meg, és eközben a környezetében semmi változás nem történt, ugyanis hőt egyáltalán nem vett fel, és nem adott le, az összenyomásnál befektetett munkát a kitágulásnál visszanyertük, mert a munkavégzés a sugárnyomáson keresztül csak az u energiasűrűségtől és nem a spektrális eloszlástól függ. Következésképpen, az első főtétel szerint a sugárzás teljes energiája is ugyanannyi a körfolyamat végén, mint az elején, és ennélfogva a hőmérséklete is. A koromszem energiája és entrópiája elhanyagolhatóan kicsi a rendszer megfelelő mennyiségeihez képest, ezért a koromszem és annak állapotváltozása nem számít. A rendszer tehát ugyanazokon a közbenső állapotokon keresztül visszajutott a kezdeti állapotába, és a környezetében semmi tartós változás nem következett be. Így a sugárzás entrópiája is annyi a körfolyamat végén, mint az elején. Ez ellentmond annak a feltevésünknek, miszerint az egyensúly helyreállításakor megnőtt a sugárzás entrópiája. Ugyanis az (1.337) és (1.338) szerint az adiabatikus összenyomáskor, illetve kitáguláskor a sugárzás entrópiája állandó marad, és ha az egyensúly helyreállításakor megnőtt volna, akkor a körfolyamat végén nem lehetne ugyanannyi, mint az elején. Viszont a rendszer visszakerült eredeti állapotába, és emiatt az entrópiájának is változatlannak kell maradnia. Az ellentmondás csak úgy oldható fel, hogy az adiabatikus összenyomáskor az egyensúly nem változott meg, ezért a koromszem behelyezésére nincs szükség, és így az entrópianövekedés feltételezése fel sem merül.

A Wien-féle eltolódási törvény

Az egyensúlyi állapotban levő hőmérsékleti sugárzás – miként azt a 19.1 pontban megbeszéltük – homogén és izotrop. Az energia sűrűsége (valamilyen közegben vagy vákuumban) csak a hőmérsékletnek és a frekvenciának a függvénye. Mivel a $K_\nu(T)$ Kirchhoff-függvény arányos az energiasűrűséggel, ezért a K_ν is a hőmérséklettől és a frekvenciától függ csak. A hőmérséklettől való függést a Stefan-Boltzmann-törvény adja meg. A sugárzás teljes leírásakor azonban ismernünk kellene a frekvenciától való függést is. Az $u_\nu(T)$ pontos függvényalakját a Planck-törvény adja. A kvantummechanikában [13] tanultuk, hogy ez kívül esik a klasszikus fizika érvényességi körén, ezért a fenomenológiai termodinamika keretein belül nem határozható meg. Nagyon érdekes azonban, hogy az $u_\nu(T)$ pontos ismerete nélkül, klasszikus fizikai megfontolásokkal is megtudhatunk valamit a hőmérséklettől és a frekvenciától való függés kapcsolatáról. Ez a *Wien*-től származó törvény azt mondja ki, hogy az energiasűrűség frekvencia szerinti eloszlását adott hőmérsékleten leíró függvény maximuma a növekvő frekvenciák felé tolódik el, ha a hőmérsékletet növeljük (23. ábra).

23. ábra -



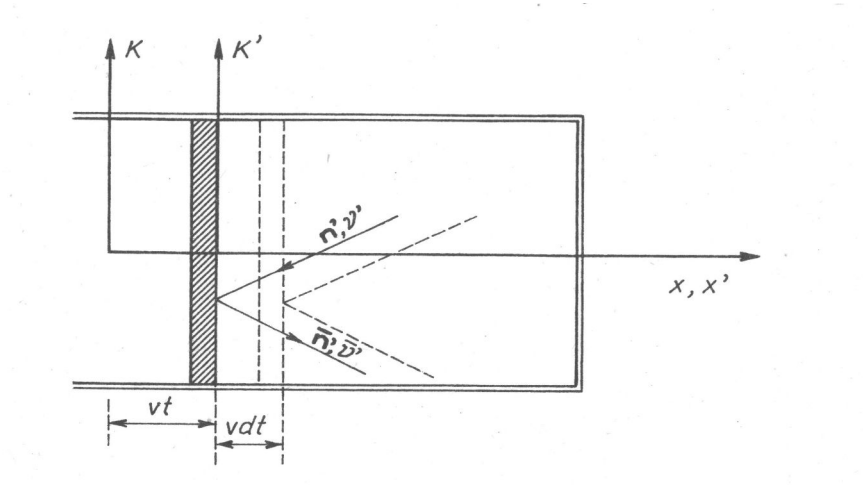
A Wien-féle törvény levezetéséhez olyan gondolatkísérletet választunk, amelynél a hőmérséklet- és frekvenciaváltozással együttjáró állapotváltozás számítással végig követhető. Az előző pontban tárgyalt adiabatikus állapotváltozás ilyen. Ezért gondoljunk ismét tükröző falakkal és dugattyúval ellátott hengerre, amelyben hőmérsékleti sugárzás van egyensúlyi állapotban. A dugattyú lassú mozgatásával adiabatikus térfogatváltozást idézünk elő, és meghatározzuk, hogy ezalatt mennyivel változik meg a v és $v+dv$ frekvenciaközbe eső sugárzás energiája. Ez önmagában is egy érdekes fizikai kérdés, de még jelentősebbé vált azáltal, hogy egy lépéssel közelebb vitt a sugárzás problémájának teljes megoldásához, a Planck-törvényhez.

Az első kérdés, amit az adiabatikus térfogatváltozással kapcsolatban meg kell vizsgálnunk az, hogy a dugattyún – mint mozgó tükrön – visszaverődött sugár frekvenciája mennyivel változik meg. Ezt a frekvenciaváltozást egyszerűen kiszámíthatjuk a Lorentz-transzformációval, ha feltesszük, hogy

[13] Nagy Károly: Kvantummechanika. 2. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981. 31. o.

a dugattyút állandó sebességgel mozgatjuk. Elgondolunk két inerciarendszert, egyikben a henger, a másikban a dugattyú van nyugalomban. A dugattyú belső sík felülete legyen a *K′* rendszer *y′z′* koordinátasíkja, az *x′* tengely pedig a henger tengelyvonalával essen egybe. A *K* rendszer tengelyei legyenek párhuzamosak a *K′* rendszer tengelyeivel, és a dugattyú mozgása a közös *x*, *x′* tengely mentén történjék (24. ábra). Gondoljuk el, hogy egy elektromágneses síkhullám esik valamilyen irányból a tükörre, és azon teljesen visszaverődik. A tükör *K′* nyugalmi rendszerében a visszaverődés törvénye jól ismert: a frekvencia nem változik meg, a visszaverődés szöge megegyezik a beesési szöggel, ha ezeket a szögeket az ún. beesési merőlegeshez viszonyítjuk. A *K* inerciarendszerben mért frekvencia különbözik a *K′* rendszerbelitől, és függ a két inerciarendszer relatív sebességétől. Ennélfogva a visszavert hullám frekvenciája különbözik a beesőétől. A visszavert hullámra vonatkozó mennyiségeket felülhúzással különböztetjük meg a beesőre vonatkozóaktól. Nevezetesen $\bar{\nu}$, $\bar{\nu}'$ a visszavert, *ν*, *ν′* a beeső hullám frekvenciája a *K,* illetve *K′* inerciarendszerben. Jelöljük **n**-nel a beeső hullám terjedési irányába mutató egységvektort a *K* rendszerben, és **n'**-vel a *K′*-ben. A *ν* és *ν′*, valamint az **n** és **n'** közötti kapcsolatot a Lorentz-transzformációval lehet könnyen megtalálni.

24. ábra -



A levezetést az Elektrodinamika című könyvünkben megadtuk [14] , ezért itt csak a végeredményt közöljük:

$$\nu' = \nu \frac{1 - \frac{v}{c} n_x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \qquad n'_x = \frac{n_x - \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c} n_x}, \qquad \text{(1.341. egyenlet)}$$

[14] Nagy Károly: Elektrodinamika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 271-273. o.

ahol *u* a két inerciarendszer relatív sebességének a nagysága. Ugyanezek a képletek érvényesek a visszavert hullámra is:

$$\overline{\nu}' = \overline{\nu}\frac{1-\frac{v}{c}\overline{n}_x}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \qquad \overline{n}_x' = \frac{\overline{n}_x - \frac{v}{c}}{1-\frac{v}{c}\overline{n}_x}.$$ (1.342. egyenlet)

Ezek alapján kiszámítható a $\overline{\nu} - \nu$ frekvenciaváltozás. Írjuk fel először a frekvenciákra az inverz transzformációs képleteket.

$$\nu = \nu'\frac{1+\frac{v}{c}n_x'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}; \qquad \overline{\nu} = \overline{\nu}'\frac{1+\frac{v}{c}\overline{n}_x'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$ (1.343. egyenlet)

A második képletben vegyük figyelembe a *K'*-ben ismert visszaverődés törvényét: $\overline{\nu}' = \nu'$; $\overline{n}_x' = -n_x'$. Ezek felhasználásával:

$$\overline{\nu} = \nu'\frac{1-\frac{v}{c}n_x'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$ (1.344. egyenlet)

A két kifejezés hányadosát véve:

$$\frac{\overline{\nu}}{\nu} = \frac{1-\frac{v}{c}n_x'}{1+\frac{v}{c}n_x'}.$$ (1.345. egyenlet)

Ez még nem a végeredmény, mert a bal oldalon a *K*-ra, míg a jobb oldalon a *K'*-re vonatkozó mennyiségek szerepelnek. Ezért az n_x'-t az (1.341) második képletének alapján kifejezzük n_x-szel. Így egyszerű számítás után végül adódik:

$$\overline{\nu} = \nu\frac{1-2\frac{v}{c}n_x' + \frac{v^2}{c^2}}{1-\frac{v^2}{c^2}}.$$ (1.346. egyenlet)

A mi esetünkben, amikor a sugárzás adiabatikus térfogatváltozására alkalmazzuk ezt a képletet, a v^2/c^2 tag elhagyható a többi mellett, mert a dugattyú *v* sebessége kicsi a *c*-hez képest. Így a nemrelativisztikus közelítésben:

$$\bar{\nu} = \nu\left(1 - 2\frac{v}{c}n_x\right).$$

Az n_x iránycosinust a beesési merőlegessel bezárt ϑ szöggel kifejezve, $n_x = \mp\cos\vartheta$, és ennek alapján a mozgó tükrön bekövetkező frekvenciaváltozás:

$$\bar{\nu} - \nu = \pm\ 2\nu\frac{v}{c}\cos\vartheta. \quad \text{(1.347. egyenlet)}$$

A jobb oldali + előjel annak az esetnek felel meg, amikor a tükör a beeső sugárral szembe mozog, a mínusz előjel a fordított esetre vonatkozik.

Ennek ismeretében most már hozzáfoghatunk a kitűzött feladatunk megoldásához, nevezetesen annak meghatározásához, hogy mennyivel változik meg a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső sugárzás energiája az adiabatikus térfogatváltozás alatt.

A *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső sugárzás energiája $Vu_V(T)\,dv$, ahol *V* a sugárzással kitöltött henger térfogatát jelenti a *t* időpillanatban. Ez az energia a dugattyú lassú mozgatásával előidézett adiabatikus térfogatváltozás során több okból változik meg. Egyrészt csökken azzal a mennyiséggel, amelyet a tükröző dugattyú felületéről megváltozott frekvenciával visszavert sugarak kivisznek a *dv* frekvenciaközből. Másrészt lesznek olyan sugarak, amelyek éppen a tükrözés után kerülnek bele a kiszemelt *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe. Ezek növelik az energiát. Növeli az energiát a dugattyú összenyomásakor a sugárnyomással szemben végzett munka is. Tágulásnál viszont a sugárzás végez munkát a dugattyún, és ilyenkor az energia csökken.

Számítsuk ki először a frekvenciaváltozással kapcsolatos energiacsökkenést. A dugattyú *f* felületére a normálisával ϑ szöget bezáró irány körüli $d\Omega$ kúpszögből a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközből *dt* idő alatt ráeső sugárzás energiája:

$$d\tilde{E}_1 = K_1 f\cos\vartheta\,d\nu\,dt\,d\Omega$$

Mivel a dugattyúra minden irányból eshet a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközből sugárzás, ezért ezt a kifejezést a beeső irány szögeire integrálnunk kell. Így kapjuk meg az *f* dugattyúfelületre a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközből *dt* idő alatt ráeső sugárzás teljes energiáját:

$$dE_1 = K_1 f\,d\nu\,dt\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2}\cos\vartheta\,\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = \pi K_1 f\,d\nu\,dt. \quad \text{(1.348. egyenlet)}$$

A fent mondottak szerint ez csökkenti a $Vu_V(T)\,dv$ energiát.

Most tekintsük azokat a sugarakat, amelyek a ϑ szög körüli $d\Omega$ kúpszögből esnek a dugattyú felületére, és frekvenciájuk olyan és ν_1 és $\nu_1 + d\nu$ intervallumhoz tartozik, hogy a visszaverődés után az (1.347) képlet szerint *v*-re változik, vagyis

$$\nu = \nu_1\left(1 + \frac{2v}{c}\cos\vartheta\right). \quad \text{(1.349. egyenlet)}$$

(Megjegyezzük, hogy most v_1 a beeső sugár frekvenciája, v pedig a dugattyún visszaverődötté, továbbá a plusz előjel annak felel meg, hogy a dugattyú a ráeső sugárral szembe mozog, tehát a térfogat összenyomódik. Kitágulásnál a visszavert sugár frekvenciája csökken, ezért akkor mínusz előjel írandó.)

Ezek a sugarak megnövelik a v és $v + dv$ frekvenciaközhöz tartozó sugárzás energiáját:

$$d\tilde{E}_2 = fK_{\nu_1}\, dv_1\, dt\, \cos\vartheta\, d\Omega \quad \text{(1.350. egyenlet)}$$

mennyiséggel.

Ehhez járul még a térfogat összenyomásakor a sugárnyomásból származó erővel szemben dt idő alatt végzett munka. A most tekintett sugárnyaláb a dugattyúra az (1.328) és az (1.317) összefüggésből adódó $\frac{2}{c}K_{\nu_1} f\, d\Omega\, dv_1\, \cos^2\vartheta$ nyomóerőt fejt ki. Ezt $v\, dt$ elmozdulással megszorozva, kapjuk a keresett elemi munkát:

$$\delta\tilde{A} = \frac{2}{c}K_{\nu_1} f\, d\Omega\, dv_1 \cos^2\vartheta\, dt. \quad \text{(1.351. egyenlet)}$$

Ez a kifejezés nem egészen pontos, mert az (1.328) impulzusváltozás a nyugvó tükrön történő visszaverődésre vonatkozik. Ha a tükör mozog (mint most), akkor az erő kifejezése ettől egy kicsit eltér, de az eltérést $v\, dt$-vel szorozva, lassú mozgásnál elhanyagolható kicsi különbséget kapunk. Ezért jó közelítést ad az (1.351) kifejezés.

A v és $v + dv$ frekvenciaközhöz tartozó sugárzás energiájának növekedését a $d\tilde{E}_2 + \delta\tilde{A}$ összegnek a szögekre vett integrálja adja meg. Mielőtt ezt az integrálást elvégeznénk, a $d\tilde{E}_2 + \delta\tilde{A}$ összeget átalakítjuk.

$$d\tilde{E}_2 + \delta\tilde{A} = fK_{\nu_1} dt\, d\Omega\, \cos\vartheta\, dv_1\left(1 + \frac{2v}{c}\cos\vartheta\right). \quad \text{(1.352. a). egyenlet)}$$

A $dv_1\left(1 + \frac{2v}{c}\cos\vartheta\right)$ helyére az (1.349) alapján dv írható. A K_{ν_1}-et sorbafejtjük a v körül, és tekintettel a $v_1 - v$ különbség kicsi voltára, a sorfejtést csak a lineáris tagig folytatjuk. Így írható:

$$K_{\nu_1} = K_\nu + \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu}(\nu_1 - \nu) = K_\nu - \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu}\cdot\frac{2v\nu}{c}\cos\vartheta.$$

Ezt a kifejezést beírjuk az (1.352. a)-be, majd integrálunk a szögekre mint előbb.

$$dE_2 + \delta A = f\,dv\,dt \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(K_\nu - \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} \cdot \frac{2\nu\nu}{c} \cos\vartheta \right) \cos\vartheta \,\sin\vartheta \,d\vartheta \,d\varphi =$$

$$= \pi K_\nu f\,dv\,dt - \frac{4\pi}{3c} \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu} f\nu\,dv\,dt.$$

(1.352. b). egyenlet)

A ν és $\nu + d\nu$ frekvenciaközbe eső sugárzás energiájának dt idő alatti növekedését a $dE_2+\delta A-dE_1$ különbség adja meg. A $d\nu$-vel egyszerűsítve:

$$d\left(Vu_\nu\right) = -\frac{4\pi}{3c} f\nu\,dtv \frac{\partial K_\nu}{\partial \nu}.$$

Mivel az (1.317) összefüggés szerint

$$\frac{4\pi}{c} K_\nu = u_\nu.$$

továbbá $f\nu\,dt = -dV$, a térfogat csökkenésével egyenlő, ezért

$$d\left(Vu_\nu\right) = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} dV.$$ (1.353. egyenlet)

Az u_ν spektrális energiasűrűség a ν frekvenciának és a T hőmérsékletnek a függvénye. Az adiabatikus összenyomásnál vagy kitágulásnál azonban a T változását az (1.338) kifejezés alapján egyértelműen meghatározza a térfogat változása. Ezért u_ν tekinthető a ν és V függvényének is. Ezeket választva független változóknak, az (1.353)-ból (rögzített ν mellett) kapjuk a

$$V \frac{\partial u_\nu}{\partial V} = \frac{\nu}{3} \frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} - u_\nu$$ (1.354. egyenlet)

elsőrendű parciális differenciálegyenletet az u_ν spektrális energiasűrűségre. Ha az u_ν spektrális energiasűrűséget mint a frekvencia függvényét ismerjük valamilyen adott V térfogat mellett, akkor ebből a differenciálegyenletből bármely V-re kiszámítható az u_ν függvény. Vezessük be átmenetileg az $x = V$, $y = \nu^3 V$ független változókat, és fejezzük ki a V, illetve ν szerinti deriváltakat az x és y szerintiekkel.

$$\frac{\partial u_\nu}{\partial V} = \frac{\partial u_\nu}{\partial x} + \frac{\partial u_\nu}{\partial y} \nu^3,$$

$$\frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} = 3 \frac{\partial u_\nu}{\partial y} \nu^2 V.$$

Ezeket a differenciálhányadosokat az (1.354) egyenletbe helyettesítve az

$$x\frac{\partial u_\nu}{\partial x}+u_\nu=0$$

egyenletet kapjuk. Ez egyenértékű a

$$\frac{\partial}{\partial x}+(xu_\nu)=0$$

egyenlettel. Utóbbiból következik, hogy az xu_V szorzat nem függ az x-től, egyedül az y függvénye. Ez az eredeti változókra visszatérve azt jelenti, hogy az (1.354) egyenlet megoldása

$$u_\nu(\nu, V)=\frac{1}{V}\psi(\nu^3V) \quad \text{(1.355. egyenlet)}$$

alakba írható, ψ tetszőleges függvénye a ν^3V argumentumnak. Figyelembe véve az adiabatikus állapotváltozás (1.338) egyenletét, u_V-t kifejezhetjük a ν és T függvényeként;

$$u_\nu(\nu, T)=T^3\varphi\left(\frac{\nu^3}{T^3}\right)=\nu^3\frac{T^3}{\nu^3}\psi\left(\frac{\nu^3}{T^3}\right)=\nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad \text{(1.356. egyenlet)}$$

A spektrális energiasűrűséget sikerült egyetlen egy változó, a ν/T függvényeként előállítani. Az $f\left(\frac{\nu}{T}\right)$ függvényalakját azonban nem lehet csupán a fenomenológiai termodinamika törvényei alapján meghatározni. A klasszikus fizika itt érvényességi tartományának határához érkezett el. A probléma megoldását *Planck*nak sikerült megtalálnia az energia kvantáltságára vonatkozó hipotézisével. A megelőző tanulmányokból [15] ismert, hogy ez volt az első lépés, amely a huszadik század kvantumfizikájának diadalmenetét elindította.

Visszatérve az (1.356) képlethez, megjegyezzük, hogy az (1.325) összefüggés szerint a u^2K_V szorzat, vagy K_V-t u_V-vel kifejezve, a u^3u_V az a mennyiség, amely termikus egyensúlyi állapotban az anyagi minőségtől független, univerzális függvénye a frekvenciának és a hőmérsékletnek. Tehát vákuumban:

$$u_\nu=\frac{\nu^3}{c^3}\mathcal{F}\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad \text{(1.357. egyenlet)}$$

ahol az $\mathcal{F}(\nu/T)$ függvény a terjedési sebességet már nem tartalmazza. Az (1.356), illetve (1.357) törvényt hívjuk *Wien-féle eltolódási törvény*nek. Az elnevezés arra utal, hogy a spektrális energiasűrűség maximumhelye a hőmérséklettel arányosan tolódik el, pl. emelkedő hőmérsékletnél a növekvő

[15] Nagy Károly: Kvantummechanika. 2. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981, 25. o.

frekvenciák felé. Ennek igazolásához vizsgáljuk meg, hogy adott T hőmérséklet mellett milyen ν_m frekvenciánál lesz az u_ν energiasűrűség maximális. Ezt a ν_m értéket a

$$\frac{\partial u_\nu}{\partial \nu} = 3\frac{\nu^2}{c^3}\mathcal{F}\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu^3}{c^3}\mathcal{F}'\left(\frac{\nu}{T}\right)\frac{1}{T} = 0$$

egyenletből határozhatjuk meg. $\mathcal{F}'$ az $\mathcal{F}$ -nek a ν/T változó szerinti deriváltját jelenti, ν^2/c^3-nel egyszerűsítve:

$$3\mathcal{F}\left(\frac{\nu}{T}\right) + \frac{\nu}{T}\mathcal{F}'\left(\frac{\nu}{T}\right) = 0.$$

Ennek az egyenletnek valamilyen $b = \frac{\nu_m}{T}$ számértéknél van megoldása. Ebből látszik, hogy az u_ν spektrális energiasűrűség maximuma adott T hőmérsékleten a $\nu_m = bT$ frekvenciaértéknél van. Ha emeljük a hőmérsékletet, a maximumhely T-vel arányosan tolódik el. Az maximumát (1.357)-ből kapjuk meg, ha abba ν helyére a $\nu_m = bT$ értéket helyettesítjük:

$$\max u_\nu = \frac{b^3}{c^3}T^3\mathcal{F}(b).$$

Eszerint a maximum magassága a hőmérséklet harmadik hatványával arányos.

Az (1.357) Wien-törvényből egyszerűen kiadódik a Stefan-Boltzmann-törvény, ha u_ν-t a frekvenciára integráljuk:

$$u(T) = \int_0^\infty u_\nu(T)\,d\nu = \frac{1}{c^3}\int_0^\infty \nu^3\mathcal{F}\left(\frac{\nu}{T}\right)d\nu.$$

Vezessük be ν helyett az $x = \nu/T$ független változót. Így megkapjuk a Stefan-Boltzmann-törvényt:

$$u(T) = T^4\frac{1}{c^3}\int_0^\infty x^3\mathcal{F}(x)\,dx = aT^4,$$

ahol

$$a = \frac{1}{c^3}\int_0^\infty x^3\mathcal{F}(x)\,dx.$$

Az *a* állandót visszavezettük a Wien-törvényben szereplő $\mathcal{F}(x)$ univerzális függvényre. A képletből egyúttal az is látszik, hogy ha a sugárzást nem vákuumban, hanem valamilyen *n* törésmutatójú közegben vizsgáljuk, akkor a vákuumbeli a_0 a törésmutató harmadik hatványával szorzódik, mert ekkor a c^3 helyén $u^3 = c^3/n^3$ áll.

Visszatérve az (1.357) Wien-törvényhez, az u_ν energiasűrűség és a K_ν Kirchhoff-függvény közötti $K_\nu = \frac{c}{4\pi} u_\nu$ összefüggés alapján a K_ν is kifejezhető $\mathcal{F}(\nu/T)$-vel:

$$K_\nu = \frac{\nu^3}{4\pi c^2} \mathcal{F}\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad \text{(1.358. egyenlet)}$$

Összefoglalva a hőmérsékleti sugárzásra vonatkozó termodinamikai megfontolásainkat, megállapíthatjuk, hogy a fenomenológiai termodinamika törvényei nemcsak a makroszkopikus testekre, hanem a hőmérsékleti sugárzásra is nagyon értékes ismereteket adnak; a Kirchhoff-törvényt, a Stefan-Boltzmann-törvényt és a Wien-féle eltolódási törvényt. A sugárzás termodinamikai leírása azonban nem teljes, mert az $\mathcal{F}(\nu/T)$ függvény alakját nem sikerült megállapítanunk, és így az energiasűrűség frekvencia szerinti eloszlását sem. Fentebb már említettük, hogy itt a klasszikus fizika érvényességi tartományának a határához érkeztünk el. A fizikai megismerés útján továbblépni csak úgy sikerült, hogy az anyag szerkezetére vonatkozó ismeretekkel bővítették a fizikai elméleteket. Könyvünk következő fejezetében a fejlődés egyik vonaláról, a kinetikus gázelméletről és a statisztikus mechanika módszereiről adunk számot, a fontosabb alkalmazásokkal kiegészítve, és csak az egyensúlyi állapotokra szorítkozva. A fizikai megismerés fejlődésének másik vonaláról, a kvantumelméletről e tankönyvsorozat harmadik kötetében, a Kvantummechanikában már volt szó.

2. fejezet - A GÁZOK KINETIKAI ELMÉLETE

A fenomenológiai termodinamika főtételeinek és a fontosabb alkalmazásoknak összefoglaló jellegű bemutatása után most az anyagszerkezeti alapokon nyugvó elméleti magyarázatokat keressük. *Az alapfeladat itt az, hogy a makroszkopikus testek fizikai sajátságait az őket alkotó mikrorészek dinamikája alapján értelmezzük és megmagyarázzuk.* E természetes logikájú program véghezvitele a korábban megfigyelt, és fenomenológiailag leírt jelenségek mögött rejlő teljesen új törvényszerűségek (statisztikai törvények) felismeréséhez és olyan általános tárgyalásmód (statisztikus fizikai módszerek) kidolgozásához vezetett, amely a szorosabb értelemben vett fizikai jelenségek körén kívül eső területeken is gyümölcsözően alkalmazható.

Mi először az elméletnek egy egyszerűbb változatával, a történetileg is legkorábban kialakult, közelítő jellegű kinetikai gázelmélettel foglalkozunk.

A most sorra kerülő néhány fejezetpont eredményei a statisztikus mechanika általános elméletéből speciális esetként sokkal egyszerűbben megkaphatók, azonban – miként arra a bevezetőben már rámutattunk – oktatásmódszertani szempontok indokolják a szemléletes képen alapuló elemi tárgyalásmód külön fejezetben történő rövid bemutatását. Ez ugyanis eredményesen tanítható középszintű iskolatípusokban is, a tudományos háttérként szolgáló képletek egy részének az elhagyásával. Például, a gáz nyomásának azt a magyarázatát, hogy az az edény falának ütköző és onnan rugalmasan visszapattanó molekulák impulzusváltozásából származik, a fizika tanítása középfokon sem nélkülözheti. Ugyanígy vagyunk a hőmérséklet fogalmával is. Annak igazi értelme a molekuláris mozgásokkal való kapcsolata révén válik világossá és szemléletessé.

Az eloszlásfüggvény

Gondoljunk el egy zárt edényt, amelyben valamilyen egyfajta gáz van. A gázt az anyag korpuszkuláris szerkezetéről kialakult kép alapján igen sok egyforma molekulából álló rendszernek tekintjük. Az egyszerűség kedvéért egyelőre feltesszük, hogy olyan anyagról lesz szó, amelynek a molekulái egy atomból állnak. így az összetett molekuláknál fellépő ún. belső mozgástól eltekintünk. A molekulák között ható elektromos természetű vonzó kölcsönhatás a távolsággal nagyon gyorsan csökken [1] és egészen kis távolságoknál erősen taszítóvá válik. Ezért közelítésképpen úgy tekintjük, hogy a kölcsönhatás a molekulák ütközésekor nyilvánul csak meg, egyébként azok szabadon mozognak. A kitűzött célunk valójában az lenne, hogy valamennyi molekula mozgásának dinamikai leírásával határozzuk meg a gáznak mint makroszkopikus rendszernek a fizikai állapotát. Ehhez tulajdonképpen a kvantummechanikát kellene alkalmaznunk, de mint később látni fogjuk, ritka gázokra, megfelelően magas hőmérsékleten, jó közelítéssel használható a klasszikus mechanikai leírás is. Egyelőre erre a közelítő esetre szorítkozunk, és a Newton-féle

$$m_i\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \qquad (i = 1,\ 2,\ 3, \ldots,\ N)$$

egyenleteket tekintjük a molekulák mozgásegyenleteinek.

Mivel ez egy vektoregyenlet, ezért N számú molekula esetén $3N$ másodrendű differenciálegyenletet kell megoldanunk. A megoldásokban $6N$ darab integrációs állandó lép fel, amelyeket a kezdeti állapotot jellemző adatokból határozunk meg. A klasszikus mechanikai leírásban az anyagi pont

[1] Nagy Károly: Kvantummechanika. 2. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981. 229-231. o.

fizikai állapotát a helye és a sebessége jellemzi. A kezdeti állapothoz tehát meg kellene adnunk valamennyi molekula kezdeti helykoordinátáit és sebességkomponenseit. Ismeretes, hogy egy mólnyi mennyiségű gáz $6 \cdot 10^{23}$ számú molekulát tartalmaz. Ennélfogva gyakorlatilag megoldhatatlan matematikai feladattal állunk szemben az egyenletek és a kezdeti feltételek óriási nagy száma miatt. Másrészt lehetetlen valamennyi molekula kezdeti helykoordinátáit és sebességkomponenseit megadni. Röviden szólva nincs elég információnk a kezdeti állapotra vonatkozóan. Emiatt nem lehet a gáz fizikai állapotváltozását az alkotórészek mozgásából a dinamika törvényei alapján levezetni. Ez természetesen akkor is igaz, ha a mikrorészek mozgását a kvantummechanika egyenletei alapján írjuk le.

Valójában nincs is szükségünk az egyes részek mozgásállapotainak az ismeretére, ha a rendszer egészének a fizikai állapotváltozásait keressük. Utóbbit ugyanis néhány mennyiséggel (pl. hőmérséklettel, nyomással, térfogattal, mólszámmal) a tapasztalattal egyezően lehet jellemezni. Ezeket a mennyiségeket nem az egyes részek, hanem azok együttes mozgása és egymásra hatása alakítja ki és határozza meg. Az alkotórészek egyedi mozgásának a végigkövetése helyett a molekulasokaságnak a külső feltételek által megengedett mechanikai állapotokra való eloszlását, és ennek az eloszlásnak az időbeli változását érdemes vizsgálni. Ebből ugyanis a valószínűségszámítás módszereivel egyszerűen kiszámíthatók a rendszert jellemző fizikai mennyiségek középértékei, amelyek közül néhány közvetlenül kapcsolatba hozható a termodinamikában bevezetett mennyiségekkel. így pl. a hőmérsékletnek vagy a gáz nyomásának szemléletes molekuláris értelmezése adódik. Sőt az állapotjelzők közötti kapcsolat, az ún. állapotegyenlet is levezethető.

A makroszkopikus testek fizikai állapotát most azzal jellemezzük, hogy megadjuk az alkotó részek eloszlását a mechanikai (vagy kvantummechanikai) állapotokra. Az eloszlást egy függvénnyel írjuk le, amely a rendszer fizikai állapotával együtt változik a kölcsönhatások következtében.

Az eloszlásfüggvény pontos értelmezéséhez előbb bevezetjük a *mechanikai állapottér*, illetve a *fázistér* fogalmát. Gondoljunk egyelőre egy anyagi pontra. Ennek a mechanikai állapotát a t időpontban az $\mathbf{r}(t)$ helyvektor és a $\mathbf{v}(t)$ sebességvektor határozza meg. Szeretnénk az állapotot geometriailag szemléltetni. A tömegpont helyét az x, y, z-tengelyű derékszögű koordináta-rendszerben egy pont ábrázolja, amelynek koordinátái a t időponthoz tartozó $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ értékek. Hasonlóan ábrázolható a sebesség is a u_x, u_y, u_z tengelyű derékszögű koordináta-rendszerben. Most képezzük ezek mintájára a helykoordináták és a sebességkomponensek által kifeszített hatdimenziós teret, amely a koordináták és sebességek egyesített tere. Ezt a hatdimenziós teret *állapottérnek* hívjuk. Az állapottér minden pontjához tartozik három helykoordináta és három sebességkomponens, tehát az anyagi pontnak egy mechanikai állapota. A klasszikus mechanikában az anyagi pont mechanikai állapotának a meghatározásánál a sebesség helyett az impulzust is szoktuk használni. Ebben az ún. Hamilton-féle kanonikus tárgyalásmódban a tömegpont mechanikai állapotát a három helykoordinátával és a p_x, p_y, p_z impulzuskomponensekkel adjuk meg. Az állapot geometriai szemléltetése most a helykoordináták és impulzuskomponensek által kifeszített hatdimenziós térben történik. A koordináták és impulzusok egyesített terét nevezzük *fázistér*nek. Ennek pontjai is egy-egy mechanikai állapotot ábrázolnak. Az időben folytonosan változó mechanikai állapotnak egy folytonos vonal, az ún. *állapot-* vagy *fázisgörbe* felel meg. Az állapotok szemléltetésére mindkét tér egyformán jogosult és használatos is. A kinetikai elméletben inkább a sebességtérrel összefüggő állapottér, míg a statisztikus mechanikában a fázistér használata a gyakoribb. Mi a következőkben egyelőre az állapotteret használjuk.

Gondoljuk el, hogy a vizsgált gáz N molekulát tartalmaz, és ezek kitöltik a rendelkezésükre álló V térfogatot. Az N szám igen nagy, hiszen egy mólnyi mennyiségű gáz esetén $N \approx 10^{23}$. Az N molekulából álló rendszer valamilyen időponthoz tartozó mechanikai állapotának az állapottérben N darab pont felel meg. Ezek a pontok sűrűn kitöltik az állapottér valamilyen véges tartományát. Kiszemelünk az $\mathbf{r}(t)$-nek és $\mathbf{v}(t)$-nek megfelelő állapotpont körül egy kis elemi tartományt, amelynek állapottérbeli térfogatát $d\tau$-val jelöljük. Nyilvánvaló, hogy $d\tau = dx\, dy\, dz\, du_x\, du_y\, du_z$. A $d\tau$-ba eső, molekulákkal

betöltött állapotpontok száma legyen *dN.* Ez azoknak a molekuláknak a száma, amelyek helykoordinátái és sebességkomponensei az *x és x+dx*, *y* és *y* + *dy*, *z* és *z+dz*, és u_x + du_x, u_y és u_y + du_y, valamint u_z és u_z + du_z értékek közé esnek.

A *dN*/*N* hányados annak a valószínűségét adja meg, hogy egy találomra kiválasztott molekula állapotpontja a *dτ* térfogatelembe esik. Vagyis, hogy helykoordinátái és sebességkomponensei az *x* és *x* + *dx* s.í.t. intervallumokban vannak. Nyilvánvaló, hogy ez a valószínűség arányos lesz a *dτ*-val:

$$\left(\frac{dN}{N}\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\,d\tau. \qquad \text{(2.1. egyenlet)}$$

Az *f* arányossági tényezőt nevezzük *eloszlásfüggvénynek.* Ez általában függ a helytől, a sebességtől és az időtől. A *dτ*-ról feltesszük, hogy az rendkívül kicsi a rendszer méreteihez és az előforduló sebességekhez képest, ugyanakkor elég nagy ahhoz, hogy a *dN* is megfelelően nagy szám lehessen [2] . Ez a feltevés teszi lehetővé, hogy az *f* eloszlásfüggvényt az argumentumban szereplő mennyiségek folytonos függvényének tekinthessük. A fizikában gyakran előforduló ilyen differenciálokat *makrodifferenciál*nak nevezzük.

A (2.1) egyenlet értelméből következik, hogy ha az állapottér valamennyi *dτ* elemére összegezünk, akkor a bal oldalon 1-et kapunk.

Az összeget integrállal helyettesítve, az eloszlásfüggvényre vonatkozó

$$\int\!\!\ldots\!\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\,dx\,dy\,dz\,dv_x dv_y dv_z = 1. \qquad \text{(2.2. egyenlet)}$$

mellékfeltételt kapjuk. A helykoordináták szerinti integrálok határait a *V* koordináta-térfogat határozza meg, a sebességkomponensek szerinti integrálok pedig −∞-től +∞-ig veendők. A (2.2) tulajdonképpen azt a tényt fejezi ki, hogy a kiszemelt molekulát a lehetséges mechanikai állapotok valamelyikében biztosan megtaláljuk, ezért ennek valószínűsége 1.

Osszuk el a (2.1) mindkét oldalát a *dV* = *dx dy dz* koordináta-térfogatelemmel, majd integráljunk a sebességkomponensekre. Így az

$$n(\mathbf{r}, t) = N\int\!\!\ldots\!\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)\,dv_x dv_y dv_z \qquad \text{(2.3. egyenlet)}$$

mennyiséget kapjuk. Ez az egységnyi koordináta-térfogatban levő molekulák számát adja az **r** hely környezetében a *t* időpontban. Ez tehát a részecskeszámsűrűség, mint a helynek és az időnek a függvénye. Ha a molekulák hely szerinti eloszlása egyenletes, vagyis *f* független az **r**-től, akkor a koordinátatérben állandó molekulasűrűség egyszerűen *n* = *N*/*V.*

A (2.1) képlettel értelmezett *f* eloszlásfüggvény tulajdonképpen a molekulák tartózkodási valószínűségsűrűségét (az egységnyi *dσ* tartományban való megtalálás valószínűségét) adja a különféle mechanikai állapotokban. Ennélfogva segítségével a molekulák bármely mechanikai mennyiségének

[2] Ez a feltevés normális körülmények között nem jelent különösebb megszorítást. Ugyanis 1 cm^3-ben normál állapotban ≈ $3\cdot10^{19}$ számú molekula van, és ha a *dV*= *dx dy dz* koordinátatérfogatelemet 10^{-10} cm^3-nek választjuk, akkor ebben még 10^9 molekula lesz. Ez egyrészt igen nagy szám, másrészt a *dV* is olyan kicsi, hogy gyakorlatilag pontszerűnek tekinthető.

a középértéke egyszerűen kiszámítható. Jelöljük mondjuk q(**r**, **v**, *t*)-vel a tekintett fizikai mennyiséget. Ez általában a mechanikai állapot és az idő függvénye. Ezt tüntettük fel az argumentum kiírásával. A *q*-val jelölt mennyiség középértékét a valószínűségszámításban tanultak szerint a

$$\bar{q}(t) = \int \dots \int q(\mathbf{r},\ \mathbf{v},\ t) f(\mathbf{r},\ \mathbf{v},\ t)\, dx\, dy\, dz\, dv_x dv_y dv_z \quad \text{(2.4. egyenlet)}$$

képlettel lehet kiszámítani. Az integrálok a fent már említett tartományra terjesztendők ki. Ha *q* egy molekulára vonatkozik, akkor az *N* molekulaszámmal megszorzott integrál az egész rendszer megfelelő mennyiségének a középértékét adja:

$$\bar{Q}(t) = N\bar{q}(t) = N \int \dots \int q(\mathbf{r},\ \mathbf{v},\ t) f(\mathbf{r},\ \mathbf{v};\ t)\, dx \dots dv_z. \quad \text{(2.5. egyenlet)}$$

Ha a $\bar{Q}$ középérték nem nagyon tér el a megfelelő valódi értéktől, vagyis kicsi a szórás, akkor a tényleges fizikai mennyiség a $\bar{Q}$ középértékkel helyettesíthető. Később látni fogjuk, hogy a makroszkopikus rendszereknél valóban erről van szó, ugyanis a relatív szórás a részecskeszám négyzetgyökével fordítva arányos, és emiatt a makroszkopikus testekre nézve valóban elhanyagolhatóan kicsi.

Látjuk tehát, hogy a gázmolekuláknak a mechanikai állapotokra vonatkozó eloszlásfüggvénye központi szerepet játszik a gázok kinetikai elméletében, mert ennek ismeretében a gáznak, mint makroszkopikus rendszernek bármely (méréssel is ellenőrizhető), a mechanikai állapottól függő fizikai mennyiségét ki lehet számítani, vagyis elméleti úton meg lehet határozni. Ebből az is kitűnik, nem okoz gondot, hogy az egyes molekulák mozgását a többivel való ütközések véletlenszerű jellege, valamint a kezdeti feltételek hiányos ismerete miatt nem tudjuk végigkövetni, mert erre valóban nincs is szükségünk. Szerencsés választásnak bizonyult tehát az, hogy a kinetikai elméletben az eloszlásfüggvénnyel adjuk meg a makroszkopikus testek fizikai állapotát. Az eloszlásfüggvény végül is a rendszer állapotfüggvényének a szerepét játssza. A környezetnek az egész rendszerrel és az alkotórészeknek egymással való kölcsönhatása megváltoztatja a test állapotát és ezzel együtt az eloszlásfüggvényt is. A rendszer dinamikája tehát az eloszlásfüggvény változásában mutatkozik meg.

Egyelőre nem foglalkozunk az általános esettel, hanem az egyensúlyi állapotra szorítkozunk. Ennek megfelelően a molekuláknak az időben nem változó, ún. *stacionárius eloszlás*át keressük. Ezt az eloszlásfüggvényt meghatározhatnánk úgy is, hogy az általános esetre vonatkozó mozgástörvény [3] stacionárius megoldásait állítjuk elő. Ez az eljárás ugyan elegáns és elméleti szempontból vonzó, de egy kicsit bonyolult, és ezért mi egyelőre pedagógiai megfontolásból, *Maxwell* gondolatmenetét követve, egyszerűsítő feltevések alapján vezetjük le az egyensúlyi eloszlásfüggvényt. A fejezet második részében a nem egyensúlyi állapottal is foglalkozunk, és ott majd megmutatjuk a másik levezetést is.

Végül megemlítjük, hogy természetesen a fázistérben is értelmezhetjük az eloszlásfüggvényt a (2.1) egyenlet mintájára. Jelentse most *dN* azoknak a molekulákkal betöltött mechanikai állapotoknak a számát, amelyek a fázistér $d\Gamma = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z$ elemi tartományába esnek. A *dN*/*N* hányadost most a $d\Gamma$-val vesszük arányosnak:

$$\frac{dN}{N} = F(\mathbf{r}, \mathbf{p};\ t)\, d\Gamma. \quad \text{(2.6. egyenlet)}$$

[3] Ez az ún. *Boltzmann-egyenlet.* Lásd a 27. pontot!

Mivel **p** = *m***v**, ezért a két eloszlásfüggvény az tényezőben különbözik egymástól: $f = m^3F$.

A Maxwell-féle sebességeloszlás

Gondoljunk ismét *V* térfogatban levő egyatomos egyfajta gázra. A gáz molekulái kaotikus mozgásuk során az ütközések révén energiát és impulzust cserélgetnek egymással, és végül így kialakítják az egyensúlyi állapotot. Az ütközésekben megmutatkozó kölcsönhatásnak nagyon fontos szerepe van az egyensúly beállításában. Nélküle az nem jöhetne létre. A molekulák koordinátatérbeli eloszlása az egyensúlyi állapotban egyenletes, vagyis az $n = N/V$ molekulaszám-sűrűség állandó. Természetesen a molekulák sebességei a legkülönbözőbb értékeket felvehetik. Most éppen azt tekintjük feladatunknak, hogy a molekulák sebesség szerinti eloszlását az egyensúlyi állapotban meghatározzuk. Ez az egyensúlyi eloszlás a sebességtérben izotrop, vagyis semmilyen mozgásirány nincs kitüntetve. Ellenkező esetben ugyanis bizonyos kitüntetett irányokban több molekula mozogna, mint a többiben, és ez az egyensúly megbomlásához vezetne. Ez annyit jelent, hogy az eloszlásfüggvény a sebességnek (vagy az impulzusnak) csak a nagyságától függ, az irányától nem. *Maxwell* feltételezte, hogy a molekulák eloszlásai a *ux*, *uy*, *uz* irányú sebességekre egymástól teljesen függetlenek. Ez a feltevés nem magától értetődő, de mint látni fogjuk, az eloszlás izotrop jellegére vonatkozó feltevéssel együtt a tapasztalattal egyező eloszlásfüggvényre vezet.

Kiindulunk az eloszlásfüggvény (2.1) definíciójából. Eszerint az állapottér $d\tau = dx\,dy\,dz\,du_x\,du_y\,du_z$ tartományába eső molekulák száma:

$$dN = Nf(\mathbf{r}, \mathbf{v})dV\,du_x du_y du_z. \quad \text{(2.7. egyenlet)}$$

Mivel a molekulák térbeli eloszlása egyenletes, ezért a *dV* térfogatban a molekuláknak *dV*/*V*-ed része van. Ezt figyelembe véve, a (2.7) molekulaszám írható így is:

$$dN = \frac{N}{V}\tilde{f}(v_x, v_y, v_z)dV\,du_x du_y du_z. \quad \text{(2.8. egyenlet)}$$

Most figyelembe vesszük a Maxwell-féle feltevést, aminek alapján az $\tilde{f}$ (u_x, u_y, u_z) függvényt három függvény szorzataként írjuk. Legyen tehát

$$\tilde{f}(v_x, v_y, v_z) = f_1(v_x) f_2(v_y) f_3(v_z). \quad \text{(2.9. egyenlet)}$$

Az $\tilde{f}$ eloszlásfüggvény a sebességek szerinti eloszlás izotrópiája miatt csak a sebesség nagyságától függ, az irányától független. Ennélfogva ha a sebességkomponenseket úgy variáljuk, hogy a sebesség nagysága változatlan maradjon, akkor az $\tilde{f} = f_1(v_x) f_2(v_y) f_3(v_z)$-nek sem szabad megváltoznia. Az egyensúlyi sebességeloszlás meghatározását így visszavezettük egy variációs feladat megoldására.

Változtassuk meg a sebességkomponenseket úgy, hogy a sebesség nagysága végig állandó maradjon. A δu_x, δu_y, δu_z variációk ezért nem függetlenek egymástól, ki kell elégíteniök a $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \text{áll.}$ egyenlet variálásából adódó

$$v_x \delta v_x + v_y \delta v_y + v_z \delta v_z = 0$$ (2.10. egyenlet)

mellékfeltételt. A sebességkomponensek megváltoztatása maga után vonja az $\tilde{f} = f_1 f_2 f_3$ eloszlásfüggvény formai megváltozását. Ennek a variációnak azonban zérusnak kell lennie, mert $\tilde{f}$ csak *u*-től függ, ez pedig nem változik. Ennélfogva:

$$\delta \tilde{f} = f_2 f_3 \frac{\partial f_1}{\partial v_x} \delta v_x + f_1 f_3 \frac{\partial f_2}{\partial v_y} \delta v_y + f_1 f_2 \frac{\partial f_3}{\partial v_z} \delta v_z = 0.$$ (2.11. egyenlet)

Osszuk el az egyenletet $f_1 f_2 f_3$-mal. így a következő szimmetrikus alakot kapjuk:

$$\frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial v_x} \delta v_x + \frac{1}{f_2} \frac{\partial f_2}{\partial v_y} \delta v_y + \frac{1}{f_3} \frac{\partial f_3}{\partial v_z} \delta v_z = 0.$$ (2.12. egyenlet)

Most tekintetbe vesszük a (2.10) mellékfeltételt a *Lagrange*tól származó eljárással. Eszerint a mellékfeltételi egyenletet egy állandóval megszorozzuk, és az így kapott kifejezést hozzáadjuk a (2.12) variációs főegyenlethez. A szorzótényezőt 2*λ*-nak választva:

$$\left(\frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial v_x} 2\lambda v_x \right) \delta v_x + \left(\frac{1}{f_2} \frac{\partial f_2}{\partial v_y} + 2\lambda v_y \right) \delta v_y + \left(\frac{1}{f_3} \frac{\partial f_3}{\partial v_z} + 2\lambda v_z \right) \delta v_z = 0.$$ (2.13. egyenlet)

Mivel a δu_x, δu_y, δu_z variációk most már egymástól függetleneknek tekinthetők, ezért az egyenlet csak úgy állhat fenn a sebességkomponensek variációinak bármely értékére, ha az együtthatóik rendre zérusok:

$$\frac{1}{f_1} \frac{\partial f_1}{\partial v_x} + 2\lambda v_x = 0, \quad \frac{1}{f_2} \frac{\partial f_2}{\partial v_y} + 2\lambda v_y = 0, \quad \frac{1}{f_3} \frac{\partial f_3}{\partial v_z} + 2\lambda v_z = 0.$$ (2.14. egyenlet)

Az f_1, f_2, f_3 függvények mindhárman ugyanannak az egyenletnek a megoldásai a megfelelő független változóval, ezért e függvények alakja is megegyezik. A fentiekből látszik, hogy ez az eloszlásfüggvény sebességtérbeli izotrópiájának a következménye. A (2.14) egyenletnek megoldásai:

$$f_1(v_x) = a_1 e^{-\lambda v_x^2},$$
$$f_2(v_y) = a_2 e^{-\lambda v_y^2},$$
$$f_3(v_z) = a_3 e^{-\lambda v_z^2}.$$ (2.15. egyenlet)

Az a_1, a_2, a_3 integrációs állandókat a (2.2) normálási feltételből határozzuk meg a (2.8) és (2.9) figyelembevételével. Eszerint az f_1, f_2, f_3 eloszlásfüggvényeknek a megfelelő változó szerint vett integráljai eggyel egyenlőek. Vegyük pl. az f_1-et.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(v_x)\, dv_x = 1.$$ (2.16. egyenlet)

A (2.15)-öt behelyettesítve;

$$a_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda m_0 v_x^2}\, dv_x = 1.$$ (2.16'. egyenlet)

Vezessük be u_x helyett új független változónak a ξ-t a $\lambda v_x^2 = \xi^2$ képleten keresztül. Így a (2.16') egyenlet a következőbe megy át:

$$\frac{a_1}{\sqrt{\lambda}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2}\, d\xi = 1.$$

A matematikai tanulmányokból ismert, hogy az integrál értéke $\sqrt{\pi}$. Ennek alapján az integrációs állandóra $a_1 = \sqrt{\lambda/\pi}$ adódik. Ugyanezt az értéket kapjuk az a_2-re és az a_3-ra is.

Az $\tilde{f}(v_x, v_y, v_z)$ sebességeloszlási függvényre végül is a következő kifejezést kaptuk:

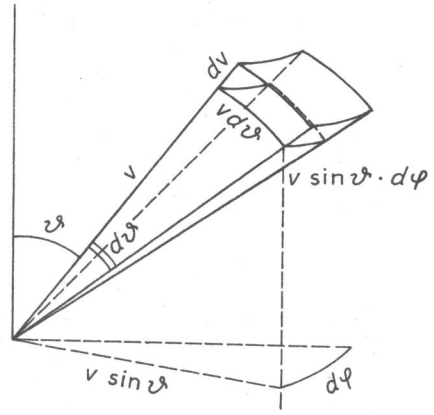
$$\tilde{f}(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\lambda\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}.$$ (2.17. egyenlet)

Mivel ezt az eloszlásfüggvényt először *Maxwell* határozta meg – lényegében az itt követett gondolatmenet alapján –, ezért az irodalom róla nevezte el Maxwell-féle sebességeloszlási függvénynek. A végleges alakban a λ paramétert a hőmérséklettel és a molekulák tömegével fejezzük ki. Ezt a kapcsolatot a következő pontban mutatjuk meg.

Visszatérve a (2.7), illetve a (2.8) képletekhez, azok mintájára könnyű felírni azon molekulák számát, amelyek helye az **r** pont körüli *dV* térfogatba, a sebességvektoruk végpontja pedig a *u* és *u* + *du*, ϑ és $\vartheta + d\vartheta$, φ és $\varphi + d\varphi$ polárkoordinátákkal jellemzett elemi sebességtartományba esik (25. ábra). Mivel egyensúlyi állapotról van szó, a hely szerinti eloszlás egyenletes, az $\tilde{f}$ eloszlásfüggvény pedig csak a *u*-tól függ, a sebesség irányától független. A keresett *dN* molekulaszám;

$$dN = \frac{N}{V} \tilde{f}(v)\, dV v^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dv.$$ (2.18. egyenlet)

25. ábra -



25. ábra

Az eloszlásfüggvény (2.17) alakját beírva:

$$dN = \frac{N}{V}\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\lambda^2 v^2} dV v^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi \, dv. \quad \text{(2.19. egyenlet)}$$

Ha bennünket azoknak a molekuláknak a száma érdekel, amelyek sebességének nagysága a *u* és *u* + *du* közé esik, bármilyen irányba mutasson is a sebességük, akkor ez a molekulaszám a (2.19) összefüggésből a szögekre történő integrálással adódik.

$$dN' = \frac{N}{V}\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\lambda u^2} dV v^2 \, dv \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

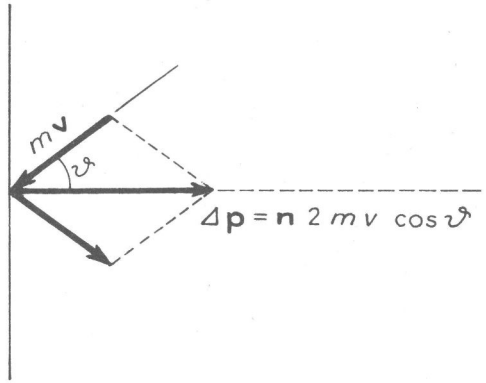
Az integrál értéke a teljes térszöggel, 4π-vel egyenlő, ezért

$$dN' = 4\pi \frac{N}{V}\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\lambda u^2} v^2 dV \, dv. \quad \text{(2.20. egyenlet)}$$

A gáz nyomásának és hőmérsékletének molekuláris értelmezése. Az ideális gáz állapotegyenlete

A megfontolásaink alapjául szolgáló kép ismét legyen az, hogy valamilyen *V* térfogatú edényben gázmolekulák röpködnek cikcakkos pályán ide-oda, miközben egymással és az edény falával ütköznek. Most először az edény falával való ütközés következményeit vizsgáljuk meg. Amint egy gázmolekula közelít az edény falához, a fal közvetlen közelében kölcsönhatásba kerül a falat alkotó molekulákkal. Ez a molekuláris kölcsönhatás egészen kicsi távolságon belül taszítóerőben nyilvánul meg, és a gázmolekulákat visszatéríti. A jelenség jó közelítéssel leírható úgy, hogy a falat sima szilárd felületnek gondoljuk, amelyről a molekulák a rugalmas ütközés szabályai szerint visszaverődnek. Szemeljünk ki gondolatban egy gázmolekulát, amely *u* sebességgel érkezik a falhoz, a merőlegessel ϑ szöget bezáró irányból (26. ábra).

26. ábra -



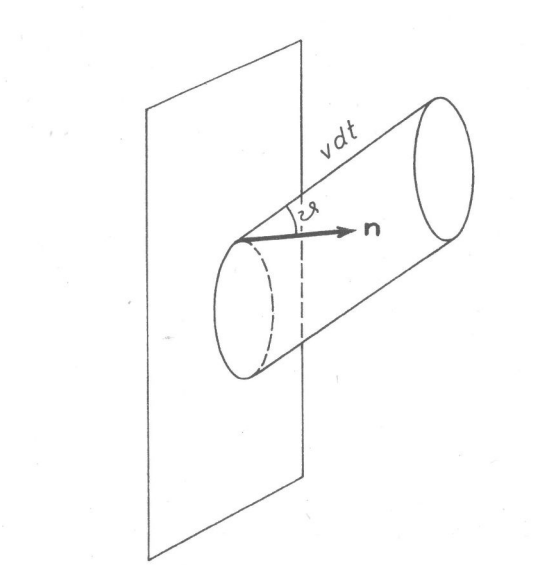
26. ábra

A molekula a falon rugalmasan visszaverődik, miközben sebességének a fallal párhuzamos összetevői nem változnak meg, a falra merőleges pedig ugyanolyan nagysággal ellentétes előjelűre változik. A visszaverődött gázmolekula impulzusának megváltozása: $\Delta \mathbf{p} = \mathbf{n}\, 2mv\, \cos\vartheta$, ahol **n** az edény

falára merőlegesen befelé mutató egységvektor. Az impulzusmegmaradás törvénye szerint ugyanilyen nagy, ellentétes irányú impulzust kap az edény fala. Mindegyik ütköző molekula ad át impulzust a falnak és sok ütközés esetén ezek időegységre vonatkoztatott eredője a felületre ható nyomóerőt eredményez. Az egységnyi felületre ható nyomóerő pedig a nyomást adja meg. A gáz nyomását a kinetikai elmélet tehát a falnak ütköző és onnan rugalmasan visszaverődő molekulák impulzusátadására vezeti vissza. A nyomás a vázolt gondolatmenet alapján egyszerűen kiszámítható.

Elgondolunk az edény falán egy *dF* felületelemet és először meghatározzuk azt az impulzust, amit ez a felületelem a róla visszaverődő molekuláktól *dt* idő alatt kap. A normálissal ϑ szöget bezáró irányból *u* sebességgel érkező molekula visszaverődésekor a falnak $\Delta p = 2mv\ \cos\vartheta$ impulzust ad át. Ezt meg kell szoroznunk a *dt* idő alatt *dF* -nek ütköző **v** sebességű molekulák számával. Utóbbira jó közelítéssel feltehető, hogy ez megegyezik azon molekulák számával, amelyek benne vannak a 27. ábrán látható *dF* fedőlapú *udt* alkotójú ferde hasábban, és sebességük nagysága a *u* és *u* + *du* közé, iránya pedig a $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ kúpszögbe esik. Emiatt a *dt* időtartamot gondolatban olyan kicsinek választjuk, hogy a *udt* út jóval kisebb legyen két egymás utáni molekulaütközés közötti távolságnál, az ún. *átlagos szabad úthossznál.* Egyébként a molekulaütközések kivinnék a molekulákat a tekintett hasábból, és nem érnék el a *dF* felületelemet. Ettől az esettől most eltekintünk, és feltesszük, hogy a hasábbeli molekulák csak az edény falával ütköznek.

27. ábra -



A hasáb térfogata

$dV = dF\, v\, dt \cos\vartheta.$

Ebben a térfogatban a (2.18) képlet szerint

$$dN = \frac{N}{V}\tilde{f}(v)v^3 \sin\vartheta\ \cos\vartheta\, dF\, dt\, dv\, d\vartheta\, d\varphi$$ (2.21. egyenlet)

számú, a (*u*, *u* + *du*) intervallumba eső sebességű olyan molekula van, amelyek mozgásiránya a $d\Omega = \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$ kúpszögbe esik. A mondottak alapján ennyi ütés éri *dt* idő alatt a *dF* felületelemet az adott irányból, és mindegyik átad neki $2mv\ \cos\vartheta$ impulzust. A *dF* felületnek *dt* idő alatt átadott összes impulzus kifejezését megkapjuk, ha a (2.21) kifejezést $2mv\ \cos\vartheta$-val megszorozzuk, és a szorzatot a *u*-re, ϑ-ra és φ-re integráljuk.

$$\Delta P = \frac{2Nm}{V} dF\, dt \int_0^\infty \tilde{f}(v)v^4 dv \int_0^{\pi/2} \cos^2\vartheta \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4\pi Nm}{3V} dF\, dt \int_0^\infty \tilde{f}(v)v^4 dv.$$

A levezetés gondolatmenetéből az is kitűnik, hogy ez a falnak átadott impulzus **−n** irányú. A *dF* felületelemmel és a *dt* időintervallummal elosztva, a fal felületegységére kifejtett nyomóerőt, tehát a gáz nyomását kapjuk:

$$p = \frac{\Delta P}{dF\, dt} = \frac{4\pi Nm}{3V} \int_0^\infty \tilde{f}(v)v^4 dv.$$ (2.22. egyenlet)

Az $\tilde{f}(v)$ eloszlásfüggvény ismeretében az integrál és vele együtt a gáz nyomása is kiszámítható. Mi most mégsem ezt tesszük, hanem kiszámítjuk a gáz mozgási energiáját, és azt hasonlítjuk össze a nyomás (2.22) kifejezésével, mert ebből az összevetésből érdekes eredményt kapunk. Először (*u* és *u*+*du*) sebességintervallumba eső molekulák mozgási energiáját írjuk fel. Ezt egyszerűen megkapjuk, ha egy molekula mozgási energiáját megszorozzuk a (*u és u*+*du*) közé eső molekulák számával:

$$dE = \frac{1}{2} m v^2 N\tilde{f}(v)v^2 dv \int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi mN\tilde{f}v^4 dv.$$

A sebesség nagyságára is integrálva, az edényben levő valamennyi gázmolekula mozgási energiáját kapjuk:

$$E = 2\pi mN \int_0^\infty \tilde{f}(v)v^4 dv.$$ (2.23. egyenlet)

A (2.22) képlettel összevetve, a gáz nyomása, térfogata és energiája között kapunk kapcsolatot. Nevezetesen:

$$p = \frac{2}{3}\frac{\bar{E}}{V}.$$ (2.24. egyenlet)

A levezetésből kitűnik, hogy mind a nyomás, mind a gáz mozgási energiája középértékként adódik, hiszen maga a *dN* molekulaszám, amit itt felhasználunk, a megfelelő állapottérbe eső molekulák átlagos számát jelenti. Másrészt a középérték (2.4) definíciója alapján is látszik, hogy a (2.23) valóban a gázmolekulák mozgási energiájának a középértékét adja. Az *N* molekulaszámmal osztva, az egy molekula mozgásenergiájának középértékét kapjuk:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{E}}{N}.$$ (2.25. egyenlet)

Ezt figyelembe véve a (2.24) kifejezés így is írható:

$$pV = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}.$$ (2.26. egyenlet)

A gáz mozgási energiájának $N\bar{\varepsilon}$ középértéke megegyezik a gáz belső energiájával, amit a termodinamikában *U*-val jelöltünk. Tehát:

$$pV = \frac{2}{3}U.$$ (2.26′. egyenlet)

Hasonlítsuk össze a most elméleti úton levezetett (2.26), illetve (2.26′) egyenletet a tapasztalati úton megállapított

$$pV = nRT.$$ (2.27. egyenlet)

állapotegyenlettel. A *pV* szorzat egyrészt arányos a molekulák mozgási energiájának középértékével, másrészt a fenomenológiai termodinamikában bevezetett abszolút hőmérséklettel. A kettő egybevetéséből látszik, hogy a hőmérsékletnek molekuláris értelmezés adható. Eszerint *a gáz abszolút hőmérséklete arányos a molekulák mozgási energiájának középértékével:*

$$T = \frac{2N}{3nR}\bar{\varepsilon}.$$ (2.28. egyenlet)

A gázok kinetikai elméletében ezzel a képlettel definiáljuk a rendszer hőmérsékletét. Itt *n* a mólok számát, *R* pedig az egyetemes gázállandót jelöli. Vezessük be az egy mólnyi gázban levő molekulák számának jelölésére az N_A *Avogadro-számot*, az R/N_A hányadosra a $k = R/N_A$ *Boltzmann-állandót.*

Az egy molekula transzlációs mozgási energiájának középértékére így az

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$ (2.29. egyenlet)

kifejezés adódik.

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy a gázok kinetikai elméletében a nyomásnak és a hőmérsékletnek szemléletes molekuláris értelmezése adódott. Előbbit az edény falába ütköző és onnan visszaverődő molekulák impulzusának megváltozása okozza, az utóbbi pedig a molekulák mozgási energiájának a középértékével arányos mennyiség. A nyomás kiszámítása a hőmérséklet (2.28) definíciójával együtt természetes módon vezet az ideális gázok állapotegyenletéhez. Az állapotegyenlet tehát a kinetikai elméletben levezethető, ha a hőmérsékletet a már említett módon definiáljuk.

Vegyük észre, hogy az állapotegyenlet levezetéséhez nem volt szükségünk az eloszlásfüggvény konkrét kifejezésére. Utóbbira a fizikai mennyiségek (pl. a gáz nyomása, energiája) középértékeinek a kiszámításánál van szükség. Az állapotegyenlet ezek kapcsolatát fejezi ki, és mint látjuk, az megadható az eloszlásfüggvény ismerete nélkül is.

A hőmérséklet (2.28) definíciójának felhasználásával meghatározhatjuk a Maxwell-féle sebességeloszlás (2.17) kifejezésében szereplő λ paramétert. E célból kiszámítjuk egy molekula mozgási energiájának a középértékét. A (2.25) és (2.23) alapján:

$$\bar{\varepsilon} = 2\pi m\int_0^{\infty} \tilde{f}(v)v^4 dv = 2\pi m\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2}\int_0^{\infty} e^{-\lambda m^2}v^4 dv.$$

Az integrál könnyen kiszámítható, és eredményül $\frac{3}{8}\pi^{1/2}\lambda^{-5/2}$ adódik. Ezt behelyettesítve:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3m}{4\lambda}.$$ (2.30. egyenlet)

Az $\bar{\varepsilon}$ (2.29) kifejezésével összevetve, λ-ra a

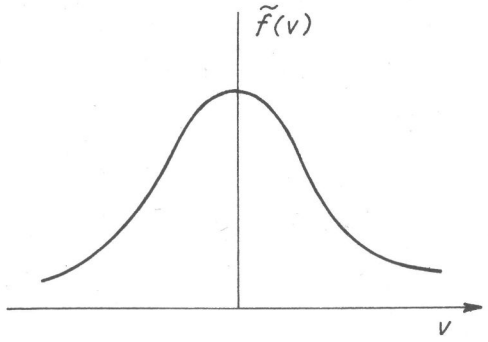
$$\lambda = \frac{m}{2kT}.$$ (2.31. egyenlet)

mennyiséget kapjuk. Ennek tekintetbevételével a Maxwell-féle sebességeloszlásra végül is az

$$\tilde{f}(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$ (2.32. egyenlet)

eloszlásfüggvény adódik (28. ábra).

28. ábra -



A Maxwell-féle sebességeloszlás és néhány fontosabb mennyiség középértéke

Minthogy a molekulák hely szerinti eloszlása az egyensúlyi állapotban egyenletes, a sebességekre való eloszlás megegyezik a molekulák mechanikai állapotok szerinti eloszlásával. Ennek pontos ismeretében nemcsak arra a kérdésre tudunk válaszolni, hogy mennyi a molekulák átlagos száma valamilyen sebességtartományban, hanem a gázt jellemző fizikai mennyiségek középértékeit is ki tudjuk számítani. Mivel ezeknek a tényleges mennyiségektől való relatív eltérése a szabadsági fokok nagy száma miatt elhanyagolhatóan kicsi, a középértéket a megfelelő fizikai mennyiséggel azonosítjuk. így a kinetikai elmélet alapján a gázra vonatkozó mennyiségek elméleti úton meghatározhatók.

Mielőtt néhány fontosabb mennyiség középértékét kiszámítanánk, még egyszer felírjuk azoknak a molekuláknak az átlagos számát, amelyek sebességkomponensei a és u_x *és* u_x+du_x, u_y *és* u_y+du_y, valamint a u_z és u_z+du_z közé esnek.

$$dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\left(u_x^2+u_y^2+u_z^2\right)}{2kT}} du_x du_y du_z. \quad \text{(2.33. egyenlet)}$$

Ha a sebesség nagysága szerinti eloszlására vagyunk kíváncsiak, akkor azon molekulák átlagos száma szolgál kiindulásul, amelyek sebességének nagysága a u *és* $u+du$ közé esik. Ez a molekulaszám:

$$dN' = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \quad \text{(2.34. egyenlet)}$$

Mint korábban megbeszéltük, a *dN*/*N,* illetve a *dN'*/*N* hányados annak a valószínűségét adja meg, hogy egy találomra kiszemelt molekula sebessége a megfelelő intervallumba esik:

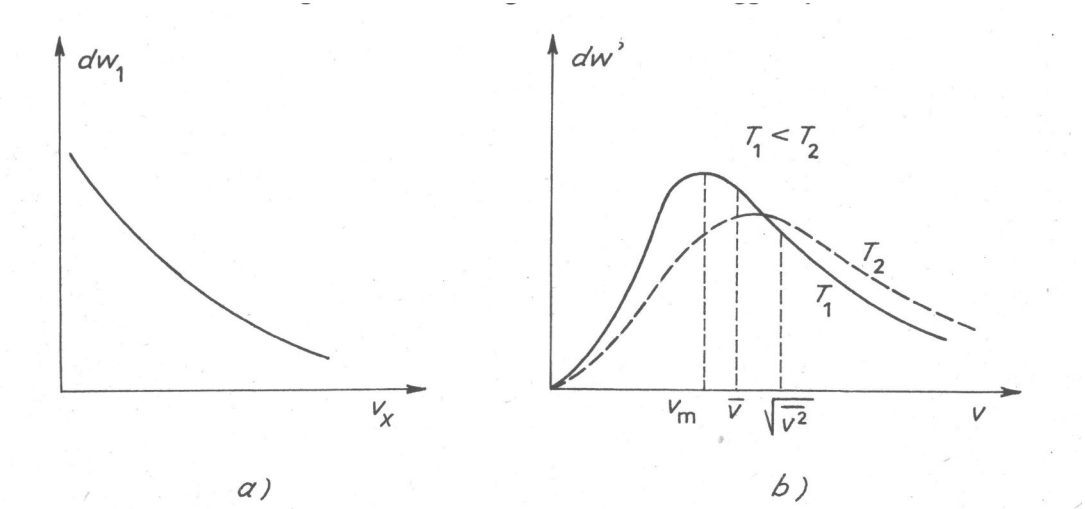
$$dw = \frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \quad \text{(2.35. egyenlet)}$$

$$dw' = \frac{dN'}{N} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv. \quad \text{(2.36. egyenlet)}$$

Az előbbi a sebességkomponensek szerinti, az utóbbi pedig a sebesség nagysága szerinti valószínűségi eloszlást írja le. A (2.35) összhangban van *Maxwell* feltevésével, miszerint a sebességkomponensekre vonatkozó molekulaeloszlások egymástól függetlenek. A 29. *a*), *b*) ábrákon feltüntettük a

$$dw_1 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x,$$

29. ábra -



és a *dw'* valószínűségeket, mint a megfelelő változók függvényeit. Az előbbi az e^{-x^2} függvény szerint viselkedik, és ennek megfelelően tart zérushoz, midőn a $u_x \to \infty$. Ezzel szemben a sebesség nagysága szerinti eloszlásfüggvény szerint. A tapasztalat a Maxwell-féle sebességeloszlással nagyon jól

egyezik. Az egészen kicsi vagy nagyon nagy sebességű molekulák rendkívül kis valószínűséggel fordulnak elő. A legvalószínűbb sebességérték a (2.36) függvény maximumának megfelelő $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$. Ebből látszik, hogy u_m a hőmérséklet négyzetgyökével arányosan változik, és ennek megfelelően minél nagyobb a gáz hőmérséklete, annál nagyobb valószínűséggel fordulnak elő nagy sebességű molekulák.

A mechanika Hamilton-féle kanonikus tárgyalásmódjában a sebességkomponensek helyett az ún. általános impulzusokkal adjuk meg az anyagi pontok mechanikai állapotát. Ennek megfelelően beszélhetünk a molekulák impulzus szerinti eloszlásáról. Mivel **p** = *m***v,** ezért a (2.35) és (2.36)-ból egyszerű helyettesítéssel megkapjuk az impulzus szerinti molekulaeloszlást mind a komponensekre, mind az impulzus nagyságára.

$$dw = \frac{dN}{N} = \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\left(p_x^2+p_y^2+p_z^2\right)}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \quad \text{(2.37. egyenlet)}$$

$$dw' = \frac{dN'}{N} = \frac{4\pi}{2\pi mkT^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp. \quad \text{(2.38. egyenlet)}$$

Ezekben a képletekben *dN,* illetve *dN′* azoknak a molekuláknak az átlagos számát jelenti, amelyek impulzuskomponensei a p_x és $p_x + dp_x$, p_y és $p_y + dp_y$, valamint a p_z *és* $p_z + dp_z$ közé esnek, illetve az impulzus nagysága a p és $p + dp$ közé esik. Említettük már, hogy a statisztikus mechanikában inkább a fázistérbeli állapotokra való eloszlást és ennek megfelelően az impulzus szerinti eloszlást szoktuk használni. Most csupán a későbbi összehasonlítás kedvéért írtuk fel ezeket a képleteket.

Ugyanilyen okból felírjuk még a molekulák energia szerinti eloszlását is.

A mozgási energia $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ kifejezéséből $p^2 = 2m\varepsilon$ és $dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon$. Ezeket a (2.38)-ba behelyettesítve, az energia szerinti eloszlást kapjuk:

$$dN_\varepsilon = N \frac{2}{\sqrt{\pi}\left(kT\right)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon. \quad \text{(2.39. egyenlet)}$$

Visszatérve a Maxwell-féle sebességeloszláshoz, megjegyezzük, hogy elméletileg minden sebesség előfordul, mert hiszen $v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ függvény aszimptotikusan tart zérushoz, midőn $v \to \infty$-hez. Így az egészen nagy sebességek előfordulási valószínűsége sem zérus, bár nagyon kicsi. A valóságban azonban a vákuumbeli c fénysebességnél nagyobb sebességek a relativitáselmélet szerint nem léphetnek fel. Az ellentmondás oka nyilvánvalóan az, hogy a Maxwell-eloszlás levezetésénél a klasszikus mechanika álláspontjára helyezkedtünk. Az eltérés normális feltételek mellett lényegtelen, ugyanis pl. szobahőmérsékleten $u_m \ll c$. Érdemes megbecsülni azt a hőmérsékletet, amelynél a relativisztikus hatások jelentősek lehetnek. Vegyük határnak a $u_m = c$ egyenlőségből adódó értéket. Így a $kT \approx mc^2$ alapján hidrogénmolekulára $\approx 10^{13}$ K adódik.

Most rátérünk a gáz állapotára jellemző néhány mennyiség középértékének a kiszámítására. Vegyük először a sebesség valamelyik komponensét, pl. a v_X-et.

$$\overline{v}_x = \int v_x dw = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m\left(v_y^2+v_z^2\right)}{2kT}} dv_y dv_z.$$

A v_X szerint vett integrál értéke zérus, mert az integrandusz páratlan függvény, és az integrációs tartomány $-\infty$ -től $+\infty$-ig terjed. Hasonlóképpen adódik a másik két komponensre is. Tehát

$$\overline{v}_x = \overline{v}_y = \overline{v}_z = 0. \quad \text{(2.40. egyenlet)}$$

Ennek az eredménynek az a fizikai tartalma, hogy a gázban bármely egyenes mentén az előre és hátra mozgások valószínűsége ugyanaz.

Nézzük most a sebesség nagyságának, majd a négyzetének a középértékét.

$$v = \int v \, dw' = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \quad \text{(2.41. egyenlet)}$$

$$\overline{v^2} = \int v^2 \, dw' = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = 3\frac{kT}{m}. \quad \text{(2.42. egyenlet)}$$

Ez az utóbbi képlet teljes összhangban van a hőmérséklet molekuláris alapokon nyugvó (2.28) értelmezésével, miszerint a gáz abszolút hőmérséklete arányos a molekulák mozgási energiájának a középértékével. A (2.29) szerint $\overline{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$. Ugyanezt az eredményt kapjuk a (2.42) összefüggés alapján is, hiszen

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT.$$

Hasonlítsuk össze a legvalószínűbb sebesség, a sebesség középértékének és a sebességnégyzet középértékéből vont négyzetgyöknek az értékét:

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}; \qquad \overline{v} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}, \qquad \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

$$v_m : \overline{v} : \sqrt{\overline{v^2}} = 1 : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1 : 1{,}128 : 1{,}225. \quad \text{(2.43. egyenlet)}$$

Az összehasonlításból látszik, hogy mind a $\bar{v}$ mind a $\sqrt{\overline{v^2}}$ nagyobb a legvalószínűbb sebességnél. Az előbbi mintegy 13%-kal, az utóbbi pedig 22,5%-kal.

A pontosabb tájékozódás kedvéért érdemes kiszámítani a fenti sebességértékeket pl. T = 273,15 K = 0°C-ra. A következő táblázatban feltüntettük ezeket néhány gázra.

Gáz	$\sqrt{\overline{v^2}}$	$\bar{v}$	u_m(m/s)
H_2	1838	1694	1487
O_2	461	425	377
I_2	164	151	138
N_2	492	453	398

Tanulságos eredményt kapunk akkor is, ha a legvalószínűbb sebességnek megfelelő mozgási energiát hasonlítjuk össze az energia középértékével. Ugyanis

$$\varepsilon_m = \frac{1}{2} m v_m^2 = kT, \qquad \text{míg} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT.$$

Az egy molekulára jutó átlagos energia 50%-kal nagyobb, mint a legvalószínűbb sebességgel képezett energia. Ennek az az oka, hogy a nagyobb sebességű molekulák nagyobb hányaddal járulnak hozzá a gáz energiájához, mint a kisebb sebességűek.

A molekulák mozgási energiájának középértéke független attól, hogy milyen fajta molekuláról van szó, az ugyanis csak a hőmérséklettől függ. Ez egy nevezetes eredmény és mint később látni fogjuk egy általános tételnek, az ún. *ekvipartíciótétel*nek a speciális esete. Eszerint a mozgási energia egyenletesen oszlik el a szabadsági fokokra úgy, hogy mindegyikre $kT/2$ jut. [4] Mivel egy szabadon mozgó egyatomos molekulánál a szabadsági fokok száma 3, ezért $\bar{\varepsilon} = 3 \cdot \frac{kT}{2}$.

Az egy molekula közepes energiáját ismerve, könnyű felírni egy edényben levő egyatomos ideális gáznak – mint egésznek – a belső energiáját. Mivel ideális gáznál a molekulák közötti kölcsönhatási energiától eltekintünk, annak belső energiája megegyezik a gáz mozgási energiájának középértékével. Tehát

$$U = \bar{E} = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} NkT. \qquad \text{(2.44. egyenlet)}$$

[4] Az ekvipartíciótétel nemcsak a transzlációs mozgási energiára vonatkozik, hanem minden olyan energiára, amely a változók homogén négyzetes kifejezéseként felírható. Így pl. a rezgési vagy a forgási energiára is igaz.

Tegyük fel, hogy egy mólnyi mennyiségű gázról van szó. Ekkor $Nk = R$, az egyetemes gázállandó. A (2.44) egy fontos eredményt tartalmaz; nevezetesen azt, hogy az ideális gáz belső energiája egyedül a hőmérséklettől függ. Független pl. a gáz térfogatától. Ezt a fenomenológiai termodinamikában a Gay-Lussac-kísérlet alapján állapítottuk meg. A kinetikai elméletben az eloszlásfüggvényből egyszerű számítással adódik.

A belső energia (2.44) kifejezéséből ismert módon kapjuk a gáz állandó térfogaton vett mólhőjét:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}R.$$ (2.45. egyenlet)

Az állandó nyomáson vett mólhő pedig:

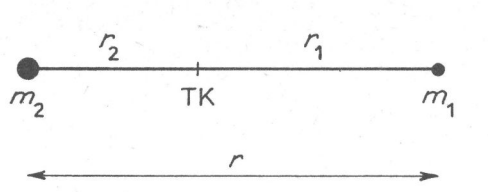
$$C_p = \frac{\partial}{\partial T}(U + pV)_p = \frac{\partial U}{\partial T} + R = \frac{5}{2}R.$$ (2.46. egyenlet)

A kétatomos molekulák belső energiája és mólhője

Eddig a gázmolekulák transzlációs mozgásával foglalkoztunk, és a molekulákat anyagi pontoknak tekintettük. Ez megtehető akkor, ha egyatomos gázról van szó, de többatomos gáznál figyelembe kell vennünk a molekulák ún. belső mozgását is. A legegyszerűbb példán, a kétatomos molekulán könnyen belátható, hogy az atomok a transzlációs mozgás mellett még foroghatnak és rezeghetnek is, és ezek a mozgásformák is hozzájárulnak a gáz ún. belső energiájához, valamint a mólhőjéhez.

Gondoljunk kétatomos molekulára, amelyet a klasszikus mechanikából vett modellel, két egymástól *r* távolságra levő anyagi ponttal ábrázolunk (30. ábra).

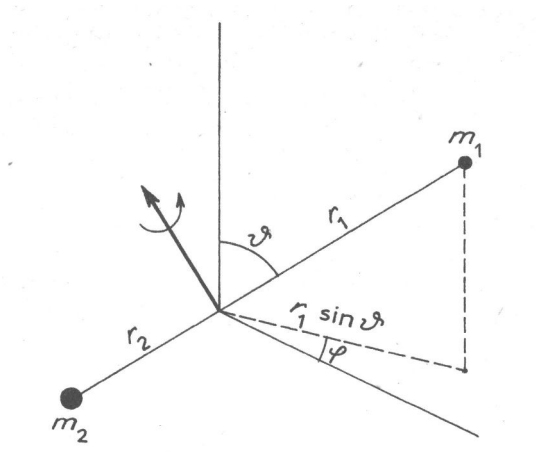
30. ábra -



Az m_1, illetve m_2 tömegű pontok a két atomot jelentik. Az *r* távolságot a molekula elektromosan töltött részei közötti kölcsönhatás határozza meg. Egyelőre feltételezzük, hogy *r* állandó. A két tömegpont tehát merev összeköttetésben van egymással. Ezt a modellt hívjuk *rotátor*nak. Az ilyen mechanikai rendszer mozgását vizsgálva, azonnal megállapíthatjuk, hogy az egyrészt transzlációs mozgást végezhet, amely leírható a

tömegközéppontba (TK) képzelt összes tömeg mozgásaként, másrészt a két tömegpont, mint merev test foroghat a tömegközépponton átmenő tengelyek körül. A forgás a transzlációtól teljesen független, ezért külön vizsgálható. A tömegközépponton átmenő, bármelyik tengely körüli forgás felbontható a két tömegpontot összekötő egyenesre merőleges síkbeli két tengely körüli forgásra. Utóbbiakat egymásra merőlegesnek szoktuk választani. Mivel az atomokat ebben a modellben kiterjedés nélküli anyagi pontoknak tekintjük, az őket összekötő egyenes körül nem forog a rendszer. A merev összeköttetésre vonatkozó feltevés miatt a rendszernek öt szabadsági foka van: három transzlációs és két rotációs. Ha a molekula energiáját vagy mólhőjét akarjuk meghatározni, akkor az eddig tárgyalt transzlációs energiához hozzá kell vennünk a forgómozgásból származót is. A kinetikai elmélet alapkoncepcióját követve, ehhez ismernünk kellene a molekula forgó mozgására vonatkozó eloszlásfüggvényt. Utóbbiból azután középérték-számítással adódnak a rendszert jellemző fizikai mennyiségek.

31. ábra -



Célszerű az atomok helyzetét gömbi polárkoordinátákban megadni. Most csak a molekula forgó mozgását vizsgáljuk, ezért a koordináta-rendszer középpontjának a tömegközéppontot választjuk (31. ábra). Az egyik atom r_1, a másik r_2 távolságra van az őket összekötő egyenesen levő tömegközépponttól. Mivel feltevésünk szerint az r állandó, a két atom a molekula forgása során az r_1, illetve az r_2 sugarú gömbfelületen mozog. Az atomokat összekötő egyenes, az ún. molekulatengely irányát megadó két polárszöget ϑ-val, illetve φ-vel jelölve, az egyik atom gömbi polárkoordinátái r_1, ϑ, φ a másiké r_2, $\pi - \vartheta$, $\varphi - \pi$. Az atomok forgási sebességét felbontjuk két összetevőre: a délkör, illetve a szélességi kör érintői menti v_ϑ és v_φ összetevőkre.

$$v_{1\vartheta} = r_1\dot{\vartheta}, \qquad v_{1\varphi} = r_1 \sin\vartheta \cdot \dot{\varphi}$$

$$v_{2\vartheta} = -r_2\dot{\vartheta}, \qquad v_{2\varphi} = r_2 \sin(\pi - \vartheta) \cdot \dot{\varphi} = r_2 \sin\vartheta \cdot \dot{\varphi}$$

A kétatomos molekula forgási energiája:

$$\varepsilon_f = \frac{1}{2}m_1\left(v_{1\vartheta}^2 + v_{1\varphi}^2\right) + \frac{1}{2}m_2\left(v_{2\vartheta}^2 + v_{2\varphi}^2\right) = \frac{1}{2}\left(m_1r_1^2 + m_2v_2^2\right)\left(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta\cdot\dot{\varphi}^2\right) = \frac{1}{2}\Theta\left(\dot{\vartheta}^2 + \sin\vartheta\dot{\varphi}^2\right),$$

ahol $\Theta = m_1r_1^2 + m_2r_2^2$ a molekula forgástengelyre vonatkoztatott tehetetlenségi nyomatéka.

A forgó mozgás sebességeloszlási függvényét ugyanazzal a gondolatmenettel határozhatjuk meg, mint a transzlációsét. A levezetéstől éppen ezért itt eltekintünk, és csak a végeredményt közöljük. Az eloszlásfüggvény:

$$f_f\left(v_\vartheta,\ v_\varphi\right) = Ae^{-\frac{\Theta}{2kT}\left(\dot{\vartheta}^2+\sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2\right)} \quad \text{(2.47. egyenlet)}$$

Az *A* állandót az eloszlásfüggvény

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int f_f d\dot{\vartheta}^2\sin^2\vartheta\, d\dot{\varphi}^2 = 1. \quad \text{(2.48. egyenlet)}$$

normálási feltételéből lehet meghatározni. Ez az egyenlet nyilvánvaló, ha meggondoljuk, hogy f_f-nek valószínűségsűrűség értelme van a forgási sebesség terében. Az utóbbi tér kétdimenziós, és elemi tartománya arányos a $d\dot{\vartheta}\sin\vartheta\, d\dot{\varphi}$-tal akármelyik atomra vonatkoztatjuk is. Az arányossági tényezőt belefoglaljuk az f_f-be. Az eloszlásfüggvény (2.47) alakját (2.48)-ba beírva, az *A* állandóra az integrál kiszámításával

$$A = \frac{\Theta}{2\pi kT}$$

adódik. Ennélfogva

$$f_f\left(v_\vartheta,\ v_\varphi\right) = \frac{\Theta}{2\pi kT}e^{-\frac{\Theta}{2kT}\left(\dot{\vartheta}^2+\sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2\right)} \quad \text{(2.49. egyenlet)}$$

Mind a két forgási szabadsági fokra ugyanolyan alakú eloszlásfüggvényt kaptunk, mint a transzlációs sebességkomponensekre, nevezetesen $e^{-\lambda v_x^2}$-et.

Számítsuk ki ezek után a forgási energia középértékét.

$$\bar{\varepsilon}_f = \frac{\Theta}{2\pi kT}\int_{-\infty}^{+\infty}\int\frac{1}{2}\Theta\left(\dot{\vartheta}^2 + \sin^2\vartheta\cdot\dot{\varphi}^2\right)e^{-\frac{\Theta}{2kT}\left(\dot{\vartheta}^2+\sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2\right)}d\dot{\vartheta}^2\sin^2\vartheta\,d\dot{\varphi} =$$

$$= \frac{\Theta^2}{2\pi kT}\int_{-\infty}^{+\infty}\dot{\vartheta}^2 e^{-\frac{\Theta}{2kT}\dot{\vartheta}^2}d\dot{\vartheta}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\Theta}{2kT}\sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2}\sin^2\vartheta\,d\dot{\varphi} +$$

$$+ \frac{\Theta^2}{2\pi kT}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\Theta}{2kT}\dot{\vartheta}^2}d\dot{\vartheta}\int_{-\infty}^{+\infty}\sin^2\vartheta\cdot\dot{\varphi}^2 e^{-\frac{\Theta}{2kT}\sin^2\vartheta\dot{\varphi}^2}\sin\vartheta\,d\dot{\varphi}.$$

Az itt szereplő $\int_{-\infty}^{+\infty}x^2e^{-\alpha x^2}dx$, illetve $\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\alpha x^2}dx$ alakú integrálok könnyen kiszámíthatók, és eredményül az elsőre $\frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}}$ a másodikra $\sqrt{\pi/\alpha}$-t kapunk.

A forgási energia középértéke tehát

$$\bar{\varepsilon}_f = kT. \quad \text{(2.50. egyenlet)}$$

A levezetésből egyúttal az is látszik, hogy mindegyik forgási szabadsági fokra *kT*/2 energia jut átlagosan. Ez megegyezésben van a később tárgyalandó ekvipartíciótétellel.

A kétatomos molekulákból álló ideális gáz belső energiájának a kiszámításánál a forgó mozgásból származó energiát is figyelembe kell vennünk a transzlációs mozgási energia mellett. Egy mólra számítva:

$$U = N\left(\bar{\varepsilon}_t + \bar{\varepsilon}_f\right) = N\left(\frac{3}{2}+1\right)kT = \frac{5}{2}NkT. \quad \text{(2.51. egyenlet)}$$

Ebből a hőmérséklet szerinti differenciálással kapjuk az állandó térfogaton vett mólhőt

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{5}{2}Nk = \frac{5}{2}R. \quad \text{(2.52. egyenlet)}$$

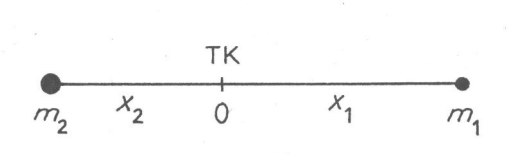
Néhány kétatomos gáz szobahőmérsékleten mért mólhőadataival összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy a mindennapi körülmények között (pl. szobahőmérsékleten, normális légköri nyomáson) elég jó közelítést ad a merev rotátor modell. Magasabb hőmérsékleten végzett mérések viszont azt mutatják, hogy a mólhő jóval nagyobb, mint amit a (2.52) képlet alapján várhatunk. Az ellentmondás abból fakad, hogy még nem vettük figyelembe az atomok lehetséges rezgőmozgását.

Gáz	$\frac{C_V}{R}$	$\frac{C_p - C_V}{R}$	$\frac{C_p}{C_V}$

H_2	2,44	0,995	1,41
HCL	2,54	1,02	1,41
N_2	2,45	1,005	1,404
CO	2,48	1,005	1,404
O_2	2,50	1,004	1,401
NO	2,51	1,005	1,4
Cl_2	3,02	1,09	1,36
H_2O(vízgőz)	3,3	1,06	1,32
CO_2	3,4	1,02	1,3
CH_4 (metán)	3,25	1,01	1,31

Ismét kétatomos molekulára gondolva, az atomok az őket összekötő egyenes mentén rezeghetnek. Kis kitérések esetén az atomok rezgése harmonikus, a kétatomos molekula tehát két együtt rezgő lineáris oszcillátornak tekinthető.

32. ábra -



Nézzük az atomok rezgését kicsit részletesebben. A molekula tengelyét válasszuk a koordináta-rendszerünk *x* tengelyének (32. ábra). Az atomokat most is tömegpontoknak tekintjük m_1 illetve m_2 tömegekkel. A megfelelő koordináták x_1, illetve x_2. Mivel csak a rezgőmozgást vizsgáljuk, a koordináta-rendszer origóját a molekula tömegközéppontjába képzeljük. Az atomok rezgését leíró mozgásegyenletek:

$m_1\ddot{x}_1 = F_{12}$; (2.53. egyenlet)

$m_2\ddot{x}_2 = F_{21}$, (2.54. egyenlet)

ahol $F_{12}=-F_{21}$ az atomok között ható, rezgést keltő rugalmas erő, amelyet az egyensúlyi helyzethez viszonyított elmozdulással arányosnak és ellentétes irányúnak veszünk fel: [5]

$$F_{21} = -D(x - x_0).$$ (2.55. egyenlet)

Itt D az anyagra jellemző együtthatót jelöl, $x = x_2 - x_1$ a két atom közötti távolság, x_0 ugyanezt jelenti az egyensúlyi helyzetben. A tömegközéppont

$$x_{TK} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

definícióját tekintetbe véve, látszik, hogy az atomok a molekulatengelyen a tömegközépponttól balra, illetve jobbra az

$$x_1 = -\frac{m_2}{m_1 + m_2} x,$$ (2.56. egyenlet)

$$x_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} x$$ (2.57. egyenlet)

koordinátájú pontokban helyezkednek el.

Szorozzuk meg a (2.53) egyenletet m_2-vel, a (2.54)-et m_1-gyel, és vegyük az így kapott egyenletek különbségét:

$$m_1 m_2 (\ddot{x}_2 - \ddot{x}_1) = m_1 F_{21} - m_2 F_{12}.$$

Mivel $F_{12} = -F_{21}$, ezért

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\ddot{x}_2 - \ddot{x}_1) = F_{21}.$$ (2.58. egyenlet)

A

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

[5] A kétatomos molekulák kvantummechanikai tárgyalásánál kiderül, hogy a két atom magja közötti eredő kölcsönhatás az egyensúlyi helyzet közelében jól közelíthető a rugalmas erővel. Lásd Nagy Károly; Kvantummechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1978. 225. o.

jelölést bevezetve, a (2.58) összefüggés a következő egyszerű alakot veszi fel:

$$\mu\ddot{x} = F_{21}.$$ (2.59. egyenlet)

A két atom közötti x távolság (pontosabban szólva, az atomok egymáshoz viszonyított relatív koordinátája) ezt az egy tömegpont mozgásegyenletére emlékeztető egyenletet elégíti ki. A μ tömegdimenziójú mennyiséget a kétatomos molekula *redukált tömeg*ének nevezzük. Az F_{21} erő (2.55) kifejezését behelyettesítve, a lineáris oszcillátor mozgásegyenletét kapjuk a μ redukált tömeggel és a $\xi = x - x_0$ jelöléssel:

$$\mu\ddot{\xi} = -D\xi.$$

Ennek általános megoldása:

$$\xi = A\cos(\omega t + \delta),$$ (2.60. egyenlet)

ahol

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{\mu}}$$

a rezgés körfrekvenciája, A és δ integrációs állandókat jelentenek. Utóbbiak értékére a mólhő számításánál nem lesz szükségünk.

A két atom relatív távolsága az

$$x = x_0 + A\cos(\omega t + \delta)$$ (2.61. egyenlet)

függvény szerint periodikusan változik az x_0 egyensúlyi távolság körül. Ezt a függvényt a (2.56) és (2.57) egyenletbe helyettesítve, látszik, hogy mindkét atom harmonikus rezgőmozgást végez az egyensúlyi helyük körül ugyanazzal a frekvenciával.

Az atomok rezgőmozgásának a gáz belső energiájához való járulékát a rezgési energia középértékeként számítjuk ki. Ehhez szükségünk van az atomok rezgési állapotok szerinti eloszlásfüggvényére. Mivel a levezetése a fentiekhez hasonlóan történik, ezért ezt most mellőzzük, és azonnal az eloszlásfüggvényt írjuk fel.

$$f_r = Be^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}}.$$ (2.62. egyenlet)

ε_r a kétatomos molekula rezgési energiája:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x-x_0)^2 = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2(x-x_0)^2. \quad \text{(2.63. egyenlet)}$$

A *B* együtthatót az

$$\int_{+\infty}^{-\infty}\int f_x\,dx\,d\dot{x} = 1$$

normálási feltételből határozzuk meg. [6] Egyszerű integrálással adódik:

$$B = \frac{\mu\omega}{2\pi kT}. \quad \text{(2.64. egyenlet)}$$

Számítsuk ki ezek után a rezgési energia középértékét.

$$\overline{\varepsilon_x} = \int_{+\infty}^{-\infty}\int \varepsilon_x f_x\,dx\,d\dot{x} = \frac{\mu\omega}{2\pi kT}\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}\mu\dot{x}^2 e^{-\frac{\mu}{2kT}\dot{x}^2}d\dot{x}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\mu\omega^2}{2kT}(x-x_0)^2}dx + \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}\mu\omega^2(x-x_0)^2 e^{-\frac{\mu\omega^2}{2kT}(x-x_0)^2}dx\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}e^{-\frac{\mu}{2kT}\dot{x}^2}d\dot{x}\right].$$

Ugyanilyen típusú integrálok fordultak elő a forgási energia kiszámításánál is. A már megismert értéküket beírva, a rezgési energia középértékére is

$$\overline{\varepsilon_x} = kT \quad \text{(2.65. egyenlet)}$$

értéket kapunk.

A levezetésből kitűnik, hogy mind a mozgási, mind a helyzeti energiának *kT*/2 a középértéke, és e kettő összege adja a *kT* közepes energiát.

A kétatomos molekula átlagos teljes energiája a három mozgásformának megfelelő energiák középértékeinek az összegével egyenlő:

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon_t} + \overline{\varepsilon_f} + \overline{\varepsilon_x} = \frac{7}{2}kT. \quad \text{(2.66. egyenlet)}$$

Egy mól kétatomos gáz belső energiája ennek megfelelően;

$$U = \frac{7}{2}RT. \quad \text{(2.67. egyenlet)}$$

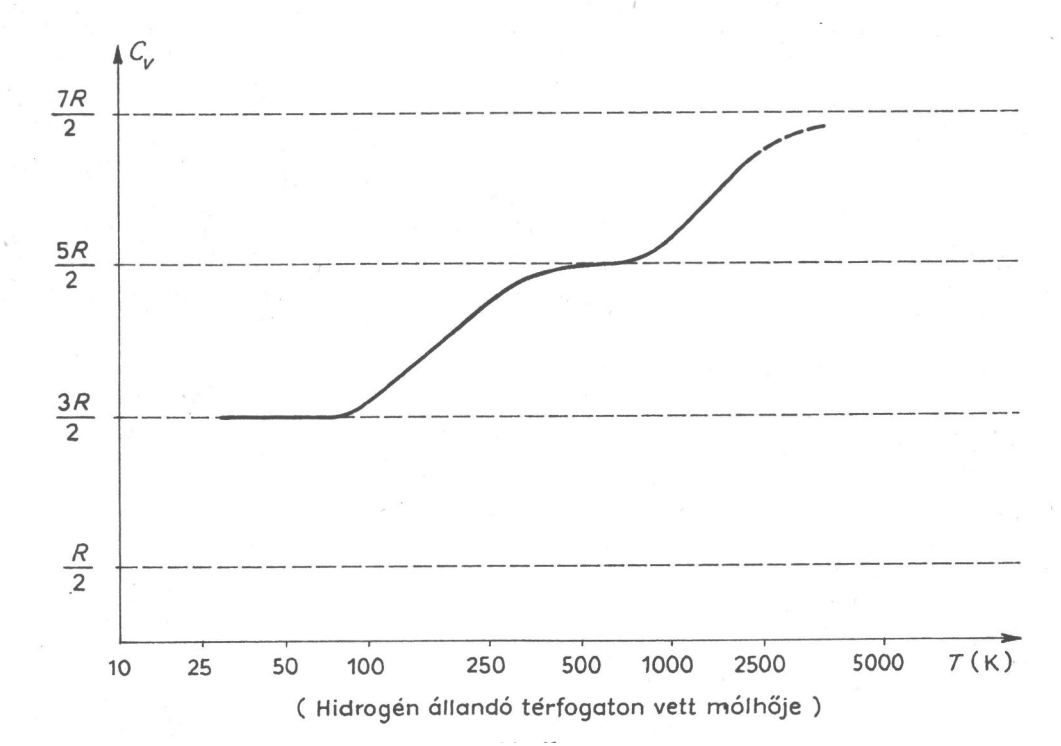
[6] Az erő (2.55) kifejezése csak az egyensúlyi hely környezetében ad jó közelítést, ezért az integrálási tartománynak nem szabadna a −∞-től +∞-ig terjednie. Nem követünk el azonban nagy hibát, ha mégis a végtelenig terjesztjük ki a határokat, mert az exponenciális tényező az integranduszt igen gyorsan lecsökkenti a maximumhely mindkét oldalán.

Az állandó térfogaton vett mólhője:

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{7}{2}RT. \quad \text{(2.68. egyenlet)}$$

Eszerint a mólhő független a hőmérséklettől és a gáz fajtájától, ugyanis minden kétatomos gázra $\frac{7}{2}R$. A kísérletek ezzel szemben azt mutatják, hogy a C_V változik a hőmérséklettel, és csak nagyon magas hőmérsékleten egyezik meg az elméletileg jósolt $\frac{7}{2}R$ értékkel (33. ábra). Igen alacsony hőmérsékleten az egyatomos gázra jellemző 3/2 *R* értéket veszi fel. Ez azt jelenti, hogy alacsony hőmérsékleten csak a transzlációs mozgásforma nyilvánul meg. A forgási és a rezgési szabadsági fokok „befagynak”, és emiatt nem adhatnak járulékot sem a belső energiához, sem a mólhőhöz.

33. ábra -



(Hidrogén állandó térfogaton vett mólhője)

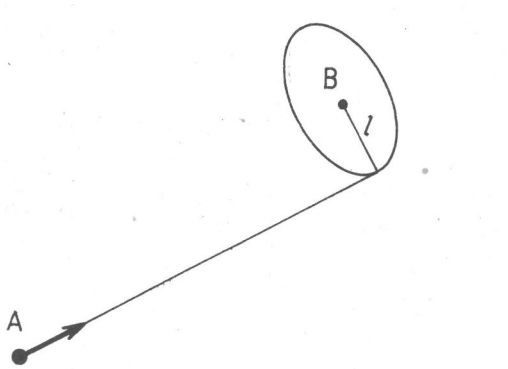
A kinetikai gázelmélet és a tapasztalat közötti ellentmondás okát a kvantummechanika derítette ki. Az utóbbi szerint mind a forgó mozgás, mind a harmonikus rezgés energiája kvantált, vagyis diszkrét energiaértékek felelnek meg ezeknek a mozgásállapotoknak. [7] Ha a kT energia kisebb, mint a forgási energia első szintje, akkor a molekulák ütközésekor ez nem tud gerjesztődni. Van tehát egy bizonyos küszöbenergia, amelyet el kell érnie a kT-nek ahhoz, hogy a forgás gerjesztődjön. Ha a T nő, és a kT az első energiaszintet eléri vagy a fölé megy, akkor már van lehetőség a forgás gerjesztésére. A T növelésével egyre több molekula gerjesztődik, és amikor a hőmérséklet már nagyon magas lesz, a kvantáltság gyakorlatilag nem számít, mert elég energia van a forgási energia gerjesztésére. A magas hőmérsékleteken tehát a kinetikai gázelmélet jó eredményt ad. Hasonló a helyzet a rezgési energiaszintek gerjesztésével is. Mivel az első rezgési energiaszint magasabban van az első forgási szintnél, vagyis a rezgési küszöbenergia nagyobb a forgásinál, ezért a rezgés magasabb hőmérsékleten gerjesztődik. Nagyon magas hőmérsékleten az oszcillátor kvantáltsága sem lényeges, mert ekkor a rezgési szintek is gerjesztődhetnek, és a kinetikai elmélet szerinti kT átlagenergiát kapjuk. Az állandó térfogaton vett mólhő hőmérsékletfüggését tehát a kinetikai gázelmélet nem tudja megmagyarázni, ehhez a kvantumelmélet szükséges. Érdemes visszaemlékezni a kvantummechanikai tanulmányainkra, miszerint a kvantumelmélet kialakulásában a szilárd anyag fajhőjének hőmérsékletfüggése is szerepet játszott. Most látjuk, hogy a kétatomos gázmolekulák fajhőjének hőmérséklet szerinti viselkedése is az energia kvantáltságával van összefüggésben.

Molekulák ütközése egymással és az átlagos szabad úthossz

Az előző pontokban már beszéltünk róla, hogy a gáz molekulái között elektromos természetű kölcsönhatás van, amely a távolság növekedésével igen gyorsan csökken. Ez a molekuláris kölcsönhatás egy bizonyos távolság felett vonzóerőben nyilvánul meg, amit *van der-Waals-erő*nek nevezünk. A neki megfelelő potenciális energia $1/r^6$ szerint változik a távolsággal. Ezért tekinthettük a molekulák mozgását lényegében erőmentes szabad mozgásnak. Egészen kicsi távolságokon belül viszont a kölcsönhatás taszítóvá válik, és ez megakadályozza, hogy két molekula igen közel kerüljön egymáshoz. Gondoljuk meg, hogyan viselkedik két molekula, amint közelednek egymás felé. Amikor már olyan közel vannak, hogy a taszítóerő dominál, eltérülnek eredeti mozgásirányuktól (34. ábra). Vegyük azt a vonatkoztatási rendszert, amelyben az egyik molekula (az ábra szerinti B molekula) nyugalomban van és a másik (az A molekula) közeledik feléje. Jelöljük l-lel azt a legkisebb távolságot, amelyre az A molekula megközelíti a B molekulát anélkül, hogy eltérülne eredeti irányától. Nyilvánvaló, hogy azok a molekulák fognak mozgásirányuktól eltérülni, amelyeknek meghosszabbított pályaegyenese átdöfi a B középpontú, l sugarú, az A mozgásirányára merőlegesen elgondolt körlapot. Azok a molekulák, amelyek ezen kívül mennek, irányváltozás nélkül haladnak tovább. Szakmai kifejezéssel élve, azt mondjuk, hogy az előbbi molekulák szóródnak a B molekulán. Az l távolságot a taszító kölcsönhatás hatósugarának tekinthetjük, és ennek megfelelően a B középpontú, l sugarú kör $\sigma=\pi l^2$ területét a kölcsönhatás keresztmetszetének, röviden *hatáskeresztmetszet*nek nevezzük. A valóságban persze nincs ilyen éles határa a kölcsönhatásnak.

[7] Nagy Károly: Kvantummechanika. 2. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1982. 59. és 62. o.

34. ábra -



A molekulák kölcsönhatásáról vázolt kép még szemléletesebbé tehető, ha a molekulákat sima felületű rugalmas szilárd gömböknek gondoljuk el. Ezek egymással rugalmasan ütköznek, miközben megváltozik mozgásirányuk és sebességük (vagy impulzusuk) úgy, hogy a két golyó impulzusának és mozgási energiájának összege állandó marad. A gömböknek képzelt molekulák sugarát *r*-rel jelölve, a fentiekből kitűnik, hogy a kölcsönhatás *l* hatósugara a molekulasugár kétszerese: $l=2r$. Ugyanis az ütközés pillanatában a két gömb éppen érinti egymást és ezért a középpontjaik távolsága a sugár kétszerese lesz. (Ez természetesen akkor igaz, ha az ütköző gömbök azonos nagyságúak. Utóbbit magától értetődőnek gondoljuk, ezért nem kötöttük ki a modell bevezetésénél.) Az ütközést jellemző hatáskeresztmetszet így kapcsolatba hozható a molekula térbeli kiterjedésével. A fentiek szerint σ a molekula keresztmetszetének négyszeresével egyenlő. Még ha el is tekintünk ettől az egyszerű szemléletes képtől, annyit érdemes megjegyezni, hogy a hatáskeresztmetszet a szóró objektum geometriai méretével közel azonos nagyságrendű mennyiség.

A molekulák ütközésére jellemző fogalmak bevezetése után könnyen válaszolhatunk pl. arra a kérdésre, hogy egy kiszemelt molekula egy másodperc alatt átlagosan hányszor ütközik másik molekulával.

Feltesszük, hogy a gáz elég ritka ahhoz, hogy a kiszemelt molekulával egyszerre csak egy molekula ütközzön. A többszörös ütközésektől eltekintünk. Ritka gáznál ez a közelítés megengedhető. Mivel az ütközésnél a relatív sebesség számít, úgy tekintjük, hogy a kiszemelt molekula egyenes vonalú egyenletes mozgást végez u_r sebességgel a *többi nyugvónak* gondolt molekulához képest. Természetesen a u_r relatív sebesség nem minden molekulára ugyanaz az érték, hanem ennek is van valamilyen eloszlása, ami a Maxwell-féle sebességeloszlásból kiszámítható. A kiszemelt molekula 1 másodperc alatt u_r utat tesz meg, és ütközik mindazokkal a molekulákkal, amelyek benne vannak a σu_r térfogatú hengerben. Az ilyen ütközések száma $\sigma u_r dn_r$-rel egyenlő, dn_r azoknak a térfogategységben levő molekuláknak a száma, amelyekhez képest a kiszemelt molekula u_r és u_r+du_r közötti sebességgel mozog. Ha dw_r-rel jelöljük annak a valószínűségét, hogy egy kiszemelt molekula relatív sebessége a u_r és u_r+du_r közé essen, és n a térfogategységben levő molekulák száma, akkor $dn_r = ndw_r$. Az egy másodperc alatti ütközések átlagos teljes számát ebből úgy kapjuk meg, hogy a $\sigma u_r n dw_r$ kifejezést a u_r relatív sebesség minden lehetséges értékére integráljuk. Ehhez azonban előbb meg kell határoznunk a dw_r valószínűséget.

Gondolatban kiszemelünk két molekulát az ideális gázban, amelyek $\mathbf{v}_1$, illetve $\mathbf{v}_2$ sebességgel mozognak. Annak a valószínűsége, hogy a találomra kiszemelt két molekula sebessége a $\mathbf{v}_1$ és $\mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1$, illetve a $\mathbf{v}_2$ és $\mathbf{v}_2 + d\mathbf{v}_2$ közé essen, a Maxwell-féle sebességeloszlás (2.35) képlete alapján a

$$dw_{12} = dw_1 dw_2 = \left(\frac{m_1}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 v_1^2}{2kT}} dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} \times \left(\frac{m_2}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_2 v_2^2}{2kT}} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z}$$ (2.69. egyenlet)

szorzattal egyenlő. (Itt a független események együttes bekövetkezésének valószínűségére vonatkozó szabály alapján írtuk fel a két valószínűség szorzatát.)

A relatív sebesség eloszlásfüggvényét keressük, ezért célszerű bevezetni a két molekula tömegközéppontjának

$$\mathbf{r}_0 = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$ (2.70. egyenlet)

helyvektorát, és az

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$$ (2.71. egyenlet)

relatív helyvektort. A két molekula $\mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{r}}_1$ és $\mathbf{v}_2 = \dot{\mathbf{r}}_2$ sebessége kifejezhető a $\mathbf{v}_r = \dot{\mathbf{r}}$ relatív sebességgel és a tömegközéppont $\dot{\mathbf{r}}_0$ sebességével:

$$\mathbf{v}_1 = \dot{\mathbf{r}}_0 - \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{v}_r,$$
$$\mathbf{v}_2 = \dot{\mathbf{r}}_0 + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{v}_r.$$ (2.72. egyenlet)

Ezek felhasználásával egyszerű számítással adódik:

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m\dot{\mathbf{r}}_0^2 + \mu v_r^2,$$
$$dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z} = |J| d\dot{x}_0 d\dot{y}_0 d\dot{z}_0 dv_{rx} dv_{ry} dv_{rz},$$

ahol $m = m_1 + m_2$, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ a két molekula redukált tömege, $|J|$ pedig az ún. Jacobi-determináns:

$$|J| = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_{2x}}{\partial v_{1x}} & \frac{\partial v_{2x}}{\partial v_{1y}} & \frac{\partial v_{2x}}{\partial v_{1z}} & \frac{\partial v_{2x}}{\partial x_0} & \frac{\partial v_{2x}}{\partial y_0} & \frac{\partial v_{2x}}{\partial z_0} \\ \frac{\partial v_{2y}}{\partial v_{1x}} & \frac{\partial v_{2y}}{\partial v_{1y}} & \dots & & & \\ \frac{\partial v_{2z}}{\partial v_{1x}} & \dots & & & & \\ \frac{\partial v_{1x}}{\partial v_{1x}} & \dots & & & & \\ \dots & & & & & \\ \frac{\partial v_{1z}}{\partial v_{1x}} & \dots & & & & \frac{\partial v_{1z}}{\partial z_0} \end{vmatrix}$$

A (2.72) képletek alapján könnyű belátni, hogy $|J| = 1$.

A dw_{12} valószínűség (2.69) kifejezése a fenti összefüggések felhasználásával a következőképpen írható:

$$dw_{12} = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_1 v_r^2}{2kT}} dv_{r_x} dv_{r_y} dv_{r_z} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m_2 v_0^2}{2kT}} dv_{0_x} dv_{0_y} dv_{0_z}. \quad \text{(2.73. egyenlet)}$$

Ez annak a két valószínűségnek a szorzata, hogy a két molekula relatív sebessége a $\mathbf{v}_r$ és a $\mathbf{v}_r + d\mathbf{v}_r$ közé esik, a tömegközéppont pedig a $\mathbf{v}_0$ és a $\mathbf{v}_0 + d\mathbf{v}_0$ közti sebességgel mozog.

Az előbbit a

$$dw_r = \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\mu v_r^2}{2kT}} dv_{r_x} dv_{r_y} dv_{r_z}, \quad \text{(2.74. egyenlet)}$$

az utóbbit a

$$dw_0 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v_0^2}{2kT}} dv_{0_x} dv_{0_y} dv_{0_z} \quad \text{(2.75. egyenlet)}$$

valószínűség adja meg.

Bennünket most a relatív sebesség eloszlása érdekel, mert az egy másodperc alatti ütközések átlagos számát keressük, és mint fent már megállapítottuk, ez a szám a következő képlettel írható fel:

$$Z = \int c v_x n \, dw_x = 4\pi \left(\frac{m}{4\pi kT}\right)^{3/2} n \int_0^\infty c v_x^3 e^{-\frac{m v_x^2}{4kT}} dv_x.$$ (2.76. egyenlet)

Itt figyelembe vettük, hogy azonos molekulák esetén a redukált tömeg a molekulatömeg felével egyenlő $\mu = \frac{m}{2}$. Az ütközési hatáskeresztmetszet függhet a u_r relatív sebességtől (mint ahogy ez sok szórásfolyamatnál így is van), de mi most úgy tekintjük, hogy a molekulaütközéseknél nem függ tőle. Ekkor σ a (2.76) képletben kiemelhető az integráljel alól, és a visszamaradó integrál egyszerűen kiszámítható. Eredményül a

$$Z = n\sigma\bar{v}_1 = n\sigma\sqrt{2}\bar{v}$$ (2.77. egyenlet)

kifejezést kapjuk, $\bar{v}$ a molekulák sebességének a középértéke, amely a (2.41) szerint

$$\bar{v} = 2\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}.$$

Ezt a (2.77) képletbe behelyettesítve, az egy másodperc alatti ütközések átlagos számára a

$$Z = 4n\sigma\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}$$ (2.78. egyenlet)

mennyiséget kapjuk.

Látszik, hogy az ütközések átlagos száma $\sqrt{T}$ szerint nő a hőmérséklettel. Ez a kapcsolat a hőmérséklet kinetikai értelmezéséből kvalitatíve nyilvánvaló. Ugyanis a gáz melegítésével a molekulák mozgása élénkebbé válik, és ez az ütközések számának növekedését eredményezi. A pontos mennyiségi kapcsolat meghatározásához figyelembe kellett vennünk a Maxwell-féle sebességeloszlást is.

A molekulaütközésekkel kapcsolatos másik fontos mennyiség az *átlagos szabad úthossz.* Ez alatt azt a távolságot értjük, amelyet egy molekula két egymás utáni ütközés között átlagban befut. Mivel egy másodperc alatt átlagosan $\bar{v}$ utat tesz meg, és ezalatt *Z*-szer ütközik, ezért a két egymás utáni ütközés közötti átlagos távolság

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$ (2.79. egyenlet)

Eszerint az átlagos szabad úthossz fordítva arányos a molekulák sűrűségével és a hatáskeresztmetszettel.

A tájékozódás kedvéért érdemes kiszámítani pl. a normálállapotú (1 atm nyomáson és 273 K hőmérsékleten vett) levegőben az egy másodperc alatti ütközések átlagos számát és a közepes szabad úthosszát. A levegő olyan gázelegy, amelyben kb. 78% nitrogén van, ezért a közelítő jellegű számadatokat erre vonatkoztatjuk. A molekulák sűrűsége $n \approx 2{,}7 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}$, a molekulaátmérő $l \approx 3{,}8 \cdot 10^{-10}$ m, és az átlagos sebesség $\overline{v} \approx 5 \cdot 10^{2}\ \mathrm{m\,s}^{-1}$. Ezeket az értékeket a (2.77) képletbe beírva,

$$Z = \sqrt{2}\ \pi l^2 n \overline{v} \approx 8{,}6 \cdot 10^{9}\ \mathrm{s}^{-1}.$$

Ez egy meglepően nagy szám. A levegő molekulái légköri nyomáson 273 K-en másodpercenként átlagosan milliárdszor ütköznek egymással. Számítsuk ki a közepes szabad úthosszát is. Erre $\lambda \approx 6 \cdot 10^{-8}$m adódik. Ez viszont rendkívül kicsi, de mégis két nagyságrenddel nagyobb a molekulaátmérőnél.

A (2.79) képletből, valamint az ideális gázok $pV = RT$ állapotegyenletéből következik, hogy az átlagos szabad úthossz állandó hőmérsékleten fordítva arányos a gáz nyomásával: $\lambda \sim 1/p$. Ennek megfelelően, ha a nyomást csökkentjük, nő az átlagos szabad úthossz, és egy bizonyos nyomásértéknél eléri az edény méretét, sőt tovább csökkentve a nyomást, túl is lépi azt. Az utóbbi esetekben a gázmolekulák gyakorlatilag ütközés nélkül, egyenes vonalban repülnek az edény falától a másik falig. Az egymással történő ütközéseknek a hiánya számos jelenségben egészen különös módon nyilvánul meg. Korábbi tanulmányokból ismert pl., hogy vákuumban egészen új jelenségek lépnek fel.

A molekulák átlagos szabad úthossza a (2.79) képlet szerint nem függ a hőmérséklettől. A pontosabb megfontolások azonban azt mutatják, hogy a hatáskeresztmetszeten keresztül mégis függ tőle. A tapasztalat azt mutatja, hogy a nagyobb sebességű molekulák kevésbé térülnek el eredeti mozgásirányuktól, mint a kisebb sebességűek. A nagyobb energiájúak közelebb kerülnek egymáshoz, amikor szóródnak egymáson. Ez azt jelenti, hogy az l „molekulaátmérő”, és ezzel együtt a σ hatáskeresztmetszet kisebb lesz, ha nő a molekulák sebessége. Az átlagos szabad úthossz tehát a hatáskeresztmetszeten keresztül függ a sebességtől, ami azt jelenti, hogy a hőmérséklettől is. A hőmérséklet emelkedésével a közepes szabad úthossz nő.

A (2.79) képlettel értelmezett átlagos szabad úthossz egy középérték. A két egymás utáni ütközés közötti távolságok valamilyen eloszlás szerint alakulnak.

Elméleti szempontból is érdekes ennek az eloszlásnak az ismerete, de gyakorlatilag is felmerülhet a kérdés, hogy milyen valószínűséggel fut be a molekula egy adott távolságot ütközés nélkül. A következőkben erre keressük meg a választ.

Jelöljük $w(x)$-szel annak a valószínűségét, hogy a molekula az x távolságot ütközés nélkül tette meg. Következésképpen $w(x+dx)$ annak a valószínűsége, hogy $x+dx$ utat fut be anélkül, hogy másik molekulával ütközne. Az egészet fel lehet fogni úgy is, hogy előbb az x távolságot tette meg ütközés nélkül, majd ezt követően a dx elemi szakaszt. Nyilvánvaló, hogy a két folyamat egymástól függetlennek tekinthető, ezért a valószínűségeikre a

$$w(x+dx) = w(x)w(dx) \quad \text{(2.80. egyenlet)}$$

összegzési szabály érvényes. A $w(dx)$ valószínűséget felírjuk egy másik alakba is. Ehhez bevezetjük az ütközés bekövetkezésének a valószínűségét. Jelentse $\tilde{w}(dx)$ annak a valószínűségét, hogy a molekula ütközik másik molekulával a dx elemi távolság megtétele alatt. Ésszerű feltevés, hogy ez a valószínűség arányos a dx szakasszal: $\tilde{w}(dx) = \alpha\, dx$, ahol α egy arányossági tényező. A $w(dx)$ írható a következőképpen is:

$$w(dx) = 1 - \tilde{w}(dx) = \alpha\, dx.$$

A (2.80)-be helyettesítve:

$$w(x + dx) = w(x)w(1 - \alpha\, dx)$$ (2.81. egyenlet)

A bal oldalt sorbafejtjük a dx hatványai szerint, és a lineáris tagnál megállunk, mivel a dx végtelenül kicsi mennyiséget jelent.

$$w(x + dx) = w(x) + \frac{dw}{dx}dx.$$

A (2.81)-gyel egybevetve, $w(x)$-re a

$$\frac{dw}{dx} = -\alpha w(x)$$ (2.82. egyenlet)

differenciálegyenletet kapjuk. Ennek megoldása:

$$w(x) = Ae^{-\alpha x}.$$

Az A integrációs állandót abból a meggondolásból határozzuk meg, hogy $w(x)$-nek az $x = 0$ esetben 1-nek kell lennie, hiszen ha nem tesz meg semmi utat, akkor biztosan nem ütközik másik molekulába, ezért $w(x) \to 1$-hez, ha $x \to 0$. Ebből $A = 1$ adódik, és így végül

$$w(x) = e^{-\alpha x}.$$ (2.83. egyenlet)

Írjuk fel ezek után annak a dW valószínűségét, hogy a molekula az ütközésmentesen megtett x út utáni dx szakaszon (tehát az x és $x+dx$ között) ütközik. Ezt megint két független eseménynek tekintve:

$$dW = w(x)\tilde{w}(dx) = w(x)\alpha\, dx = \alpha e^{-\alpha x}dx.$$ (2.84. egyenlet)

Ez az ütközésmentes szakaszok eloszlását adja meg.

Az α állandó jelentésének a meghatározásához kiszámítjuk a szabad úthossz középértékét, ami éppen az átlagos szabad úthossz:

$$\lambda = \int_0^\infty x\, dW = \int_0^\infty \alpha x\, e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha}.$$ (2.85. egyenlet)

Az *α* állandó tehát az átlagos szabad úthossz reciprok értékével egyezik meg.

Így végül annak a valószínűsége, hogy a molekula az *x* távolságot ütközés nélkül tegye meg:

$$w(x) = e^{-\frac{x}{\lambda}}.$$ (2.86. egyenlet)

Viszont annak, hogy az ütközésmentesen megtett *x* távolság utáni *dx* szakaszon ütközik:

$$dW = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}} dx.$$ (2.87. egyenlet)

Ha ebben *x* alatt a két egymás utáni ütközés távolságát értjük, akkor az

$$F(x) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}}$$ (2.88. egyenlet)

a szabad úthosszák eloszlásfüggvényét adja meg.

A molekulaütközésekkel kapcsolatban bevezetett két fogalomnak, az időegységre eső ütközések átlagos számának és a közepes szabad úthossznak az ún. transzportjelenségek tárgyalásánál van gyakorlati jelentősége és fontos szerepe. Ezekkel a folyamatokkal a 31. pontban foglalkozunk, és majd ott kerül sor e két mennyiség alkalmazására is.

A viriáltétel

Gondoljunk el ismét egy *V* térfogatú edényt, amelyben ideális gáz van *T* hőmérsékleten. A molekulákat *m* tömegű anyagi pontoknak tekintjük. Az általánosság kedvéért egyelőre feltesszük, hogy a molekulákra külső erő is hat. Kiszemelünk gondolatban egy molekulát, és felírjuk annak mozgásegyenletét:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i.$$ (2.89. egyenlet)

$\mathbf{r}_i$ az *i*-edik molekula helyvektora az általunk használt inerciarendszerben, $\mathbf{F}_i$ a ráható erők eredője. Egyfajta gáz esetén mindegyik molekula tömege ugyanaz, ezért az *m*-hez nem teszünk indexet. Szorozzuk meg az egyenlet mindkét oldalát $\mathbf{r}_i$-vel skalárisán, majd összegezzünk az összes molekulára.

$$\sum_{i=1}^{n} m\ddot{\mathbf{r}}_i\mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^{n}\mathbf{F}_i\mathbf{r}_i.$$

Vegyük figyelembe, hogy $\ddot{\mathbf{r}}_i\mathbf{r}_i = \frac{1}{2}\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_i^2 - \dot{\mathbf{r}}_i^2.$

Így adódik:

$$\frac{d^2}{dt^2}\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m\mathbf{r}_i^2 = \sum_{i=1}^{n} m\dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_{i=1}^{n}\mathbf{F}_i\mathbf{r}_i. \quad \text{(2.90. egyenlet)}$$

Most képezzük mindkét oldalnak az időbeli középértékét elég hosszú időtartamra átlagolva. Egy $Q(t)$ időtől függő fizikai mennyiség időbeli középértékét a

$$\overline{Q(t)}^{t} = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{t_0}^{t_0+T} Q(t)\,dt \quad \text{(2.91. egyenlet)}$$

képlettel értelmezzük. A bal oldalon konréten kiíjuk az időbeli középértéket, a jobb oldalon pedig csak felülhúzással jelöljük. (A *t* betűt a vonal végén azért tesszük ki, hogy megkülönböztessük a molekulaállapotokra vett középértéktől, amit ugyancsak felülhúzással jelöltünk.)

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{t_0}^{t_0+T}\frac{d^2}{dt^2}\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i r_i^2\,dt = \overline{\sum_{i=1}^{N} m_i\dot{\mathbf{r}}_i^2}^{t} + \overline{\sum_{i=1}^{N}\mathbf{F}_i\mathbf{r}_i}^{t}. \quad \text{(2.92. egyenlet)}$$

A bal oldalról belátható, hogy zérus. Ugyanis

$$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{t_0}^{t_0+T}\frac{d^2}{dt^2}\frac{1}{2}\sum_{i} m r_i^2\,dt = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\left\{\left[\frac{d}{dt}\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m r_i^2\right]_{t_0+T} - \left[\frac{d}{dt}\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m r_i^2\right]_{t_0}\right\}.$$

A $\frac{d}{dt}\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} m r_i^2 = \sum_{i=1}^{n} m_i\mathbf{r}_i\dot{\mathbf{r}}_i$ mennyiség véges, mert a molekulák $\mathbf{r}_i$ koordinátái és $\dot{\mathbf{r}}_i$ sebességei végesek maradnak a mozgás során. Ezért a végtelenhez tartó *T*-vel osztva, határértékben zérust kapunk. Marad tehát a következő egyenlőség:

$$\overline{\sum_{i=1}^{N} m_i\dot{\mathbf{r}}_i^2}^{t} = -\overline{\sum_{i=1}^{N}\mathbf{F}_i\mathbf{r}_i}^{t}. \quad \text{(2.93. egyenlet)}$$

A bal oldalon az összes gázmolekula kétszeres mozgási energiájának az időbeli középértéke van. A jobb oldalon levő $-\overline{\sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i}^{t}$ mennyiséget nevezzük *viriál*nak. A (2.93) képlet a *Clausitistól* származó *viriáltételt* fejezi ki. Eszerint a *rendszer mozgási energiájának időbeli középértéke a viriál felével egyenlő.*

Az időbeli középérték képzésénél azért kötöttük ki, hogy hosszú időtartamra vett átlagról van szó, mert ennyi idő alatt a rendszer állapota felvehette a külső feltételek által megengedett valamennyi lehetséges állapotot. Ezt figyelembe véve, az így számított időbeli középérték helyett vehetjük a rendszer állapotaira vett középértéket, amelyet az eloszlásfüggvénnyel értelmeztünk a (2.4) képlet alapján.

A tétel alkalmazásaként gondoljunk ismét ideális gázra. Ez azt jelenti, hogy a molekulák közötti kölcsönhatástól eltekintünk. A viriálban szereplő $\mathbf{F}_i$ erő ebben az esetben az edény fala által a molekulákra kifejtett erő. Ennek a felületegységre vett időbeli középértéke a p nyomás. A faltól származó viriál eszerint:

$$-\overline{\sum_{i=1}^{N} \mathbf{F}_i \mathbf{r}_i}^{t} = \int_{\text{fal}} p \mathbf{n} \mathbf{r} \, dF. \qquad \text{(2.94. egyenlet)}$$

Itt **n** az edény felületének külső normálisa irányába mutató egységvektor. *A p* nyomás a (2.22) összefüggés szerint a felület minden pontjában ugyanaz. Ezért a jobb oldal a Gauss-tétel felhasználásával a következő alakba írható:

$$\int_{\text{fal}} p \mathbf{n} \mathbf{r} \, dF = p \int_{V} \operatorname{div} \mathbf{r} \, dV = 3pV. \qquad \text{(2.95. egyenlet)}$$

A faltól származó viriál tehát a pV szorzat háromszorosa.

A (2.93) egyenlet bal oldala az egész gáz kétszeres mozgási energiájának a középértéke. Ez megegyezik egy molekula mozgási energiája középértékének 2*N*-szeresével.

$$\overline{\sum_{i=1}^{N} m \dot{\mathbf{r}}_i^2}^{t} = 2N \bar{\varepsilon}^t. \qquad \text{(2.96. egyenlet)}$$

A (2.95) és (2.96) kifejezéseket a (2.94) egyenletbe beírva, a korábban más úton levezetett (2.26) fontos összefüggést kapjuk a gáz nyomása és egy molekula közepes energiája között:

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \bar{\varepsilon}^t. \qquad \text{(2.97. egyenlet)}$$

Az időbeli középérték a fent mondottak értelmében a mechanikai állapotokra vett középértékkel helyettesíthető, ezért $\vec{\varepsilon}^{\,t}$ a hőmérséklet (2.29) kinetikai értelmezése szerint 3/2 *kT*-vel egyenlő. Ezt figyelembe véve, a (2.97)-ből az ideális gáz

$$pV = NkT. \quad \text{(2.98. egyenlet)}$$

állapotegyenletét kapjuk. A viriáltétel a nyomás és a hőmérséklet kinetikai értelmezésével együtt természetes módon adja az állapotegyenletet. Az állapotegyenletnek ez a levezetése reális gázra is alkalmazható. Tulajdonképpen ebben van a tételnek egyik nagy előnye: egységes eljárást ad az állapotegyenlet levezetésére.

Vegyük figyelembe a molekulák közötti kölcsönhatást. Erről feltesszük, hogy ún. párkölcsönhatás, vagyis két molekula között hat, továbbá konzervatív. Utóbbi azt jelenti, hogy az *i*-edik molekulára a *j*-edik által kifejtett $\mathbf{F}_{ij}$ erő egy *U* potenciálból származtatható az

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathrm{grad}_i\, U \quad \text{(2.99. egyenlet)}$$

képlet szerinti A gradiensnél szereplő *i* index arra utal, hogy az *i*-edik molekula koordinátái szerint kell az *U* függvényt deriválni. Az erőről még azt is feltesszük, hogy centrális, azaz a két molekulát összekötő: egyenes mentén hat. Az *U* potenciál ebben az esetben csak a két molekula közötti $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ távolságtól függ: $U = U(r_{ij})$.

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathrm{grad}_i\, U = -\frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}}. \quad \text{(2.100. egyenlet)}$$

Képezzük ezeknek a molekuláris erőknek a viriálját.

$$-\overline{\sum_i \sum_{\substack{j \\ (i \neq j)}} \mathbf{F}_{ij} \mathbf{r}_i}^{t} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_i \sum_{\substack{j \\ (i \neq j)}} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{F}_{ij}}^{t} = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{\substack{j \\ (i \neq j)}}^n r_{ij} \overline{\frac{\partial U}{\partial r_{ij}}}^{t}. \quad \text{(2.101. egyenlet)}$$

Itt figyelembe vettük *Newton* harmadik axiómáját, miszerint $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ij}$.

A molekulák kölcsönhatásából származó (2.101) viriált hozzá kell vennünk az edény falától származó 3*pV* viriálhoz, és a viriáltétel szerint e kettő összege egyenlő a kétszeres mozgási energia időbeli középértékével. Tehát

$$\overline{\sum_{i=1}^n m \dot{\mathbf{r}}_i^2}^{t} = 3pV + \frac{1}{2} \overline{\sum_i \sum_{\substack{j \\ (i \neq j)}} r_{ij} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}}}^{t}. \quad \text{(2.102. egyenlet)}$$

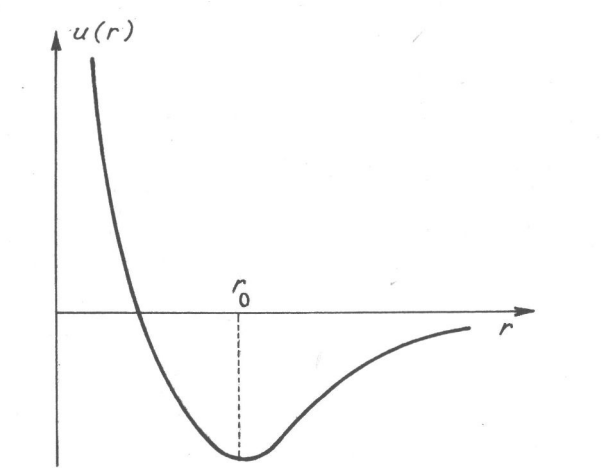
A bal oldal a fentiek alapján 3*NkT*-vel egyenlő. Ezt figyelembe véve, a (2.102) kifejezésből a

$$pV = NkT - \frac{1}{6}\sum_{i}\sum_{\substack{j \\ (i\neq j)}}\overline{r_{ij}\frac{\partial U}{\partial r_{ij}}} \quad \text{(2.103. egyenlet)}$$

állapotegyenletet kapjuk a gázra, ha a molekulák között páronként ható kölcsönhatást tételezünk fel. Ha a molekulák közötti kölcsönhatást figyelmen kívül hagyjuk, akkor természetesen az ideális gáz $pV = NkT$ állapotegyenlete adódik.

Megpróbáljuk a kölcsönhatásból adódó járulékot kiszámítani. Az eljárásunk során közelítéseket fogunk alkalmazni, és emiatt a kapott eredményünk is természetesen közelítő érvényű. A két molekula közötti kölcsönhatásról a megelőző tanulmányok [8] alapján a 35. ábrán feltüntetett kvalitatív kép alkotható. A két molekula az anyagi minőségtől függő r_0-nál nagyobb távolságokon vonzza egymást, a távolság hetedik hatványával fordítva arányosan csökkenő erővel. Az r_0-nál a potenciális energiának minimuma van, ez jellemzi a kötött állapotot. Ennél kisebb távolságokon a távolság csökkenésével igen gyorsan növekvő taszítóerő hat. Tulajdonképpen ez a taszítás megakadályozza, hogy a két molekula egészen közel kerüljön egymáshoz. A kinetikai gázelméletben ezt úgy vették figyelembe, hogy a molekulákat véges átmérőjű rugalmas szilárd gömböknek tekintették.

35. ábra -



A statisztikus mechanikában majd látni fogjuk, hogy a molekulák térbeli eloszlását befolyásolja a közöttük ható kölcsönhatás. A kinetikai elmélet egyszerűbb változatában erről nem tudunk számot adni, ezért az egyenletes térbeli eloszlást tételezzük fel, ami magasabb hőmérséklet és gyenge kölcsönhatás esetén megengedhető közelítésnek bizonyul.

[8] Nagy Károly: Kvantummechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1982. 229. o.

Annak a valószínűsége, hogy egy tetszőlegesen kiválasztott molekulától r és $r+dr$ közötti távolságra találjunk egy másik molekulát, a feltételezett egyenletes térbeli eloszlás miatt arányos a dr szélességű gömbhéj térfogatával, $4\pi r^2 dr$-rel. Az arányossági tényező a teljes V térfogat reciprok értéke, mert így a valószínűségnek az egész térfogatra vett integrálja egynek adódik. Utóbbi annak a bizonyosságnak felel meg, hogy a teljes V térfogatban biztosan találunk még egy molekulát. Tehát:

$$dw = \frac{4\pi r^2 dr}{V}.$$ (2.104. egyenlet)

Az N molekulából $N(N-1)/2$-féleképpen lehet párt képezni, ezért az olyan molekulapárok átlagos száma, amelyek partnerei egymástól r és $r+dr$ közötti távolságra vannak:

$$dN = \frac{N(N-1)}{2} dw = \frac{4\pi r^2 dr}{V} N(N-1) \approx \frac{2\pi N^2 r^2 dr}{V}.$$ (2.105. egyenlet)

Itt az $N(N-1) \approx N^2$ közelítést alkalmaztuk, ami a mi esetünkben megengedhető, mert igen nagyszámú molekuláról van szó. Egy molekulapár a viriálhoz $r\frac{dU}{dr}$ mennyiséggel járul hozzá, ezért a molekulák kölcsönhatásából származó viriál:

$$\mathcal{V} = \frac{2\pi N(N-1)}{V} \int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} dr \approx \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} dr.$$ (2.106. egyenlet)

Ezt figyelembe véve, a reális gázok állapotegyenletére a (2.103)-ból a

$$pV = NkT - \frac{2\pi N^2}{3V} \int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} dr$$ (2.107. egyenlet)

kifejezést kapjuk. A

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = NkT$$ (2.108. egyenlet)

van der Waals-állapotegyenlettel való összehasonlítás kedvéért bevezetjük az

$$a = \frac{2\pi N^2}{3} \int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} dr$$ (2.109. egyenlet)

jelölést, és a (2.107) egyenletet átalakítjuk a következőképpen:

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)V=NkT. \quad \text{(2.110. egyenlet)}$$

A (2.108) és (2.110) egybevetéséből látszik, hogy a molekulák egymás közötti kölcsönhatásának a nyomáshoz való járuléka a van der Waals-egyenletnek megfelelően adódik. Hiányzik viszont a molekulák által elfoglalt *b* térfogat. Ez teljesen érthető, mert itt a molekulákat mi kiterjedés nélküli anyagi pontoknak tekintettük.

Visszatérve a (2.110) állapotegyenlethez megjegyezzük, hogy a nyomáskorrekció *a* paraméterét a kinetikus gázelmélet a (2.109) képlettel értelmezi, és visszavezeti a molekulák közötti kölcsönhatásra. Ha utóbbit pontosan ismernénk, akkor ez a paraméter a (2.109) alapján kiszámítható lenne. A kölcsönhatási potenciál távolságfüggése ma már elég jól ismert (1. a 35. ábrát), de a kinetikai elmélet egyszerűbb változatának kidolgozásakor, a múlt század vége felé, még meglehetősen hiányos volt a róla alkotott kép. A kölcsönhatás kis hatótávolságú taszító részeit egyszerűen úgy vették figyelembe, hogy a molekulákat véges átmérőjű rugalmas szilárd gömböknek tekintették, amelyek az ütközés pillanatában eltaszítják egymást a rugalmas ütközésekre vonatkozó mechanikai törvények szerint. Az $U(r)$ potenciál az $r<r_0$ intervallumban pozitív végtelen ebben a modellben, az $r>r_0$ távolságokon pedig igen gyorsan tart zérushoz (mai ismereteink szerint úgy, mint a C/r^6 függvény). Az $U(r)$ potenciálra vonatkozó ilyen jellegű feltevésekkel végeztek számításokat a (2.109) képlet alapján. Meg kell említenünk *H. A. Lorentz*et, aki először értelmezte ilyen számítással a van der Waals-egyenlet *b* állandóját, amelyre a kis gömböknek elgondolt molekulák saját térfogatának a négyszeresét kapta. A számítások részletes ismertetésétől azért tekintünk el, mert a statisztikus mechanika módszereivel a tapasztalattal jól egyező, a kinetikus gázelméletnél sokkal pontosabb eredmények adódnak. A 46. pontban majd újra foglalkozunk a reális gázok állapotegyenletével, és ott a statisztikus mechanika alapján határozzuk meg a molekuláris kölcsönhatástól származó *a* paramétert.

Térjünk vissza befejezésül a (2.94) viriáltételhez. A bal oldal a mozgási energia kétszeresének a középértéke, amely (mint már láttuk) $3NkT$-vel egyenlő. A jobb oldal pedig az edény falától és a molekulák közötti kölcsönhatástól származó viriálok összege. Az előbbi $3pV$, az utóbbit $\mathcal{V}$-vel jelöljük. Így a (2.93) egyenlet a következőképpen írható:

$$3NkT=3pV+\mathcal{V};$$

amiből

$$pV=NkT-\frac{1}{3}\mathcal{V}. \quad \text{(2.111. egyenlet)}$$

A molekuláris erők $\mathcal{V}$ viriálja páronkénti kölcsönhatás esetén a (2.107) képlettel adható meg. Ez a V térfogat reciprokával arányos. A fenti levezetés gondolatmenetéből következik, hogy ha ún. háromtesterőket is figyelembe vennénk, akkor $1/V^2$-tel arányos újabb tagot kapnánk a $\mathcal{V}$-ben. A legáltalánosabb esetben a

$$\mathcal{V}=\frac{b}{V}+\frac{c}{V^2}+\dots \quad \text{(2.112. egyenlet)}$$

kifejezés adódik. Ezt figyelembe véve, a reális gáz állapotegyenletére a

$$pV = NkT + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$ (2.113. egyenlet)

általános alakot kapjuk. A *B*, *C*, ... mennyiségeket *viriál-együtthatóknak*, a (2.112) sort *viriálsorfejtésnek* nevezzük. A páronkénti kölcsönhatást a *B* együttható tartalmazza. A fentiek szerint erre

$$B = -a = -\frac{2\pi N^2}{3}\int_0^\infty r^3 \frac{dU}{dr} dr$$ (2.114. egyenlet)

adódik. Megjegyezzük, hogy a pontosabb számításnál a *B* kifejezése egy kicsit módosul, ugyanis a (2.104) valószínűség felírásakor feltételeztük a molekulák egyenletes térbeli eloszlását. Ez viszont akkor érvényes, ha csak mozgási energiájuk van a molekuláknak. Ha potenciális energiával is rendelkeznek, akkor egy exp(−*U*/*kT*) tényezővel módosul a fenti valószínűség, és ez befolyásolja a *B* együttható értékét is. A valószínűség pontos kifejezésén alapuló tárgyalás a statisztikus mechanika keretében adható meg, amelyre a 46. pontban még visszatérünk. Itt csupán azt akartuk megmutatni, hogy a reális gáz állapotegyenletében szereplő viriál-együtthatók a molekuláris szerkezet és a kölcsönhatási potenciál ismeretében elvileg kiszámíthatók. A fenomenológiai termodinamika ezzel szemben tapasztalati úton határozza meg a *B*-t, vagy a van der Waals-egyenlet *a* és *b* együtthatóit. A kinetikus elmélet tehát már az egyszerűbb, kezdeti megfogalmazásában is nagy előrelépést jelentett a fizika anyagszerkezeti alapokon való továbbfejlesztésében.

Az eloszlásfüggvény változása. A Boltzmann-féle transzportegyenlet

A kinetikus gázelmélet problémakörét tanulmányozva, eddig az egyensúlyi állapottal foglalkoztunk. Ebben az állapotban a gáz molekuláinak $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ eloszlásfüggvénye időtől és helytől független, a sebességgel pedig a (2.35), (2.36) Maxwell-féle eloszlás szerint változik. Ha a rendszer valamilyen külső erőtér hatásának van kitéve, pl. a nehézségi erő hat rá, akkor a térbeli eloszlás nem egyenletes, hanem egy $\exp(-U(\mathbf{r})/kT)$ tényezőn keresztül függ a helykoordinátáktól. Az $U(\mathbf{r})$ függvény a molekula potenciális energiáját jelenti az adott erőtérben.

Az általános esetben, amikor a rendszer nincs egyensúlyban, a fizikai állapota a külső feltételektől függően változik, és ennek megfelelően változik az eloszlásfüggvény is. Különösen érdekes számunkra az eloszlásfüggvénynek időtől és helytől való függése. A rendszer állapota úgy változik, hogy az egyensúly felé törekszik. Az eloszlásfüggvény időfüggése ezt az egyensúly felé tartást tükrözi. Most azt a mozgástörvényt akarjuk megismerni, amely leírja az eloszlásfüggvény változását. Ennek alapján a gázt, mint makroszkopikus rendszert jellemző fizikai mennyiségek időfüggése is meghatározható, hiszen ezeket az $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ eloszlásfüggvénnyel képezett középértékként definiáltuk. Az eloszlásfüggvény változását leíró törvény tehát egyúttal a gáz dinamikáját is leírja.

Gondoljunk el ismét egyfajta *N* gázmolekulából álló rendszert, amely *V* térfogatot tölt ki. A molekulák állandó mozgásban vannak, és egymással csak ütközés révén vannak kölcsönhatásban. Két egymás utáni ütközés között egyenes vonalú egyenletes mozgást végeznek. Gondolatban szemeljük ki azokat a molekulákat, amelyek a *t* időpontban az állapottér ($\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$) pontja körüli $d\tau = dx\, dy\, dz\, du_x\, du_y\, du_z$ kis tartományban vannak. Egyelőre tegyük fel,

hogy mindezek a molekulák *dt* idő alatt ütközés nélkül eljutnak az állapottér (**r' = r + vdt**, **v'= v +** $\dot{\mathbf{v}}dt$) pontja körüli $d\tau' = dx'dy'dz'dv_x'dv_y'dv_z'$ tartományába. Az eloszlásfüggvény (2.1) definíciójánál fogva fenn kell állnia az

$$f = (\mathbf{r} + \mathbf{v}dt,\ \mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}}dt,\ t + dt)\,d\tau' = f(\mathbf{r},\ \mathbf{v}, t)\,d\tau \quad \text{(2.115. egyenlet)}$$

egyenlőségnek. Az állapottér *dτ* és *dτ'* elemi tartományai a mechanikában megismert Liouville-tétel [9] alapján egymással megegyeznek: *dτ' = dτ.* Az eloszlásfüggvény eszerint kielégíti az

$$f = (\mathbf{r} + \mathbf{v}dt,\ \mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}}dt,\ t + dt) = f(\mathbf{r},\ \mathbf{v}, t) \quad \text{(2.116. egyenlet)}$$

egyenletet, ha a *dt* idő alatt ütközés nem fordul elő.

A valóságban azonban a molekulák állandóan ütköznek egymással, ezért a *t* időpontban a *dτ* tartományban levő molekulák nem mind jutnak el a *dτ'*-be**,** mert az ütközés révén egyesek helye és sebessége úgy változik meg, hogy kikerülnek a *dτ*-ból. Másrészt, lesznek olyanok, amelyek ugyancsak ütközés révén bekerülnek a *dτ*-ba, és *dt* alatt eljutnak a *dτ'*-be**.** Az ütközések tehát ilyen módon megváltoztatják az állapottér adott *dτ* tartományában levő molekulák számát a *dt* időtartam alatt. Ezt a fenti egyenletben egy járulékos taggal, az ún. ütközési taggal vesszük figyelembe.

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}dt,\ \mathbf{v} + \dot{\mathbf{v}}dt,\ t + dt) = f(\mathbf{r},\ \mathbf{v}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}} dt. \quad \text{(2.117. egyenlet)}$$

Az egyenlet bal oldalát sorba fejtjük az (**r**, **v**, *t)* közelében, és végül a *dt*-vel zérushoz tartunk. Így a következő egyenletet kapjuk;

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v},\ \text{grad}\, f) + (\dot{\mathbf{v}},\ \text{grad}_{\mathbf{v}}\, f) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}}. \quad \text{(2.118. egyenlet)}$$

A bal oldal harmadik tagjában a $\text{grad}_{\mathbf{v}}$ szimbólum azt jelenti, hogy a **v** sebesség u_x, u_y, u_z komponensei szerint kell a gradienst képezni.

Vegyük figyelembe, hogy a molekulák a klasszikus mechanika mozgástörvényei szerint mozognak, tehát $\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{F}/m$. Ennélfogva:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}\ \text{grad}\, f + \frac{\mathbf{F}}{m}\ \text{grad}_{\mathbf{v}}\, f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}}. \quad \text{(2.119. egyenlet)}$$

Ez a keresett mozgástörvény, amely az eloszlásfüggvény változását meghatározza, miközben a gáz állapota a külső feltételek hatása alatt, és az ütközések révén tart az egyensúlyi állapothoz. Meg fogjuk mutatni, hogy a (2.220) egyenlet megoldása a $t \to \infty$ határesetben az egyensúlyi eloszlásba megy át.

[9] Nagy Károly: Elméleti mechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 411. o.

Az egyenlet jobb oldalán álló $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}}$ ütközési tag az eloszlásfüggvény időegységre eső azon változását adja meg, amely a molekulák ütközésétől származik. Ennek a konkrét megadása nélkül a (2.219) egyenlettel nem lehet semmit kezdeni. A soron következő feladatunk tehát az, hogy valamilyen értelmes feltevések alapján ezt meghatározzuk. Itt *Boltzmann* gondolatmenetét követjük, és ennek nyomán a következő feltevéseket tesszük.

1. Feltesszük, hogy a molekulák egyszerre csak egy molekulával ütköznek. Az egyidejű többszörös ütközéseket figyelmen kívül hagyjuk. Ritka gázok esetén ez a feltevés jogos.

2. Az edény falának a hatásától eltekintünk.

3. A molekulák ütközésének mechanikai leírásánál külső erőket nem veszünk figyelembe.

4. Feltesszük, hogy a koordinátatér adott helyén a dV térfogatelemben található különböző sebességű molekulák között nincs semmi korreláció. Ez pontosabban fogalmazva azt jelenti, hogy annak a valószínűsége, hogy két, $\mathbf{v}_1$, illetve $\mathbf{v}_2$ sebességű molekula egyszerre legyen a dV térfogatelemben, a két eloszlásfüggvény szorzatával arányos; ~ $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)\, f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$. Ha lenne valamilyen korreláció a molekulák között, akkor az egyrészecske-eloszlásfüggvények szorzata helyett, valamilyen $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$ páreloszlásfüggvény lépne itt fel.

A $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}}$ ütközési tag a mondottak szerint azt veszi figyelembe, hogy a $d\tau$ tartományban levő molekulák egy része az ütközés révén kikerül a tartományból, mások pedig éppen emiatt kerülnek be. Az eloszlásfüggvénynek ez az időegységre eső megváltozása ennek megfelelően két tag különbségeként írható fel. Nevezetesen:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}} = B - K, \qquad \text{(2.120. egyenlet)}$$

ahol $NBd\tau$ az ($\mathbf{r}$, $\mathbf{v}$) körüli $d\tau$ tartományba időegység alatt ütközés révén bekerülő, az $NKd\tau$ pedig az onnan kikerülő molekulák számát jelenti.

Határozzuk meg először a K-t! E célból gondolatban szemeljünk ki egy olyan molekulát, amely az $\mathbf{r}$ körüli dV térfogatban van, és sebessége a $\mathbf{v}_1$ közelébe eső $d^3u_1 = du_{1x}du_{1y}du_{1z}$ sebességtartományba esik. Ugyanebben a dV térfogatelemben sok molekula van más és más sebességgel. Ezek bármelyike ütközhet a kiszemelt molekulával. Jelöljük az ütköző molekula sebességét $\mathbf{v}_2$-vel, és gondoljunk mindazon dV-beli molekulára, amelyek sebessége a $\mathbf{v}_2$ körüli $d^3u_2 = du_{2x}du_{2y}du_{2z}$ sebességtartományba esik. Ezek a közel $\mathbf{v}_2$ sebességű ütköző molekulák egy részecskeáramot jelentenek. Ennek áraműrűsége:

$$j = Nf(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)d^3v_2|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|. \qquad \text{(2.121. egyenlet)}$$

(E képlet felírásánál emlékeztetünk arra, hogy az áramsűrűség kifejezése értelménél fogva $j = \varrho v$, ahol ϱ a térfogategységben levő részek száma, v pedig a relatív sebesség adott helyen.) Az áramsűrűség (2.121) kifejezéséből már könnyű megkapni a keresett ütközések számát. A (2.121)-

t egyszerűen meg kell szorozni a differenciális hatáskeresztmetszettel [10] , és integrálni kell az összes lehetséges $\mathbf{v}_2$-re irány és nagyság szerint. Továbbá figyelembe kell vennünk, hogy a *dV* térfogatelemben a $\mathbf{v}_1$ és $\mathbf{v}_1+d\mathbf{v}_1$ közötti sebességgel rendelkező molekulák száma: $Nf(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)\, dV d^3u_1$. Ennek alapján adódik:

$$K = Nf(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)\iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|\sigma(\Theta)d\Theta\, d^3v_2. \quad \text{(2.122. egyenlet)}$$

Θ-val jelöltük a $\mathbf{v}_2-\mathbf{v}_1$ és a $\mathbf{v}_2' - \mathbf{v}_1'$ vektorok irányai közötti szöget, ahol $\mathbf{v}_1'$, illetve $\mathbf{v}_2'$ az ütközés utáni sebességeket jelentik.

Hasonló gondolatmenettel lehet kiszámítani a *B*-t. Most az előbbi ütközés inverzét vizsgáljuk, nevezetesei azt, amelyiknél a $\mathbf{v}_1'$, $\mathbf{v}_2'$ sebességű molekulák ütközés után $\mathbf{v}_1$, illetve $\mathbf{v}_2$ sebességűek lesznek. Egyszerűen adódik:

$$B = N\int\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t)f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2', t)|\mathbf{v}_2' - \mathbf{v}_1'|\sigma(\Theta)d\Theta\, d^3v_2'. \quad \text{(2.123. egyenlet)}$$

A két részecske rugalmas ütközésére vonatkozó mechanikai tételek (impulzustétel, energiatétel) alkalmazásával beláthatók az alábbi összefüggések:

$$|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| = |\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2'|,$$
$$d^3v_1 d^3v_2 = d^3v_1' d^3v_2'. \quad \text{(2.124. egyenlet)}$$

Továbbá szimmetriamegfontolásokból következik, hogy rugalmas szórás esetén a megfordított folyamat hatáskeresztmetszete megegyezik a direkt ütközés hatáskeresztmetszetével: $\sigma'(\Theta) = \sigma(\Theta)$.

Ezek figyelembevételével végül is az ütközési tagra a következő kifejezést kapjuk:

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{r},\ \mathbf{v},\ t)}{\partial t}\right)_{\text{ütk}} = B - K = N\int\ldots\int\sigma(\Theta)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|(f_1' f_2' - f_1 f_2)d\Theta\, d^3v_2. \quad \text{(2.125. egyenlet)}$$

Itt az

$$f_1 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)$$
$$f_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t)$$
$$f_1' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1', t)$$
$$f_2' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2', t) \quad \text{(2.126. egyenlet)}$$

[10] A hatáskeresztmetszet definícióját lásd Nagy Károly: Kvantummechanika c. tankönyv 137. oldalán. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.

jelöléseket alkalmaztuk.

Ezt a (2.125) kifejezést kell az eloszlásfüggvény változását meghatározó (2.119) mozgástörvénybe beírni. A behelyettesítés után a

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t}\right) + \mathbf{v}\ \mathrm{grad}\, f_1 + \frac{\mathbf{F}}{m}\mathrm{grad}_v f_1 = N\int\ldots\int \sigma(\Theta)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|(f_1' f_2' - f_1 f_2)\, d\Theta\, d^3v_2 \quad \text{(2.127. egyenlet)}$$

egyenletet kapjuk. Ezt az egyenletet *Boltzmann* vezette le 1872-ben, ezért az irodalom *Boltzmann-féle transzportegyenlet*nek nevezi. A jobb oldal meghatározásánál kihasználtuk, hogy a molekulák sebességeloszlása egymástól független, nincs közöttük korreláció. Ez nagyon lényeges feltevés, mert csak így lehetséges, hogy a jobb oldalon a meghatározandó *f* eloszlásfüggvény fordul elő, és nem jelennek meg pl. párkorrelációs függvények is.

Felhívjuk a figyelmet arra is, hogy ez az egyenlet az idő megfordításával szemben nem invariáns, ami azt jelenti, hogy irreverzíbilis folyamatokat ír le.

A (2.228) Boltzmann-egyenlet a kinetikai gázelmélet alapegyenlete. Azt a mozgástörvényt fejezi ki, amely szerint változik a gáz állapotát jellemző eloszlásfüggvény. A kinetikai gázelmélet problematikája így a Boltzmann-féle transzportegyenlet megoldására redukálódik. A feladat tehát az, hogy meghatározzuk ennek az egyenletnek a megoldásait az adott fizikai feltételek mellett. Ezekből már ismert módon számíthatjuk ki a gázra vonatkozó fizikai mennyiségeket.

Az egyensúlyi eloszlás és a Boltzmann-féle *H*-tétel

A (2.228) Boltzmann-egyenlet megoldásaként adódó eloszlásfüggvény az általános esetben függ az időtől, és külső erőtér esetén a helytől is. Az időfüggés leírja a gáz állapotának az időbeli változását. A tapasztalatból tudjuk, hogy egy gáz, amely kezdetben nincs egyensúlyban, az időben állandó, adott feltételek mellett az egyensúlyi állapot felé tart. Amikor beáll az egyensúly, az állapot már nem változik. Az egyensúlyi állapotot tehát egy időtől független eloszlásfüggvény írja le. *Az egyensúlyi eloszlás a Boltzmann-egyenletnek időtől független megoldása.* Megmutatjuk, hogy ez a megoldás az időtől függő $f(\mathbf{v}, t)$ eloszlásfüggvénynek a határértéke, amidőn a $t\to\infty$.

Feltesszük, hogy a gázra külső erő nem hat ($\mathbf{F} = 0$). Ebben az esetben az eloszlásfüggvény a helytől függetlennek vehető: $f = f(\mathbf{v}, t)$. Az egyensúlyi eloszlás az időtől is független, így az csak a sebességnek lesz a függvénye. Az általánostól való megkülönböztetés kedvéért az egyensúlyi állapot eloszlásfüggvényét $f_0(\mathbf{v})$-vel jelöljük. A mondottak szerint ezt az jellemzi, hogy az időtől nem függ, az idő szerinti deriváltja tehát zérus: $\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0$. Meghatározására a (2.127) Boltzmann-egyenletből adódó

$$\iint \sigma(\Theta)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|\left[f_0(\mathbf{v}_1')f_0(\mathbf{v}_2') - f_0(\mathbf{v}_1)f_0(\mathbf{v}_2)\right] d\Theta\, d^3v_2 = 0 \quad \text{(2.128. egyenlet)}$$

egyenlet szolgál. Ahhoz, hogy az $f_0(\mathbf{v})$ függvény megoldása legyen a (2.128)-nak, elég teljesülni az

$$f_0(\mathbf{v}_1')f_0(\mathbf{v}_2') - f_0(\mathbf{v}_1)f_0(\mathbf{v}_2) = 0 \quad \text{(2.129. egyenlet)}$$

egyenletnek bármilyen lehetséges ($\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$)$\rightarrow^{(\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')}$ ütközésre. Megmutatjuk, hogy ez nemcsak elégséges, hanem szükséges feltétele is annak, hogy az $f_0(\mathbf{v})$ megoldása legyen a (2.119) egyenletnek minden tetszőleges valóságos ütközésre (amelynek a $\sigma(\Theta)$ hatáskeresztmetszete nem zérus).

Az állítás bizonyításához bevezetjük a Boltzmann-féle

$$H(t) \equiv \int f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t) d^3v \quad \text{(2.130. egyenlet)}$$

funkcionált. Az itt szereplő $f(\mathbf{v}, t)$ eloszlásfüggvény kielégíti a

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}_1, t)}{\partial t} = N \iint \sigma(\Theta) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f_1' f_1' - f_1 f_1) d\Theta \, d^3v_2 \quad \text{(2.131. egyenlet)}$$

Boltzmann-egyenletet.

Képezzük a (2.131) egyenlet idő szerinti differenciálhányadosát:

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \left[1 + \ln f(\mathbf{v}, t)\right] d^3v. \quad \text{(2.132. egyenlet)}$$

Ebből látszik, hogy ha $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, akkor $\frac{dH}{dt}$ is zérus: $\frac{dH}{dt} = 0$. Ez azt jelenti, hogy a $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ egyenlet teljesülésének szükséges feltétele a $\frac{dH}{dt} = 0$. Mindjárt megmutatjuk, hogy ez az utóbbi viszont ugyanazt jelenti, mint a (2.129) feltétel, vagyis a (2.129) szükséges feltétele az egyensúlyi eloszlásnak. A $\frac{dH}{dt} = 0$ és a (2.129) egyenletek egyenértékűségének a bizonyításához felhasználjuk a Boltzmann-féle *H*-tételt, amely szerint a

$$\frac{dH}{dt} \leqq 0, \quad \text{(2.133. egyenlet)}$$

ha a *H*-ban szereplő $f(\mathbf{v}, t)$ függvény kielégíti a Boltzmann-féle transzportegyenletet.

Először ezt a tételt bizonyítjuk be. Kiindulunk a (2.132) egyenletből. A $\frac{\partial f}{\partial t}$ derivált helyére a (2.131)-t írjuk. Így a következőt kapjuk:

$$\frac{dH}{dt} = N \int \ldots \int \sigma(\Theta) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f_2' f_1' - f_2 f_1) (1 + \ln f_1) d\Theta \, d^3v_2 d^3v_1. \quad \text{(2.134. egyenlet)}$$

Ez az integrál invariáns a $\mathbf{v}_1$ és a $\mathbf{v}_2$ felcserélésével szemben, mivel a $\sigma(\Theta)$ hatáskeresztmetszetet ez változatlanul hagyja, a többi rész pedig szimmetrikus a $\mathbf{v}_1$- és a $\mathbf{v}_2$-ben. Elvégezzük ezt a felcserélést, majd az így kapott kifejezést hozzáadjuk az eredeti (2.134) integrálhoz. így adódik:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{N}{2}\int\ldots\int \sigma(\Theta)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|(f_2' f_1' - f_2 f_1)(2 + \ln f_1 f_2)\, d\Theta\, d^3v_2 d^3v_1. \quad \text{(2.135. egyenlet)}$$

Ennek az integrálnak viszont fizikai okból nem szabad megváltoznia, ha a ($\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$) sebességpárt kölcsönösen felcseréljük a $(\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$-vel. Ez a csere ugyanis nem csupán az integrációs változók átkeresztelését jelenti, hanem azt, hogy a ($\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$)$\rightarrow(\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$ direkt ütközés helyett az inverzét vesszük. Ennek ugyanaz a hatáskeresztmetszete, mint a direkt folyamaté, ezért az integrál értéke nem fog megváltozni. Tehát:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{N}{2}\int\ldots\int \sigma(\Theta)|\mathbf{v}_1' - \mathbf{v}_2'|(f_2 f_1 - f_2' f_1')(2 + \ln f_1' f_2')\, d\Theta\, d^3v_2' d^3v_1'. \quad \text{(2.136. egyenlet)}$$

Adjuk össze a (2.135) és a (2.136) egyenletet, és vegyük figyelembe a (2.124) egyenlőségeket. Ezután a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{N}{4}\int\ldots\int \sigma(\Theta)|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|(f_2' f_1' - f_2 f_1)(\ln f_1 f_2 - \ln f_1' f_2')\, d\Theta\, d^3v_2 d^3v_1. \quad \text{(2.137. egyenlet)}$$

Ez az integrál sohasem lesz pozitív, mert az $f_2' f_1' - f_2 f_1$ tényező előjele mindig ellentétes a mellette álló $\ln f_1 f_2 - \ln f_1' f_2'$ előjelével, a többi tényező pedig pozitív.

Ennélfogva, a $\frac{dH}{dt}$ differenciálhányados negatív vagy zérus: $\frac{dH}{dt} \leqq 0$. Ezzel bebizonyítottuk a Boltzmann-féle *H*-tételt.

A (2.137) kifejezésből látszik, hogy a $\frac{dH}{dt}$ csak akkor lesz zérus, ha az $f_2' f_1' - f_2 f_1 = 0$ valamennyi ($\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$)$\rightarrow(\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2')$ ütközésre, vagyis az egész integrációs tartományban. Ezzel bebizonyítottuk a fenti állításunkat. Nevezetesen azt, hogy a (1.229) egyenlet teljesülése szükséges és elégséges feltétele annak, hogy az $f_0(\mathbf{v})$ egyensúlyi eloszlásfüggvény megoldása legyen az egyensúlyi állapotra felirt (2.128) Boltzmann-egyenletnek.

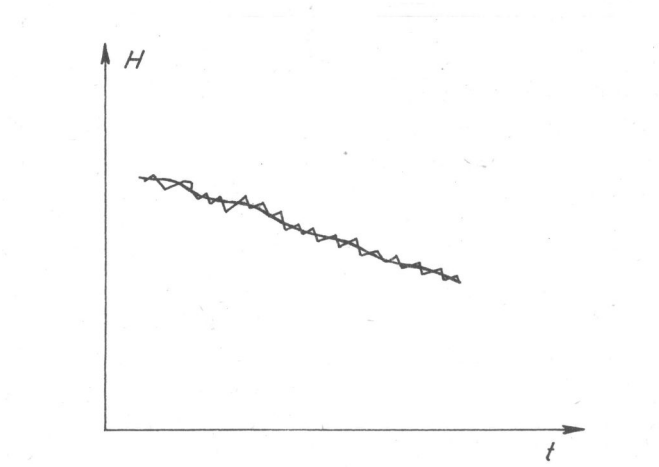
Mivel a vizsgált rendszer energiája és az alkotórészek száma véges, ezért a *H* funkcionál korlátos alulról is meg felülről is. Ebből viszont a *H*-tétel alapján következik, hogy a $t\rightarrow\infty$ határesetben $\frac{dH}{dt} \rightarrow 0$. Ez a fentiek szerint azt jelenti, hogy

$$\frac{\partial f}{\partial t} \rightarrow 0, \qquad \text{ha} \qquad t \rightarrow \infty,$$

bármi volt is a kezdeti állapot. A Boltzmann-féle transzportegyenletet kielégítő $f(\mathbf{v}, t)$ eloszlásfüggvény a $t \to \infty$ határesetben tehát az egyensúlyi eloszláshoz tart: $\lim_{t\to\infty} f(\mathbf{v}, t) = f_0(\mathbf{v})$. Az erre vonatkozó állításunkat ezzel bebizonyítottuk.

A pont befejezéseként egy rövid megjegyzést teszünk a *H*-tétellel kapcsolatban. Ez a tétel – mint megbeszéltük – azt mondja ki, hogy a (2.130) képlettel definiált *H* funkcionál zárt rendszerre vonatkozóan az idő folyamán csökken vagy állandó marad. Mindaddig csökken, amíg el nem éri az egyensúlyi állapotot, és ha azt elérte, állandó lesz. Az idő folyamának a kitüntetettsége első látásra meglepőnek tűnik, mert a tétel levezetésénél a molekulák ütközésére vonatkozó mechanikai tételeket használtuk ki, amelyek viszont – miként az egész klasszikus mechanika – invariánsak az idő irányának a megfordításával szemben. A *H*-tételben megnyilvánuló irreverzibilitás az ugyancsak felhasznált Boltzmann-féle transzportegyenleten keresztül jön be. Ez az egyenlet nem invariáns az idő irányának a megfordításával szemben. Az egyenlet ütközési tagjának a meghatározásánál tettünk néhány feltevést, amelyek lehetővé tették annak konkrét felírását. E feltevések között szerepel olyan is, amely valószínűségi megfontolásokat hoz be. Nevezetesen annak a valószínűségét, hogy valamely adott térfogatelemben levő két molekula sebessége egy időben $\mathbf{v}_1$, illetve $\mathbf{v}_2$ legyen, a két eloszlásfüggvény szorzatával vettük arányosnak, és ezt felhasználtuk az ütközési tag felírásakor. A témakörrel foglalkozó szakirodalomból kiderül, hogy az irreverzibilitás ezzel van kapcsolatban. Pontosabban szólva, a tett feltevés mellett a molekuláris mozgásoknak olyan eredője nyilvánul meg, amely makroszkopikusan az irreverzibilitást eredményezi. A részletesebb elemzések azt is kiderítették, hogy statisztikus szempontból vizsgálva a *H*-tételt, azt kapjuk, hogy a *H* funkcionálnak az időbeli csökkenése, majd az egyensúlyi állapotbeli állandósága csak közelítőleg igaz. A valóságban erre a folytonos görbére (36. ábra) kis ingadozások rakódnak, amelyek mértéke a rendszer nagyságával csökken. A *H* funkcionálnak az entrópiával való kapcsolatát tekintve, ez nyilvánvalóvá válik, mert a *H* is statisztikus értelmezést nyer. Erre a 30. pontban térünk vissza.

36. ábra -



A Maxwell-Boltzmann-eloszlás

A 21. pontban meghatároztuk az egyatomos ideális gáz molekuláinak sebességeloszlását az egyensúlyi állapotban. A 22. és 23. pontban ennek következményeit vizsgáltuk. Ott *Maxwell* gondolatmenetét követve egyszerű feltevések alapján jutottunk az eloszlásfüggvényhez. Most megmutatjuk, hogy az így kapott Maxwell-féle eloszlásfüggvény a Boltzmann-egyenletnek az egyensúlyi megoldása.

Egyelőre ismét feltesszük, hogy külső erő nem hat, az eloszlásfüggvény ezért csak a sebességtől függ. Az előző pontban megbeszéltük, hogy az egyensúlyi állapot $f_0(\mathbf{v})$ eloszlásfüggvényének ki kell elégítenie a (2.129) egyenletet. Vagyis

$$f_0(\mathbf{v}_1) f_0(\mathbf{v}_2) = f_0(\mathbf{v}_1') f_0(\mathbf{v}_2'). \quad \text{(2.129. egyenlet)}$$

Képezzük ennek a logaritmusát.

$$\ln f_0(\mathbf{v}_1) + \ln f_0(\mathbf{v}_2) = \ln f_0(\mathbf{v}_1') + \ln f_0(\mathbf{v}_2'). \quad \text{(2.138. egyenlet)}$$

A $\mathbf{v}_1$, $\mathbf{v}_2$ jelenti a két ütköző molekula ütközés előtti, a $\mathbf{v}_1'$, $\mathbf{v}_2'$ pedig az ütközés utáni sebességeit. A (2.138) egyenlet úgy néz ki, mint egy megmaradási tételt kifejező egyenlet. A bal oldal az ütközés előtti, a jobb oldal az ütközés utáni állapotra vonatkozik, és az egyenlet a megfelelő mennyiségek változatlanságát, az ütközés alatti megmaradását fejezi ki.

Legyen $g(\mathbf{v})$ a molekulára vonatkozó, a sebességtől függő valamilyen mennyiség, amelyre nézve a $g(\mathbf{v}_1)+g(\mathbf{v}_2)$ összeg változatlan marad az ütközés során. Az

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = g(\mathbf{v})$$

megoldása a (2.138) egyenletnek. Ha több ilyen tulajdonságú $g_i(\mathbf{v})$ megmaradó mennyiség létezik, akkor a (2.138) egyenlet általános megoldását ezek szuperpozíciójaként lehet előállítani:

$$\ln f_0(\mathbf{v}) + a_1 g_1(\mathbf{v}) + a_2 g_2(\mathbf{v}) + a_2 g_3(\mathbf{v}) + \dots \quad \text{(2.139. egyenlet)}$$

Ha a molekuláknak nincs spinje, vagy ettől eltekintünk, akkor az impulzus és az energia a megmaradó mennyiségek. Az előbbi a sebességet lineárisan, az utóbbi négyzetesen tartalmazza. Ezek lineárkombinációja adja az általános megoldást, amihez egy tetszőleges additív állandó még hozzávehető. Írjuk ezt fel a következő alakba:

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = -A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 + \ln C$$

vagy

$$f_0(\mathbf{v}) = C^{-A(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2}, \quad \text{(2.140. egyenlet)}$$

ahol az A, C és a $\mathbf{v}_0$ három komponense tetszőleges állandók. Ezek kifejezhetők a vizsgált rendszert jellemző megfigyelhető mennyiségekkel.

Vegyük pl. a molekulák számsűrűségét. A (2.3) összefüggés alapján

$$n = \frac{N}{V} = N\int f_0(\mathbf{v})\, d^3v = NC\iiint e^{-A(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2} dv_x dv_y dv_z = C\iiint e^{-A(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2} dv_x' dv_y' dv_z' = NC\left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2}, \quad \text{(2.141. egyenlet)}$$

ahol $\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$.

Ebből

$$C = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{-3/2}\frac{1}{V}. \quad \text{(2.142. egyenlet)}$$

A (2. 141) kifejezésből következik, hogy az $A > 0$, mert $A < 0$ esetén a részecskeszám-sűrűség nem lenne véges.

A többi állandó meghatározásához kiszámítjuk a sebesség, majd az energia középértékét.

$$\overline{\mathbf{v}} = \frac{\int \mathbf{v} f_0(\mathbf{v}) d^3v}{\int \mathbf{v} f_0(\mathbf{v}) d^3v} = CV\int \mathbf{v} e^{-A(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2} d^3v = CV\int (\mathbf{v}' + \mathbf{v}_0) e^{-Av'^2} d^3v' = \mathbf{v}_0.$$

A $\mathbf{v}_0$ állandó vektor tehát megegyezik a gáz molekuláinak közepes sebességével. Ha az egész rendszert nyugalomban levőnek tekintjük (vagyis a gázt tartalmazó edény nem mozog), akkor $\mathbf{v}_0 = 0$. Így

$$f_0(\mathbf{v}) = Ce^{-Av^2}. \quad \text{(2.143. egyenlet)}$$

Számítsuk ki most egy molekula mozgási energiájának a középértékét!

$$\overline{\varepsilon} = \frac{\int \frac{1}{2} mv^2 f_0(\mathbf{v}) d^3v}{\int f_0(\mathbf{v}) d^3v} = \frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{1}{2} m\ CV\int v^2 e^{-Av^2} d^3v = 2\pi m CV\int_0^\infty v^4 e^{-Av^2} dv = \frac{3}{4}\frac{m}{A}.$$

Az *A* állandó eszerint a molekulák közepes energiájával van kapcsolatban:

$$A=\frac{3}{4}\frac{m}{\bar{\varepsilon}}.$$ (2.144. egyenlet)

A (2.243) alapján a *C* is kifejezhető az $\bar{\varepsilon}$ középértékkel:

$$C=\frac{1}{V}\left(\frac{3m}{4\pi\bar{\varepsilon}}\right)^{3/2}.$$ (2.145. egyenlet)

Az $\bar{\varepsilon}$ energia-középérték nem közvetlenül mérhető mennyiség. Gyakorlati szempontból célszerű az *A* és *C* állandókat méréssel meghatározható mennyiségekkel kapcsolatba hozni. A 22. pontban megmutattuk, hogy a gáz közepes energiája a (2.28) képlet szerint a gáz abszolút hőmérsékletével kifejezhető. Így az *A* és *C* állandók közvetlenül mérhető mennyiségekkel megadhatók. Nevezetesen :

$$A=\frac{m}{2kT},\qquad C=\frac{1}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2},$$ (2.146. egyenlet)

ahol *k* a Boltzmann-állandót jelenti.

Az egyensúlyi állapot eloszlásfüggvényére külső erőtér nélküli esetben végül az

$$f_0(\mathbf{v})=\frac{1}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{v}_0)^2}{2kT}}$$ (2.147. egyenlet)

kifejezést kapjuk. Ha a gáz mint egész nyugalomban van, akkor $\mathbf{v}_0$=0, és az egyensúlyi eloszlásfüggvény:

$$f_0(\mathbf{v})=\frac{1}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$ (2.147′. egyenlet)

A (2.32) kifejezéssel összehasonlítva látjuk, hogy ez éppen a *Maxwell-féle sebességeloszlás.* (Megjegyezzük, hogy ott *f* a térfogategységre vonatkoztatott eloszlásfüggvény.) Ezzel megmutattuk, hogy az egyensúlyra vonatkozó Maxwell-féle eloszlásfüggvény a Boltzmann-egyenlet időtől független, stacionárius megoldása, ha külső erő nem hat a gázra.

Nézzük most azt az általánosabb esetet, amikor a továbbra is ritkának gondolt gáz valamilyen konzervatív erő hatásának van kitéve. A molekulákra ható külső erő tehát az *U*(**r**) potenciál negatív gradienseként írható:

$$\mathbf{F} = -\operatorname{grad} U(\mathbf{r}).$$ (2.148. egyenlet)

Természetesen most is az egyensúlyi eloszlásfüggvényt keressük. Mivel stacionárius megoldásról van szó, az *f* nem függhet az időtől.

Azt állítjuk, hogy az

$$f_0(\mathbf{r},\mathbf{v}) = Cf_0(\mathbf{v})e^{-\frac{U(r)}{kT}} = \frac{C}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{U(r)}{kT}}$$ (2.149. egyenlet)

függvény megoldása a Boltzmann-egyenletnek, tehát ez a keresett eloszlásfüggvény. Erről könnyen meggyőződhetünk a (2.127)-be való behelyettesítéssel.

A $\frac{\partial f(\mathbf{r},\mathbf{v})}{\partial t} = 0$, mert a (2.149) függvény az időt nem tartalmazza.

A (2.127) egyenlet jobb oldaláról belátható, hogy zérussal egyenlő. Az $U(\mathbf{r})$ potenciál független a sebességtől, ezért kiemelhető az integráljel elé, a megmaradó integrál pedig ugyanaz, mint a (2.128) kifejezés. Az $f_0(\mathbf{v})$ eloszlásfüggvény kielégíti a (2.129) egyenletet, ezért az integrandusz azonosan zérus.

A Boltzmann-egyenlet bal oldalán szereplő második és harmadik tag pedig egymást kiejti. Ugyanis:

$$\mathbf{v}\ \operatorname{grad} f_0(\mathbf{r},\mathbf{v}) + \frac{\mathbf{F}}{m}\operatorname{grad}_v f_0(\mathbf{r},\mathbf{v}) = \frac{1}{kT}\left(\mathbf{v}(-\operatorname{grad} U) - \frac{\mathbf{F}}{m}\cdot m\mathbf{v}\right) = 0.$$

Hátra van még a *C* állandó meghatározása. Ezt a (2.2) normálási feltételből számíthatjuk ki. Eszerint:

$$1 = \iint f_0(\mathbf{r},\mathbf{v})dV\ d^3v = \frac{C}{V}\int\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v \int e^{-\frac{U(r)}{kT}} dV = \frac{C}{V}\int e^{-\frac{U(r)}{kT}} dV.$$

Ebből

$$C = \frac{V}{\int e^{-\frac{U(r)}{kT}} dV}.$$

Az egyensúlyi állapot eloszlásfüggvénye konzervatív külső erő hatásakor tehát:

$$f_0(\mathbf{r},\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \frac{e^{-\frac{U(r)}{kT}}}{\int e^{-\frac{U(r)}{kT}} dV}.$$ (2.150. egyenlet)

Ez a *Maxwell-Boltzmam-eloszlás.* Erre már korábban utaltunk. Említettük, hogy az egyensúlyi eloszlás külső erőtér esetén nem egyenletes a koordinátatérben, hanem az exp $\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right)$ tényezőn keresztül függ a helytől. Ezt most pontosan látjuk a Boltzmann-egyenlet megoldásaként adódó (2.150) eloszlásfüggvényről. Az első tényező a sebességeloszlást írja le, a második a hely szerintit.

A kinetikai elmélet és a termodinamika kapcsolata

A kinetikai gázelmélet bevezetésénél említettük, hogy ebben az elméletben az eloszlásfüggvény játssza a főszerepet, mert ez tekinthető a rendszer állapotát leíró függvénynek. Ennek ismeretében a gázra vonatkozó fizikai mennyiségek az *f*-fel képzett középértékként számíthatók ki. A 23. és a 24. pontokban láttunk erre példákat. Kiszámítottuk a gáz belső energiáját és mólhőjét. Hasonlóképpen határozható meg a fenomenológiai termodinamikában előforduló többi mennyiség is.

Megemlítjük, hogy a hőmennyiséget a termodinamikából első főtételként ismert

$$\delta Q = dU + pdV$$

képlettel definiáljuk, miután a belső energiát és a nyomást középértékként már értelmeztük.

A termodinamika második főtételét a *H*-tétel fejezi ki a kinetikai gázelméletben. Eszerint a (2.130) képlettel definiált *H*-funkcionál állandó térfogat mellett az időben legfeljebb csökken. Pontosabban fogalmazva, amíg be nem áll az egyensúly, addig csökken a *H,* és az egyensúly beálltával tovább már nem változik. A fenomenológiai termodinamikában az entrópia játszik hasonló szerepet. Zárt rendszerben az entrópia mindaddig nő, amíg az egyensúly be nem áll. Az egyensúlyt az entrópia maximuma jellemzi. A hasonlóságból arra lehet következtetni, hogy az entrópia és a *H*-funkcionál között kapcsolat van. Erről könnyű meggyőződni, mert ritka gázra mindkettő könnyen kiszámítható.

Számítsuk ki először a *H*-t az egyensúlyi állapotban!

$$H_0 = \int f_0(\mathbf{v}) \ln f_0(\mathbf{v}) d^3v = \int f_0(\mathbf{v}) \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} + \ln\left[\frac{1}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\right]\right\} d^3v = -\frac{m}{2kTV}\overline{v^2} + \frac{1}{V}\ln\left[\frac{1}{V}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\right].$$

Vegyük figyelembe, hogy a $\overline{v^2}$ a (2.42) szerint 3*kT*/*m*-mel egyenlő. Így adódik:

$$VH_0 = -\frac{3}{2} - \ln V + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{m}{2\pi kT}\right) = -\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\ln T - \ln V + \ln\left(\frac{m}{2\pi k}\right)^{3/2} = -\frac{3}{2}\ln T - \ln V + \ln\left(\frac{m}{2\pi ke}\right)^{3/2}.$$

Szorozzuk meg az egyenlet mindkét oldalát *Nk*-val.

$$NkVH_0 = -\frac{3}{2}Nk\ln T - Nk\ln V + Nk\ln\left(\frac{m}{2\pi ke}\right)^{3/2}. \quad \text{(2.151. egyenlet)}$$

Az ideális gáz entrópiáját a termodinamikai részben már korábban kiszámítottuk. Az 1 mól ideális gáz entrópiája az (1.99) egyenlet szerint:

$$S = C_V \ln T + R\ln V + S_0. \quad \text{(2.152. egyenlet)}$$

C_V az állandó térfogaton vett mólhő, S_0 pedig egy állandó. Az összehasonlítás miatt vegyük figyelembe, hogy $C_V = \frac{3}{2}N_A k$, és $R = N_A k$. Ha nem egy mólról van szó, akkor C_V helyett a hőkapacitás áll, ami $\frac{3}{2}Nk$, az *R* helyén pedig *Nk* szerepel. Az entrópia ezek alapján a következőképpen írható:

$$S = \frac{3}{2}Nk\ln T + Nk\ln V + S_0. \quad \text{(2.152′. egyenlet)}$$

A (2.151) és a (2.152') egybevetéséből látszik, hogy a gáz entrópiája és a *H*-funkcionál között az

$$S = -NkVH_0 + \text{áll.} \quad \text{(2.153. egyenlet)}$$

kapcsolat van. [11]

A következő fejezetben, a statisztikus mechanikai tárgyalásban látni fogjuk, hogy az entrópiának statisztikai értelmezése van. A folyamatok a nagyobb valószínűségű állapotok irányába tartanak, de nincs kizárva a kisebb valószínűségű állapotokba való átmenet lehetősége sem. Az egyensúly a legvalószínűbb állapota egy rendszernek, amely körül kis ingadozások lehetségesek. Az entrópia növekedésének a tétele ilyen *értelemben* igaz. Az irreverzibilitás csak középértékben vagy tendenciájában érvényesül. Az egyensúly felé tartást ingadozások kísérik. Az entrópia és a *H*-funkcionál közötti (2.153) kapcsolat alapján ugyanez mondható el a *H*-ról is. Annak csökkenését is kis ingadozások tarkítják.

[11] Megjegyezzük, hogy az irodalomban e képletből hiányzik az *N* tényező. Ez annak a következménye, hogy mi az eloszlásfüggvényt a (2.1) képlettel definiáltuk, míg az irodalom többségében nem 1-re, hanem *H*-re normált eloszlásfüggvényt használnak. Ezért a mi *H* funkcionálunk is eltér az eredeti Boltzmann-félétől: $H_{(\text{Boltzmann})} = \text{NH} + \frac{N}{V}\ln N$.

A termodinamika harmadik főtétele a kinetikai gázelméletben nem fogalmazható meg, mert itt a klasszikus mechanika mozgásegyenleteit használjuk a molekulák mozgásának a leírására. Ez a közelítés viszont alacsony hőmérsékleten nem érvényes. A harmadik főtételben kvantumfizikai hatások nyilvánulnak meg.

Transzportjelenségek (Kiegyenlítődési folyamatok az egyensúlyi állapot közelében)

Gondoljunk valamilyen gázra, amely egészében véve nincs egyensúlyban, de a tér minden pontjának egy kis környezetében, ún. lokálisan egyensúlyban van. Ilyenkor a gázt makroszkopikusan jellemző mennyiségek, mint pl. a hőmérséklet, a sűrűség stb. nem állandóak, hanem helyről helyre és időben is változnak. A rendszer állapotát nem a Maxwell-Boltzmann-eloszlás írja le. Az előző pontokban megbeszéltük, hogy a gáz állapota időben úgy változik, hogy az egyensúly felé tart. Eközben a makroszkopikusan megfigyelhető mennyiségekben megmutatkozó egyenetlenségek fokozatosan kiegyenlítődnek. Ez természetesen együtt jár a megfelelő mennyiségek (energia, tömeg, impulzus stb.) áramlásával, transzportjával. A kiegyenlítődés végeredményben kétféle mozgás együttes hatásaként jön létre: egyrészt a molekulák haladó mozgása szállítja a csökkenés irányába a megfelelő mennyiségeket, másrészt az ütközések révén energia-, illetve impulzusátadás következtében is csökkennek a különbségek. Arról, hogy a kiegyenlítődés hogyan megy végbe, az eloszlásfüggvény változása ad felvilágosítást. A kinetikai elmélet alapfeladata tehát az eloszlásfüggvény meghatározása. A Boltzmann-féle transzportegyenletet kell megoldani. Mivel ez egy nemlineáris integro-differenciálegyenlet, a megoldása csak egyszerűsítő megszorítások mellett lehetséges. Azonban ezek a közelítő jellegű megoldások is rendkívül hasznos információkat adnak a kiegyenlítődési folyamatok mibenlétére vonatkozóan.

A következőkben egy közelítő eljárást fogunk ismertetni az egyensúlyhoz közeli állapotokra, majd alkalmazásként megvizsgálunk néhány transzportjelenséget. Ezek a példák szépen mutatják, hogy az egyensúlyhoz tartás molekuláris alapon miként értelmezhető. A megfigyeléseken alapuló fenomenológiai leírás ugyanis empirikus együtthatókkal dolgozik, és semmit nem tud mondani ezek eredetéről, az anyag szerkezetétől való függéséről stb. A kinetikai elmélet egyik szép sikere a korábban már említetteken túl az, hogy a kiegyenlítődési folyamatokra bevezetett empirikus együtthatókat molekuláris eredetű mennyiségekre vezeti vissza, és így az egyszerűbb esetekben lehetővé válik elméleti meghatározásuk.

Azokra az esetekre szorítkozunk, amelyekben az f eloszlásfüggvény csak nagyon kicsit tér el az egyensúlyi f_0 Maxwell-Boltzmann-eloszlástól. Ez annyit jelent, hogy az egyensúly közvetlen közelében lejátszódó folyamatokat vizsgáljuk.

Jelentse f (**r**, **v**, t) a Boltzmann-egyenlet megoldását a t időpontban. Bár ez a megoldás a $t\to\infty$ határesetben megy át az f_0 egyensúlyi eloszlásba, a valóságban azonban gyakorlatilag véges t_r időtartam alatt bekövetkezik a lokális egyensúly. Ennek f_l eloszlásfüggvénye alakilag megegyezik az f_0-val, de a benne szereplő n, T, u_0 mennyiségek helyről helyre változnak. A t_r időtartamot *relaxációs idő*nek nevezzük [12] . A t+t_r időponthoz tartozó $f(t + t_r)$ eloszlásfüggvényt Taylor-sorba fejtjük a t időpont környezetében.

$$f\left(t+t_r\right)=f(t)+\left(\frac{df}{dt}\right)_t t_r+\dots \quad \text{(2.154. egyenlet)}$$

[12] A relaxációs idő nagyságrendben megegyezik a két egymás utáni ütközés átlagos idejével.

Mivel a t_r általában rendkívül kicsi, ezért megelégszünk a hatványsor lineáris tagjával, a magasabb hatványokat elhagyjuk. Továbbá figyelembe vesszük, hogy a relaxációs idő definíciója szerint $f(t+t_r)=f_l$ Így a következő közelítő érvényű egyenlethez jutunk:

$$\frac{df}{dt}=\frac{1}{t_r}(f_l-f). \quad \text{(2.155. egyenlet)}$$

Mivel az f az időtől az **r**-en és **v**-n keresztül is függ, ezért az idő szerinti teljes deriváltja:

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+(\mathbf{v},\ \mathrm{grad} f)+(\dot{\mathbf{v}},\mathrm{grad}_v f)$$

A (1.155) egyenletbe helyettesítve:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+(\mathbf{v},\ \mathrm{grad} f)+(\dot{\mathbf{v}},\mathrm{grad}_v f)=\frac{1}{t_r}(f_l-f). \quad \text{(2.156. egyenlet)}$$

A (2.118) egyenlettel összehasonlítva, látszik, hogy a $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}}$ ütközési tag az itt használt közelítésben arányos az eloszlásfüggvénynek az egyensúlytól való eltérésével:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ütk}}=\frac{1}{t_r}(f_l-f). \quad \text{(2.157. egyenlet)}$$

Az eloszlásfüggvényt meghatározó (2.118) mozgásegyenlet ebben a közelítésben:

$$\frac{\partial f}{\partial t}+(\mathbf{v},\mathrm{grad} f)+\left(\frac{\mathbf{F}}{m},\mathrm{grad}_v f\right)=\frac{1}{t_r}(f_l-f), \quad \text{(2.158. egyenlet)}$$

amiből:

$$f=f_l-t_r\frac{\partial f}{\partial t}-t_r\left[(\mathbf{v},\mathrm{grad} f)+\left(\frac{\mathbf{F}}{m},\mathrm{grad}_v\right)\right]f. \quad \text{(2.159. egyenlet)}$$

Ez még nem a megoldás, mert a jobb oldalon a keresett függvény deriváltjai szerepelnek. Viszont alkalmas arra, hogy segítségével jól közelítő eloszlásfüggvényt kapjunk az egyensúly közelében. A jobb oldalon szereplő f helyére a (2.147) Maxwell-eloszlást írjuk azzal a változással, hogy a molekula-számsűrűséget, a közepes sebességet és a hőmérsékletet helytől és időtől függőnek tekintjük. Ez annyit jelent, hogy a pontról pontra változó mennyiségekkel írjuk fel a Maxwell-eloszlást. Ez az ún. lokális Maxwell-eloszlás a (2.147) mintájára:

$$f_l(\mathbf{r}, \mathbf{v}t) = \frac{n(\mathbf{r}, t)}{N}\left(\frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)}\right)^{3/2} e^{-\frac{m[\mathbf{v}+\mathbf{v}_0(\mathbf{r},t)]^2}{2kT(\mathbf{r},t)}},$$ (2.160. egyenlet)

ahol $n(\mathbf{r}, t)$ a helytől és időtől függő molekula-számsűrűség, a $\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t) = \bar{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t)$ a sebesség kőzépértéke. Ezt a függvényt helyettesítjük a (2.159) egyenlet jobb oldalára, és így megkapjuk a keresett közelítő jellegű eloszlásfüggvényt:

$$f = f_l - t_1\frac{\partial f_l}{\partial t} - t_2\left[(\mathbf{v}, \operatorname{grad}) + \left(\frac{\mathbf{F}}{m}, \operatorname{grad}_v\right)\right] f_l.$$ (2.161. egyenlet)

A bemutatott eljárás az egyik lehetséges módja az eloszlásfüggvény közelítő meghatározásának az egyensúlyi állapot közvetlen közelében. A szakirodalom részletesen foglalkozik az eloszlásfüggvény kiszámítási módszereivel, ezekre azonban mi nem térünk ki.

Az eloszlásfüggvény ismeretére azért van szükségünk a transzportfolyamatok leírásánál, mert ezzel számíthatók ki a kiegyenlítődési folyamatot jellemző megfelelő áramsűrűségek. Gondoljuk csak meg még egyszer, hogy mi történik valamilyen kiegyenlítődési folyamatnál. A gáz molekulái áramlanak egy meghatározott irányba, hogy a makroszkopikus mennyiségekben megmutatkozó különbségeket kiegyenlítsék. Az áramló molekulák tömeget, energiát, impulzust stb. visznek (transzportálnak) magukkal. A molekulaáramlással tehát együtt jár e mennyiségek áramlása is. Ezek leírására használjuk az áramsűrűséget. Ez alatt azt a megfelelő mennyiséget értjük, amely egy másodperc alatt a felületegységen merőlegesen átáramlik. Ez egy vektormennyiség, amelynek iránya megegyezik az áramlási sebesség irányával. Jelölésére a **j** betűt fogjuk használni.

Most megmutatjuk, hogy az áramsűrűségek kiszámíthatók az eloszlásfüggvényből. Gondoljunk az egyszerűség kedvéért egyelőre tömeg áramlására. A felületegységen egy másodperc alatt merőlegesen átáramlik mindaz a tömeg, amely benne van az 1 cm^2 alapterületű **v** magasságú hasábban. Ha ϱ jelöli a tömegsűrűséget, akkor $\mathbf{j} = \varrho\mathbf{v}$. Ennek alapján bármely transzportált mennyiség áramsűrűsége is könnyen felírható. Nevezetesen:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}\frac{\text{transzportált mennyiség}}{\text{cm}^3}.$$ (2.162. egyenlet)

A térfogategységre jutó transzportált mennyiség kiszámítható úgy, hogy az egy molekulára jutó mennyiséget megszorozzuk a térfogategységben lévő molekulák számával. Tehát;

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \int \mathbf{v}\frac{\text{transzportált mennyiség}}{\text{molekula}} Nf(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3v.$$ (2.163. egyenlet)

Ebből a képletből látszik, hogy az áramsűrűség kiszámításához valóban szükségünk van az eloszlásfüggvényre.

Ezután néhány speciális transzportjelenség példáján megmutatjuk, hogyan alkalmazható ez az eljárás a kiegyenlítődési folyamatok elméleti tárgyalására. Eredményül nemcsak a tapasztalattal megerősített fenomenológiai törvényeket kapjuk meg, hanem egyúttal a megfelelő anyagi együtthatók molekuláris értelmezését is.

Diffúzió

Vegyük először a diffúzió jelenségét. Ez alatt a térbelileg *nem* egyenletesen eloszlott molekulák olyan elkeveredését értjük, amely végül az egyenletes eloszláshoz vezet. Azért, hogy a fenti képleteinket minden további nélkül alkalmazhassuk, egyfajta molekulák keveredését vizsgáljuk, azzal a megkülönböztetéssel, hogy a molekulák egy része radioaktív. Feltesszük, hogy a radioaktív molekulák kezdeti eloszlása nem egyenletes. Az iránt érdeklődünk, hogy milyen törvény szabályozza az egyenletes eloszláshoz vezető elkeveredést, vagyis a radioaktív molekulák diffúzióját a nem radioaktív ugyanolyan gázban.

A radioaktív molekulák diffúzióját a molekula-áramsűrűséggel jellemezzük. Alapul szolgál a (2.163) képlet, amelybe a diffúzióra vonatkozó megfelelő mennyiségeket helyettesítjük. Nevezetesen:

1. A transzportált mennyiség helyére 1 írandó, mert most magukat az áramló molekulákat tekintjük transzportnak.

2. Külső erőtől eltekintünk, vagyis **F** = 0.

3. A hőmérsékletet a hely és az idő szerint egyaránt állandónak tekintjük.

4. $\mathbf{v}_0 = 0$, mert ez a radioaktív és nem radioaktív molekulák közös átlagsebessége, ami nyugvó gázkeverék esetén zérus.

A radioaktív molekulák lokális Maxwell-eloszlása ezek szerint:

$$f_l = \frac{n(\mathbf{r}, t)}{N}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}. \qquad \text{(2.164. egyenlet)}$$

Az $n(\mathbf{r}, t)$ természetesen most a radioaktív molekulák számsűrűségét jelenti. A molekula-áramsűrűség kifejezésére a (2.163), (2.161) és a (2.164) kifejezések, valamint a fenti feltevések alapján a következőt kapjuk:

$$\mathbf{j}_D(\mathbf{r}, t) = N\int \mathbf{v} f_l d^3v - t_r N\int \mathbf{v}\frac{\partial f_l}{\partial t} d^3v - t_r N\int \mathbf{v}(\mathbf{v}, \operatorname{grad} f_l) d^3v.$$

Az első és a második integrálról könnyen látható, hogy zérus, ugyanis mindkettő az

$$\int \mathbf{v} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v$$

tényezőt tartalmazza, amelynek az értéke zérus. Marad tehát:

$$\mathbf{j}_D(\mathbf{r}, t) = -t_r N\int \mathbf{v}(\mathbf{v}, \operatorname{grad} f_l) d^3v.$$

Az egyszerűség kedvéért vegyük ennek az *i*-edik komponensét:

$$j_{Di}(\mathbf{r},t) = -t_r \int v_i \sum_{k=1}^{3} v_k \frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial x_k} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v =$$
$$= -t_r \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial x_k} \int v_i v_k e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v =$$
$$= -t_r \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \sum_{k=1}^{3} \frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial x_k} \delta_{ik} \int v_i^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3v =$$
$$= -t_r \frac{kT}{m} \frac{\partial n(\mathbf{r},t)}{\partial x_i}. \qquad \text{(2.165. egyenlet)}$$

Visszatérve a vektoriális írásmódra:

$$\mathbf{j}_D = -\frac{t_r kT}{m} \operatorname{grad} n(\mathbf{r},t). \qquad \text{(2.166. egyenlet)}$$

A fenomenológiai elméletben a diffúziós áramsűrűségre tapasztalati úton a

$$\mathbf{j}_D = -D \operatorname{grad} n(\mathbf{r},t). \qquad \text{(2.167. egyenlet)}$$

kifejezés adódik. *D* a diffúziós együtthatót jelenti. A kinetikai elmélet ugyanerre az alakra vezet, és a diffúziós együtthatót konkrétan is meghatározza. Nevezetesen:

$$D = \frac{t_r kT}{m}. \qquad \text{(2.168. egyenlet)}$$

Az anyagmegmaradást kifejező

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_D = 0 \qquad \text{(2.169. egyenlet)}$$

kontinuitási egyenletbe behelyettesítve a $\mathbf{j}_D$ (2.167) kifejezését, a diffúzió

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D\Delta n = 0. \qquad \text{(2.170. egyenlet)}$$

differenciálegyenletét kapjuk. Ez már a fenomenológiai tárgyalásból ismert. A molekulák sűrűségét, mint a helynek és az időnek a függvényét lehet belőle kiszámítani.

A diffúziós együttható (2.168) kifejezéséhez visszatérve látszik, hogy a diffúziós áramsűrűség arányos a hőmérséklettel és fordítva arányos a molekulák tömegével. Ez érthető, mert magasabb hőmérsékleten élénkebb a molekulák mozgása, másrészt a nehezebb molekulák lassabban mozognak, mint a könnyűek. További információt kapunk a diffúzióról, ha a diffúziós együtthatót kifejezzük az átlagos szabad úthosszal. A relaxációs idő – mint már említettük – a két egymás utáni ütközés átlagos idejével egyenlő nagyságrendű. Ennélfogva $t_1 \approx \lambda/\bar{v}$, ahol λ az átlagos szabad úthosszat jelenti. Figyelembe véve továbbá, hogy a $kT/m = \frac{\overline{v^2}}{3}$,

$$D = \frac{1}{3}\lambda\frac{\overline{v^2}}{\bar{v}}.$$

A $\overline{v^2}/\bar{v}$ hányadost a (2.41) képlet alapján kiszámíthatjuk. Eszerint $\overline{v^2}/\bar{v} = \frac{3\pi}{8}\bar{v} \approx \bar{v}$. Ezek után végül a

$$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{v}$$ (2.171. egyenlet)

kifejezést kapjuk. Mivel az átlagos szabad úthossz a (2.80) szerint annál nagyobb, minél ritkább a gáz, a diffúzió a ritkább gázokban gyorsabban megy végbe, mint a sűrűbbekben.

Ezek a megállapítások szépen mutatják, hogy az anyag molekuláris szerkezetét figyelembe vevő kinetikai gázelmélet az itt tárgyalt egyszerűbb közelítő jellegű formájában is ad információt a kiegyenlítődési folyamatok részleteiről és az anyag szerkezetéről. Megemlítjük például azt, hogy a *Dn* mennyiség méréséből a (2.169) és a (2.179) képletek alapján a hatáskeresztmetszeten keresztül a molekulák méreteire is következtethetünk: angström nagyságrendű molekulaátmérőt kapunk. Vagy utalunk arra, hogy a *Dn* szorzat az elmélet szerint a gáz nyomásától függetlennek adódik. A mérések ezt a következtetést elég széles tartományban megerősítik.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a diffúzióra vonatkozó eredményeink a mérésekkel összevetve kvalitatíven elég jól egyeznek. A mennyiségi összefüggések nem olyan pontosak, de ez nem is várható, hiszen meglehetősen leegyszerűsített eljárást és közelítést alkalmaztunk az alapegyenletek megoldásánál.

Hővezetés gázokban

A következő példánk legyen a hővezetés. Feltesszük, hogy a hőmérsékleteloszlás nem egyenletes, hanem kicsit eltér az egyensúlynak megfelelőtől. A melegebb helyeken a molekulák élénkebben mozognak, és ütközésük során energiát adnak át a kisebb energiájúaknak. Így alakul ki végül az egyenletes hőmérséklet-eloszlás. A folyamat során energia transzportálódik egyik helyről a másikra. A jelenség leírása a diffúzióhoz hasonlóan történik.

A transzportált mennyiség az $\frac{1}{2}mv^2$ mozgási energia. A hőáramsűrűséget kell meghatároznunk a (2.163) képlet alapján. Ehhez a következő feltételeket vesszük tekintetbe.

1. Feltesszük, hogy a gázra külső erő nem hat: **F** = 0.

2. A nyomás állandó.

3. $v_0 = \overline{v} = 0.$

4. A hőmérséklet valamilyen függvénye a helynek és az időnek. $T = T(\mathbf{r}, t)$. A lokális Maxwell-eloszlás ezek figyelembevételével:

$$f_l = \frac{n(\mathbf{r}, t)}{N}\left(\frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT(\mathbf{r}, t)}}.$$ (2.172. egyenlet)

A (2.163) képletbe behelyettesítve, megkapjuk a hőáramsűrűség kifejezését:

$$\mathbf{j}_Q(\mathbf{r}, t) = N\int \mathbf{v}\frac{1}{2}mv^2 f_l d^3v - t_r N\int \mathbf{v}\frac{1}{2}mv^2\frac{\partial f_l}{\partial t}d^3v - t_r N\int \mathbf{v}\frac{1}{2}mv^2(\mathbf{v}, \operatorname{grad} f_l)d^3v.$$ (2.173. egyenlet)

Az első integrál zérus, mert az integrandusz a sebességnek páratlan függvénye.

A második integrál is zérus, amit a következőképpen lehet belátni.

A lokális Maxwell-eloszlásban előforduló $n(\mathbf{r}, t)$ molekulasűrűség az állapotegyenleten keresztül kifejezhető a hőmérséklet-eloszlással.

$$pV = NkT \rightarrow p = \frac{N}{V}kT = n(\mathbf{r}, t)kT(\mathbf{r}, t).$$

Ebből

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{p}{kT(\mathbf{r}, t)},$$ (2.174. egyenlet)

ahol a p nyomás a feltevésünk szerint állandó. így a lokális Maxwell-eloszlás a következőképpen irható:

$$f_l = \frac{p}{N}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{1}{\left[kT(\mathbf{r}, t)\right]^{3/2}}e^{-\frac{mv^2}{2kT(\mathbf{r}, t)}}.$$ (2.175. egyenlet)

Vegyük ennek az idő szerinti parciális deriváltját!

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = f_i\left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right)\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial t}.$$ (2.176. egyenlet)

Ezt a (2.173) második integráljába beírva látszik, hogy az elsőhöz hasonló ok miatt ez is zérus. Marad tehát:

$$\mathbf{j}_Q(\mathbf{r}, t) = -t_T N \int \mathbf{v}\frac{1}{2}mv^2\,(\mathbf{v}, \operatorname{grad} f_i)\,d^3v.$$ (2.177. egyenlet)

A (2.175)-ből egyszerűen kapjuk:

$$\operatorname{grad} f_i = f_i\left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right)\frac{1}{T}\operatorname{grad} T.$$ (2.178. egyenlet)

Ezt a kifejezést a (2.177)-ba helyettesítve:

$$\mathbf{j}_\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = -t_T\frac{mp}{2}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{1}{(kT)^{5/2}}\frac{1}{T}\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial T}{\partial x_k}\int v_i v_k\left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{5}{2}v^2\right)e^{-\frac{mv^2}{2kT}}d^3v =$$

$$= -t_T\frac{mp}{6}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\frac{1}{(kT)^{5/2}}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x_i}4\pi\int_0^\infty\left(\frac{mv^8}{2kT} - \frac{5}{2}v^6\right)e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv.$$

Az integrálok kiszámítása után a hőáramsűrűségre a

$$\mathbf{j}_\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = -\frac{5}{2}\frac{nk^2t_T}{m}T\ \operatorname{grad} T(\mathbf{r}, t)$$ (2.179. egyenlet)

kifejezést kapjuk. A

$$\kappa = -\frac{5}{2}\frac{nk^2t_T}{m}T$$ (2.180. egyenlet)

hővezetési együttható bevezetésével ugyanolyan alakot kapunk, mint a fenomenológiai elméletben. Nevezetesen:

$$\mathbf{j}_Q = -\kappa\ \operatorname{grad} T.$$ (2.181. egyenlet)

A hőáramsűrűség a hőmérséklet negatív gradiensével arányos. A (2.180) hővezetési együtthatóra – hasonlóan a diffúziós együtthatóhoz – konkrét kifejezés adódik, míg a fenomenológiai elméletben ezt kísérleti úton kell meghatározni.

A hővezetési együttható is kifejezhető a gázmolekulák átlagos szabad úthosszával és a sebesség középértékével. A diffúziós együttható átalakításánál használt képletek, valamint az állapotegyenlet figyelembevételével az adódik, hogy

$$\kappa \approx \frac{5}{6} k \lambda \bar{v} n, \quad \text{(2.182. egyenlet)}$$

ahol $n = N/V$. Mivel $\lambda \sim \frac{1}{n}$, ezért a κ az n molekulasűrűségtől független.

A kísérletekkel való összehasonlítás kedvéért célszerű bevezetni a térfogategység hőkapacitását, amely egyatomos gáz eseten $c_V = \frac{3}{2} k \frac{N}{V}$.

Ezzel

$$\kappa = \frac{5}{6} \lambda \bar{v} c_V \approx \frac{1}{2} \lambda \bar{v} c_V. \quad \text{(2.183. egyenlet)}$$

Mivel ebben olyan mennyiségek szerepelnek, amelyek a gáz nyomásától függetlenek, következésképpen a hővezetési együttható is független a nyomástól. Az erre vonatkozó kísérletek alacsony és közepes nyomásra (néhányszor 10 atm-ig) eléggé állandónak mutatják a κ-t. Magas nyomáson már ez nem igaz, ott κ nő a nyomással.

A molekulák közepes sebessége a (2.41) összefüggés szerint a hőmérséklet négyzetgyökével arányos, ezért a (2.183)-ból következően $\kappa \sim \sqrt{T}$. A kísérletek elég széles tartományban jól egyeznek ezzel a hőmérsékletfüggéssel.

Megjegyezzük végül, hogy a (2.181) hőáramsűrűséget a hőmennyiségre is felírható kontinuitási egyenletbe behelyettesítve, a

$$\Delta T - \frac{\varrho c_p}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{\kappa} q(\mathbf{r}, t) \quad \text{(2.184. egyenlet)}$$

differenciálegyenletet kapjuk. Itt c_p a gáz állandó nyomáson vett fajhőjét, ϱ a tömegsűrűséget, a $q(\mathbf{r}, t)$ pedig a térfogategységben, időegység alatt keletkezett hőt, az ún. forrássűrűséget jelenti. Ebből az egyenletből lehet adott kezdeti és határfeltételekkel kiszámítani a hőmérsékletet, mint a helynek és az időnek a függvényét: $T = T(\mathbf{r}, t)$.

A belső súrlódás

Gondoljunk el két egymással párhuzamos síklapot. Közöttük legyen gáz, amelynek van belső súrlódása. A felső lapot mozgassuk állandó sebességgel a pozitív *x* tengely irányában. A súrlódás következtében nyíró feszültségek lépnek fel a gázban, amelyek a gázt mozgatják ugyancsak az *x* tengely mentén, de az alsó lap felé csökkenő sebességgel. A gáznak tehát mint egésznek lesz *x* irányú sebessége, amelynek nagysága az *y*-nal változik. Ez a **c** sebesség a gázmolekulák mozgásából számított, közepes sebesség. Természetesen ehhez még hozzáadódik a molekulák rendezetlen termikus mozgása.

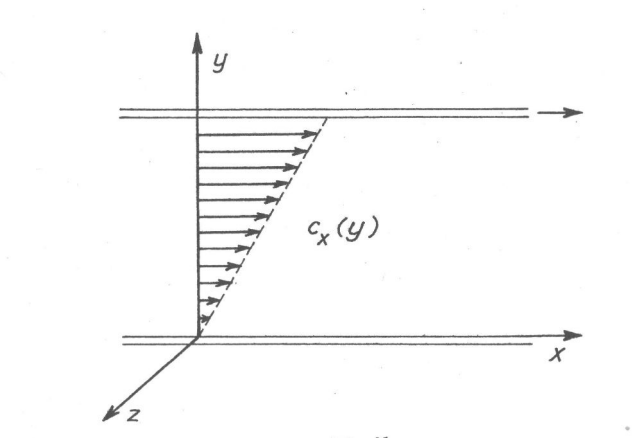
A deformálható testek mechanikájában a súrlódó folyadékokkal és gázokkal kapcsolatban tanultuk, hogy a súrlódási feszültségtenzor a sebességtérből a

$$\sigma'_{ij} = \eta\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) - \eta' \delta_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad \text{(2.185. egyenlet)}$$

képlettel számítható ki. [13] A mi példánkban az áramló gáznak csak *x* irányú komponense van, ami az *y*-tól függ. A (2.185) képletben szereplő sebességkomponensekre most a c_i jelölést fogjuk használni. Említettük, hogy ez a **c** a gázmolekulák sebességének a középértéke: $\mathbf{c} = \overline{\mathbf{v}}$. A 37. ábra szerint választott koordináta-rendszerben $\mathbf{c}\left[c_x(y), 0, 0\right]$, ezért a súrlódási feszültségtenzornak csak a σ'_{xy} komponense különbözik zérustól. Nevezetesen

[13] Nagy Károly: Elméleti mechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 309. o. (6.422) képlet. 202

37. ábra -



$$\sigma'_{xy} = \eta \frac{\partial c_x}{\partial y}$$ (2.186. egyenlet)

Az η paraméter a belső súrlódási együttható. A deformálható testek mechanikájában ez méréssel meghatározandó anyagi együttható. Most feladatul tűzzük ki ennek a meghatározását a kinetikai gázelmélet alapján.

Ahhoz, hogy az előbbi példákban követett gondolatmenetet alkalmazhassuk, mindenekelőtt azt kell megállapítanunk, hogy mi az a mennyiség, aminek a transzportjáról itt szó van.

A felső lap közvetlen közelében levő molekulákat a mozgó lap a súrlódás miatt magával viszi. Ezek hasonlóképpen sodorják a szomszédjaikat stb. A molekuláknak a hőmozgástól származó rendezetlen sebességük mellett lesz egy *x* irányú sebességük is, de az alsó laphoz közeli molekuláknak már csak termikus sebességük van. Ez a c_x sebességjárulék a felső laptól az alsó felé közeledve folytonosan csökken, míg az alsó lapnál zérussá válik. A c_x tehát függ az *y*-tól oly módon, hogy egy folytonos gradiense van az alsó laptól a felső felé irányulva. Gondoljunk el egy kis sík felületet a gázban a határoló lapokkal párhuzamosan. A rajta keresztülmenő molekulák impulzust visznek magukkal és mivel a felsőbb rétegbeliek impulzusa a nagyobb c_x miatt nagyobb, mint az alsóké, ezért a kiszemelt felületen felülről lefelé átmenők több impulzust visznek magukkal, mint az alulról felfelé menők. így az impulzusnak egy felülről lefelé irányuló áramlása, diffúziója jön létre. Itt a transzportmennyiség tehát a p_x impulzus. Az *y* tengely menti impulzusáram sűrűsége a (2.163) alapján számítva:

$$\left(j_{p_x}\right)_y = \int v_y p_x N f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v$$ (2.187. egyenlet)

Ennek kiszámításához egyszerűsítő feltevéseket teszünk.

Az előző példákhoz hasonlóan a külső erőt itt is zérusnak vesszük. Feltesszük továbbá, hogy a molekulasűrűség és a hőmérséklet a gázban mindenütt ugyanaz és időben is állandó. A felső lap mozgását állandónak vesszük, és ennek megfelelően a $c_x(y)$ sebességteret időtől függetlennek tekinthetjük.

A lokális Maxwell-eloszlás ezek után a következő lesz:

$$f_l = \frac{n}{N}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m[v-c(y)]^2}{2kT}}. \quad \text{(2.188. egyenlet)}$$

Látható, hogy ez az időtől nem függ, ezért a (2.187)-be helyettesítendő eloszlás- függvény a (2.161) alapján a következő:

$$f = f_l - t_x(\mathbf{v}, \operatorname{grad} f_l) = f_l - t_x v_y \frac{\partial f_l}{\partial y}. \quad \text{(2.189. egyenlet)}$$

Ezt írva a (2.187)-be, az impulzus-áramsűrűség y komponensére a

$$(j_{p_x})_y = N\int v_y m v_x f_l d^3v - t_x mN \frac{\partial}{\partial y}\int v_x v_y^2 f_l d^3v. \quad \text{(2.190. egyenlet)}$$

kifejezést kapjuk.

Az első integrál zérus, mivel az integrandusz a u_x-nek, a u_y-nak páratlan függvénye, a második integrál pedig egyszerűen kiszámítható a

$$v_l' = v_l - c_l, \qquad d^3v = d^3v' \quad \text{(2.191. egyenlet)}$$

helyettesítéssel. Vegyük észre közben, hogy $f_l = f_0(|u-c|)$ és az

$$f_0(v) = \frac{n}{N}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Ennek alapján adódik:

$$\int v_x v_y^2 f_l d^3v = \int v_x v_y^2 f_0(|\mathbf{v}-\mathbf{c}|) d^3v = \int (v_x' + c_x) v_y'^2 f_0(v') d^3v' =$$

$$= \frac{n}{N}\left(\overline{v_x' v_y'^2} + c_x \overline{v_y'^2}\right) = \frac{n}{N} c_x \overline{v_y'^2} = \frac{n}{N} c_x \frac{\overline{v'^2}}{3} = \frac{n}{N} c_x \frac{kT}{m}. \quad \text{(2.192. egyenlet)}$$

A (2.190) képletbe helyettesítve, az impulzus-áramsűrűség *y* komponensének végleges kifejezését kapjuk:

$$\left(j_{p_x}\right)_y = -t_z n k T \frac{\partial c_x}{\partial y}.$$ (2.193. egyenlet)

Mivel a $\mathbf{j}_p$ vektornak a többi komponense zérus, a (2.193) vektoriálisan is írható:

$$j_{p_x} = -t_z n k T \ \mathrm{grad}\, c_x.$$ (2.194. egyenlet)

A (2.186) képlettel összevetve, megkapjuk a belső súrlódási együtthatót.

$$\eta = -t_z n k T.$$ (2.195. egyenlet)

Vegyük figyelembe, hogy $t_z = \lambda/\overline{v}$, $kT = \frac{m}{3}\overline{v^2}$. A diffúziós együttható kapcsán meghatároztuk a $\overline{v^2}/\overline{v}$ hányadost, amelyre a $\frac{\overline{v^2}}{v} = \frac{3\pi}{8}\overline{v} \approx \overline{v}$ adódott. Mindezek alapján adódik:

$$\eta = \frac{1}{3} m n \lambda \overline{v}.$$ (2.196. egyenlet)

Mivel az átlagos szabad úthossz a (2.79) szerint fordítva arányos a molekulasűrűséggel, ezért a belső súrlódási együttható *n*-től független. Az átlagos sebességen keresztül a $\sqrt{T}$-vel arányosan függ a hőmérséklettől.

Megjegyezzük, hogy ha a gáz olyan ritka, hogy az átlagos szabad úthossz a két lap távolságával összemérhető nagyságú, vagy esetleg még ennél is nagyobb, akkor ez a tárgyalás értelmetlen, hiszen ekkor a molekulák ütközés nélkül repülnének egyik laptól a másikig, belső súrlódás sem lépne fel.

A kísérleti ellenőrzésnél a belső súrlódási együtthatónak a gáz nyomásától való függését vizsgálták. A kinetikai elmélet alapján levezetett (2.196) képlet szerint *η* független a nyomástól. A mérések elég széles tartományban jó egyezést mutatnak az elméleti értékkel. Magas nyomáson már nagy az eltérés, ugyanis ott *η* nő a nyomással.

Az elektromos vezetés fémekben

A transzportfolyamatokra bemutatott példáink sorát a fémes elektromos vezetéssel zárjuk. A fémek szerkezetéről már e század elején kialakult az a kép, hogy a pozitív fémionok kristályos elrendeződést alkotnak és az ezek által kialakított átlagos potenciáltérben a vezetési elektronok mint egy gáz részecskéi mozognak. A potenciáltér a fém belsejében közelítőleg állandó, és a felület közelében egy potenciálfal jön létre. Belül tehát jó közelítéssel

szabadon mozognak az elektronok, mert a potenciál gradiense gyakorlatilag zérus. Erőhatás a felület közelében nyilvánul csak meg, és ez az, ami az elektronokat a fémben tartja. Ha a fémből készült vezetőre elektromos feszültséget kapcsolunk, akkor az elektromos tér által kifejtett erő hatására mozognak az elektronok, és így jön létre a vezetőkben az elektromos áram.

A kép teljesebbé tételéhez hozzátartozik, hogy a fémionok a rácspontokban a hőmérséklettől függő rezgő mozgást végeznek. Az elektronok a fémionokkal és egymással ütközve alakítják ki a termikus egyensúlyi állapotot.

A fémbeli elektronokat az ideális gázhoz hasonlóan tárgyalhatjuk a kinetikai elméletben. Az elektromos vezetés jelenségével foglalkozunk, ezért feltesszük, hogy a fémben **E** erősségű elektromos tér van jelen. Ez a tér az *e* töltésű elektronra **F** = *e***E** erőt fejt ki, aminek következtében az elektronok az erő irányában mozognak, magukkal elektromos töltést visznek, és ezáltal hozzák létre az elektromos áramot. Feladatunknak tekintjük az áramsűrűség meghatározását. Itt is az előző példáknál alkalmazott eljárás gondolatmenetét követjük. Ennek során feltesszük, hogy az elektromos tér homogén és *x* tengely irányú: **E** = (E_X, 0, 0). A vezetési elektronok *n* sűrűségét és a *T* hőmérsékletet (amely az elektrongáz és a fémionrács közös hőmérséklete) állandónak tekintjük. Itt az elektromos töltés transzportjáról van szó, ezért a transzportmennyiség az *e* elektromos töltés. Az f_l eloszlásfüggvényre közelítésként az egyensúlyi Maxwell-eloszlást vesszük:

$$f_l = f_0 = \frac{n}{N}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$ (2.197. egyenlet)

m most az elektron tömegét jelenti.

Az áramsűrűség kifejezése a (2.163) és a (2.161) alapján írható fel. Mivel f_0 sem az időtől, sem a helykoordinátáktól nem függ, ezért a (2.161) második és harmadik tagja most zérus.

$$\mathbf{j} = eN\int \mathbf{v} f_0 d^3v - eNt_\tau \int \mathbf{v}\left(\frac{\mathbf{F}}{m}, \mathrm{grad}_v f_0\right) d^3v.$$ (2.198. egyenlet)

Az első integrál zérussal egyenlő, mert az integrandusz páratlan függvény. A megmaradó tag kiszámításához célszerű az áramsűrűséget komponensekben felírni.

$$j_i = \frac{-eNt_\tau}{m}\int v_i \sum_{k=1}^{3} F_k \frac{\partial f_0}{\partial v_k} d^3v = -\frac{e^2 Nt_\tau}{m}\int v_i E_x \frac{\partial f_0}{\partial v_x} d^3v = \frac{e^2 Nt_\tau}{kT} E_x \int v_i v_x f_0 d^3v.$$

Az integrál a (2.197) alapján könnyen kiszámítható. Eredményül adódik:

$$\int v_i v_x f_0 d^3v = \delta_{ix}\frac{nkT}{m}.$$

Ezt figyelembe véve, kapjuk:

$$j_x = \frac{e^2 N t_\tau}{m} E_x.$$

Visszatérve a vektoriális írásmódra:

$$\mathbf{j} = \frac{e^2 N t_\tau}{m} \mathbf{E}.$$ (2.199. egyenlet)

Az áramsűrűség arányos az elektromos térerősséggel. Az arányossági tényezőt a fenomenológiai elektrodinamikában vezetőképességnek neveztük. A szokásos jelölést használva:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}.$$ (2.200. egyenlet)

Ez a jól ismert *Ohm-törvény.* A fenomenológiai elméletben a tapasztalatra hivatkozva állapítottuk meg. A vezetőképesség ott empirikus anyagi együtthatóként szerepel. Látjuk, hogy az anyagszerkezeti ismeretekre épült kinetikai elméletben az Ohm-törvény levezethető, és ennek során a vezetőképesség is mikrofizikai értelmezést nyer. Ugyanis a (2.199) és a (2.200) képlet egybevetéséből adódik:

$$\sigma = \frac{e^2 N t_\tau}{m}.$$ (2.201. egyenlet)

Megjegyezzük, hogy az ismereteink gyarapodásával és az elmélet ezzel együttjáró fejlődésével kiderült, hogy az elektronokra nem a Maxwell–Boltzmann-eloszlás érvényes, hanem a kvantumelméletet is figyelembe vevő Fermi–Dirac-eloszlás. Következésképpen az itteni tárgyalás is módosításra szorul annyira, hogy a (2.197) kifejezés helyett a Fermi–Dirac-eloszlást [lásd a (3.296) képletet!] kell használnunk. Mivel a statisztikus mechanika ismertetése a következő fejezetben kerül sorra, ezért ezt itt nem tehetjük meg. A számítást későbbre halasztva – a Fermi–Dirac-eloszlás megismerése után – az olvasóra bízzuk. Megnyugtatásul megemlítjük, hogy az elvégzett számítás a végeredményt lényegében csak egy számfaktorral módosítja.

Befejezésül gondoljuk meg, hogyan megy végbe a hővezetés fémekben. Valójában ez egy meglehetősen összetett jelenség, mert nemcsak az elektronok, hanem a rácspontokban rezgő fémionok is részt vesznek benne. Azonban a fémek és a szigetelők hővezetési együtthatóinak méréssel kapott értékeit összehasonlítva azt látjuk, hogy a fémeké mintegy két nagyságrenddel nagyobb, mint egyes szigetelőké. Ebből arra következtetünk, hogy a fémek hővezetésében az elektronoknak van nagyobb szerepük. A rezgő fémionok csak kisebb mértékben vesznek részt az energia transzportálásában.

Ha most arra korlátozódunk, hogy a fémek hővezetését közelítő jelleggel csak az elektrongáztól eredően számítjuk (a fémionok járulékát elhagyjuk), akkor a gázok hővezetésénél kapott eredményt átvehetjük azzal a módosítással, hogy a hővezetési együttható (2.180) képletében a mennyiségeket az elektronokra vonatkoztatjuk. Ennek alapján a fémek hővezetési együtthatója:

$$\kappa_{\text{fém}} = \frac{5}{2}\frac{nk^2 t_\tau}{m}T.$$ (2.202. egyenlet)

Az elektromos vezetőképesség (2.201) képletével összevetve azt a nevezetes törvényt kapjuk, amely az irodalomban a Wiedemann–Franz-törvény néven ismeretes. Nevezetesen: a két vezetőképesség hányadosa a hőmérséklettel arányos:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{5}{2}\frac{k^2}{e^2}T.$$ (2.203. egyenlet)

A *T* együtthatóját:

$$L = \frac{5k^2}{2e^2} = 1{,}85 \cdot 10^{-8}\,\frac{\mathrm{V}^2}{\mathrm{K}^2}$$ (2.204. egyenlet)

Lorentz-számnak hívjuk. Ez a szám ebben az általunk használt közelítésben a hőmérséklettől független, és minden fémre ugyanannak adódik, hiszen csak a Boltzmann-állandót és az elemi töltést tartalmazza. Ugyanakkor a κ is és a σ is jelentősen változik a fém fajtájával. A tapasztalattal való összehasonlítás elég jó egyezést mutat a Lorentz-szám elméleti értékével. Ha a Maxwell-eloszlás helyett a Fermi–Dirac-félét vesszük, akkor az egyezés még jobb. Megemlítjük, hogy ez utóbbi szerint $L = 2{,}44 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{V}^2/\mathrm{K}^2$. A mérési eredmények általában a $2{,}1 \cdot 10^{-8}$ és a $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ között vannak. Az egyezés tehát jó.

3. fejezet - STATISZTIKUS MECHANIKA

Az előző fejezetben, a kinetikai gázelmélet bevezetésénél már megfogalmaztuk a statisztikus mechanika célkitűzését. Nevezetesen itt arról van szó, hogyan lehet a makroszkopikus testek fizikai sajátságait az alkotórészek mozgástörvénye alapján megmagyarázni. A kinetikai elmélet keretében azt is megbeszéltük, hogy a részecskékre kiterjedő teljes dinamikai leírás, azok nagy száma miatt nem vihető keresztül. Ezért a valószínűségszámításhoz folyamodtunk. Ennek segítségével sikerült egy, a klasszikus mechanikára épülő statisztikai elméletet kidolgoznunk. Ebben a főszerepet a Maxwell-féle sebességeloszlási függvény játssza. Ez a molekuláknak a sebességgel jellemzett mechanikai állapotokra való eloszlását adja meg. A pontos értelmezést a (2.1) képletből olvashatjuk ki. Eszerint az eloszlási függvény a molekulák tartózkodási valószínűségsűrűségét (az állapottér egységnyi tartományában való megtalálás valószínűségét) adja meg a különféle mechanikai állapotokban. Ezzel az eloszlásfüggvénnyel a valószínűségelméletből ismert módon számíthatók ki a gázra jellemző fizikai mennyiségek középértékei, amelyeket a megfelelő mennyiségek tényleges értékeivel azonosítunk. [1] Így sikerült elméleti úton meghatározni az ideális gázt jellemző mennyiségeket, továbbá a közöttük fennálló kapcsolatokat, pl. az állapotegyenletet.

A pontosítás érdekében két megjegyzést kell tennünk. Először, felhívjuk a figyelmet arra, hogy a sebességeloszlási függvény csak ideális gázra és külső tér nélkül jellemzi az egyensúlyi eloszlást, mert a térbeli eloszlás csak ekkor egyenletes. Utóbbit a Maxwell-eloszlás levezetésénél feltételeztük. Másodszor, a középértékeknek a megfelelő tényleges értékkel való azonosítása nagy szabadsági fokra ad jó egyezést, mert a relatív eltérés a szabadsági fokok számának négyzetgyökével fordítottan arányos. Makroszkopikus rendszereknél természetesen erről van szó. Itt az ingadozások elhanyagolhatóan kicsik.

A következő pontokban az ideális gázra – mint viszonylag egyszerű makroszkopikus rendszerre – kidolgozott kinetikai elmélet gondolatmenetét általánosítjuk tetszőleges makroszkopikus rendszerekre. Ennek során először meghatározzuk a vizsgált rendszer tartózkodási valószínűségeloszlását a mikroállapotokra, majd ezzel képezzük a rendszerre vonatkozó különféle fizikai mennyiségek középértékeit, és megkeressük a közöttük levő fontosabb összefüggéseket. Az így kidolgozott statisztikai elmélet egyik legszebb sikere az, hogy a fenomenológiai termodinamika törvényei levezethetők az elméletből. Ezzel együtt az alapvető fogalmak, mint pl. belső energia, entrópia, hőmérséklet stb. mikrofizikai értelmezést nyernek. Itt mi csak az egyensúlyi állapotra szorítkozunk. Ennek megfelelően eredményeink is az egyensúlyi termodinamikát érintik.

Már most a bevezetésnél megemlítjük, hogy a statisztikai elméletnek van egy új vonása a korábbi fizikai elméletekkel szemben. Nevezetesen az, hogy a fizikai mennyiségek valódi értékei eltérhetnek a középértékektől. A tapasztalattal való összevetés igazolja; ezeket a statisztikus eltéréseket, amelyek a rendszer mikroszerkezetével vannak kapcsolatban. Ezeket hívjuk ingadozási jelenségeknek. Utóbbiaknak igen széles körét tanulmányozhatjuk a statisztikus mechanika alapján. A későbbiekben majd mutatunk erre is példákat.

A fizikai rendszer makro- és mikroállapotai

Itt is, mint mindegyik fizikai elméletben, először a rendszer állapotát definiáljuk. Az egyszerűség kedvéért gondoljunk egyfajta anyagból álló makroszkopikus testre. Ennek termodinamikai állapotát a rendszerre vonatkozó néhány mennyiség megadásával egyértelműen lehet jellemezni.

[1] Ez alatt a makroszkopikusan megfigyelhető értékeket értjük.

Célszerű állapotjelzőnek választani a rendszer energiáját, az alkotó részek (pl. molekulák) számát, valamint a térfogatát. Ha nem egyensúlyi állapotról van szó, akkor az állapot jellemzéséhez további makroszkopikus mennyiségek is kellenek. Egyensúlyban ezek az előbbiekkel már meg vannak határozva. Hasonlóképpen az olyan intenzív mennyiségék is, mint a hőmérséklet és a nyomás. Az így értelmezett állapotot a rendszer makroszkopikus vagy röviden *makroállapotának* nevezzük. A termodinamikában ezt az állapotmeghatározást használtuk.

Tekintettel arra, hogy a makroszkopikus test igen sok mikrorészecskéből áll, vizsgálhatjuk a rendszert mechanikai szempontból is. Ekkor állapotának a jellemzéséhez meg kell adnunk mindegyik részecskéjének a helyét és a sebességét az adott időpontban. Az így értelmezett állapotot mikroszkopikus Vagy röviden *mikroállapotaak* nevezzük. Egyszerűen belátható, hogy egy makroállapothoz nagyon sok különböző mikroállapot tartozik. Gondoljunk pl. ideális gázra. A nyomásnak és a térfogatnak a szorzata a kinetikus gázelmélet (2.26) képlete szerint a sebességnégyzet középértékével arányos:

$$pV = \frac{2}{3} N\overline{\varepsilon} = \frac{1}{3} Nm\overline{v^2}.$$

A termodinamikai állapotmeghatározás tehát a molekulák sebességnégyzetének a középértékét adja meg. Mivel az egyes molekulák rendkívül sok lehetséges sebességértékéből adódhat a sebességnégyzetnek ugyanaz a középértéke, ezért nagyon sok mikroállapot valósítja meg ugyanazt a makroállapotot.

Ugyanerre a következtetésre jutunk akkor is, ha a mikrorészek leírását a kvantummechanika alapján végezzük. Feltesszük egyelőre, hogy a vizsgált rendszer zárt, vagyis állandó az energiája. A makroállapota ezért valamelyik energia-sajátállapottal egyezik meg. Makroszkopikus rendszernél a sajátállapotok rendkívül mértékben elfajultak, vagyis ugyanahhoz az E energia-sajátértékhez sok kvantumállapot tartozik. Ezek egymástól a kvantumszámokban, illetve a hullámfüggvényben különböznek. Az energia-sajátállapot elfajultságának a mértéke éppen az a szám, amely megadja, hogy hány mikroállapot tartozik ugyanahhoz az energiához, vagyis a makroállapothoz. Ennek a számnak a statisztikus mechanikában alapvető szerepe van. Látni fogjuk, hogy belőle levezethetők a rendszer termodinamikájának alapegyenletei.

A kvantummechanika szemszögéből vizsgálva egy makroszkopikus rendszert, azt találjuk, hogy energiájának lehetséges értékei diszkrét kvantált értékek. A szomszédos energiaszintek közötti különbség függ a rendszer méretétől (a V térfogattól). Makroszkopikus test esetén azonban mind az N részecskeszám, mind a térfogat olyan nagy, hogy ez a szintkülönbség rendkívül kicsi az összenergiához képest. Az ún. termodinamikai határesetben (az $N\to\infty$, $V\to\infty$, de N/V állandó marad) az energia folytonosnak tekinthető.

Az, hogy az energiaszintek igen közel vannak egymáshoz, végső soron azt eredményezi, hogy még a zárt rendszer energiáját sem ismerjük teljesen pontosan. Egy kis δE bizonytalanság mindenképpen fellép. Egyrészt azért, mert a környezettől való elszigetelés sohasem tökéletes, és egy kis kölcsönhatás is nagyobb perturbációt okoz, mint az energiaszintek közötti különbség. Másrészt a $\Delta E \Delta t \geqq \hbar/2$ határozatlansági összefüggés szerint a rendszeren végzett mérés véges Δt időtartama miatt is lesz egy kis $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ bizonytalanság az energiára vonatkozó ismeretünkben. Ez a ΔE is nagyobb, mint a két energiaszint különbsége. Ezért a makroszkopikus test sajátenergiáját csak egy kis δE hibával ismerjük. Ennek megfelelően a makroszkopikus rendszer energiáját a továbbiakban úgy értjük, hogy az az E és $E+\delta E$ energiaközbe esik. Látni fogjuk, hogy a δE bizonytalanság az eredményekben elhanyagolható lesz.

Ezek után felvetjük azt a kérdést, hogy adott makroállapothoz hány mikroállapot tartozik? Legyen a vizsgált rendszer zárt. A makroállapotot a rendszer E energiájával, V térfogatával és az N részecskeszámmal jellemezzük. Az egyensúlyi állapotot vizsgáljuk, ezért ezek a paraméterek

kielégítően jellemzik a rendszer makroállapotát. Jelöljük $\Omega(E, V, N)$-nel e paraméterekkel jellemzett makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát. Ha a rendszert kvantummechanikailag tárgyaljuk, akkor elvileg egyszerű az Ω meghatározása, mert megszámoljuk az E energiához tartozó elfajult kvantumállapotokat. Ez a sajátfüggvényekben megjelenő kvantumszámok alapján elvégezhető.

Kicsit részletesebb kifejtést igényel az Ω állapotszám meghatározása, ha a mikrorészeket a klasszikus mechanikával írjuk le. Gondoljunk f szabadsági fokú részecskerendszerre. Ennek mechanikai állapotát f darab q_k általános koordinátával és általános impulzussal adjuk meg. [2] Az adott időponthoz tartozó állapotot a koordináták és impulzusok egyesített $2f$-dimenziós terében az ún. fázistérben egy pont ábrázolja. A fázistér mindegyik pontja egy-egy lehetséges mechanikai állapotot ábrázol.

Amint a rendszer állapota az idő múlásával változik, a fázispont folytonos görbét ír le a fázistérben. Zárt rendszer esetén az energia állandó, ami egy megszorító feltételt jelent a koordináták és impulzusok között. Ennek megfelelően a fázisgörbe egy $(2f - 1)$-dimenziós felületen mozog.

Mivel a koordináták és impulzusok *folytonosan* változhatnak, ezért a különböző lehetséges állapotok száma megszámlálhatatlanul végtelen (kontinuum számosságú). Ezen a nehézségen úgy segíthetünk, hogy a fázisteret kis elemi tartományokra, ún. *cellákra* osztjuk fel, és az egy cellába eső mechanikai állapotokat nem tekintjük különbözőeknek.

A fáziscella térfogatát írjuk a következő alakba:

$$\delta\tau = \delta q_1 \delta q_2 \ldots \delta q_f \delta p_1 \delta p_2 \ldots \delta p_f = s^f. \quad \text{(3.1. egyenlet)}$$

s-sel az összetartozó koordináta- és impulzusdifferenciák szorzatát jelöljük:

$$s = \delta q_i \delta p_i, \qquad \text{minden } i\text{-re.} \quad \text{(3.1′. egyenlet)}$$

Ha az s-et elég kicsire választjuk, akkor jó közelítéssel egyformának tekinthetjük azokat az állapotokat, amelyek fázispontjai egy cellába esnek. A klasszikus mechanika nem szab semmilyen korlátot az s megválasztására. A koordináták és impulzusok egyidejű mérése tetszőleges pontossággal elvégezhető, ezért az s is tetszőleges kicsi lehet. Bár az elmélet alkalmazásaként kapott termodinamikai eredmények nem függnek a fáziscella térfogatától, mégis úgy érezzük, hogy a megválasztásánál mutatkozó önkényesség elvileg lehet zavaró. A fizika fejlődésével később ez az elvi kifogás megszűnt, ugyanis a kvantummechanika rögzíti a fáziscella térfogatát. Eszerint $s = h$. (Lásd a Függelék F.I pontját!) Ezt figyelembe véve azt mondhatjuk, hogy a mikroállapotokat a klasszikus mechanikai leírásban a fáziscellák testesítik meg. Ezek térfogata az f szabadsági fokú rendszernél $\delta\tau = h^f$ Ha a vizsgált rendszer N számú részecskéből áll, akkor a szabadsági fokok száma $f = 3N$, és ennek megfelelően $\delta\tau = h^{3N}$. Egy részecske esetén $\delta\tau = h^3$.

Az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számának a meghatározása ezek után egyszerűen úgy történik, hogy először kiszámítjuk a makroállapotnak megfelelő fázistérfogatot, majd ezt elosztjuk az egy cella $\delta\tau$ térfogatával.

[2] Nagy Károly: Elméleti mechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 353. és 380. o.

A kérdés tehát az, hogy mennyi azoknak a mikroállapotoknak a száma, amelyek az *E* és *E*+*δE* energiaközbe esnek? Az energia az általános koordinátáknak és az általános impulzusoknak a függvénye: $E = E(q_i, p_i)$. Ennélfogva az említett energiaköznek megfelel egy

$$\Gamma = \int_{E \leqq E_{(q,a)}} \dots \int_{\leqq E+\delta E} dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f$$ (3.2. egyenlet)

fázistérfogat. Ezt kell elosztani a fáziscella térfogatával, hogy a keresett *Ω*(*E*, *δE*, *N*, *V*) állapotszámot megkapjuk:

$$\Omega(E,\ \delta E,\ N,\ V) = \frac{\Gamma}{h^{3N}}.$$ (3.3. egyenlet)

Példaként vegyük az *N* molekulából álló, *V* térfogatú ideális gáz esetét.

$$E(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} = E(p_i).$$

Az $E \leqq \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} \leqq E + \delta E$ integrálási tartománynak a 3*N* dimenziós fázistérben egy gömbhéj felel meg. Mivel az energia most független a helykoordinátáktól, ezért

$$\Gamma = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{E \leqq E_{(q,a)}} \int_{\leqq E+\delta E} dp_1 \dots dp_{3N}.$$ (3.4. egyenlet)

Az integrál a 3*N* dimenziós impulzustérbeli gömbhéj térfogata. A belső gömb sugara $\sqrt{2mE}$, a külsőé $\sqrt{2m(E+\delta E)}$, amely a *δE*≪*E* esetén $\sqrt{2mE} + \frac{\sqrt{2m}}{2}\frac{\delta E}{\sqrt{E}}$ alakba írható. A gömbhéj *δR* vastagsága $\delta R = \frac{\sqrt{2m}}{2}\frac{\delta E}{\sqrt{E}}$. A függelék F.l pontja alapján az itt nem részletezett számítás szerint:

$$\int_{E \leqq E_{(q,a)}} \int_{\leqq E+\delta E} dp_1 \dots dp_{3N} \sim E^{\frac{3N}{2}-1} \delta E.$$

Mivel *N* nagyon nagy szám, ezért $\frac{3N}{2} - 1 \approx \frac{3N}{2}$. Ennek alapján azt kapjuk, hogy

$$\Omega(E,\ \delta E,\ N,\ V) \sim E^{\frac{3N}{2}}.$$ (3.5. egyenlet)

Az E és *E+δE* közé eső mikroállapotok száma tehát nagyon gyorsan növekvő függvénye az *E* energiának.

Meg kell jegyeznünk, hogy a (3.3) egyenlet alapján kiszámított állapotszám azonos részecskék esetén ellentmondáshoz vezet. Az entrópiára így olyan kifejezést kapnánk, amely szerint az entrópia nem lenne additív mennyiség. Az ellentmondás abból ered, hogy a klasszikus mechanikai tárgyalásban a részecskéket megkülönböztethetőknek tekintjük. Ez abban jut kifejezésre, hogy különbözőnek vesszük mindazokat az állapotokat, amelyek bármely két részecske egyszerű felcserélésével keletkeznek. A kvantummechanika szerint az azonos részecskék egymástól nem különböztethetők meg, ezért két részecske felcserélése nem vezet új mikroállapothoz. A kvantummechanikának ezt a tételét figyelembe vesszük az állapotszám klasszikus fizikai meghatározásánál is. Az állapotszám fenti kifejezését osztani kell egy tényezővel, amely korrigálja a megkülönböztethetőséggel együtt járó felértékelést. A kvantummechanikai tárgyalásnak klasszikus fizikai határesetéből adódik, hogy *N*!-sal kell osztani. A helyes állapotszám tehát:

$$\Omega(E,\ \delta E,\ N,\ V) = \frac{\Gamma}{N!h^{3N}}.$$ (3.6. egyenlet)

Megjegyezzük, hogy a klasszikus statisztikus mechanika kidolgozásakor ez a korrekció természetesen hiányzott, hiszen akkor még arról nem volt szó, hogy az azonos részecskék nem különböztethetők meg. Utóbbi csak a kvantummechanika kidolgozása után, mint annak egyik fontos következménye vált ismertté. A *N*! hiánya az eredeti megfogalmazásban a Gibbs-paradoxon néven ismert ellentmondáshoz vezetett. A megoldásra *Gibbs* ad hoc módon javasolta ugyan az *N*!-sal való osztást, de a magyarázat csak a kvantumfizika alapján vált lehetségessé. Nem szoktuk az oktatásban a kvantumelmélet előzményei között ezt megemlíteni, pedig a mikrorészeknek a klasszikustól eltérő egyik lényeges sajátsága, az azonos részek megkülönböztethetetlensége mutatkozik meg benne.

Visszatérve még a (3.6) kifejezéshez, rámutatunk arra, hogy ha a rendszer olyan részrendszerekből áll, amelyekben a részecskék azonosak ugyan, de a részrendszerek egymáshoz képest különféle részeket tartalmaznak, akkor az *N*! helyett $N_1!\ N_2!$... szorzat áll. N_1 illetve N_2... az egyes részrendszerekbeli azonos részek számát jelentik.

A statisztikus mechanika elvei

Az egyszerűség kedvéért gondoljunk ismét zárt makroszkopikus rendszerre. A részecskeszám és a térfogat értelemszerűen meghatározott állandó értékkel rendelkezik, míg az energia az előző pontban megbeszélt értelemben az *E* és *E+δE* energiaközbe esik, tehát nem szigorúan pontosan meghatározott. Az egyensúlyi állapotban ezek a makroszkopikus mennyiségek termodinamikai értelemben kielégítően jellemzik a rendszert. Ha nincs a rendszer egyensúlyban, akkor – mint említettük – további paraméterek szükségesek az állapot jellemzésére. Ezeket α_1, α_2,…, α_k-val (a rövidség kedvéért egyszerűen csak α_k-val) jelölve, az adott makroállapotnak megfelelő mikroállapotok száma *Ω(E, N, V*; α_k*)*. Amint a rendszer közeledik az egyensúlyi állapotához, ezek a paraméterek változnak, és az egyensúlyban az *E*, *N*, *V*-vel meghatározott értéket vesznek fel. Pl. ilyen mennyiség lehet a részecske-számsűrűség, amely nem egyensúlyi állapotban függhet a helytől és az időtől: *n*(**r**, *t*)*.* Amint az egyensúly beállt, zárt rendszer esetén mind a helytől, mind az időtől független állandó értéket vesz fel; nevezetesen *n* = *N*/*V*. Ezért amikor a rendszert az egyensúlyi állapotban vizsgáljuk, az α_k paramétereket nem tüntetjük fel az állapotszámban.

Teljesen magára hagyott zárt rendszerben egy bizonyos idő elteltével mindig beáll az egyensúlyi állapot. Ideális gázra gondolva ez könnyen belátható. A molekuláknak az edény falával és egymással való ütközései kialakítják az egyenletes egyensúlyi eloszlást. Az egyensúly beálltához szükséges időtartamot hívjuk relaxációs időnek. Mi az egész fejezetben olyan rendszereket tanulmányozunk, amelyek az egyensúlyi állapotban vannak. Ha valamilyen hatás éri a rendszert, amely állapotának megváltozását okozza, akkor is a relaxációs idő utáni állapotot vizsgáljuk. Ebben az állapotban a rendszerre vonatkozó minden fizikai mennyiség stacionárius értékkel rendelkezik. Nagyon fontos az elmélet szempontjából, hogy az egyensúlyi részecskeeloszlás is stacionárius, és nem függ a mikrorészek kezdeti állapotától, amit úgy sem tudunk megadni. Viszont éppen ez a felismerés vezetett arra, hogy a kezdeti feltételek ismerete nélkül is kidolgozható egy a valószínűségszámítás módszereit felhasználó elmélet, amely az egyensúlyi eloszlás alapján képes a makroszkopikus test fizikai jellemzőit mikrofizikai alapokon értelmezni.

Az előző pontban megbeszéltük, hogy a rendszer egy adott makroállapotának nagyon sok különböző mikroállapot felel meg. Felvetődik a kérdés, hogy ezek a mikroállapotok egyenértékűek-e? Pontosabban szólva, ugyanolyan valószínűséggel veszi-e fel őket a rendszer, vagy egyesek ki vannak-e tüntetve? Ha a kvantummechanika felől közelítünk a kérdéshez, akkor ez ott úgy vetődik fel, hogy adott energia-sajátértékhez tartozó elfajult állapotok egyenértékűek-e? Erre a válasz az, hogy igen, ugyanis mindegyik kvantumállapot egyformán jogosult; nincs közülük egyik sem kitüntetve a másikkal szemben. Az olyan bonyolult, sok szabadsági fokú rendszerre, mint a makroszkopikus test, persze csak feltételezhetjük a mikroállapotok egyenlő esélyét, ezt bizonyítani nem tudjuk. Viszont az egyszerűbb kvantummechanikai energia-sajátérték feladatok alapján úgy tűnik, hogy ez a feltevés ésszerű. A statisztikus mechanika elméletének megalapozásánál *axióma jelleggel feltételezzük, hogy a zárt rendszer az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotokat egyforma valószínűséggel veheti fel. Másként kifejezve, a mikroállapotok a priori egyforma valószínűek.*

Az ideális gázra gondolva, természetesnek tűnik a második feltevésünk, miszerint *megfelelően hosszú időtartam alatt a makroszkopikus rendszer felveszi valamennyi mikroállapotát valamilyen gyakorisággal.* Az ideális gázra nézve, ennek elfogadása nem okoz különösebb nehézséget, ugyanis a molekulák egymással és az edény falával ütközve szinte folytonosan változtatják mechanikai állapotukat, és egy bizonyos idő alatt minden lehetséges állapotot felvesznek. A kijelentés így egy kicsit pontatlannak tűnhet, mert az időtartamot meglehetősen lazán határozza meg. A pontosabb meghatározás szerint ennek nagyobbnak kell lennie annál, amely alatt a molekuláris korrelációk eltűnnek, és stacionáriussá válik az állapot. A termodinamikai egyensúlyban mi ezt az időtartamot határértékben a végtelenhez közelítjük.

A feltevésben foglalt állítás azzal kapcsolatos, hogy nincs tökéletesen zárt rendszer. A környezettel mindig van valamilyen kis ellenőrizhetetlen kölcsönhatás. Ez viszi át a rendszert egyik mikroállapotából a másikba. Megnyilvánulása a gázmolekulák ütközéséhez hasonlóan teljesen véletlenszerű.

A második alapfeltevésnek a középértékek számításánál lesz jelentősége.

A vizsgált rendszerről, annak fizikai állapotáról információt kísérleti úton méréssel kaphatunk. Mivel a mérés egy bizonyos τ ideig tart, ezért a kapott eredmény a τ időtartamra vett középérték lesz. Erre a mérési időtartamra is igaz az előbbi megjegyzésünk, hogy egy bizonyos időnél nagyobbnak kell lennie, hogy az állapot stacionárius legyen. A termodinamikai egyensúlyban τ-t vehetjük ∞-nek. Jelöljük Q-val a mérni kívánt fizikai mennyiséget. Ennek középértéke alatt a következőt értjük: [3]

[3] A középértéket a megfelelő mennyiség jele fölé tett vonással jelöljük. Az idő szerinti közepet még egy *t* indexszel is megjelöltük a mikroállapotokra vett középértéktől való megkülönböztetés miatt.

$$\bar{Q}^t = \lim_{\tau\to\infty} \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} Q(t)\,dt.$$ (3.7. egyenlet)

A második feltevésünk szerint a rendszer az elég hosszú időintervallum alatt felveszi az *E*, *N*, *V* paraméterekkel jellemzett makroállapothoz tartozó valamennyi mikroállapotát. Ennélfogva a *Q* mennyiség középértékét kiszámíthatjuk úgy is, hogy (3.7) helyett a mikroállapotokra vett középértéket számítjuk. Ehhez ismernünk kell az egyes mikroállapotokban való tartózkodás valószínűségét. Utóbbit w_i-vel jelölve, a *Q* középértéke a valószínűségelmélet szerint:

$$\bar{Q} = \sum_i w_i Q_i,$$ (3.8. egyenlet)

ahol w_i annak a valószínűsége, hogy a rendszer az *i*-edik állapotban van, Q_i pedig a *Q* mennyiség értéke ebben az állapotban.

A w_i valószínűséget a következőképpen definiáljuk. Jelöljük Δt_i-vel azt az időtartamot, ameddig a rendszer a mérés τ idejéből az *i*-edik mikroállapotban tartózkodik. Annak a valószínűsége, hogy a rendszert adott időpontban az *i*-edik mikroállapotban találjuk, a valószínűség értelmezése szerint:

$$w_i = \lim_{\tau\to\infty} \frac{\Delta t_i}{\tau}.$$ (3.9. egyenlet)

Ez a definíció a második alapfeltevéssel együtt plauzibilissé teszi a kétféleképpen számított középértékek egyenlőségét. Vagyis

$$\bar{Q}^t = \bar{Q}.$$ (3.10. egyenlet)

Méréssel mindig a (3.7) időbeli középértéket határozzuk meg. Ezt az elméletből nem tudjuk kiszámítani, mivel nem ismerjük a rendszer mikroállapotait és azok időbeli változását. Ezen úgy segítünk, hogy az egyes mikroállapotok bekövetkezési valószínűségeit próbáljuk meghatározni, mert ha ezt ismerjük, akkor már ki tudjuk számítani a rendszert jellemző fizikai mennyiségeknek a mikroállapotokra vett középértékét. Fogalmi szempontból ez más, mint a méréssel nyert időbeli középérték, de ha a rendszer az idő múlásával az adott makroállapothoz tartozó összes lehetséges mikroállapotot felveszi, akkor a két középérték megegyezik egymással. Alapvető fontosságú tehát a második feltevésünk, miszerint a rendszer elég hosszú idő alatt felveszi az adott makroállapotnak megfelelő valamennyi mikroállapotát. Ezt a két középérték egyenlőségét jelentő hipotézist, amelyet *Boltzmann* vezetett be 1871-ben, *ergod-hipotézis*nek nevezzük. Az állítás szigorú matematikai bizonyítása azóta sem ismert, és ma is a legizgalmasabb elvi kérdése az elméletnek. Azt a gyengébb állítást, hogy a rendszer minden mikroállapotnak tetszőleges közelébe jut, sikerült bizonyítani.

Az elmondottakból világosan kirajzolódik a statisztikus mechanika programja. Először azt a valószínűségi eloszlást kell meghatározni, amellyel a vizsgált rendszer az adott feltételek mellett a lehetséges mikroállapotait felveszi. Ennek ismeretében ezután kiszámítjuk a rendszerre vonatkozó különféle fizikai mennyiségek középértékeit. Ezeket a megfelelő mennyiség valódi értékével azonosítjuk. Általánosan megmutatható, hogy ez az azonosítás nagy szabadsági fokú rendszereknél lényegében tökéletesen pontos értéket ad, mivel a relatív szórás a szabadsági fokok számának

négyzetgyökével fordítva arányos. Az elmélet valószínűségi jellegéből az is következik, hogy a tartós egyensúlyi állapottól lehetnek eltérések, amelyek az ingadozási jelenségekben nyilvánulnak meg.

Többször említettük már, hogy mi itt a makroszkopikus testeket az egyensúlyi állapotukban vizsgáljuk. Indokolt tehát az egyensúlyi állapot fogalmát az elmélet alapjait jelentő elvi kérdések sorában megfogalmazni. Az első feltevés szerint egy adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok bekövetkezésének az esélye ugyanaz, vagyis a mikroállapotok eleve egyenlő valószínűek. Ennek egyszerű következménye, hogy egy makroállapot annál valószínűbb, minél több mikroállapottal valósítható meg. Az *E, N, V* és α_k paraméterekkel jellemzett makroállapot bekövetkezésének a valószínűsége arányos az őt megvalósító mikroállapotok számával. Egy magára hagyott zárt rendszerben adott *E, N* és *V* esetén az α_k paraméterek úgy változnak, hogy közben a rendszer az egyre valószínűbb állapotokba kerül. Természetes a feltevés, hogy az egyensúlyi állapot a maximális Ω-nak felel meg. Az egyensúlyt az tünteti ki a többi állapothoz képest, hogy az a legvalószínűbb állapot. Nyilvánvaló, hogy ez az α_k paraméterek meghatározott értékeinél következik be. Ezeket az $\tilde{\alpha}_k$-kat az $\Omega(E, N, V, \alpha_k)$ maximuma határozza meg. Az egyensúlyi állapot a statisztikus elmélet szerint a legvalószínűbb állapot, ezért a rendszer ebben tartózkodik a leghosszabb ideig, de nincs kizárva a kisebb valószínűségi állapotoknak a bekövetkezése sem. Tehát ingadozások az egyensúly körül felléphetnek.

Entrópia és valószínűség

Az egyensúlyi állapot statisztikus fizikai értelmezésével elérkeztünk ahhoz a ponthoz, ahol természetes módon kínálkozik a fenomenológiai termodinamikával való kapcsolat felvetése. Az imént láttuk, hogy zárt rendszer egyensúlyi állapota a legvalószínűbb állapot, a legtöbb mikroállapottal valósítható meg. A rendszerben olyan folyamatok mennek végbe, amelyek az egyensúlyhoz vezetnek, tehát az Ω állapotszám növekedésének az irányába mutatnak.

A termodinamikában viszont azt tanultuk, hogy a folyamatok zárt rendszerben az entrópia növekedésének az irányába mennek, és az egyensúlyt az entrópia maximuma jellemzi. Ebből arra következtethetünk, hogy egy fizikai rendszer entrópiája és makroállapotának Ω állapotszáma között van valamilyen kapcsolat. Matematikai nyelven fogalmazva, az entrópia függvénye a mikroállapotok számának:

$$S = f(\Omega). \quad \text{(3.11. egyenlet)}$$

A függvény alakját akarjuk meghatározni. E célból elgondolunk két független rendszert, amelyek entrópiáit S_1-gyel, illetve S_2-vel jelöljük. A rendszerek legyenek olyan makroállapotokban, amelyekhez Ω_1 illetve Ω_2 mikroállapot tartozik. A két rendszert gondolatban egy rendszerré egyesítve, annak entrópiája az entrópiák összege lesz, mivel az egymástól független rendszerek entrópiái additíve tevődnek össze:

$$S = S_1 + S_2. \quad \text{(3.12. egyenlet)}$$

Az egyesített rendszer adott makroállapota $\Omega_1\Omega_2$-féleképpen valósítható meg. Ugyanis az egyik rendszer bármelyik mikroállapotához a másiknak Ω_2 állapota tartozik, ezért a mikroállapotok száma összeszorzódik a két független rendszer egyesítésekor.

$$\Omega = \Omega_1\Omega_2. \quad \text{(3.13. egyenlet)}$$

Ezeket figyelembe véve, az entrópia és az állapotszám kapcsolatát kifejező függvényre a következő egyenlet adódik:

$$f(\Omega_1\Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2).$$ (3.14. egyenlet)

Ennek megoldása:

$$S = k \ln \Omega.$$ (3.15. egyenlet)

A *k* arányossági tényezőről az alkalmazás során kiderül, hogy az a kinetikus gázelméletben már bevezetett Boltzmann-állandóval egyezik meg.

A (3.15) egyenlet a fizika egyik legfontosabb összefüggését fejezi ki. Az entrópia és egy adott makroállapotot megvalósító mikroállapotok száma között állapít meg kapcsolatot. Mivel zárt rendszer esetén *Ω* arányos a makroállapot bekövetkezésének a valószínűségével, ennélfogva az entrópia e valószínűség logaritmusával arányos. A felismerés *Boltzmann* nevéhez fűződik, ezért a (3.15)- öt *Boltzmann-egyenletnek* nevezzük. Az itt közölt levezetés *Plancktól* származik. A Boltzmann-egyenlet fizikai jelentősége abban van, hogy hidat teremt a fenomenológiai termodinamika és az anyag korpuszkuláris szerkezetére épült statisztikus mechanika között. A termodinamika második főtétele így statisztikus értelmezést nyer. A fenomenológiai termodinamikának a folyamatok egyirányúságára vonatkozó azon megállapítása, hogy azok az entrópia növekedésének az irányába mennek végbe, most olyan értelmezést kap, hogy a rendszer az egyre valószínűbb állapot felé igyekszik. Végül a legvalószínűbb állapotba kerülve, egyensúlyba jut. Eszerint szigorúan vett irreverzíbilis folyamat nincs, csak igen kicsi annak a valószínűsége, hogy a folyamat megforduljon. Ugyanígy az egyensúlyi állapot a legvalószínűbb állapot, de kis valószínűséggel abból kimozdulhat a rendszer.

Az entrópiának a statisztikus mechanikai definíciójából az az értelmezés is kiolvasható, hogy az entrópia a rendszer rendezettségének a mértékét jellemzi. Ugyanis minél rendezettebb szerkezete van egy rendszernek, annál kisebb a lehetséges mikroállapotok száma. Ezzel szemben a rendezetlenebb állapot több mikroállapottal valósítható meg. A teljesen rendezetlen állapothoz tartozik a legtöbb mikroállapot. A tökéletesen rendezett állapot csak egyféleképpen valósul meg, vagyis *Ω* = 1. Ennek megfelelően az entrópia zérus. Ez a rendszer fizikai alapállapota, amely az abszolút zérusponthoz tartozik. A (3.15) Boltzmann- egyenletből tehát a termodinamika harmadik főtétele is következik. A pontosabb értelmezés kedvéért meg kell jegyezni, hogy itt az energia kvantáltságának is fontos szerepe van. Ugyanis a kvantumelmélet alapján az energia diszkrét szintekkel rendelkezik, és a hőmérséklet zérushoz tartásával a molekuláris gerjesztődések olyan kicsikké válnak, hogy nem tudják a rendszert az alapállapotból az első energiaszintre emelni. Az alapállapot általában nem elfajult, ezért csak egyféleképpen valósul meg; *Ω* = 1, amiből *S* = 0 adódik.

Említettük már, hogy tökéletesen zárt rendszer nincs a természetben, mert a környezettel való egészen kicsi kölcsönhatás makroszkopikus rendszerekben a végtelen közeli energiaszintek között átmeneteket okoz, és emiatt a makroállapot energiájában mindig van egy kis *δE* bizonytalanság. A mikroállapotok számának a meghatározásánál ezt figyelembe vesszük úgy, hogy az *E* és az *E*+*δE* energiaközbe eső állapotokat számoljuk meg. Mivel az *Ω* az entrópia definíciójában benne van, felmerül a kérdés, hogy a *δE* energiabizonytalanság mekkora eltérést okoz az entrópiában.

A mikroállapotok *Ω*(*E*, *δE*) számát írjuk fel a következő alakban: [4]

[4] Ha a *δE* elég kicsi, akkor ez a felírás megtehető.

$$\Omega(E,\ \delta E) = \omega(E)\,\delta E.$$ (3.16. egyenlet)

$\omega(E)$ az egységnyi energiaközbe eső állapotok számát, az ún. állapotsűrűséget jelenti. Gondoljunk valamilyen makroállapotra, amelynek állapotszámát két különböző δE_1, illetve δE_2 bizonytalansággal adjuk meg. Megmutatjuk, hogy makroszkopikus rendszereknél a két entrópia közötti eltérés mérhetetlenül kicsi. A mondottak szerint:

$$\Omega(E,\ \delta E_1) = \omega(E)\,\delta E_1, \qquad \Omega(E,\ \delta E_2) = \omega(E)\,\delta E_2.$$

Ebből

$$\ln \Omega(E,\ \delta E_1) = \ln\ \omega(E) + \ln \delta E_1,$$

$$\ln \Omega(E,\ \delta E_2) = \ln\ \omega(E) + \ln \delta E_2.$$

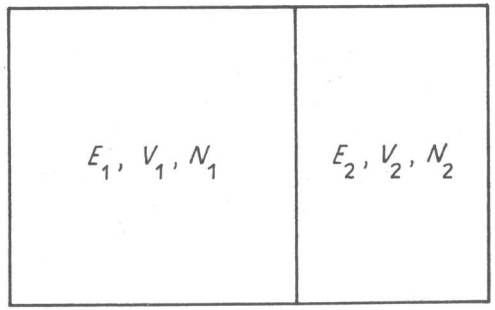
A két kifejezés különbsége $\ln \delta E_1/\delta E_2$. Az energiabizonytalanságok hányadosát csak becsülni tudjuk. Ésszerű az a feltevés, hogy a két bizonytalanság összemérhető, vagyis a hányadosuk egységnyi nagyságrendű. Ekkor a hányados logaritmusa gyakorlatilag zérus. Ez igaz még akkor is, ha azt a szélsőséges esetet vesszük, amikor a $\delta E_1/\delta E_2$ hányados a rendszer szabadsági fokainak a számával egyforma nagyságrendű. Makroszkopikus testeknél ugyanis $f \approx 10^{24}$, és ebből $\ln f \approx 55$. Másrészt nagy szabadsági fokú rendszereknél $\omega(E) \sim E^{\alpha f}$ ahol az α egy nagyságrendű szám, ezért $\ln \omega(E) \sim \alpha f \ln E$, ami az f nagyságrendjébe esik. Emellett az $\ln f$ mindenképpen elhanyagolhatóan kicsi. Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a δE energiabizonytalanság makroszkopikus rendszereknél az entrópia kifejezésében gyakorlatilag nem játszik szerepet.

Az elmélet alkalmazásánál látni fogjuk, hogy a (3.15) képlettel definiált entrópia valóban megegyezik a *Clausius* által bevezetett termodinamikai entrópiával. A statisztikus fizikai definícióhoz kötődő szemléletes és egyszerű értelmezést a termodinamikai megfogalmazással egybevetve, világosan látszik, hogy a termodinamikában a mikrofizikai folyamatoknak az eredő hatása (középértéke) nyilvánul meg. Az entrópia valószínűségi jellege azt mutatja, hogy a folyamatok során a rendszer az entrópia maximuma felé tart, de nem töretlenül, hanem rendkívül kicsi valószínűséggel ugyan, néha csökken is az entrópiája.

A hőmérséklet és a nyomás értelmezése a statisztikus mechanikában. A kémiai potenciál

A hőmérsékletnek és a nyomásnak statisztikus fizikai definícióját az egyensúlyi állapotnak az előző pontban megfogalmazott feltételéből lehet a legegyszerűbben származtatni. Nevezetesen azt kell megvizsgálnunk, hogy adott külső feltételek mellett milyen további megszorításokkal veszi fel az állapotszám vagy az entrópia a maximumát. Ezek a megszorítások természetes módon vezetnek a hőmérséklet és a nyomás definíciójához.

38. ábra -



Gondoljunk el ismét egy zárt rendszert. Energiája legyen E, térfogata V és a rendszert alkotó részecskék száma N. Vágjuk ketté a rendszert két kisebb részre, amelyek szintén makroszkopikusak. Az állapotukat jellemző megfelelő paramétereket jelöljük E_1-, V_1-, N_1-gyel, illetve E_2-, V_2-, N_2-vel (38. ábra). Ezek a zárt rendszert jellemző megfelelő mennyiségekkel a következő kapcsolatban vannak :

$E_1 + E_2 = E,$ (3.17a. egyenlet)

$V_1 + V_2 = V,$ (3.17b. egyenlet)

$N_1 + N_2 = N.$ (3.17c. egyenlet)

A kettévágással keletkezett két részt a későbbiekben részrendszernek fogjuk nevezni. Feltételezzük, hogy a rendszer vizsgált állapota még nem egyensúlyi állapot. A részrendszerek mikroállapotainak a számát $\Omega_1(E_1, V_1, N_1)$-gyel, illetve $\Omega_2(E_2, V_2, N_2)$-vel jelölve, a zárt rendszer E, V, N paraméterekkel jellemzett makroállapotát megvalósító mikroállapotok száma:

$\Omega(E, V, N, E_1, V_1, N_1) = \Omega_1(E_1, V_1, N_1)\,\Omega_2(E_2, V_2, N_2).$ (3.18. egyenlet)

A bal oldalon a rendszer állapotszámában változóként feltüntettük az E_1, V_1, N_1 paramétereket is. Ezek független változóknak tekinthetők, ugyanis az E_1, V_1, N_1 E_2, V_2, N_2 hat mennyiség közül hármat meghatároznak a (3.17) mellékfeltételek. Az természetesen a külső körülményeken múlik, hogy melyik változók lesznek függetlenek. Mi most az E_1-et, V_1-et, N_1-et választottuk. Ezek azok a paraméterek, amelyeket korábban α_k-val jelöltünk. Az egyensúlyhoz vezető folyamat során ezek függetlenül változnak, és az Ω állapotszám változását eredményezik. Az egyensúlyra az jellemző, hogy Ω ott felveszi a maximumát. A maximum helyét a független változók szerint képezett deriváltak zérus értékei határozzák meg.

Vegyük először azt a speciális esetet, amikor a két részrendszer térfogatai és részecskeszámai külön-külön is állandóak az egyensúlyhoz vezető folyamat során. A változás egyedül abban nyilvánul meg, hogy a két rendszer energiát tud egymásnak átadni, illetve átvenni. Az energiacsere azért lehetséges a részrendszerek között, mert valamilyen kölcsönhatás van közöttük. Ha ilyen nem lenne, akkor az egyensúly sohasem következne be. Az egyensúlyhoz vezető folyamat mindenképpen valamilyen kölcsönhatás következménye. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a (3.17a) egyenlet szigorúan véve nem igaz. Az egyesített rendszer E energiája nem egyszerű összege a részek energiáinak, hanem E' kölcsönhatási energia is szerepel az egyenlet bal oldalán. Feltesszük azonban, hogy ez a kölcsönhatás nagyon gyenge, és az E' elhanyagolhatóan kicsi mind az E_I, mind az E_2 mellett: $E' \ll E_\mathrm{I}, E_2$. A (3.17a) egyenlet ilyen értelemben veendő.

Az E_I energiát tekintjük független változónak, a többi paramétert állandó értékeken tartjuk. Keressük azt az E_1 energiaértéket, amelynél beáll az egyensúly. Ez akkor következik be, amikor az $\Omega(E, V, N, E_1)$ állapotszám eléri a maximumát. Ennek az a feltétele, hogy Ω-nak az E_1 szerinti deriváltja az $E_1 = \tilde{E}_1$ helyen zérussá válik. A (3.18) egyenletből differenciálással adódik:

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial E_1}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} \Omega_2(E_2) + \Omega_1(E_1)\left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}\right)_{E_2=\tilde{E}_2} \cdot \frac{dE_2}{dE_1} = 0.$$

Osszuk el ezt az egyenletet $\Omega_1\Omega_2$-vel, majd vegyük figyelembe, hogy a (3.17a) kifejezés miatt $\frac{dE_2}{dE_1} = -1$. Így a következő egyenlőséget kapjuk az egyensúlyi állapot feltételére:

$$\frac{1}{\Omega_1(E_1)}\left(\frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \frac{1}{\Omega_2(E_2)}\left(\frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2}\right)_{E_2=\tilde{E}_2}.$$

Ez nem más, mint a

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1}\right)_{E_1=\tilde{E}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right)_{E_2=\tilde{E}_2}. \quad \text{(3.19. egyenlet)}$$

egyenlőség. Jelöljük β_i-vel az állapotszám logaritmusának E_i szerinti deriváltját:

$$\beta_i = \left(\frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial E_i}\right), \qquad i = 1, 2. \quad \text{(3.20. egyenlet)}$$

Az egyensúlyi állapot tehát akkor következik be, amikor a két rendszerre vonatkozó β_i paraméterek megegyeznek. A korábbi tanulmányainkból tudjuk, hogy az ilyen pusztán energiacserével kapcsolatos, az egyensúlyhoz vezető folyamatoknál a hőmérséklet az ami kiegyenlítődik. A β tehát a

hőmérsékletnek valamilyen függvénye. Később látni fogjuk, hogy a termodinamikában bevezetett abszolút hőmérséklettel akkor kapunk egyezést, ha a hőmérsékletet a

$$T = \frac{1}{k\beta}$$ (3.21. egyenlet)

képlettel definiáljuk. A *k* mennyiség a kinetikus gázelméletben (2.28) képlet után bevezetett Boltzmann-állandó.

A hőmérsékletnek (3.21) definíciója egyébként logikus következménye az entrópia (3.15) definíciójának. Ugyanis a (3.15), valamint a (3.20) kifejezés alapján:

$$\beta = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right),$$ (3.22. egyenlet)

amiből a termodinamikából jól ismert

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}$$ (3.23. egyenlet)

képletet kapjuk.

A hőmérsékletnek az állapotszám logaritmusára alapozott (3.21) és (3.20) bevezetése teljesen általános. Szemléletes jelentést akkor kap, amikor a statisztikus mechanikát konkrét rendszerekre, pl. gázra vagy szilárd anyagra alkalmazzuk.

Vegyük most azt az általánosabb esetet, amikor a folyamat során a két részrendszer nemcsak energiát tud cserélni egymással, hanem a térfogataik is változhatnak. Gondoljunk példaként mozgatható dugattyúval ellátott hengerre, amelyben a dugattyú mindkét oldalán gáz van, és ezek alkotják a két részrendszert. A teljes rendszert most is zártnak, a környezetétől teljesen elszigeteltnek gondoljuk. A változás most abban áll, hogy változhatnak a részrendszerek E_1, E_2 energiái és a V_1, V_2 térfogataik, de az egyesített rendszer összenergiája és össztérfogata nem változik. Vagyis a (3.17a) és (3.17b) egyenlet jobb oldalán mind az *E*, mind a *V* állandó. Így a négy változó közül csak kettő független. Válasszuk független változónak az E_1-*et* és a V_1-et. A (3.17a)-ból és (3.17b)-ből következik, hogy a $dE_2 = -dE_1$, $dV_2 = -dV_1$. Az egyensúly feltétele az, hogy a teljes zárt rendszer $\Omega = \Omega_1\Omega_2$ állapotszáma legyen maximális.

Ez olyan E_1 és V_1 értékeknél következik be, amelyeknél az Ω-nak E_1, illetve V_1 szerinti parciális deriváltja eltűnik.

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial E_1}\right)_{\tilde{E}_1=\tilde{E}_1} = \left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1}\right)_{\tilde{E}_1=\tilde{E}_2} \Omega_2\left(\tilde{E}_2\right) + \Omega_1\left(\tilde{E}_1\right)\left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial E_2}\right)_{\tilde{E}_2=\tilde{E}_2} \frac{dE_2}{dE_1} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V_1}\right)_{\tilde{V}_1=\tilde{V}_1} = \left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial V_1}\right)_{\tilde{V}_1=\tilde{V}_2} \Omega_2\left(\tilde{V}_2\right) + \Omega_1\left(\tilde{V}_1\right)\left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial V_2}\right)_{\tilde{V}_2=\tilde{V}_2} \frac{dV_2}{dV_1} = 0.$$

Vegyük figyelembe, hogy $\frac{dE_2}{dE_1} = -1, \ \frac{dV_2}{dV_1} = -1$, és osszuk el mindkét egyenletet $\Omega_1\Omega_2$-vel. Így az egyensúly feltételére a

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1}\right)_{\tilde{E}_1=\tilde{E}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\right)_{\tilde{E}_2=\tilde{E}_2},$$ (3.24. egyenlet)

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial V_1}\right)_{\tilde{V}_1=\tilde{V}_1} = \left(\frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial V_2}\right)_{\tilde{V}_2=\tilde{V}_2}$$ (3.25. egyenlet)

egyenlőségek együttes fennállását kapjuk. A (3.24) megegyezik a (3.19) feltétellel, a (3.25) ehhez újként járul hozzá. Vezessük be a

$$\gamma_i = \frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial V_i}, \quad i = 1, \ 2$$ (3.26. egyenlet)

jelölést. Az egyensúly (3.24) és (3.25) feltétele ezekkel a jelölésekkel:

$$\beta_1\left(\tilde{E}_1\right) = \beta_2\left(\tilde{E}_2\right); \qquad \gamma_1\left(\tilde{V}_1\right) = \gamma_2\left(\tilde{V}_2\right).$$ (3.27. egyenlet)

Ha a két rendszert elválasztó felület a részecskék cseréjét is megengedi, akkor az N_1 és N_2 részecskeszámok is változhatnak, de a részecskék $N_1+N_2 = N$ összes száma közben állandó marad. A fentiekhez hasonló gondolatmenettel adódik, hogy a (3.27) egyensúlyi feltételek kiegészülnek még egy egyenlettel, nevezetesen fenn kell állni a

$$\delta_1\left(\tilde{N}_1\right) = \delta_2\left(\tilde{N}_2\right)$$ (3.28. egyenlet)

egyenlőségnek is. δ_i-vel a

$$\delta_i = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_i} \qquad i = 1,\ 2$$ (3.29. egyenlet)

parciális deriváltat jelöltük. Az részecskeszámot úgy tekintettük, mintha folytonos változó lenne. A vizsgálatainkban igen nagy részecskeszámú rendszerekről van szó, ezért az *N* szerinti változás kvázifolytonosnak vehető.

A *γ* és *δ* paraméterek fizikai jelentését a következőképpen lehet meghatározni. Vegyük a rendszer egy makroállapotának infinitezimális megváltozását. Ennek megfelel:

$$d\left(\ln \Omega\right) = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right)_{N,V} dE + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{N,E} dV + \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_{E,V} dN,$$ (3.30. egyenlet)

ami a fenti jelölésekkel kifejezve:

$$d\left(\ln \Omega\right) = \beta\, dE + \gamma\, dV + \delta\, dN.$$

Az entrópia (3.15) és a hőmérséklet (3.21) definícióját figyelembe véve, ez a következőképpen irható:

$$dE = T\, dS + \gamma kT\, dV + \delta kT\, dN.$$

összehasonlítva a termodinamika második főtételének témakörében megismert (1.140) egyenlettel, látjuk, hogy azzal teljesen megegyezik, ha a *γ* és *δ* paramétereket a nyomással, illetve a kémiai potenciállal hozzuk kapcsolatba a

$$\gamma = \frac{p}{kT}, \qquad \delta = -\frac{\mu}{kT}$$ (3.31. egyenlet)

összefüggéseknek megfelelően.

A két makroszkopikus rendszer egyesítésével keletkezett zárt rendszerben olyan termodinamikai folyamatok mennek végbe, amelyek a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciál kiegyenlítődéséhez vezetnek. Az egyensúlyra a

$$T_1 = T_2, \qquad p_1 = p_2, \qquad \mu_1 = \mu_2$$ (3.32. egyenlet)

egyenlőségek a jellemzőek. Ugyanerre az eredményre jutottunk a fenomenológiai termodinamikai tárgyalásban is.

Tanulságos az egyensúlyhoz vezető folyamatnak egy kicsit részletesebb elemzése. Vegyük például azt az esetet, mikor csak energiacsere van a két rendszer között, a térfogatok és a részecskeszámok külön-külön is állandók. Láttuk, hogy ez a hőmérséklet kiegyenlítődésére vezet. Az állapotszám közben nő, tart a maximumhoz. Az ln Ω idő szerinti deriváltja ennek megfelelően pozitív. Írjuk ezt fel.

$$\frac{d}{dt}(\ln \Omega) = \frac{d}{dt}(\ln \Omega_1) + \frac{d}{dt}(\ln \Omega_2) = \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2}\frac{dE_2}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} = (\beta_1 - \beta_2)\frac{dE_1}{dt} > 0. \quad \text{(3.33. egyenlet)}$$

Tegyük fel, hogy az 1-es indexű részrendszer vesz át energiát a másiktól, tehát $\frac{dE_1}{dt} > 0$. Az egész kifejezésnek pozitívnak kell lennie, ezért a másik tényező is az. Így azt kapjuk, hogy $\beta_1 > \beta 2$, ami annak felel meg, hogy $T_1 < T_2$. Az energia tehát a magasabb hőmérsékletű rendszerről megy át az alacsonyabb hőmérsékletűbe. Ez a megállapítás a megfigyelésekkel és a fenomenológiai elmélettel teljes egyezésben van. A (3.33) egyenletből egyúttal az is következik, hogy a hőmérséklet az energiának monoton növekvő függvénye, ugyanis T_1 az E_1-gyel együtt nő: $\frac{dT}{dE} > 0$. Hasonló megfontolások tehetők a nyomással és a kémiai potenciállal kapcsolatban a kiegyenlítődés irányát illetően.

A zárt fizikai rendszer statisztikus termodinamikája

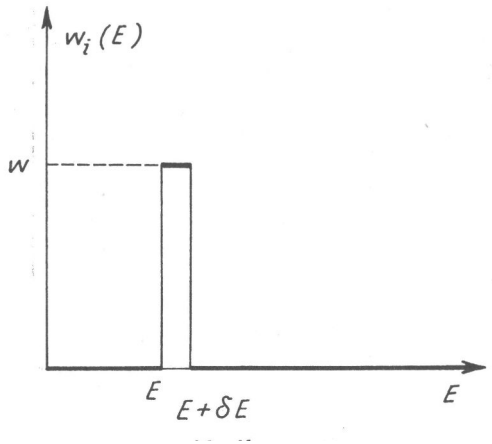
Foglaljuk össze a zárt rendszerre vonatkozó eddigi fontosabb eredményeinket.

Az első megállapításunk arra vonatkozott, hogy szigorú értelemben véve nincs is zárt makroszkopikus rendszer, mert a környezettel mindig van valami egészen gyenge kölcsönhatás, ami a sűrű energiaszintek között okoz átmeneteket, és emiatt a makroszkopikus rendszerek energiáját csak egy kis δE bizonytalansággal ismerjük. Az E, V, N, α_k paraméterekkel jellemzett makroállapot tehát úgy értendő, hogy a rendszer energiája az E és $E+\delta E$ energiaközbe esik.

Egy makroállapot több mikroállapottal valósítható meg. Ezek a mikroállapotok a priori egyformán valószínűek. Az energiaközben levő mikroállapotok bekövetkezésének a w_i valószínűsége állandó:

$$w_i = w = \begin{cases} \text{áll.}; & \text{ha} \quad E \leqq E_i \leqq E + \delta E \\ 0, & \text{az energiaközön kívül.} \end{cases} \quad \text{(3.34. egyenlet)}$$

39. ábra -



Az állandó értékét a w_i valószínűség $\sum_i w_i = 1$ normálási feltételéből számítjuk ki. Az összegezés az energiaközben levő valamennyi mikroállapotra értendő. Ezek száma $\Omega(E, V, N, \alpha_k)$, ezért a

$w = \Omega^{-1}$. (3.35. egyenlet)

A zárt rendszer állapotainak (3.34) valószínűségi eloszlását *mikrokanonikus eloszlás*nak nevezzük. Ezt a 39. ábrán feltüntetett függvénnyel ábrázoljuk. A klasszikus fizikai határesetben, amikor a makroszkopikus test energiaszintjei összemosódnak (azt mondjuk, hogy kvázifolytonosak), a (3.34) helyett a

$dw = C\delta(\mathscr{E} - E)d\mathscr{E}$ (3.36. egyenlet)

írható. Itt $\delta(\mathscr{E} - E)$ a Dirac-féle delta szimbólumot jelenti. [5]

Az egyenlő valószínűségek elvéből következik, hogy egy makroállapot annál valószínűbb, minél több mikroállapottal valósítható meg. A legvalószínűbb állapothoz tartozik a legtöbb mikroállapot. Ezt nevezzük a zárt rendszer egyensúlyi állapotának. Mi az egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszerek fizikáját vizsgáljuk, ezért ennek meghatározása az első feladatunk. A megoldás egyszerű: felírjuk az állapotszám $\Omega(E,$

[5] Nagy Károly: Elektrodinamika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 86. o.

V, N, α_k) kifejezését, majd megkeressük ennek maximumát. Ez azoknál az $\tilde{\alpha}_k$ értékeknél lesz, melyekre az Ω-nak α_k szerinti deriváltjai eltűnnek. Ezek az egyenletek adják meg az egyensúly feltételeit.

A statisztikus mechanika és a termodinamika közötti kapcsolatot az entrópia

$$S = k \ln \Omega$$ (3.15. egyenlet)

definíciója teremti meg. Az Ω állapotszám ismeretében azonnal felírhatjuk a rendszer entrópiáját, és ebből már a termodinamikában megismert egyenletek felhasználásával kiépíthetjük a rendszer egyensúlyi termodinamikáját. Az előző pontban láttuk, hogyan értelmezzük a hőmérsékletet, a nyomást és a kémiai potenciált. Ezek után egyenes úton haladhatunk előre. Nevezetesen, az ismert képletekkel származtatjuk az F szabadenergiát, a H entalpiát és a G szabadentalpiát:

$$F = E - TS,$$ (3.37a. egyenlet)

$$H = E + pV,$$ (3.37b. egyenlet)

$$G = F + pV = H - TS.$$ (3.37c. egyenlet)

Ezekből pl. egyszerűen adódik az állandó térfogaton, illetve állandó nyomáson vett mólhő.

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V},$$ (3.38a. egyenlet)

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{N,p} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,p}.$$ (3.38b. egyenlet)

A termodinamika második és harmadik főtétele az entrópia (3.15) definíciójával statisztikus értelmezést nyer. Eszerint a rendszer a termodinamikai folyamatok során a kisebb valószínűségű kezdeti állapotból a nagyobb valószínűségű végállapotba jut, de nincs kizárva az sem, hogy közben kisebb valószínűségű állapotok is bekövetkeznek. Az egyensúly a legvalószínűbb állapot, de e körül is vannak ingadozások.

Visszatérve az $\Omega(E, V, N, \alpha_k)$ állapotszám meghatározásához, teszünk egy megjegyzést. Mint tudjuk, Ω az E és $E+\delta E$ energiaközbe eső állapotok számát jelenti. Kis δE energiaközre szorítkozva, ez a (3.16) alakba írható;

$$\Omega = \omega(E)\,\delta E.$$ (3.39. egyenlet)

Most megmutatjuk, hogy az $\omega(E)$ állapotsűrűség az E-nél nem nagyobb energiájú állapotok $\Omega_0(E, V, N, \alpha_k)$ számából E szerinti deriválással adódik. Az Ω_0-t a klasszikus fizikai tárgyalásmódban a (3.6) és (3.2) képlet alapján számíthatjuk ki úgy, hogy az integrációs tartomány alsó határát $E = 0$-nak vesszük:

$$\Omega_0(E, N, V, \alpha_k) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{0 \le E_{(\alpha,\alpha)}} \dots \int_{\le E} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}. \quad \text{(3.40. egyenlet)}$$

Az Ω és Ω_0 definíciójából következik:

$$\Omega(E) = \Omega_0(E + \delta E) - \Omega_0(E).$$

Sorbafejtünk δE szerint, figyelembe vesszük, hogy kis δE-ről van szó, és emiatt a lineáris tagnál megállunk. Így a keresett kifejezést kapjuk:

$$\Omega(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE} \delta E. \quad \text{(3.41. egyenlet)}$$

A (3.39) képlettel összevetve, az $\omega(E)$ állapotsűrűségre adódik:

$$\omega(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE}. \quad \text{(3.42. egyenlet)}$$

Az alkalmazások többségénél az Ω_0-t könnyebb felírni, mint az Ω-t, ezért általában az Ω_0 kifejezéséből indulunk ki.

Az elmondottak szemléltetésére vegyük az egyfajta N szabadrészecskékből álló rendszert. A részecskék kölcsönhatását rendkívül gyengének tételezzük fel, olyannyira, hogy a rendszer energiájának kifejezésében a kölcsönhatási energia elhanyagolható legyen a részecskék mozgási energiája mellett. Valami egészen gyenge kölcsönhatás azonban kell ahhoz, hogy az egyensúly kialakulhasson.

Tehát:

$$E = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m}.$$

Először az Ω_0 állapotszámot határozzuk meg a (3.40) képlet alapján. Mivel a részecskék teljesen szabadok, a helykoordinátáik egymástól függetlenül változhatnak a V térfogaton belül, ezért a szerintük vett integrál egyszerűen a V térfogat N-edik hatványa lesz: V^N. Az impulzuskomponensek szerinti integrál pedig a $3N$-dimenziós impulzustérbeli $\sqrt{2mE}$ sugarú gömb térfogatával egyezik meg. Ez a térfogat a Függelék F.2 pontja szerint:

$$\frac{\pi^{3N/2}(2mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{2N}{2}+1\right)}.$$

Itt $\Gamma\left(\frac{2N}{2}+1\right)$ a gamma-függvényt jelenti. Végül is Ω_0-ra a következő kifejezést kapjuk:

$$\Omega_0(E)=\frac{V^N(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}N!\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}. \quad \text{(3.43. egyenlet)}$$

Ebből az *E* szerinti differenciálással a (3.41) alapján kapjuk meg a keresett $\Omega(E)$ állapotszámot.

$$\Omega(E)=\frac{V^N(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{h^{3N}N!\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\frac{3}{2}NE^{\frac{3N}{2}-1}\delta E=\omega(E)\delta E. \quad \text{(3.44. egyenlet)}$$

Látszik, hogy az Ω_0 állapotszám és az $\omega(E)$ állapotsűrűség nagy *N* esetén igen gyorsan növekszik az energiával. Ugyanis nagy N-re $\frac{3N}{2}-1\approx\frac{3N}{2}$, és így

$$\omega(E)\sim E^{\frac{3N}{2}}.$$

Másrészt nagy *E* értékekre a gamma-függvénynek is van egy jól használható aszimptotikus alakja: $\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)\approx\left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2}$, ha $N\gg 1$.

Ezek figyelembevételével a (3.43) és a (3.44) állapotszámokra a következő aszimptotikus kifejezések adódnak.

Nagy *N*-ekre tehát:

$$\Omega_0(E)=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{4\pi emE}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}}, \quad \text{(3.45. egyenlet)}$$

$$\omega(E)=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\left(\frac{4\pi emE}{3N}\right)^{\frac{3N}{2}}\frac{3N}{2E}=\frac{3N}{2E}\Omega_0(E).$$ (3.46. egyenlet)

A következő lépés az entrópia kiszámítása. Ehhez a (3.15) képlethez nyúlunk vissza. Mielőtt ezt alkalmaznánk, megmutatjuk, hogy nagy szabadsági fokú rendszerek esetén az ln $\Omega(E)$ helyett vehetjük az ln $\Omega_0(E)$-t is. E két kifejezés különbsége nagy N-ekre elhanyagolhatóan kicsi. Ugyanis a (3.39), valamint a (3.45) és a (3.46) egyenlet alapján adódik:

$$\ln\,\Omega(E)=\ln\,\Omega_0(E)+\ln\,\frac{3}{2}N+\ln\,\frac{\delta E}{E}.$$

Ebből a két kifejezés különbsége:

$$\ln\,\Omega(E)-\ln\,\Omega_0(E)=\ln\,\left(\frac{3}{2}N\frac{\delta E}{E}\right).$$

A $\frac{3}{2}N\frac{\delta E}{E}\leqq N$ egyenlőtlenség alapján mondhatjuk, hogy a különbség legfeljebb ln N. Mivel az $\Omega_0\sim E^{3N/2}$, ezért $\Omega_0\sim\frac{3}{2}N\ln E\gg\ln N$. A két kifejezés különbsége tehát elhanyagolhatóan kicsi az ln Ω_0 mellett, ha $N\gg 1$. A makroszkopikus testek entrópiájára a (3.15) helyett tehát használhatjuk az

$$S=k\,\ln\,\Omega_0$$ (3.47. egyenlet)

definíciót is. A (3.15) és a (3.47) képlet közötti eltérés lényegtelen.

A (3.47) és a (3.45) képlet alapján adódik:

$$S(E,\,N,\,V)=kN\left[\ln\,\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\ln\,\frac{2E}{3N}+\ln\,\frac{(2\pi m)^{3/2}e^{5/2}}{h^3}\right].$$ (3.48. egyenlet)

Itt felhasználtuk a Stirling-képletet, miszerint

$$\ln\,N!\approx N\ln\,N-N.$$ (3.49. egyenlet)

Az Ω_0 állapotszám, illetve az entrópia kifejezését ismerve, a (3.23) és (3.26) kifejezésből egyszerűen kapjuk:

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=\frac{3}{2}\frac{Nk}{E} \qquad \text{amiből} \qquad \bar{\varepsilon}=\frac{E}{N}=\frac{3}{2}kT;$$ (3.50. egyenlet)

$$\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}=\frac{Nk}{V}.$$

Az utóbbi az ideális gáz állapotegyenlete:

$pV = NkT.$ (3.51. egyenlet)

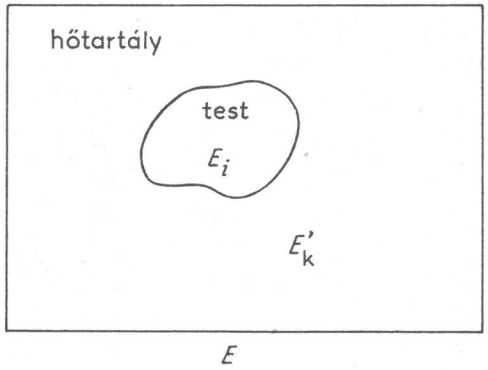
A (3.37) képletek felhasználásával megkapjuk a további termodinamikai függvényeket, amelyekből azután a termodinamikában megismert összefüggések alapján számíthatók ki mindazok a mennyiségek, amelyek a rendszer termodinamikáját jellemzik.

A Gibbs-féle kanonikus eloszlás

Eddig zárt rendszerek statisztikus termodinamikájával foglalkoztunk. Az ilyen rendszerek kvantumállapotainak valószínűségi eloszlását a (3.34), (3.35) mikrokanonikus eloszlás adja meg. Az előző pontban összefoglaltuk,, hogyan lehet ebből kiindulva kiszámítani az egyensúlyi állapotot jellemző fontosabb fizikai mennyiségeket.

A gyakorlati élet által felvetett problémák között gyakoribb az olyan rendszerek tanulmányozása, amelyek termikus kölcsönhatásban vannak a környezetűkkel. A feladat pontos megfogalmazása céljából gondoljunk el egy makroszkopikus testet, amely része egy nála sokkal nagyobb rendszernek. Az előbbi lesz a vizsgálandó makroszkopikus rendszer, amit *részrendszernek* fogunk nevezni, az utóbbi pedig a környezet, amellyel termikus kölcsönhatásban van. A környezetről feltesszük, olyan nagy, hogy a hőmérséklete végig állandó marad, miközben a vizsgált részrendszernek energiát ad át vagy vesz fel tőle. Az ilyen rendszereket neveztük a bevezető részben (lásd 1. pont) hőtartálynak. A kölcsönhatásról ismét feltételezzük, hogy gyenge. Pontosabban szólva, azt tesszük fel, hogy a test és a hőtartály közötti kölcsönhatási energia elhanyagolható mind a test, mind a hőtartály energiájához képest. A makroszkopikus test a hőtartállyal együtt egy zárt rendszert alkot az előző pontokban kifejtett értelemben. A zárt rendszer energiáját *E*-vel, a hőtartályét E'_k-val, a vizsgált részrendszerét E_l-vel jelöljük (40. ábra).

40. ábra -



Az indexek a mikroállapotokat jellemző kvantumszámok összességét jelölik. A kölcsönhatás gyengeségére tett feltevés miatt a testből és a hőtartályból álló zárt rendszer energiája a két rész energiáinak összegével egyenlő:

$E + E'_k = E = \text{állandó.}^*$ (3.52. egyenlet) [6]

Mind a test, mind a hőtartály makroszkopikus, ezért egy adott makroállapotuk nagyon sok mikroállapottal valósítható meg. A megfelelő állapotszámokat Ω-val, Ω'-vel és Ω_0-val jelöljük. A test és a hőtartály a megfelelő mikroállapotaikat egymástól függetlenül vehetik fel, ezért az egyesített rendszer mikroállapotainak a száma a részrendszer és a hőtartály állapotszámainak szorzatával egyenlő:

$\Omega_0 = \Omega\Omega'$ (3.53. egyenlet)

Bennünket elsősorban az érdekel, hogy a vizsgált részrendszer milyen valószínűséggel veszi fel az egyes mikroállapotait. Az E_i energiához a részrendszernek $\Omega(E_i)$ számú állapota tartozik. Mi most kiszemelünk ezek közül egyet, az i kvantumszámoknak megfelelőt, és azt kérdezzük, mi annak a valószínűsége, hogy a részrendszer az adott pillanatban éppen ebben a kiszemelt kvantumállapotban legyen. Közben a hőtartály az $E - E_i = E'_k$ energiájú állapotai közül bármelyikben lehet. Pontosabban szólva, bármelyik kvantumállapotban, amelynek E'_k energiája az $E-E_i$ és az $E-E_i+\delta E$ energiaközbe esik. Ezeknek az állapotoknak a száma a korábban mondottak szerint $\Omega'(E'_k)$. A keresett valószínűség megtalálásához az a felismerés vezet el bennünket, hogy ez megegyezik annak a valószínűségével, hogy a teljes zárt rendszert olyan állapotban találjuk, amelyben annak E energiája úgy oszlik meg a részrendszer és a hőtartály között, hogy az előbbié E_i az utóbbié pedig E'_k. Mivel a zárt rendszer egyensúlyi

[6] Az állandó úgy értendő, mint korábban: *SE* bizonytalanság erejéig állandó, mivel a kölcsönhatást nem lehet teljesen kizárni.

állapotában minden mikroállapot egyformán valószínű, a keresett valószínűség arányos lesz az adott állapothoz tartozó mikroállapotok számával, ami éppen $\Omega'(E_k')$. Tehát

$$w_i(E_i) = C\Omega'(E - E_i). \quad \text{(3.54. egyenlet)}$$

Az arányossági tényezőt a $\sum_i w_i(E_i) = 1$ normálási feltételből határozzuk meg.

Az összegzés a részrendszer összes kvantumállapotára történik. Így adódik:

$$w_i(E_i) = \frac{\Omega'(E - E_i)}{\sum_i \Omega'(E - E_i)}. \quad \text{(3.55. egyenlet)}$$

A feltevésünk szerint a hőtartály sokkal nagyobb, mint a részrendszer, ezért az energiákra fennállnak a következő egyenlőtlenségek:

$$E_i \ll E, \qquad E_i \ll E_k'. \quad \text{(3.56. egyenlet)}$$

Az $E_i \ll E$ miatt természetesnek tűnik az a gondolat, hogy az $\Omega'(E-E_i)$ állapotszámot sorbafejtsük az E_i/E szerint, és a lineárisnál magasabbrendű tagokat kicsinységük miatt elhagyjuk. Azt reméljük, hogy így olyan egyenlethez jutunk, amelyből már egyszerűen kiszámítható az Ω' mint az E_i függvénye. Ezzel az okoskodással azonban van egy kis baj. Nevezetesen az, hogy az Ω' hatványsora lassan konvergál, és emiatt nem elég az E_i-ben lineáris tagot megtartani, hanem tovább kellene mennünk. Az viszont nem vezet a célhoz. Könnyű belátni, hogy ez valóban így van. A hőtartály egy nagy szabadsági fokú makroszkopikus rendszer. Jelentse f' a szabadsági fokainak a számát. Az előző pontban tanultak szerint:

$$\Omega'(E - E_i) \sim (E - E_i)^{\lambda f'} = E^{\lambda f'}\left(1 - \frac{E_i}{E}\right)^{\lambda f'}, \quad \text{(3.57. egyenlet)}$$

ahol λ egy egységnyi nagyságrendű számot jelöl. Fejtsük Taylor-sorba az $E^{\lambda f'}\left(1 - \frac{E_i}{E}\right)^{\lambda f'}$ függvényt az $E_i = 0$ hely környezetében.

$$E^{\lambda f'}\left(1 - \frac{E_i}{E}\right)^{\lambda f'} = E^{\lambda f'}\left(1 - \lambda f' \frac{E_i}{E} + \frac{1}{2}\lambda f'(\lambda f' - 1)\frac{E_i^2}{E^2} + \ldots\right).$$

Annak a feltétele, hogy a másodfokú tag elhanyagolható kicsi legyen a lineáris mellett az, hogy a kettő hányadosa sokkal kisebb legyen egynél. Vagyis:

$$E_i \ll \frac{2E}{\lambda f' - 1} \approx \frac{E}{f'}.$$

Az E_i energiának tehát sokkal kisebbnek kellene lennie az egy szabadsági fokra jutó energiánál. Mivel az utóbbi kT nagyságrendű, az egyenlőtlenség általában nem teljesül, ezért a másodfokú tag nem hagyható el az elsőfokú mellett.

A bajon úgy segítünk, hogy az Ω' helyett annak logaritmusát fejtjük Taylor- sorba, mert annál ilyen gond nem fordul elő. A (3.57) összefüggés alapján látszik ugyanis, hogy

$$\ln\ \Omega'(E - E_i) = \ln\ \left(CE^{\lambda f'}\right) - \lambda f' \left(\frac{E_i}{E} + \frac{1}{2}\frac{E_i^2}{E^2} + \ldots\right),$$

ahol C a (3.57)-beli arányossági tényezőt jelenti. A másodfokú tagnak a lineárishoz való aránya $\frac{E_i}{2E}$. Ez a feltevés szerint sokkal kisebb 1-nél, ezért a másod- és annál magasabbfokú tagok nyugodtan elhanyagolhatók. Ennélfogva:

$$\ln\ \Omega'(E - E_i) \approx \ln\ \Omega'(E) - \left(\frac{\partial \ln\ \Omega'(E_k')}{\partial E_k'}\right)_{E_k = E} E_i. \quad \text{(3.58. egyenlet)}$$

A hőtartály hőmérsékletét a (3.20) és (3.21) képlet alapján a

$$\beta = \frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln\ \Omega'(E_k')}{\partial E_k'}\right)_{E_k = E} \quad \text{(3.59. egyenlet)}$$

képlettel definiáljuk. Ez a definíció összhangban van azzal a fenti megállapításunkkal, hogy a hőtartály hőmérséklete a részrendszer energiájától függetlenül állandó. A (3.50) egyenletet figyelembe véve, a (3.58)-ból egyszerűen adódik:

$$\Omega'(E - E_i) = \Omega'(E) e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad \text{(3.60. egyenlet)}$$

Az Ω' állapotszámnak ezt a kifejezését a (3.55) összefüggésbe beírva, megkapjuk a keresett valószínűségeloszlást.

$$w_i(E_i) = \frac{\Omega'(E)}{\sum_i \Omega'(E - E_i)} e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad \text{(3.61. egyenlet)}$$

Az exp $\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$ tényező állandó együtthatóját célszerű az állapotszámok helyett a valószínűség $\sum_i w_i = 1$ normálási feltételéből meghatározni. Így végül is a

$$w_i(E_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad \text{(3.62. egyenlet)}$$

valószínűségeloszlást kapjuk. A

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad \text{(3.63. egyenlet)}$$

mennyiséget *állapotösszegnek* nevezzük. A (3.62) eloszlás a statisztikus mechanika egyik alapvető törvényszerűségét fejezi ki. Annak a valószínűségét adja meg, hogy a hőtartállyal termikus kölcsönhatásban levő makroszkopikus test az *i* kvantumszámoknak megfelelő állapotát veszi fel. Az állapotösszeg (3.63) kifejezésében az összegezés a rendszer kvantumállapotaira értendő. A (3.62) eloszlásfüggvényt *Gibbs* határozta meg először 1901-ben olyan rendszerekre, amelyek a klasszikus mechanikával leírhatók. Ezért nevezzük ezt az eloszlást Gibbs-féle vagy *kanonikus eloszlás*nak. A kvantummechanikára alapozott itteni levezetés egyaránt használható mind a kvantum, mind a klasszikus tárgyalásban. Ha a rendszert kvantummechanikailag írjuk le, akkor az állapotösszegben az összes kvantumállapotra kell összegeznünk. A klasszikus mechanikai határesetben az állapotokat a fázistérben értelmezett h^f nagyságú cellával reprezentáljuk, és az összegzés ezekre történik. A termodinamikai határesetben ez az összeg integrállal fejezhető ki. Figyelembe véve azt, hogy az azonos részecskék nem különböztethetők meg, az állapotösszeg a következő integrállal adható meg:

$$Z = \int \dots \int e^{-\frac{E(p_1, q_1)}{kT}} \frac{dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{N! h^f}. \quad \text{(3.64. egyenlet)}$$

A Gibbs-féle kanonikus eloszlásnak megvan az az óriási előnye, hogy a rendszer anyagi minőségétől és a hőtartállyal (környezettel) való termikus kölcsönhatásjellegétől független. Ez teszi lehetővé az igen széles körű alkalmazását.

A (3.62) kanonikus eloszlás természetesen az egyensúlyi állapotra vonatkozik. Ha a részrendszerből és a hőtartályból álló zárt rendszer nem lenne egyensúlyban, akkor a mikroállapotok egyenlő valószínűségének az elve nem lenne igaz, ezt viszont felhasználtuk a (3.62) levezetésénél.

A kanonikus eloszlással kapcsolatban még megjegyezzük, hogy a benne szereplő *T* a levezetés értelmében a hőtartály (a környezet) hőmérsékletét jelenti. Azonban egyensúlyi állapotban a zárt rendszer részeinek hőmérséklete megegyezik, emiatt a vizsgált részrendszer hőmérséklete is *T*-vel egyenlő. [7]

[7] A részrendszer lehet mikroszkopikus is. Ilyenkor a hőmérséklet rá vonatkozóan nem értelmezhető, de a kanonikus eloszlás most is érvényes a hőtartály *T* hőmérsékletével.

Az állapotösszeg (3.63) kifejezésében az összegezés a vizsgált részrendszer mikroállapotaira értendő. Természetesen ezek között vannak azonos energiájúak, hiszen a makroszkopikus testek energia-sajátértékei elfajultak, vagyis egy adott E_i energia-sajátértékhez több kvantumállapot tartozik. Ezek számát $\Omega(E_i)$-vel jelöltük. Ennek megfelelően az állapotösszegben az összegzés vehető úgy is, hogy az energiaértékek szerint összegezünk. Ekkor viszont az E_i-nek megfelelő járulékot meg kell szoroznunk $\Omega(E_i)$-vel, mert ennyi E_i energiájú állapota van a vizsgált rendszernek. Tehát

$$Z = \sum_{E_i} \Omega(E_i) e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$ (3.63′. egyenlet)

A kanonikus eloszlás segítségével ki tudjuk számítani a részrendszer állapotától függő bármely $Q(E_i)$ fizikai mennyiség középértékét a következőképpen:

$$\bar{Q} = \sum_{E_i} w_i Q(E_i) = \frac{1}{Z} \sum_i Q(E_i) e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$ (3.65. egyenlet)

Speciálisan a rendszer energiájának a középértéke:

$$\bar{E} = \sum_i w_i E_i = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}.$$ (3.66. egyenlet)

A statisztikus mechanika tárgyával kapcsolatban korábban már említettük, hogy itt az a fő célunk, hogy a rendszer állapotainak valószínűségi eloszlását megtaláljuk, és ezzel a rendszerre jellemző fizikai mennyiségek középértékeit kiszámítsuk. Ezeket a középértékeket a megfelelő mennyiségek tényleges értékeivel azonosítjuk. Így egy olyan eljáráshoz jutunk, amellyel a makroszkopikus rendszerek különféle mennyiségeit elméleti úton meg tudjuk határozni. Az eljárás persze csak akkor jogosult, ha a középértékeknek a tényleges értékektől való eltérései elhanyagolható kicsik.

A kanonikus eloszlás megismerésével abba a kedvező helyzetbe kerültünk, hogy ezt az eltérést ki tudjuk számítani. Nézzük pl. az energiát. Az átlagértéknek a tényleges értéktől való eltérését a

$$\Delta E = \sqrt{\overline{\left(E - \bar{E}\right)^2}} = \sqrt{\overline{E^2} - \bar{E}^2}$$ (3.67. egyenlet)

energiaingadozással jellemezzük.

Számítsuk ki a négyzetgyök alatti mennyiséget.

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z}\sum_i E_i^2 e^{-\frac{E_i}{kT}} = \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)^2} = \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} + \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\right)^2.$$

$$\left(\overline{E}\right)^2 = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\right)^2 = \frac{1}{Z^2}\left(\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\right)^2.$$

Ezekből:

$$\left(\Delta E\right)^2 = \frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} = kT^2\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}.$$

A részrendszer térfogata állandó, ezért a $\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}$ az állandó térfogaton vett hőkapacitása, vagyis C_V. Így

$\left(\Delta E\right)^2 = kT^2 C_V$. (3.68. egyenlet)

Az ingadozás mértékét a

$\frac{\Delta E}{\overline{E}} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\overline{E}}$ (3.69. egyenlet)

relatív ingadozással adjuk meg. A C_V hőkapacitás és az $\overline{E}$ átlagenergia extenzív mennyiségek, ennek megfelelően arányosak a vizsgált rendszert alkotó részecskék (molekulák) N számával. A kT^2 ettől független, ezért

$\frac{\Delta E}{\overline{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$. (3.70. egyenlet)

Makroszkopikus testnél az *N* igen nagy szám, és így az energia relatív ingadozása elenyészően kicsi. Gondoljunk pl. 1 mólnyi mennyiségű anyagra. Ennél $N \approx 10^{23}$, így emiatt a $\Delta E/\bar{E} \approx 10^{-11}$. Ez olyan kicsi szám, hogy a rendszer energiája nyugodtan azonosítható az energia középértékével, ami egy jól meghatározott érték.

Az energia relatív ingadozására kapott (3.70) eredmény általánosan érvényes minden extenzív fizikai mennyiségre. Könnyű belátni, hogy ha *Q* extenzív, akkor $\Delta Q \sim \sqrt{N},\ \bar{Q} \sim N$ és emiatt

$$\frac{\Delta Q}{\bar{Q}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$ (3.70′. egyenlet)

A relatív ingadozásokra kapott ~ $\frac{1}{\sqrt{N}}$ törvény rendkívül fontos a statisztikus mechanika hatékonysága szempontjából. Tulajdonképpen ezen alapszik az elmélet fő feladatának a megvalósíthatósága. A makroszkopikus testeket jellemző fizikai mennyiségek így kiszámíthatókká válnak, hiszen azok a középértékekkel azonosnak vehetők.

Visszatérve az energia relatív ingadozását kifejező (3.70) képlethez, ismételten megállapíthatjuk, hogy makroszkopikus rendszereknél az elhanyagolhatóan kicsi. Más szóval, az állandó hőmérsékleten tartott nagy szabadsági fokú rendszer energiája gyakorlatilag a középértékkel megegyező állandó érték. A rendszer tehát jó közelítéssel zártnak tekinthető. Ez viszont azt jelenti, hogy a kanonikus eloszlás helyett a mikrokanonikus eloszlással is leírható abban az értelemben, hogy az energiája *E* és *E*+*δE* közbe esik.

Nézzük meg ezt kicsit részletesebben. Makroszkopikus rendszereknél az E_i energiaszintek olyan közel vannak egymáshoz, hogy az energia gyakorlatilag folytonosnak vehető. Ebben az esetben célszerű az *E* és *E*+*δE* energiaközbe eső állapotok *Ω*(*E*, *dE*) számát a (3.16) képlettel értelmezett *ω*(*E*) állapotsűrűséggel kifejezni. Eszerint:

$$\Omega(E) = \omega(E)\,dE.$$

Mivel az energiaszintek most folytonosak, ezért annak a kérdésnek van értelme, hogy milyen valószínűséggel találjuk a hőtartállyal termikus kapcsolatban levő rendszert *E* és *E*+*dE* közti energiájú állapotok *valamelyikében.* Ezt a (3.62)- ből az *Ω*(*E*) állapotszámmal való szorzással kapjuk meg, ugyanis most arról van szó, hogy egy adott *E* energia *Ω*-szorosan elfajult, és emiatt az *E* energiájú állapot megvalósulási esélye *Ω*-szor nagyobb, mint az ugyanilyen energiájú, de meghatározott kvantumállapoté. A keresett valószínűséget *W(E)dE*-vel jelölve:

$$W(E)\,dE = \frac{1}{Z}\omega(E)e^{-\frac{E}{kT}}dE,$$ (3.71. egyenlet)

ahol

$$Z = \int_0^\infty \omega(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE$$ (3.72. egyenlet)

a (3.63') állapotösszegnek folytonos energiaszintek esetén érvényes alakja. A

$$W(E) = \frac{1}{Z} \omega(E) e^{-\frac{E}{kT}},$$ (3.73. egyenlet)

függvényt valószínűségsűrűségnek nevezzük. Az $\omega(E)$ állapotsűrűség f szabadsági fokú makroszkopikus rendszereknél $\omega(E) \sim E^{\lambda f}$ hatványfüggvény szerint nő az energiával. Ez tehát igen gyorsan növekvő függvénye az energiának. Az exponenciális tényező, az ún. Boltzmann-faktor viszont igen gyorsan csökken az energia növekedésével. A kettő szorzatának éles maximuma lesz valamilyen energiánál. Ezt az E energiát a

$$\frac{\partial\left(W(E)dE\right)}{\partial E} = 0$$

feltételből lehet kiszámítani. Mivel a $W(E)\,dE$-nek ugyanott van a maximuma, ahol a logaritmusának, ezért a maximális valószínűség helyét a

$$\frac{\partial\left(\ln\ W(E)dE\right)}{\partial E} = 0$$

egyenletből számítjuk ki. Ebből egyszerűen adódik:

$$\left(\frac{\partial \ln\ \Omega(E)}{\partial E}\right)_{E=\tilde{E}} = \frac{1}{kT}.$$ (3.74. egyenlet)

A jobb oldalon a hőtartály hőmérséklete szerepel, a bal oldali differenciálhányadossal pedig a részrendszer T_r hőmérsékletét definiáljuk a

$$\frac{\partial \ln\ \Omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{kT_r}$$ (3.74′. egyenlet)

képlet szerint. A (3.74) egyenlőség így azt az ismert tényt fejezi ki, hogy az egyensúlyi állapotban a részrendszer hőmérséklete megegyezik a hőtartály hőmérsékletével: $T_r=T$.

Megvizsgáljuk a $W(E)\,dE$ valószínűség változását a maximuma közelében.

Ehhez sorbafejtjük az $\ln(W(E)\,dE)$ függvényt az $E = \tilde{E}$ hely környezetében. Egyszerűbben jutunk célhoz, ha először az $\ln \Omega(E)$ Taylor-sorát képezzük.

$$\ln\ \Omega(E)=\ln\ \Omega\left(\tilde{E}\right)+\left(\frac{\partial \ln\ \Omega(E)}{\partial E}\right)_{E=\tilde{E}}\left(E-\tilde{E}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln\ \Omega(E)}{\partial E^2}\right)_{E=\tilde{E}}\left(E-\tilde{E}\right)^2\ldots . \quad \text{(3.75. egyenlet)}$$

A lineáris tag együtthatója a (3.74) szerint $\frac{1}{kT}$-vel egyenlő. A négyzetes tag együtthatóját jelöljük $-\frac{\delta}{2}$-vel:

$$\delta=-\left(\frac{\partial^2 \ln\ \Omega(E)}{\partial E^2}\right)_{E=\tilde{E}}. \quad \text{(3.76. egyenlet)}$$

Vegyük most a (3.71) valószínűség logaritmusát a (3.75) és a (3.76) kifejezés figyelembevételével:

$$\ln\ \left(W(E)dE\right)=-\ln\ Z+\ln\ \Omega(E)-\frac{E}{kT}=-\ln\ Z+\ln\ \Omega\left(\tilde{E}\right)+$$
$$+\frac{\left(E-\tilde{E}\right)}{kT}-\frac{\delta}{2}\left(E-\tilde{E}\right)^2-\frac{E}{kT}+\ldots=\ln\ \left(W\left(\tilde{E}\right)dE\right)-\frac{1}{2}\delta\left(E-\tilde{E}\right)^2+\ldots .$$

A négyzetesnél magasabbrendű tagokat elhagyjuk, mivel azok rendkívül kicsik, ha minket a maximmnhely környezete érdekel. így végül a

$$\left(W(E)dE\right)=W\left(\tilde{E}\right)e^{-\frac{\delta\left(E-\tilde{E}\right)^2}{2}}dE \quad \text{(3.77. egyenlet)}$$

kifejezést kapjuk a valószínűségre. Ez egy Gauss-eloszlás a legvalószínűbb $\tilde{E}$ energia körül. A görbének az $E=\tilde{E}$-nél éles maximuma van. Szélességét *ΔE*-vel jelöljük (41. ábra). A (3.77) egyenletből látszik, hogy

$$\Delta E\sim\frac{1}{\sqrt{\delta}}. \quad \text{(3.78. egyenlet)}$$

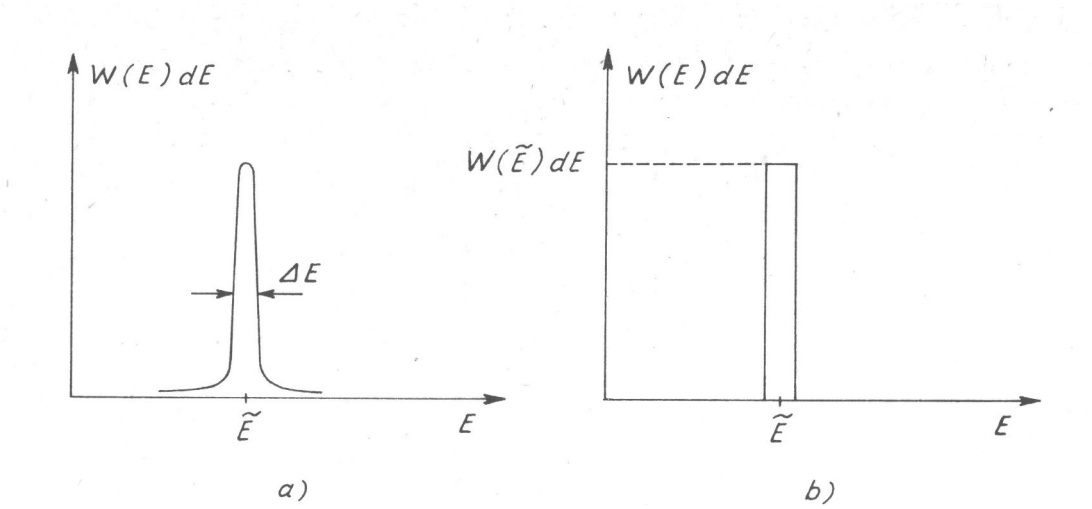
Számítsuk ki a *δ*-t. Láttuk, hogy az energia relatív ingadozása rendkívül kicsi, ezért az *E* helyett nyugodtan vehetjük a középértékét: $E=\bar{E}$. Így a (3.76) és (3.73) alapján

$$\delta=-\frac{\partial}{\partial\bar{E}}\left(\frac{1}{kT}\right)=\frac{1}{kT^2}\frac{\partial T}{\partial\bar{E}}=\frac{1}{kT^2}\left(\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}\right)^{-1}=\frac{1}{kT^2C_V}, \quad \text{(3.79. egyenlet)}$$

amiből

$\Delta E \sim \sqrt{kT^2 C_V}$.

41. ábra -



A (3.68) egyenlettel összevetve, látszik, hogy a görbe *ΔE* szélessége megegyezik a (3.67) szerinti energiaingadozással. Maga a *ΔE* szélesség a test méretével nő, hiszen $C_V \sim \sqrt{N}$, de az átlagenergiához viszonyított ún. relatív kiszélesedés: $\Delta E/\bar{E} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, ami az *N* növelésével egyre keskenyebb lesz.

A (3.70) Gibbs-féle kanonikus eloszlás nagy szabadsági fokú rendszerek (makroszkopikus testek) esetén a (3.73) egyenlet által meghatározott $E = \tilde{E}$ energiánál éles maximummal rendelkezik. A maximumhely *ΔE* környezetén kívüli energiáknál gyakorlatilag zérussá válik. Ez egyrészt azt mutatja, hogy valóban jól közelíthető egy *ΔE* szélességű, $W(\tilde{E})\Delta E$ magasságú téglalap alakú függvénnyel, vagyis a mikrokanonikus eloszlással. Másrészt a makroszkopikus testre vonatkozó *Q* fizikai mennyiségek $\bar{Q}$ középértékei gyakorlatilag megegyeznek a *Q*-nak $\tilde{E}$ helyen vett $Q(\tilde{E})$ értékével. Az energiára vonatkoztatva ez azt jelenti, hogy $\bar{E} = \tilde{E}$. Tehát az az energia, amivel a makroszkopikus test leginkább rendelkezik, jó közelítéssel egyenlő az energia középértékével. Ennélfogva a *Q* középértéke az energia középértékének megfelelő *Q* értékkel helyettesíthető: $\bar{Q} \approx Q(\bar{E})$.

Ezek a következtetések a kanonikus eloszlás makroszkopikus testekre fent bemutatott tulajdonságából és a középérték definíciójából adódnak. Ugyanis a középértékhez mindegyik kvantumállapot a bekövetkezési valószínűségével arányos mennyiséggel járul hozzá. Nyilvánvaló, hogy a legnagyobb járulék a legvalószínűbb állapottól származik. Az $N\to\infty$ határesetben a valószínűségi eloszlás az $\frac{E}{\overline{E}}$ változóban végtelenül éles lesz, és a Dirac-féle δ-függvénnyel írható le. Így a középértéket kifejező összegben vagy integrálban egyetlen tagnak, a maximumhelyhez tartozónak a járuléka fog szerepelni. Ezt az energiára vonatkoztatva adódik, hogy $\overline{E}=\tilde{E}$.

Az entrópia általános definíciója

Az entrópiát eddig zárt rendszerekre értelmeztük a (3.15) képlet alapján. Eszerint a zárt makroszkopikus rendszer entrópiája arányos az adott makroállapotot megvalósító mikroállapotok számával.

$$S = k \ln \Omega.$$ (3.15. egyenlet)

Ebben a képletben mind az állapotszámot, mind az entrópiát a makroállapotot jellemző energia, részecskeszám és térfogat függvényeként adjuk meg. A nemegyensúlyi állapotban még további α_k paraméterek is szerepelnek bennük, amelyek az egyensúlyhoz vezető folyamat során változnak, és az egyensúlyi állapotban az említett három állapotjelzővel kifejezhető értéket vesznek fel.

Most az entrópiának egy olyan általános definícióját adjuk meg, amely nemcsak zárt rendszerre, hanem a környezettel termikus kölcsönhatásban álló makroszkopikus rendszerre is igaz.

Gondoljunk el egy makroszkopikus rendszert. Mikroállapotait a kvantumszámokkal lehet jellemezni. Ezek összefoglaló jelölésére a korábbiakhoz hasonlóan az 1, 2,..., *i* természetes számokat használjuk indexként. w_i-vel jelöljük annak a valószínűségét, hogy a rendszer az *i*-edik kvantumállapotban van. Az előzőekből tudjuk, hogy a w_i valószínűség konkrét kifejezése a vizsgált rendszer körülményeitől függ. Zárt rendszer esetén a (3.34) mikrokanonikus eloszlás, a környezetével termikusán kölcsönható rendszer esetén viszont a (3.62) kanonikus eloszlás adja meg a mikroállapotok valószínűségét. Egyelőre nem teszünk más megszorító feltevést a w_i-re, mint a $\sum_i w_i = 1$ normálási feltételt.

A rendszer entrópiáját teljesen általánosan az

$$S = -k \sum_i w_i \ln w_i$$ (3.80. egyenlet)

képlettel definiáljuk. A középértékek értelmezése szerint ez nem más, mint $-k \ln w_i$ középértéke:

$$S = -\overline{k \ln w_i} = -k\sum_i w_i \ln w_i.$$ (3.80′. egyenlet)

Először megmutatjuk, hogy zárt rendszer egyensúlyi állapotában ez az általános definíció a (3.15) összefüggésre vezet, vagyis a kettő egyenértékű egymással.

Az ilyen rendszer mikroállapotainak egyensúlyi eloszlását a mikrokanonikus eloszlás adja meg. Eszerint az E és $E+\delta E$ energiaközbe eső E_i energiájú kvantumállapot bekövetkezésének valószínűsége:

$$w_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega}, & \text{az } E \text{ és } E+\delta E\text{-n belül} \\ 0 & \text{az energiaközön kívül.} \end{cases}$$

Ezt a w_i-t a (3.80) képletbe helyettesítve:

$$S = -k\sum_i \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega.$$

Visszakaptuk tehát az eredeti (3.15) képletet.

Nézzük ezután a környezetével termikus kölcsönhatásban álló rendszer entrópiáját. Most a (3.62) kanonikus eloszlást kell a (3.80)-ba helyettesíteni a w_i helyére. Így az

$$S = k \ln Z + \frac{\overline{E}}{T}$$ (3.81. egyenlet)

kifejezést kapjuk a rendszer entrópiájára. Az energia középértéke és az állapotösszeg a T-nek, V-nek és az N-nek a függvénye, ezért az állandó hőmérsékletű hőtartállyal (környezettel) egyensúlyban levő makroszkopikus test entrópiája is ezek függvénye: $S(T, V, N)$, szemben a zárt rendszerrel, ahol $S = S(E, V, N)$.

Az előző pontban azt láttuk, hogy az állandó hőmérsékleten tartott, a környezetével termikusán kölcsönható részrendszer nagy szabadsági fok esetén kvázizártnak vehető, hiszen a kanonikus eloszlás ebben a határesetben jól helyettesíthető a mikrokanonikussal. Ugyanerre a következtetésre jutunk az entrópia (3.81) képlete alapján is. Ugyanis ez nagy szabadsági fokú makroszkopikus rendszerek esetén a zárt rendszer (3.15) képletébe megy át. Vegyük először az állapotösszeget ebben a határesetben.

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \Omega(E_i) \approx e^{-\frac{\overline{E}}{kT}} \Omega(\overline{E}).$$

Ebből

$$S = k \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} = k \ln \Omega(\bar{E}).$$ (3.82. egyenlet)

A (3.81) tehát valóban helyettesíthető a (3.15) képlettel. Az állapotszám kifejezésében az energia középértékét kell venni a korábbi megállapításainkkal megegyezően.

Összefoglalásul megállapítjuk, hogy az entrópiának (3.80) általános definíciója mind a zárt, mind az állandó hőmérsékletű környezettel termikusán kölcsönható makroszkopikus rendszerekre egyaránt érvényes.

Végül rámutatunk a (3.80), (3.80′) entrópiadefiníció információelméleti vonatkozására. Gondoljunk el egymástól független, véletlenszerűen bekövetkező különféle eseményeket. Ilyenek lehetnek pl. egy fizikai rendszer valamilyen mennyiségére vonatkozó mérések eredményei. A tömörebb megfogalmazás miatt jelöljük ezeket e_1-gyel, e_2-vel, e_3-mal stb. Az egyes események bekövetkezésének valószínűségei legyenek rendre w_1, w_2, w_3 stb. Arra akarunk valamilyen kvantitatív mértéket megállapítani, hogy mennyi információt kapunk az egyes események bekövetkezésével. Először az információ fogalmát kell matematikai formába önteni. Természetesnek tűnik, hogy az információ az egyes események bekövetkezési valószínűségeinek függvénye lesz. Az információt I-vel jelölve, írhatjuk, hogy $I = I(w_i)$. Hogy milyen ez a függvénykapcsolat, az függ attól, mit várunk az információtól, mint mennyiségtől; miképpen jellemezze ez a mennyiség azt az információt, amit az esemény bekövetkezésével kapunk. Megköveteljük, hogy az $I(w_i)$ függvénynek legyenek meg a következő sajátosságai.

1. Ha az i-edik esemény bekövetkezését biztosra vesszük, vagyis annak valószínűsége 1, akkor a bekövetkezésével nem jutunk semmi új információhoz. Ebből az következik, hogy a bevezetendő $I(w_i)$ függvénynek a w_i = 1-nél zérusnak kell lennie:

$I(1) = 0$.

2. Minél valószínűtlenebb egy esemény bekövetkezése, vagyis minél kisebb a w_i, annál nagyobb a bekövetkezésével nyert információ. A teljesen valószínűtlen esemény ($w_i = 0$) bekövetkezése a maximális információval szolgál, vagyis $I(0) = \infty$. Ebből az következik, hogy az $I(w_i)$-nek az $\frac{1}{w_i}$ monoton növekvő függvényének kell lennie.

3. Két független esemény egyidejű bekövetkezésénél nyert információ legyen a két eseményre vonatkozó információk összege. A megfelelő valószínűségek, mint tudjuk, összeszorzódnak. Ez azt jelenti, hogy az $I(w_i)$ függvénynek ki kell elégítenie az

$I(w_i w_j) = I(w_i) + I(w_j)$

összefüggést is.

Az

$$I(w_i) = -C \ln w_i$$ (3.83. egyenlet)

függvény rendelkezik mindezekkel a tulajdonságokkal, ezért az események bekövetkezésénél kapott információ kvantitatív jellemzésére ezt a függvényt használjuk. Mivel a w_i valószínűségek a $0 \leqq w_i \leqq 1$ intervallumba esnek, valamely esemény bekövetkezésénél nyerhető információ a zérustól a +∞-ig terjedhet. Az $I(w_i)$ tehát nem negatív valós mennyiség.

Az események bekövetkezése előtt egyáltalán nem tudjuk, hogy melyik fog közülük megvalósulni, csupán azok valószínűségeit ismerjük. Következésképpen azt sem tudjuk, hogy mi lesz az az információ, amit majd kapunk. Egyedül az információ várható értékét tudjuk előre megadni. Ez alatt az egyes események $I(w_i)$ információinak a középértékét értjük. Ezt a mennyiséget *s*-sel jelölve, definíció szerint

$$s = \overline{I(w_i)} = \sum_i w_i I(w_i) = -C\sum_i w_i \ln w_i \quad \text{(3.84. egyenlet)}$$

Ez azt az információt adja meg, amelyet egy esemény bekövetkezésekor *átlagosan* nyerünk. Értéke annál nagyobb, minél kevesebb olyan esemény következik be, amit nagy vagy kis valószínűséggel várunk. Másrészt zérus lesz az értéke, ha előre tudjuk, hogy pl. az *i*-edik esemény biztosan bekövetkezik (vagyis $w_i = 1$), és a többi $j \neq i$ biztosan nem ($w_i = 0$, ha $j \neq i$). (Itt vegyük figyelembe, hogy $\lim_{w \to 0} w_j \ln w_j = 0$.) Az *s* tehát mennyiségileg jellemzi az események bekövetkezésére vonatkozó előzetes ismereteink hiányát vagy bizonytalanságát. Ha ezt egy kísérlet kimenetére vonatkoztatjuk, akkor azt mondhatjuk, hogy a kísérlet előtti bizonytalanságunk megszüntetéséhez átlagosan ennyi információra van szükség. Az *s*-et az információelméletben a bizonytalanság fokának szokták nevezni. Használatos az információentrópia elnevezés is.

Visszatérve a fizikai entrópia fogalmához, az információelméleti kapcsolat alapján azt is mondhatjuk, hogy egy makroszkopikus rendszer entrópiája annak állapotára vonatkozó ismereteink bizonytalanságát méri. Az entrópia két ekvivalens kifejezéséből ez nyilvánvaló, hiszen minél több mikroállapottal valósítható meg egy makroállapot, annál bizonytalanabb, hogy a rendszer éppen most melyikben tartózkodik. Az egyensúlyi állapotnak a legnagyobb a bizonytalansági foka.

Ebből a szempontból vizsgálva egy rendszer állapotát, könnyű belátni, hogy a rendezettebb szerkezetű rendszer állapotára vonatkozó ismereteink pontosabbak, mint a rendezetlenebbekére vonatkozók. A teljesen rendezetlen rendszer állapotára vonatkozó ismereteink a legbizonytalanabbak. Ezért szokták azt is mondani, hogy az entrópia a rendezetlenség mértékének is tekinthető.

A környezettel termikusán kölcsönható rendszerek statisztikus termodinamikája

A harmadik fejezet bevezető részében megfogalmaztuk a statisztikus mechanika feladatát. Nevezetesen azt, hogy a makroszkopikus rendszerek fizikai sajátságait megmagyarázzuk az alkotórészek mozgástörvénye alapján. Mivel a rendszer kezdeti állapotára vonatkozó ismereteink hiányosak, a teljes dinamikai leírás nem vihető keresztül. Ezért kényszerültünk valószínűségelméleti fogalmak bevezetésére, és így jutottunk egy, az előző pontokban megalapozott statisztikai elmélethez. Ebben a kiindulópont egy valószínűségi eloszlás bevezetése, amely megmondja, hogy a vizsgált

rendszer milyen valószínűséggel tartózkodik a külső feltételek által megszabott kvantumállapotokban. A valószínűségi eloszlás függ attól, hogy a rendszer milyen körülmények között van. Láttuk, hogy zárt rendszert a mikrokanonikus eloszlással, míg az állandó hőmérsékletű környezettel termikus kölcsönhatásban levőt a kanonikus eloszlással lehet leírni. Az eloszlásfüggvénnyel a valószínűségelméletből ismert módon értelmezzük a fizikai mennyiségek középértékeit, és ezeket azonosítjuk az illető mennyiségek valódi értékeivel. A 31. pontban zárt rendszerre nézve megmutattuk, hogy így levezethetők a termodinamika törvényei. Emlékeztetünk rá, hogy ott az állapotszám logaritmusa a Boltzmann-képleten keresztül közvetlenül megadja a zárt rendszer entrópiáját.

Most az állandó hőmérsékletű környezettel termikus kölcsönhatásban álló rendszer termodinamikáját akarjuk a kanonikus eloszlásból kiindulva felépíteni. Térjünk vissza e célból az entrópia (3.81) kifejezéséhez. Ebből egyszerű átalakítással adódik:

$$\bar{E} - TS = -kT \ln Z(T, V, N). \quad \text{(3.81′. egyenlet)}$$

Vegyük észre, hogy a bal oldalon a vizsgált rendszer szabadenergiájának a termodinamikai kifejezése áll. Ezért most a statisztikus termodinamikában a szabadenergiát az

$$F = -kT \ln Z \quad \text{(3.85. egyenlet)}$$

képlettel definiáljuk. Az *F* így közvetlenül kiszámítható az állapotösszegből. Ha a szabadenergiát ismerjük, akkor már a többi fontosabb fizikai mennyiség is kiszámítható a termodinamikai összefüggések felhasználásával. Meg lehet mutatni, hogy ezek megegyeznek a (3.65) szerint számított középértékkel. Ha következetesek akarunk maradni, akkor ezt az utóbbi utat kellene követnünk, és mindent a statisztikus elmélet alapján kellene kiszámítanunk az imént vázolt program szerint. Elég azonban az alapegyenletek levezetésére szorítkoznunk, mert ezekből olyan összefüggések nyerhetők, amelyek lehetővé teszik a további termodinamikai mennyiségek meghatározását.

Lássuk például az egyik fontos alapegyenletet, amely a szabadenergia teljes differenciálját fejezi ki a független változóként használt hőmérséklet és térfogat differenciáljaival. A (3.85) képletből egyszerűen adódik:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} dV =$$
$$= -k\left[\ln Z + T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}\right] dT - kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} dV. \quad \text{(3.86. egyenlet)}$$

A (3.66) és a (3.81) alapján látható, hogy

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -k\left[\ln Z + T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}\right] = -S. \quad \text{(3.87. egyenlet)}$$

Ahhoz, hogy a *dV* együtthatójának a fizikai jelentését kiderítsük, számítsuk ki a nyomást, amely értelmezésénél fogva, a felületegységre ható erő (3.65) szerint vett középértéke. Az *i* kvantumszámokkal jellemzett mikroállapotban $-\left(\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{T,N}$ a nyomás. Azt azonban nem tudjuk, hogy a rendszer a lehetséges mikroállapotai közül éppen melyikben van, csupán azt, hogy milyen valószínűséggel lehet ezekben az állapotokban. Ezért a nyomásnak az átlagértékét tudjuk meghatározni. A mondottak szerint

$$p = \bar{p} = \frac{1}{Z}\sum_i \left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right)_{T,N} e^{-\frac{E_i}{kT}} = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{(3.88. egyenlet)}$$

Látjuk, hogy ez megegyezik a (3.86) teljes differenciálban a *dV* együtthatójával. Ennélfogva a termodinamikában már megismert

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \text{(3.88′. egyenlet)}$$

összefüggést kapjuk. A (3.87) és (3.88) egyenletet a (3.86) összefüggésbe helyettesítve, a

$$dF = -S\,dT - p\,dV$$

egyik termodinamikai alapegyenlet adódik. Ez végtelenül közeli két egyensúlyi állapot állapotjelzői között teremt kapcsolatot, és egyúttal azt is mutatja, hogy a rendszer entrópiája és a nyomás a szabadenergiából egyszerű differenciálással meghatározható a (3.87), illetve a (3.88′) kifejezés szerint. Mivel a szabadenergia kifejezése a hőmérsékletet, a térfogatot és a részecskék számát tartalmazza, ezért a (3.88′) képlet ezeket kapcsolatba hozza a nyomással. A (3.88′) tehát a rendszer állapotegyenletét fejezi ki.

A rendszert jellemző további termodinamikai mennyiségek, mint pl. a *G* szabadentalpia, *E* belső energia szintén meghatározhatók a szabadenergiából. Nevezetesen:

G = *F*+*pV*,

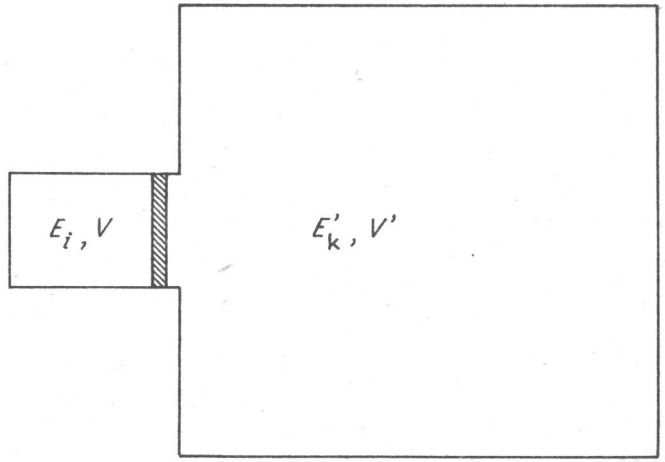
E = *F*+*TS*.

Látjuk tehát, hogy lényegében minden termodinamikai mennyiség kiszámítása vissza van vezetve a szabadenergiára, amelyet viszont az állapotösszegből kapunk meg a (3.85) képlet szerint. Ezért a kanonikus eloszlás állapotösszegének középponti szerepe van a környezetével termikus kölcsönhatásban álló makroszkopikus rendszerek statisztikus termodinamikájában. Belőle kiindulva, az itt vázolt gondolatmenettel kiszámíthatók a termodinamikai mennyiségek és a közöttük levő kapcsolatok. Mivel a kanonikus eloszlás a kölcsönhatás konkrét természetétől független, ezért az így kiépített statisztikus termodinamika is rendkívül általános érvényű. A fenomenológiai tárgyalásmóddal szemben megvan az a nagy előnye, hogy a fizikai mennyiségek a rendszer mikroszkopikus szerkezetének ismeretében elméleti úton meghatározhatók.

Állandó nyomáson és hőmérsékleten tartott részrendszer egyensúlyi állapota

A (3.62) Gibbs-féle kanonikus eloszlás olyan makroszkopikus rendszer mikroállapotainak valószínűségi eloszlását adja meg egyensúlyi állapotban, amelyik az állandó hőmérsékletű környezetével (ún. hőtartállyal) termikus kölcsönhatásban van. Gyakran találkozunk olyan esettel is, amikor a vizsgált rendszer a környezetével nemcsak termikus kölcsönhatásban van, amely energiacserében nyilvánulhat meg, hanem a környezet erőt (nyomást) fejt ki a részrendszerre, megváltoztatva annak térfogatát, miközben mechanikai munkát végez rajta. Feladatul tűzzük ki a kanonikus eloszlás általánosítását erre az esetre, feltéve közben azt, hogy a környezet a vizsgált részrendszerhez képest olyan nagy, hogy hőmérséklete és a nyomása állandónak tekinthető. Az egyensúlyi állapotban a részrendszer nyomása és hőmérséklete megegyezik a környezet állandó nyomásával és hőmérsékletével. A szabad levegőn vizsgált rendszerek ebbe a kategóriába tartoznak, hiszen ott az állandó légnyomás hat rájuk, és az egyensúlyban a rendszer nyomása is ezzel egyezik meg.

42. ábra -



Gondoljunk el egy makroszkopikus testet, amely hőáteresztő, mozgatható dugattyúval érintkezik egy nála sokkal nagyobb rendszerrel (42. ábra). Az utóbbit tekintjük a környezetnek, vagy másként kifejezve: hő- és nyomástartálynak, az előbbit pedig a vizsgált részrendszernek. A kettő együtt egy zárt rendszert alkot. A test térfogatát V-vel, a környezetét V'-vel, az egyesített zárt rendszerét pedig V_0-val jelöljük. A részrendszer legyen az E_i energiájú, az i kvantumszámoknak megfelelő mikroállapotban, miközben a környezet energiája E'_k. A részrendszer és a környezet közötti kölcsönhatást most is

olyan gyengének tekintjük, hogy a kölcsönhatási energia elhanyagolható az E_i és az E'_k mellett. Ennélfogva a teljes zárt rendszer állandó E_0 energiája az E_i és E'_k energiák összegével egyenlő.

$$E_0 = E_i + E'_k = \text{áll.}$$ (3.89. egyenlet)

Hasonlóképpen összegeződnek a részrendszer és a környezet térfogatai is:

$$V_0 = V + V'_k = \text{áll.}$$ (3.90. egyenlet)

Most is a részrendszer mikroállapotainak valószínűségi eloszlását akarjuk meghatározni az egyensúlyi állapotban. Azt kérdezzük, mi annak a valószínűsége, hogy a részrendszer az *i* kvantumszámokkal jellemzett E_i energiájú állapotban legyen *V* térfogattal, és egyúttal a környezet energiája $E'_k = E_0 - E_i$, térfogata $V' = V_0 - V$. A kanonikus eloszlás levezetésénél (32. pontban) követett gondolatmenet alapján adódik, hogy ez a w_i valószínűség arányos a környezet $\Omega'(E'_k, V')$ állapotszámával:

$$w_i = (E_i, V) = C\,\Omega'(E'_k, V').$$ (3.91. egyenlet)

Az arányossági tényezőt abból a feltételből határozzuk meg, hogy a w_i valószínűségnek az összes lehetséges *i* mikroállapotra vett összege és térfogati integrálja 1-gyel egyenlő. Most a térfogat is független változóként szerepel az állapotok jellemzésénél, tehát nem állandó, mint a kanonikus eloszlásnál, ezért erre is összegezni kell, ami a folytonos változás miatt integrálást jelent. Tehát:

$$\int \sum_i w_i(E_i, V)\, dV = 1.$$ (3.92. egyenlet) [8]

Ebből adódik:

$$C = \left[\int \sum_i \Omega'(E_0 - E_i, V_0 - V)\, dV \right]^{-1}.$$ (3.93. egyenlet)

A részrendszer is makroszkopikus test, de legyen sokkal kisebb, mint a környezete. Ezt most úgy vesszük figyelembe, hogy az energiájára és térfogatára vonatkozóan feltesszük, legyen sokkal kisebb a környezet energiájánál, illetve térfogatánál:

$$E_i \ll E'_k < E_0;\ V \ll V' < V_0.$$ (3.94. egyenlet)

[8] A w_i tulajdonképpen az egységnyi térfogatra vonatkoztatott valószínűség, tehát valószínűségsűrűség.

Ezek után írjuk fel az ln $\Omega'(E_0-E_i,\ V_0-V)$ Taylor-sorát az $E'_k = E_0$, $V' = V_0$ környezetében. A (3.94) egyenlőtlenségek miatt az E_i-ben és V-ben lineáris tagoknál nyugodtan megállhatunk, mert a magasabb hatványokat tartalmazó tagok elhanyagolható kis járulékot adnak csak. Ennélfogva:

$$\ln \Omega'\left(E_0 - E_i,\ V_0 - V\right) = \ln \Omega'\left(E_0,\ V_0\right) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'_k}\right)_{E_k = E_0} E_i - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial V'}\right)_{V = V_0} V. \quad \text{(3.95. egyenlet)}$$

Az E_i és a V együtthatói a környezet hőmérsékletével, illetve nyomásával vannak kapcsolatban. Ugyanis a (3.20), (3.21), valamint a (3.26) és (3.31) kifejezések szerint

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'_k}\right)_{E_k = E_0} = \frac{1}{kT};\quad \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial V}\right)_{V = V_0} = \frac{p}{kT}. \quad \text{(3.96. egyenlet)}$$

Ezt figyelembe véve, a (3.93) egyenletből adódik:

$$\Omega'\left(E_0 - E_i,\ V_0 - V\right) = C' e^{-\frac{E_i + pV}{kT}}. \quad \text{(3.97. egyenlet)}$$

A környezet állapotszámának e kifejezését a (3.91) egyenletbe helyettesítjük, a C' állandót C-be beolvasztva, a keresett valószínűségre a

$$w_i = \frac{1}{Y} e^{-\frac{E_i + pV}{kT}}. \quad \text{(3.98. egyenlet)}$$

kifejezést kapjuk. Az

$$Y = \int \sum_i e^{-\frac{E_i + pV}{kT}} dV = \int e^{-\frac{pV}{kT}} Z\left(T,\ V\right) dV \quad \text{(3.99. egyenlet)}$$

mennyiség a (3.63) állapotösszegnek az általánosítása arra az esetre, amikor a vizsgált rendszer térfogata is változik az állandó hőmérsékletű és állandó nyomású környezettel való kölcsönhatás miatt.

A (3.98) eloszlás a Gibbs-féle kanonikus eloszlásnak természetes általánosítása az imént megfogalmazott esetre. Ezt a szakirodalom $T-p$ eloszlásnak nevezi.

A vizsgált makroszkopikus rendszerre vonatkozó Q fizikai mennyiség középértékét azokban az esetekben, amikor a környezettel való kölcsönhatás során a térfogat is megváltozik, a (3.96) valószínűségeloszlással kell képezni a következőképpen:

$$\bar{Q} = \int \sum_i Q(E_i,\ V)\, w_i\, dV.$$ (3.100. egyenlet)

Vegyük speciálisan az energiának és a térfogatnak a középértékét.

$$\bar{E} = \int \sum_i E_i w_i\, dV = \frac{1}{Y} \sum_0 E_i e^{-\frac{E_i + pV}{kT}} dV = -\left(\frac{\partial \ln Y}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} \right)_{\frac{p}{T}, N} = -\frac{1}{Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} \right)_{\frac{p}{T}, N}.$$

$$\bar{V} = \int \sum_i V w_i\, dV = \frac{1}{Y} V\, e^{\frac{pV}{kT}} Z(T,\ V)\, dV = -kT \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial p} \right)_{T, N} = -\frac{kT}{Y} \left(\frac{\partial Y}{\partial p} \right)_{T, N}.$$

A 32. pontban követett gondolatmenethez hasonlóan itt is belátható, hogy makroszkopikus rendszerekre vonatkozóan az extenzív mennyiségek relatív szórása ~ $\frac{1}{\sqrt{N}}$ -nel, és mivel *N* igen nagy szám, a relativ ingadozások gyakorlatilag elhanyagolhatóak. A fizikai mennyiségek valódi értékei tehát a középértékükkel azonosíthatók. Másrészt, miként a 32. pont végén megbeszéltük, kanonikus eloszlásnál az energia középértéke nagy szabadsági fokú rendszereknél lényegében megegyezik a legvalószínűbb energiával, $\tilde{E}$-vel. Teljesen hasonló a helyzet most is, sőt ugyanez elmondható a térfogatról is. Ugyanis a $Z(T, V)$ gyorsan növekvő függvénye a térfogatnak, és ezért az exp $\left(-\frac{pV}{kT} \right) Z(T,\ V)$ függvénynek valamilyen $\tilde{V}$ térfogatnál éles maximuma van. A középértékhez viszonyított relatív kiszélesedés $\Delta V / \bar{V} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$, és ennek megfelelően annál élesebb a maximum, minél nagyobb a részecskeszám.

Térjünk vissza az általánosított állapotösszeg (3.99) kifejezéséhez. Itt a térfogatra vett integrálon kívül még összegezünk az *i* kvantumszámokkal jellemzett mikroállapotokra. Az utóbbi összegzést elvégezhetjük úgy is, hogy az energiára, összegezünk, de akkor mindegyik tagot még meg kell szoroznunk az E_i energiájú állapotok számával. Ennek megfelelően:

$$Y = \sum_{E_i} \int \Omega(E_i) e^{-\frac{E_i + pV}{kT}} dV.$$ (3.99′. egyenlet) [9]

[9] $\Omega_i(Ei)$ a térfogategységre vonatkoztatott állapotszám.

Makroszkopikus testeknél az energiaszintek olyan közel vannak egymáshoz, hogy kvázifolytonosnak vehetők, és ezért az energiára való összegezés is integrállal helyettesíthető. Ilyenkor célszerű bevezetni az $\omega(E, V) = \Omega_1(E, V)/\Delta E$ állapotsűrűséget. Így adódik:

$$Y = \iint \omega(E, V) e^{-\frac{E+pV}{kT}} dE\, dV. \quad \text{(3.99″. egyenlet)}$$

Az imént megbeszéltük, hogy nagy szabadsági fokú rendszerekre vonatkozóan (mint pl. a makroszkopikus testek) az integrandusznak éles maximuma van az $\tilde{E}$ és $\tilde{V}$ értékeknél. Gyakorlatilag úgy tekinthető, mintha az integrandusz állandó lenne az $\tilde{E}$ és $\tilde{V}$ körüli kis ΔE, ΔV intervallumban az $\tilde{E}$- és $\tilde{V}$-hez tartozó értékkel. A (3.99″) integrál ekkor az integrálszámítás középértéktéle szerint a következőképpen írható:

$$Y = \omega(\tilde{E}, \tilde{V}) \Delta E\, \Delta V\, e^{-\frac{\tilde{E}+p\tilde{V}}{kT}}. \quad \text{(3.99‴. egyenlet)}$$

Másrészt azt is tudjuk, hogy ugyancsak makroszkopikus rendszerekre $\tilde{E} \approx \bar{E}$ és $\tilde{V} \approx \bar{V}$, vagyis a legvalószínűbb értékek jó közelítéssel megegyeznek a megfelelő középértékekkel. Ennélfogva:

$$Y = \Omega(\bar{E}, \bar{V}) e^{-\frac{\bar{E}+p\bar{V}}{kT}}. \quad \text{(3.101. egyenlet)}$$

Számítsuk ki ezután a vizsgált részrendszer entrópiáját a (3.80) képlet alapján.

A (3.98) eloszlásfüggvényt ide behelyettesítve, az entrópiára adódik:

$$S = k \ln Y + \frac{\bar{E}}{T} + \frac{p}{T}\bar{V}. \quad \text{(3.102. egyenlet)}$$

Ez a kifejezés a (3.81) általánosítása arra az esetre, amikor a környezet a termikus kölcsönhatáson kívül állandó erőt (nyomást) fejt ki a makroszkopikus rendszerre.

Vegyük a (3.101) egyenlet mindkét oldalának logaritmusát, majd a kapott kifejezést hasonlítsuk össze a (3.102) kifejezéssel. Ebből adódik, hogy

$$S = k \ln \Omega(\bar{E}, \bar{V}, N),$$

mint a zárt rendszernél. Ugyanazt kaptuk most is, mint a kanonikus eloszlásnál korábban, hogy makroszkopikus testekre nézve a (3.98) eloszlás lényegében a mikrokanonikussal helyettesíthető, a vizsgált részrendszer tehát kvázizártnak tekinthető.

Az entrópiának (3.102) kifejezése egyúttal lehetővé teszi számunkra, hogy a termodinamikával való közvetlen kapcsolatot itt is megteremtsük. Idézzük fel a szabadentalpiának (1.118) definícióját. Eszerint

$$G = E - TS + pV.$$ (3.103. egyenlet)

Vegyük tekintetbe, hogy a termodinamikában használt fizikai mennyiségeknek a statisztikus mechanikában a megfelelő mennyiségek középértékei felelnek meg, majd hasonlítsuk össze a (3.102) és (3.103) kifejezéseket. Ebből az adódik, hogy a környezetével termikusán kölcsönható és állandó nyomásnak alávetett részrendszer szabadentalpiája az állapotösszegből közvetlenül meghatározható a

$$G = -kT \ln Y$$ (3.104. egyenlet)

képlet alapján. Az állandó hőmérsékleten és nyomáson tartott makroszkopikus rendszer termodinamikájának statisztikus mechanikai megalapozását tehát az *Y* állapotösszeg és a szabadentalpia közötti (3.104) kapcsolatból kiindulva tehetjük meg.

Az *Y* állapotösszeg (3.99) kifejezését figyelembe véve, könnyen adódik a (3.104) szabadentalpia és a (3.83) szabadenergia közötti, jól ismert összefüggés is. Nevezetesen

$$Y = \int e^{-\frac{pV}{kT}} Z(T, V)\, dV \approx e^{-\frac{p\bar{V}}{kT}} Z(T, \bar{V}),$$

amiből (3.104) és (3.83) alapján kapjuk, hogy

$$G = -kT \ln Y = pV - kT \ln Z = F + pV.$$ (3.105. egyenlet)

Ez természetesen megegyezik a termodinamikában megismert összefüggéssel.

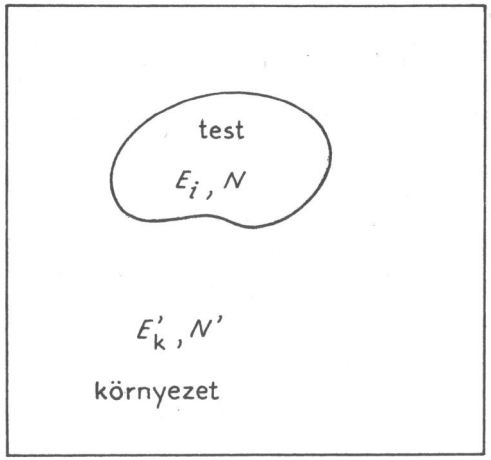
Összefoglalásul megállapíthatjuk, hogy az állandó hőmérsékleten és nyomáson tartott makroszkopikus test mikroállapotainak valószínűségi eloszlását a kanonikus eloszlás változó térfogatra történő általánosításaként adódott (3.98) eloszlás írja le. Benne az állapotösszeg helyére a (3.97) általánosított állapotösszeg kerül. A termodinamikára való áttérés is teljesen hasonlóan vihető keresztül: az állapotösszeg természetes logaritmusa adja meg a szabadenergiát, illetve az utóbbi esetben a szabadentalpiát a (3.85), illetve a (3.104) képletek szerint. Végül megjegyezzük, hogy nagy szabadsági fokok esetén ez az eloszlás is helyettesíthető a mikrokanonikus eloszlással; vagyis a részrendszer most is kvázizártnak tekinthető.

A nagy kanonikus eloszlás

Az eddigi fejtegetéseink során feltételeztük, hogy a rendszert alkotó részek száma változatlan. Gondoljuk csak meg, hogy az előző pontokban mind a zárt, mind a környezetükkel kölcsönható rendszerek egyensúlyi állapotának vizsgálatakor a mikroállapotok valószínűségi eloszlásának a levezetésénél mindig kikötöttük a részecskeszám állandóságát. Persze a feltételektől függően más paraméterek, pl. a környezet hőmérséklete vagy nyomása, esetleg mindkettő állandó volt. Eszerint kaptunk különböző eloszlásfüggvényeket. A fizikai problémák tanulmányozása során gyakran

találkozunk olyan rendszerekkel, amelyeket alkotó részek száma nem állandó. Példaként megemlítjük az elsőrendű fázisátalakulásokat, vagy kvantumfizikai példát is véve, a hőmérsékleti sugárzást, amelyet fotonokból álló gáznak tekinthetünk. Utóbbiak száma a sugárzás kibocsátása és elnyelése következtében folyton változik. Ezek a példák azt mutatják, hogy a fizikai rendszerek statisztikus mechanikai tárgyalásánál szükségünk lehet olyan eloszlásfüggvényre, amely figyelembe veszi azt, hogy a kölcsönhatás során a részecskeszám is megváltozhat. Mindezeket az indítékokat figyelembe véve, de az elmélet kiépítésének természetes logikájából fakadóan is, most általánosíthatjuk a kanonikus eloszlást a részecskeszám-változást is megengedő kölcsönhatásokra.

43. ábra -



Az előző pontokhoz hasonlóan gondoljunk el egy makroszkopikus testet, amely része egy nála sokkal nagyobb rendszernek (43. ábra). Az utóbbinak a testen kívüli részét neveztük a korábbiakban környezetnek vagy hőtartónak, a vizsgált rendszert pedig értelem szerint részrendszernek. A test a környezetével kölcsönhatásban van, amely energia- és részecskeszámcserét eredményez a test és a környezete között. Az egyszerűség kedvéért feltesszük, hogy egyfajta részecskékről van szó. A végeredményünk könnyen általánosítható arra az esetre, ha többféle részecske alkotja a rendszert. A test és a környezete együtt egy zárt rendszert képez. Most is feltételezzük, a kölcsönhatás annyira gyenge, hogy a kölcsönhatási energia a test és a környezet energiái mellett elhanyagolhatóan kicsi. A test energiáját E_i-vel, a környezetét E'_k-vel, a zárt rendszerét E_0-val jelöljük. Az *i*, illetve a *k* indexek a megfelelő kvantumállapotok kvantumszámait összevontan jelölik. A részecskeszámokat *N*-nel, *N'*-vel és N_0-val jelöljük. A testből és környezetből álló zárt rendszer energiája és részecskeszáma természetesen állandó:

$$E_i + E'_k = E_0 = \text{áll.}$$
$$N + N' = N_0 = \text{áll.} \quad \text{(3.106. egyenlet)}$$

A környezetet a vizsgált testhez képest sokkal nagyobbnak tételezzük fel, olyannyira, hogy az energia- és részecskeszámcsere utóbbinak hőmérsékletét, illetve kémiai potenciálját lényegében nem változtatja meg. Ezeket tehát állandóaknak vehetjük. Ezért szokás a környezetet hő- és részecsketartálynak nevezni.

Az első dolog, ami iránt érdeklődünk az, hogy milyen valószínűséggel található a részrendszer az *i* kvantumszámokkal jellemzett *N* részecskét tartalmazó mikroállapotban. A környezet eközben az $\Omega'(E_k', N')$ számú kvantumállapotai közül bármelyikben lehet.

A keresett valószínűség megegyezik annak a valószínűségével, hogy a zárt rendszer abban a mikroállapotban van, amelyben az *N* részecskét tartalmazó részrendszer állapota az *i* kvantumszámoknak megfelelő kvantumállapot, a környezet pedig az E_k' energiájú állapotok bármelyikében lehet *N′* részecskeszámmal. A zárt rendszer mikroállapotai az egyik alapfeltevésünk szerint egyenlő valószínűek, ezért a keresett valószínűség arányos az illető állapotot megvalósító mikroállapotok számával, ami most éppen $\Omega'(E_k', N)$. Ennélfogva

$$w_i(E_i, N) = C\Omega'(E_k', N').$$ (3.107. egyenlet)

A *C* arányossági tényezőt most is a $\sum_N \sum_i w_i = 1$ normálási feltételből határozzuk meg. így adódik;

$$C = \left[\sum_N \sum_i \Omega'(E_0 - E_i, N_0 - N)\right]^{-1}.$$ (3.108. egyenlet)

Ezek után az a kérdés merül fel, hogyan függ a w_i valószínűség az E_i energiától és az *N* részecskeszámtól? Ahhoz, hogy erre a választ megtaláljuk, az $\Omega'(E_0-E_i, N_0-N)$ függvényt Taylor-sorba fejtjük az $E_k' = E_0,\ N' = N_0$ hely környezetében.

$$\ln \Omega'(E_0 - E_i, N_0 - N) = \ln \Omega'(E_0, N_0) - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E_k'}\right)_{E_k' = E_0} E_i - \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'}\right)_{N' = N_0} N + \ldots .$$ (3.109. egyenlet)

Feltevésünk szerint a részrendszer ugyan makroszkopikus, de sokkal kisebb a környezeténél. Ez azt is jelenti, hogy az E_i energiája és az *N* részecskeszám sokkal kisebb a környezet energiájánál, illetve az *N′* részecskeszámnál:

$$E_i \ll E_k' < E_0, \qquad N \ll N' < N_0.$$

Ennek alapján belátható, hogy a (3.109) sor E_i-ben és *N*-ben másod- vagy magasabb fokú tagjai a lineárisak mellett elhagyható kicsi járulékot adnak csak, ezért a fenti sor elsőfokú tagjaira szorítkozhatunk. Az E_i és az *N* együtthatói a környezet (hő- és részecsketartály) hőmérsékletével és kémiai potenciáljával vannak kapcsolatban a következőképpen. A (3.20) és (3.21), valamint a (3.29) és (3.31) kifejezés szerint

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E_k'}\right)_{E_k=E_0} = \frac{1}{kT}; \quad \left(\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N'}\right)_{N'=N_0} = -\frac{\mu}{kT}, \qquad \text{(3.110. egyenlet)}$$

ahol T a környezet állandó hőmérsékletét, μ pedig az ugyancsak állandó kémiai potenciálját jelenti. Mivel egyensúlyi állapotról van szó, ezek megegyeznek a részrendszer megfelelő mennyiségeivel.

A (3.109)-ből (3.110) figyelembevételével adódik;

$$\Omega'(E_k', N') = \Omega'(E_0, N_0)\, e^{\frac{\mu N' - E_i}{kT}}. \qquad \text{(3.111. egyenlet)}$$

Ezt a kifejezést kell a (3.107)-be behelyettesíteni. Így végül a keresett valószínűségeloszlásra a

$$w_i(E_i, N) = \frac{1}{X} e^{\frac{\mu N - E_i}{kT}}. \qquad \text{(3.112. egyenlet)}$$

kifejezést kapjuk. Az

$$X = \sum_N \sum_i e^{\frac{\mu N - E_i}{kT}} \qquad \text{(3.113. egyenlet)}$$

összeget a (3.112) eloszlás állapotösszegének nevezzük. A (3.112) a kanonikus eloszlásnak általánosítása arra az esetre, amikor a környezettel energiacserében megnyilvánuló termikus kölcsönhatást részecskeszám-változás is kíséri. Ezt az eloszlást nevezzük *nagy kanonikus eloszlásnak*, az *X*-et pedig *nagy kanonikus állapotösszeg*nek. A részecskeszám-változással együtt járó termikus kölcsönhatás esetén ezzel a valószínűségeloszlással számítjuk a vizsgált rendszer fizikai mennyiségeinek középértékét a

$$\bar{Q} = \sum_N \sum_i Q(E_i, N) w_i(E_i, N) \qquad \text{(3.114. egyenlet)}$$

képlet alapján.

Érdemes külön is felírni az energiának és a részecskeszámnak a középértékét, mert – mint látni fogjuk – ezek az *X* állapotösszegből közvetlenül kiszámíthatók. Nevezetesen, a (3.112) alapján egyszerűen adódik:

$$\bar{E} = \sum_N \sum_i w_i E_i = -\left(\frac{\partial \ln X}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} \right)_{V,\mu} = -\frac{1}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial \left(\frac{1}{kT} \right)} \right)_{V,\mu},$$ (3.115. egyenlet)

$$\bar{N} = \sum_N \sum_i w_i N = kT \left(\frac{\partial \ln X}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \frac{kT}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial \mu} \right)_{V,T}.$$ (3.116. egyenlet)

Az előző pontokban követett gondolatmenettel itt is belátható, hogy az extenzív mennyiségek relatív hibája arányos $\sim \frac{1}{\sqrt{N}}$-nel, vagyis makroszkopikus rendszerekre vonatkozóan gyakorlatilag zérus. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a rendszer energiája és az őt alkotó részecskék száma átlagosan nagy pontossággal állandónak vehető, noha a környezettel való kölcsönhatás során mindegyik mennyiség megváltozhat. A makroszkopikus részrendszer tehát ebben az esetben is kvázizártnak tekinthető. A különféle feltételek mellett korábban levezetett más eloszlásoknak is megvolt ez a tulajdonsága, hogy a makroszkopikus rendszerekre nézve a relatív hibák, vagyis az ingadozási jelenségek gyakorlatilag elhanyagolhatóan kicsik. Mindegyik eloszlás végül is a mikrokanonikussal és egymással egyenértékű leírást ad a nagy szabadsági fokú rendszerekre. Ezzel szemben kis szabadsági fokok esetén már nem hagyhatók figyelmen kívül az ingadozások, és ekkor a különféle eloszlások is lényegesen eltérnek egymástól.

Térjünk vissza a nagy kanonikus eloszláshoz, és vizsgáljuk meg itt is a fenomenológiai termodinamika statisztikus mechanikai megalapozását a változó részecskeszámú rendszerekre. Kiindulunk az entrópia (3.80) általános definíciójából. Ide a (3.112) egyenletet helyettesítve, kapjuk:

$$S = -k \sum_N \sum_i w_i \ln w_i = -k \sum_N \sum_i w_i \ln \left[\frac{1}{X} e^{\frac{\mu N - E_i}{kT}} \right] = k \ln X - \frac{\mu}{T} \bar{N} + \frac{\bar{E}}{T}.$$ (3.117. egyenlet)

Az entrópiának ez a kifejezése a kanonikus eloszlásnak megfelelő (3.81) általánosítása arra az esetre, amikor a rendszert alkotó részek száma is változhat a környezettel való kölcsönhatás során.

Hasonlítsuk össze a (3.117) képletet a fenomenológiai termodinamikában megismert, a nagy termodinamikai potenciálra vonatkozó (1.154) összefüggéssel. Az utóbbi szerint

$$\Phi = E - TS - \mu N.$$

Mivel a statisztikus termodinamikában a fizikai mennyiségeket a középértékeikkel azonosítjuk, ezért a helyett most

$$\Phi = \bar{E} - TS - \mu \bar{N}.$$ (3.118. egyenlet)

írandó. A (3.117) kifejezésnek a (3.118) képlettel való összehasonlítása azt mutatja, hogy a *Φ* nagy termodinamikai potenciált közvetlenül kiszámíthatjuk az *X* állapotösszegből a

$$\Phi = -kT \ln X \quad \text{(3.119. egyenlet)}$$

képlet alapján. A változó részecskeszámú makroszkopikus rendszerek termodinamikájának statisztikus mechanikai megalapozását tehát az *X* állapotösszeg és a *Φ* nagy termodinamikai potenciál kapcsolatát kifejező (3.119)-ből kiindulva tehetjük meg. Ebből egyszerűen adódik például a *Φ*-nek a szabadenergiával való kapcsolata. Ehhez az *X* állapotösszeget átalakítjuk a következőképpen:

$$X = \sum_N \sum_i e^{\frac{\mu N}{kT}} e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_N e^{\frac{\mu N}{kT}} Z(N, T, V), \quad \text{(3.113. egyenlet)}$$

ahol

$$Z(N, T, V) = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

a kanonikus eloszlás állapotösszege. Az exp $\left(\frac{\mu N}{kT}\right) Z(N, T, V)$ függvénynek valamilyen $\tilde{N}$ érték közelében éles maximuma van. A görbének az *N*-hez viszonyított relatív kiszélesedése annál kisebb, minél nagyobb a részecskék száma. A korábbiakhoz hasonlóan megmutatható, hogy nagy részecskeszám esetén a maximumhely jó közelítéssel megegyezik a részecskeszám középértékével, $\tilde{N} \approx \bar{N}$. Makroszkopikus testekre vonatkoztatva az *N* igen nagy szám, ezért a (3.113) állapotösszeg helyett közelítéssel vehető a maximumhelyhez tartozó egyetlen tagja:

$$X \approx e^{\frac{\mu \tilde{N}}{kT}} Z(\tilde{N}, T, V) = e^{\frac{\mu \bar{N}}{kT}} Z(\bar{N}, T, V). \quad \text{(3.113′. egyenlet)}$$

Ebből a (3.119) alapján a (3.83) figyelembevételével adódik:

$$\Phi = -kT \ln X = -\mu \bar{N} - kT \ln Z = -\mu \bar{N} + F, \quad \text{(3.120. egyenlet)}$$

ami megegyezik a termodinamikában megismert (1.154) összefüggéssel. Látjuk tehát, hogy a rendszer szabadenergiája is kiszámítható az *X* állapotösszegből. Ezután már az ismert képletek alapján a rendszert jellemző többi termodinamikai mennyiség is meghatározható.

A harmadik főtétel

Az előző pontokban a különféle eloszlások kapcsán megmutattuk, hogy az egyensúlyi termodinamika fizikai mennyiségei (pl. a belső energia, az entrópia, a szabadenergia, a termodinamikai potenciálok stb.) az anyag molekuláris felépítettségét alapul vevő statisztikus elméletből kiszámíthatók. A közöttük fennálló termodinamikai összefüggések, az ún. fenomenológiai törvények is levezethetők. Mindezek főként az első; és a második főtétel témakörébe tartoztak. Megemlítettük ugyan a harmadik főtételt is a 29. pontban a (3.15) képlettel kapcsolatban, de a részletesebb kifejtést eddig mellőztük. Az általános rész befejezéseként, még az alkalmazások előtt, most ezt pótoljuk.

Röviden felidézzük a 12. pontban .tárgyalt harmadik főtételnek Planck-féle megfogalmazását. Eszerint minden szilárd és folyékony anyagból álló homogén rendszer entrópiája zérus az abszolút zérusponton, függetlenül attól, hogy a rendszer állapotát meghatározó többi paraméter milyen értékekkel rendelkezik.

Gondoljunk a környezetével termikusán kölcsönható makroszkopikus rendszerre. A lehetséges energiaértékei legyenek rendre $E_0<E_1<E_2<E_3<\ldots<E_i\ldots$Az E_0-val jelölt legmélyebb energiájú állapot a rendszer alapállapota, a többiek az ún. gerjesztett állapotok. A kvantummechanika szerint a rendszer energia-sajátértékei diszkrétek, a köztük lévő különbség érzékenyen függ a rendszer méreteitől. Makroszkopikus testnél nagyon kicsi a szomszédos energiaszintek közötti távolság, az energiaszintek kvázifolytonosan helyezkednek el. Igaz továbbá az is, hogy az egyes energia-sajátállapotok elfajultak, vagyis egy adott energiához több kvantumállapot tartozik. Az E_i energiának megfelelő állapotok számát $\Omega(E_i)$-vel jelöljük.

Gondoljuk meg, mi történik a rendszerrel, ha a környezet hőmérsékletét csökkentjük, és végül határértékben a zérushoz közelítjük. Vegyük azt az esetet, amikor a hőmérséklet már olyan alacsony, hogy a kT termikus energia sokkal kisebb, mint az első gerjesztett állapot és az alapállapot energiakülönbsége:

$$kT \ll E_1 - E_0. \quad \text{(3.121. egyenlet)}$$

Ilyen hőmérsékleten a környezettel való kölcsönhatás nem tudja a rendszert az alapállapotból magasabb energiaszintre gerjeszteni, ezért az tartósan az alapállapotban marad. Így annak a valószínűsége, hogy a rendszert valamelyik gerjesztett állapotban találjuk, gyakorlatilag zérus: $w(E_i) \approx 0$, ha $i \neq 0$, viszont $w(E_0) \approx 1$. Amint a hőmérsékletet közelítjük zérushoz, ezek az egyenlőségek pontosaknak vehetők. Vagyis a $T\to 0$ határesetben $w_i(E_i) = 0$, ha $i \neq 0$, és $w(E_0) = 1$.

Nézzük meg, hogyan viselkedik a rendszer entrópiája a $T\to 0$ határesetben. Kiindulunk az entrópia (3.80) általános definíciójából. Itt az összegezés a kvantumállapotokra történik. Tegyük fel egyelőre, hogy az alapállapot $\Omega(E_0)$-szorosan elfajult. Ekkor $w_i(E_0) = \frac{1}{\Omega(E_0)}$ mindegyik elfajult alapállapotra. Ezt a (3.80)-ba helyettesítve,

$$S = -kT\sum_i w_i \ln w_i = -k\sum_i \frac{1}{\Omega(E_0)} \ln \frac{1}{\Omega(E_0)} = k \ln \Omega(E_0) = S_0. \quad \text{(3.122. egyenlet)}$$

Az $\Omega(E_0)$ szám az alapállapot elfajultságának a mértékét jellemzi. Nem tudjuk bizonyítani, de elfogadhatóvá lehet tenni azt a feltevést, hogy az alapállapot nem elfajult, vagyis $\Omega(E_0) = 1$. Említettük már korábban, hogy szigorúan vett zárt rendszer nincs, mert az egészen kicsi kölcsönhatások nem küszöbölhetőek ki teljesen. Ennek alapján azt gondolhatjuk, hogy bár kicsi ez a kölcsönhatás, de az alapállapot elfajultságát feloldhatja, és ezért az alapállapot nem elfajult állapotnak vehető. Vagyis $\Omega(E_0) = 1$. Ennélfogva a (3.21) kifejezésből következik, hogy $S_0 = 0$ az állapotot jellemző egyéb paraméterektől pl. térfogattól függetlenül.

Tehát

$$\lim_{T \to 0} S = 0.$$ (3.123. egyenlet)

Ez éppen a termodinamika harmadik főtétele. A levezetésből látszik, hogy a törvény általános érvényű, minden homogén makroszkopikus rendszerre vonatkozik, nemcsak szilárd és folyékony anyagokra, miként azt eredetileg tapasztalati úton megállapították.

Ha az alapállapot mégis elfajult lenne, akkor az abszolút zérus ponthoz tartozó S_0 entrópia ugyan nem pontosan zérus, de a többi paramétertől független, gyakorlatilag elhanyagolható kicsi szám. Ugyanis $S_0 = k \ln \Omega(E_0)$, ami a Boltzmann-állandó miatt rendkívül kicsi, még akkor is, ha az $\Omega(E_0)$ nagyságrendje mondjuk a mikrorészek N számával egyezne meg. Az alkalmazásoknál majd később látni fogjuk, hogy az N részecskéből álló rendszer (pl. gáz) entrópiája kN nagyságrendű, amihez képest a $k \ln N$ valóban elhagyható.

A harmadik főtételhez vezető gondolatmenetben döntő az a körülmény, hogy a rendszer energiája kvantált, diszkrét sajátértékekkel rendelkezik. A (3.121) egyenlőtlenség ugyanis csak ekkor áll fenn a $T = 0$ pont közelében. A klasszikus fizika érvényességi körén belül az energia folytonos, ezért ott a (3.121) összefüggés értelmét veszti, így az arra alapozott gondolatmenet is. Következésképpen, az egész levezetésnek csak a kvantummechanika alapján van értelme. A harmadik főtételben tehát a természet kvantumfizikai sajátsága mutatkozik meg.

A harmadik főtételnek a statisztikus mechanikából való levezetésével most már teljessé vált a termodinamikának a mikrofizikai alapokon nyugvó statisztikus felépítése. Láttuk, hogy az alaptörvények egyrészt az elméletből levezethetők, másrészt statisztikus fizikai értelmezést kapnak. Ez az utóbbi lehetővé teszi a jelenségeknek a fenomenológiai leíráson túlmutató mélyebb megértését.

A harmadik főtétel fontosabb következményeit megbeszéltük a termodinamikai részben, a 12. pontban, ezért itt ettől eltekintünk. Megemlítjük, hogy a tapasztalattal való egybevetés a tétel igazságát messzemenően megerősíti. Találtak ugyan olyan anyagokat, amelyek entrópiája nem tartott zérushoz az abszolút zérus ponton, de ezek a megfigyelések nincsenek a harmadik főtétellel ellentétben, mert ezeknél a rendszer nem volt egyensúlyban. A harmadik főtétel ugyanis csak az egyensúlyi állapotra vonatkozik. Az abszolút zérus pont közelében a molekulák hőmozgása rendkívül kicsi (gyakorlatilag elhanyagolható), és emiatt igen hosszú idő kell az egyensúly beállásához. Nagy az ún. relaxációs idő.

Az ideális gáz statisztikus tárgyalása

A statisztikus mechanika módszereinek hatékonyságát a különféle fizikai rendszerekre való alkalmazás mutatja meg igazán. Ezért a közvetlen feladatunknak most azt tekintjük, hogy a fizikai tanulmányaink szempontjából fontos és érdekes rendszerek sajátságait a statisztikus elmélet alapján vizsgáljuk.

Első alkalmazásként egy egyszerűbb rendszert, az ideális gázt tanulmányozzuk.

Elgondolunk egy *V* térfogatú edényt, amelyben egyatomos ideális gáz van. Feltesszük, hogy a gáz *N* molekulából áll, és az állandó hőmérsékletű környezetével termikus kölcsönhatásban van. A környezet és a vizsgált gáz együtt egy zárt fizikai rendszert képez, amelynek a gáz egy makroszkopikus részrendszere. E részrendszer és a környezet kölcsönhatásáról feltesszük, hogy elhanyagolható mind a részrendszer, mind az egész együttes rendszer energiájához képest. A gáz tulajdonságait az egyensúlyi állapotban vizsgáljuk. A mondott feltevések mellett ezt a (3.62) kanonikus eloszlás jellemzi. Eszerint annak a valószínűsége, hogy a *V* térfogatú, *N* molekulából álló gázt az E_i energiájú, *i* kvantumszámokkal jellemzett egyensúlyi állapotban találjuk:

$$w_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}},$$ (3.62. egyenlet)

ahol a *Z* állapotösszeg a (3.63) képlet szerint:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}},$$ (3.63. egyenlet)

vagy ha a kvantumállapotok helyett az energiaszintekre összegezünk, akkor

$$Z = \sum_{E_i} e^{-\frac{E_i}{kT}} \Omega(E_i).$$ (3.63′. egyenlet)

$\Omega(E_i)$ az E_i energiájú állapotok számát jelenti. Mivel a vizsgált rendszernek igen nagy szabadsági foka van *(f* = 3*N*), az energiaszintek nagyon közel vannak egymáshoz, ezért a (3.63′) képletben az összegezést integrállal helyettesíthetjük.

Figyelembe vesszük azonban azt, hogy a kvantumechanika szerint az azonos részecskék nem különböztethetők meg. A (3.63′) állapotösszeg helyett így a (3.64) integrált írjuk:

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}.$$ (3.64. egyenlet)

Itt *E* a *V* térfogatú, *N* molekulából álló gáz energiáját jelenti. Mivel egyatomos ideális gázról van szó, ezért ez tisztán transzlációs mozgási energiából áll, nevezetesen az egyes gázmolekulák $\frac{p_j^2}{2m}$ mozgási energiáinak az összege:

$$E = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m}.$$ (3.124. egyenlet)

A (3.64) integrálba beírva:

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{j=1}^{N} \int\int \cdots \int e^{-\frac{E_{j1}^2}{2mkT}} dp_{j1} dp_{j2} dp_{j3} dq_{j1} dq_{j2} dq_{j3} = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad \text{(3.125. egyenlet)}$$

ahol Z_1 az egy molekulára vonatkozó állapotintegrál:

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \int\int\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3. \quad \text{(3.126. egyenlet)}$$

Az integrál könnyen kiszámítható, és így végül az állapotösszegre a

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2mkT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad \text{(3.127. egyenlet)}$$

kifejezést kapjuk.

Ha a gázmolekulák nem egyatomosak, hanem összetettek, akkor is az egyes molekulák E_j energiáinak összegével lesz egyenlő a rendszer *E* energiája, de az E_j egymolekula energiák nem csupán a haladó mozgásból származnak. Ebben az általánosabb esetben a molekuláknak van ún. belső mozgásuk is, amely forgásból és rezgésből, valamint az elektronok gerjesztettségéből tevődik össze. A tárgyalás ilyenkor úgy történik, hogy a belső mozgást a haladó mozgástól függetlennek tekintjük, és az *Ej* energiát ennek megfelelően két tag összegére bontjuk:

$$E_j = E_j^{(\mathrm{tr})} + E_j^{(\mathrm{b})}. \quad \text{(3.128. egyenlet)}$$

$E_j^{(\mathrm{tr})}$ a tömegközéppontba képzelt molekulatömeg transzlációs mozgási energiája, $E_j^{(\mathrm{b})}$ pedig a belső mozgás energiája. A (3.124) összeg helyett most az

$$E = \sum_{j=1}^{N} \left(E_j^{(\mathrm{tr})} + E_j^{(\mathrm{b})} \right) \quad \text{(3.129. egyenlet)}$$

összeg írandó. Ezt kell behelyettesítenünk az állapotösszeg (3.63) vagy a (3.64) kifejezésébe. Látható, hogy a *Z* most is (3.125) alakú, de a Z_1 egyrészecske állapotösszeg két tényező szorzataként jelenik meg. Az egyik tényező a transzlációs mozgás (3.126)-tal megegyező állapotösszege, a másik pedig a belső mozgásoktól származó

$$Z^{(b)} = \sum_s e^{-\frac{E_s^{(b)}}{kT}}$$ (3.130. egyenlet)

ún. belső állapotösszeg. Az $E_s^{(b)}$ egy molekula belső mozgási energiája. Az *s* index a belső mozgások kvantumállapotait jellemző kvantumszámokat jelöli. Az összegezés valamennyi belső kvantumállapotra történik. A *Z* tehát így írható;

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N.$$ (3.125. egyenlet)

ahol

$$Z_1 = Z_1^{(tr)} Z^{(b)}.$$ (3.131. egyenlet)

A transzlációs mozgás $Z_1^{(tr)}$ állapotösszege minden ideális gázra ugyanaz, függetlenül a belső mozgástól, illetve szerkezettől. A $Z^{(b)}$ természetesen függ a molekula belső szerkezetétől, és ezért a különféle gázokra más és más lesz az értéke. Megjegyezzük azonban, hogy mivel a forgási és a rezgési sajátenergiák a kvantumelméleti számítások szerint a térfogattól függetlenek, ezért a $Z^{(b)}$sem függ a gázt bezáró *V* térfogattól, hanem csak a *T* hőmérséklettől. Ezzel szemben a haladó mozgás $Z_1^{(tr)}$ egymolekulás állapotösszege a (3.126) szerint lineárisan függ a *V*-től.

Mivel a $Z_1^{(tr)}$ megegyezik az egyatomos gázra fent már kiszámított Z_1-gyel, ezért a *Z* állapotösszegre a (3.125), valamint a (3.131) alapján a következő kifejezést kapjuk:

$$Z(T, V, N,) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \left[Z^{(b)}(T)\right]^N.$$ (3.132. egyenlet)

A 34. pontban megbeszéltük, hogy az állandó hőmérsékletű környezettel (hőtartállyal) termikusan kölcsönható makroszkopikus rendszer szabadenergiáját egyszerű logaritmusképzéssel kiszámíthatjuk *Z*-ből az

$$F = -kT \ln Z$$

képlet alapján. Mivel az *N* értéke nagy szám, ezért az *N*!-ra jó közelítéssel használhatjuk az

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

Stirling-képletet. Így a V térfogatban lévő N molekulából álló ideális gáz szabadenergiája T hőmérsékleten:

$$F(T,\ V,\ N) = -NkT\ln\left\{\frac{eV}{N}\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} Z^{(b)}(T)\right\}.$$ (3.133. egyenlet)

Ebből látszik, hogy a szabadenergia két tag összegeként írható. Nevezetesen,

$$F = F_{tr} + F_b,$$ (3.134. egyenlet)

ahol

$$F_{tr} = -NkT\ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2}\right],$$ (3.135. egyenlet)

$$F_b = -NkT\ln Z^{(b)}(T) = -NkT\ln\left[\sum_s e^{-\frac{E_s^{(b)}}{kT}}\right].$$ (3.136. egyenlet)

Előbbi a molekulák haladó mozgásával, az utóbbi pedig a belső mozgással kapcsolatos szabadenergiát adja meg. Az F_{tr} minden ideális gázra ugyanaz, az F_b viszont függ a gázmolekula belső szerkezetétől.

A szabadenergia (3.133) kifejezéséből az ismert termodinamikai képletek alapján most már levezethetők az ideális gázok termodinamikájának törvényei.

Csak a fontosabbakat tekintve, nézzük először az állapotegyenletet. A gáz nyomását a (3.88′) képlet szerint a szabadenergia kifejezéséből a térfogat szerinti differenciálással kapjuk meg.

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}.$$ (3.137. egyenlet)

Ez az ideális gázokra jól ismert állapotegyenlet. Vegyük észre, hogy most egy mikroszkopikus modell alapján tisztán elméleti úton jutottunk hozzá, a tapasztalatra történő hivatkozás nélkül. Ezzel szemben a fenomenológiai tárgyalásban tapasztalati úton írtuk fel ezt a fontos egyenletet. A levezetésből látszik, hogy a belső mozgások nem befolyásolják az állapotegyenletet, ugyanis a $Z^{(b)}(T)$ a térfogattól független, ezért a V szerinti deriválthoz nem ad járulékot. Számítsuk ki ezután a gáz energiáját. Ezt a (3.66) szerint az

$$E = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial\left(\frac{1}{kT}\right)} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{V,N}$$ (3.138. egyenlet)

képlet alapján kapjuk meg. Az állapotösszeg (3.132) kifejezését tekintve látszik, hogy az energia is két tag összege lesz:

$$E = E_{\mathrm{tr}} + E_{\mathrm{b}},$$ (3.139. egyenlet)

ahol

$$E_{\mathrm{tr}} = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\left[\frac{V^N}{N!}\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}\right]$$ (3.140. egyenlet)

a gázmolekulák haladó mozgásából származó energia, az

$$E_{\mathrm{b}} = kT^2 N\left(\frac{\partial \ln Z^{(\mathrm{b})}(T)}{\partial T}\right)_{V,N}$$ (3.141. egyenlet)

a belső mozgások energiája.

A (3.140) kifejezésből egyszerű differenciálással adódik a haladó mozgás energiájára:

$$E_{\mathrm{tr}} = \frac{3}{2}kTN.$$ (3.142. egyenlet)

Az egy gázmolekulára jutó átlagos transzlációs mozgási energia $\overline{\varepsilon} = E_{tr}/N = \frac{3}{2}kT$. Tudjuk, hogy a haladó mozgásnak három szabadsági foka van, ezért egy szabadsági fokra átlagosan $\frac{1}{2}kT$ mozgási energia jut. Ez egy általánosabb tételnek, az ún. *ekvipartíció-elv*ének a megnyilvánulása a szóban forgó esetben. (Lásd a 44. pontot.)

A levezetésből látszik, hogy az ideális gáz *E* energiája nem függ a *V* térfogattól, hanem csak a hőmérséklettől és az *N* molekulaszámtól.

A gáz energiájának hőmérsékletfüggését ismerve, könnyen kiszámítható a hőkapacitás is. Az állandó térfogaton vett hőkapacitás:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V.$$

A haladó mozgásból származó járulék:

$$C_V^{(\mathrm{tr})} = \frac{3}{2}kN,$$ (3.143. egyenlet)

ami egy mólra vonatkoztatva, a

$$C_V^{(\mathrm{tr})} = \frac{3}{2}kN_A = \frac{3}{2}R$$ (3.144. egyenlet)

mólhőt adja.

R az egyetemes gázállandó, amelynek értéke: R = 8,31 joule $K^{-1}mol^{-1}$. Írjuk fel még a haladó mozgással kapcsolatos entrópiát. Az ismert termodinamikai képlet alapján:

$$S_{\mathrm{tr}} = \frac{E_{\mathrm{tr}} - F_{\mathrm{tr}}}{T} = Nk\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \frac{5}{2} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)\right].$$ (3.145. egyenlet)

Két megjegyzést teszünk az S_{tr} kifejezésével kapcsolatban. Látható, hogy az határozatlan állandót nem tartalmaz, a statisztikus mechanikai levezetés tehát egyértelmű kifejezésre vezet. A másik megjegyzés az, hogy a $T \to 0$ határesetben az entrópia $-\infty$-hez tart. Ez ellentmond a termodinamika harmadik főtételének. Az ellentmondás oka az, hogy a (3.145) levezetésénél nem vettük figyelembe a kvantumfizikai eredetű gázelfajulás jelenségét. Erre a 48. pontban kerül sor.

Ha egyatomos gázról van szó, akkor belső mozgásként csak az elektronok mozgása jöhet szóba. Könnyű belátni, hogy ezek normális feltételek mellett nem adnak járulékot a mólhőhöz. Ugyanis a molekula alapállapota és az első gerjesztett állapota közötti energiakülönbség néhány elektronvolt, míg a kT termikus energia szobahőmérsékleten (T = 300 K) kb. $\frac{1}{40}$ eV. Az elektronok tehát a lehető legmélyebb energiaszinten vannak és elég széles hőmérsékletintervallumban a hőmérséklettől független az energiájuk, ezért a mólhőjük zérus. Csak nagyon magas hőmérsékleten gerjesztődnek, és ekkor már függ az energiájuk a hőmérséklettől.

A két- vagy többatomos molekulák elektronenergiáira ugyanez érvényes. Normális körülmények között nem adnak járulékot a hőkapacitáshoz.

A molekularezgések is csak egészen magas hőmérsékleteken gerjesztődnek. A nitrogénmolekula rezgései pl. 3500 K felett jelentősek, szobahőmérsékleten a molekulák kb. e^{-12}-ed része gerjesztődik csak.

A forgási energiaszintek két- és többatomos molekuláknál olyan közel vannak egymáshoz, hogy a molekulák hőmozgása ezeket könnyen gerjeszti, ezért a forgási energia a transzlációssal azonos nagyságrendűnek adódik. Ennek megfelelően a hőkapacitáshoz is ilyen mértékben járulnak hozzá. A pontos számítások szerint a kétatomos molekulák állandó térfogaton vett mólhője 5/2 *R*, ami a legtöbb kétatomos molekulára elég széles hőmérsékleti intervallumban jól egyezik a mérésekkel.

Nézzük meg kicsit részletesebben az elmondottakat kétatomos molekulájú gázra. Számítsuk ki először a forgásból származó energiát és mólhőt. A (3.141) képletből indulunk ki. A $Z^{b}(T)$ belső állapotösszegre most a forgási energiákkal felírt állapotösszeg veendő.

A kétatomos molekula forgási energiája a kvantummechanika szerint [10] :

$$E_l^{(f)} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1), \qquad l = 0,\ 1,\ 2,\ldots .$$

Θ a molekula tehetetlenségi nyomatéka, *l* a mellékkvantumszám. A $Z^{b}(T)$ belső állapotösszeget definiáló (3.130) képletben $E_s^{(b)}$ helyére az $E_l^{(f)}$ forgási energia írandó. Az *s* belső kvantumszám most értelem szerint az *l* mellékkvantumszám lesz. Erre összegezünk.

$$Z^{(b)}(T) = Z_{forg}(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2\Theta kT} l(l+1)}. \qquad \text{(3.146. egyenlet)}$$

A 2*l*+1 szorzótényező azért jelent meg, mert az $E_l^{(f)}$ energiaszint (2*l*+l)-szeresen elfajult.

Az egész gáz forgási energiáját a (3.146) egyenletből a (3.141) kifejezés szerint kapjuk meg

$$E_{forg} = kT^2 N \frac{\partial \ln Z_{forg}(T)}{\partial T} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2\Theta kT} l(l+1)}. \qquad \text{(3.147. egyenlet)}$$

Vegyük ennek közelítő érvényű kifejezését az alacsony, illetve a magas hőmérsékletek tartományában. Pontosabban szólva abban a két határesetben, amikor $kT \ll \hbar^2/2\Theta$, illetve $kT \gg \hbar^2/2\Theta$.

Legyen először $kT \ll \hbar^2/2\Theta$. Ekkor

$$\ln \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2\Theta kT} l(l+1)} = \ln\left(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{\Theta kT}} + \ldots\right) \approx 3e^{-\frac{\hbar^2}{\Theta kT}},$$

[10] Nagy Károly: Kvantummechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1978. 65. o.

amiből a (3.147) alapján adódik:

$$E_{\text{forg}} = \frac{3N\hbar^2}{\Theta} e^{-\frac{\hbar^2}{\Theta kT}}.$$ (3.148. egyenlet)

Az állandó térfogaton vett mólhő:

$$C_V^{(\text{forg})} = \left(\frac{\partial E_{\text{forg}}}{\partial T}\right)_{V,N} = 3R\left(\frac{\hbar^2}{\Theta kT}\right) e^{-\frac{\hbar^2}{\Theta kT}}.$$ (3.149. egyenlet)

Nézzük most a $kT \gg \hbar^2/2\Theta$ határesetet! Először kiszámítjuk a Z_{forg} állapotösszeget. A vizsgált határesetben a szomszédos energiaszintek különbsége a kT termikus energiához képest rendkívül kicsi, ezért úgy tekinthető, mintha folytonos lenne az energia. Az energiaszintekre vett összeg ennek megfelelően integrállal helyettesíthető:

$$Z_{\text{forg}}(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2\Theta kT} l(l+1)} \approx \int_0^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta kT}} dl.$$

Vezessünk be új integrációs változót az $x = l(l+1)$ helyettesítéssel. Így kapjuk:

$$Z_{\text{forg}}(T) = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\Theta kT}} dx = \frac{2\Theta kT}{\hbar^2}.$$

Ezek után könnyű felírni a (3.147) alapján a gáz forgási energiáját, majd a megfelelő mólhőt magas hőmérsékleteken.

$$E_{\text{forg}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{forg}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{2\Theta kT}{\hbar^2} = NkT.$$ (3.150. egyenlet)

A mólhő:

$$C_V^{(\text{forg})} = \left(\frac{\partial E_{\text{forg}}}{\partial T}\right)_{V,N} = N_A k = R.$$ (3.151. egyenlet)

Ezek az eredmények teljesen összhangban vannak a már említett és a következő pontban általánosan tárgyalandó ekvipartíció-tétellel. A kétatomos molekula forgásának két szabadsági foka van, mert a tetszőleges forgás felbontható ugyan három egymásra merőleges forgásra, de a két pontszerű

atomot összekötő tengelyre vett tehetetlenségi nyomaték zérus, ezért csak a két másik merőleges tengely körüli forgás ad járulékot az energiához. Az említett tétel szerint mindegyik szabadsági fokra átlagosan $\frac{1}{2}kT$ energia jut, ami *N* molekula esetén éppen *NkT* energiát jelent, megegyezésben a fenti (3.150) eredménnyel.

Írjuk fel még a gáz forgástól származó szabadenergiáját és entrópiáját. Alacsony hőmérsékleten:

$$F_{\text{forg}} = -NkT \ln Z_{\text{forg}} = -3NkT\, e^{-\frac{\hbar^2}{\Theta kT}}. \quad \text{(3.152. egyenlet)}$$

$$S_{\text{forg}} = \frac{E_{\text{forg}} - F_{\text{forg}}}{T} = \left(\frac{3N\hbar^2}{\Theta T} + 3Nk\right) e^{-\frac{\hbar^2}{\Theta kT}} = 3Nk\left(1 + \frac{\hbar^2}{\Theta kT}\right) e^{-\frac{\hbar^2}{\Theta kT}}. \quad \text{(3.153. egyenlet)}$$

Magas hőmérsékleten:

$$F_{\text{forg}} = -NkT \ln \frac{2\Theta kT}{\hbar^2}, \quad \text{(3.154. egyenlet)}$$

$$S_{\text{forg}} = \frac{E_{\text{forg}} - F_{\text{forg}}}{T} = Nk\left(1 + \ln \frac{2\Theta kT}{\hbar^2}\right). \quad \text{(3.155. egyenlet)}$$

Megjegyezzük, hogy ezek az eredmények elméleti úton vannak levezetve a kanonikus eloszlásból. Egyetlen olyan mennyiség szerepel bennük, amit kísérletileg kell meghatároznunk. Ez a molekula *Θ* tehetetlenségi nyomatéka, amely a mechanikában tanult definíció alapján $\Theta = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$ alakban írható. Itt m_1, illetve m_2 a két atom tömegét, *r* pedig a közöttük levő távolságot jelenti.

Θ meghatározható spektroszkópiai módszerekkel a kétatomos molekula forgási színképéből.

A másik idekívánkozó megjegyzés az, hogy a kétatomos molekula forgásának tárgyalásakor figyelmen kívül hagyjuk az atomok rezgését, ugyanis a (3.145) képlet levezetésénél a molekulát merev rotátornak tekintettük. Ha mind a forgás, mind a rezgés együttesen lép fel, akkor az eredmények csak közelítő érvényűek.

A forgásnál követett gondolatmenettel tárgyalható a molekula rezgése is. Most is a belső állapotösszeget határozzuk meg először. A *v* frekvenciájú rezgést végző tömegpont (harmonikus oszcillátor) energiája a kvantummechanika [11] szerint az

[11] Nagy Károly: Kvantummechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1978. 59. o.

$$E_n = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

diszkrét értékeket veheti fel. Az *n* paraméter az *n* = 0, 1, 2... egész számokat jelöli. Az *n* = 0-hoz az $E_0 = h\nu/2$ ún. nullponti energia tartozik. A szomszédos energiaszintek távolsága *n*-től függetlenül ugyanaz a *hv* érték. Az energia fenti kifejezését írjuk a belső állapotösszeg (3.130) képletében az E_s helyére, és az *n* kvantumszámra összegezünk *n* = 0-tól ∞-ig.

$$Z_{\text{rezg}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Az összeg egy geometriai sor, amelynek $q = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ hányadosa kisebb egynél, mert a kitevő határozottan negatív. Így az összeg könnyen felírható.

$$Z_{\text{rezg}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \frac{1}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}}.$$ (3.156. egyenlet)

Ebből az állapotösszegből az ismert képletek alapján határozhatók meg a gázmolekulák rezgésétől származó fontosabb termodinamikai mennyiségek, pl. a gáz belső energiája, mólhője, szabadenergiája, entrópiája s.í.t.

A rezgési energia:

$$E_{\text{rezg}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{rezg}} = \frac{Nh\nu}{2} cth\left(\frac{h\nu}{2kT}\right).$$ (3.157. egyenlet)

A mólhő:

$$C_V^{(\text{rezg})} = \left(\frac{\partial E_{\text{forg}}}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{R}{4}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{1}{\text{sh}^2\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)}.$$ (3.158. egyenlet)

Itt is célszerű az egészen alacsony, illetve magas hőmérsékletekre érvényes két határesetet tekinteni.

Vegyük először a magas hőmérsékletekre jól használható közelítést. Magas hőmérsékleten olyan *T* értékeket értünk, amelyek sokkal nagyobbak a *hv*/*k*-nál, vagyis $T \gg h\nu/k$. Ebben az esetben a (3.157)-ben, illetve a (3.158)-ban előforduló exponenciális függvényeket sorbafejtjük, és a legalacsonyabb rendű tagokat tartjuk csak meg. Így adódik:

$$E_{\text{rezg}} \approx NkT, \quad \text{ha} \quad T \gg \frac{h\nu}{k},$$ (3.159. egyenlet)

$$C_V^{(\text{rezg})} = R.$$ (3.160. egyenlet)

A $T \ll h\nu/k$ alacsony hőmérsékleteken pedig vagy az exponenciális függvények melletti tagok vagy maguk az exponenciális függvények hagyhatók el, attól függően, hogy a kitevő pozitív vagy negatív. Ezek figyelembevételével kapjuk:

$$E_{\text{rezg}} \approx \frac{Nh\nu}{2} + Nh\nu\, e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$ (3.161. egyenlet)

$$C_V^{(\text{rezg})} \approx R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad \text{ha} \quad T \ll \frac{h\nu}{k}.$$ (3.162. egyenlet)

A magas hőmérsékletekre érvényes (3.159), illetve (3.160) képletek megegyeznek az ekvipartíció-tétel alapján számított értékekkel. Ugyanis a lineáris harmonikus oszcillátor esetén mind a mozgási, mind a rugalmas potenciális energia átlagosan *kT*/2, és így egy molekula átlagos energiája *kT.*

Az alacsony hőmérsékletekre vonatkozó közelítésben az energiának van egy hőmérséklettől független tagja, az $E_0 = N\frac{h\nu}{2}$, amely a *T* = 0-nál is megmarad.

Ez az ún. nullponti energia. Tanultuk a kvantummechanikában, hogy ennek kvantumfizikai eredete van. A rezgési mólhő zérushoz tart, amint a hőmérséklet tart nullához, megegyezésben a harmadik főtétellel.

Felírjuk még a szabadenergiának és az entrópiának a kifejezéseit a molekularezgésekre. A jól ismert képletek alapján kapjuk:

$$F_{\text{rezg}} = -NkT \ln Z_{\text{rezg}} = \frac{Nh\nu}{2} + NkT \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right).$$ (3.163. egyenlet)

$$S_{\text{rezg}} = \frac{E_{\text{rezg}} - F_{\text{rezg}}}{T} = N\frac{h\nu}{T}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - Nk \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right).$$ (3.164. egyenlet)

Ezekből a pontos képletekből könnyű felírni a fenti két határesetre vonatkozó közelítő érvényű kifejezéseket.

Magas hőmérsékleteken $\left(T \gg \frac{h\nu}{k}\right)$:

$$F_{\text{rezg}} \approx E_0 + NkT \ln \frac{h\nu}{kT},$$

$$S_{\text{rezg}} \approx Nk - Nk \ln \frac{h\nu}{kT}.$$

Alacsony hőmérsékleteken $\left(T \ll \frac{h\nu}{k}\right)$:

$$F_{\text{rezg}} \approx E_0,$$

$$S_{\text{rezg}} \approx 0.$$

Összefoglalva a kétatomos molekulákból álló ideális gáz statisztikus mechanikai tárgyalását, megállapítjuk, hogy a kiindulásul szolgáló állapotösszeg három tényező szorzataként írható a három lehetséges mozgásformának megfelelően.

$$Z = Z_{\text{tr}} Z_{\text{forg}} Z_{\text{rezg}}.$$ (3.165. egyenlet)

Ebből logaritmusképzéssel kapjuk meg a rendszer szabadenergiáját az $F = -kT \ln Z$ képlet alapján. Ez három tag összegeként áll elő. Nevezetesen:

$$F = F_{\text{tr}} F_{\text{forg}} F_{\text{rezg}}.$$ (3.166. egyenlet)

Ennek megfelelően a gáz energiája, mólhője és entrópiája is a három mozgásnak megfelelő mennyiségek összege:

$$E = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = E_{\text{tr}} E_{\text{forg}} E_{\text{rezg}},$$ (3.167. egyenlet)

$$C_V = C_V^{(\text{tr})} + C_V^{(\text{forg})} + C_V^{(\text{rezg})},$$ (3.168. egyenlet)

$$S = \frac{E - F}{T} = S_{\text{tr}} + S_{\text{forg}} + S_{\text{rezg}}.$$ (3.169. egyenlet)

Említettük, hogy a molekulák forgása szobahőmérsékleten már gerjesztődik, mert a szomszédos forgási energiaszintek közötti különbség sokkal kisebb, mint a *kT* termikus energia. Ezzel szemben a rezgések ebben a hőmérsékleti tartományban még nem lépnek fel. Következésképpen a kétatomos molekulájú gáz energiájához, mólhőjéhez és entrópiájához szobahőmérsékleten a rezgések nem adnak járulékot, a forgás viszont a haladó mozgásával azonos nagyságrendben járul hozzá.

Az elmélet fejlődése szempontjából különösen érdekes volt az alacsony hőmérsékleteken való viselkedés tanulmányozása. A transzlációs mozgásból származó járulékok a tapasztalattal ellentétes eredményt adnak mind az entrópiára, mind a mólhőre vonatkozóan. Az ellentmondás oka kvantiunfizikai eredetű, és ezt a klasszikus ideális gáz tanulmányozásánál nem vettük figyelembe. Az ideális gáz kvantumelméletre alapozott statisztikus tárgyalása már mentes ezektől az ellentmondásoktól. Ezt az 53. pontban fogjuk megmutatni.

Befejezésül kihangsúlyozzuk, hogy az ideális gáznak itt követett statisztikus tárgyalása az ún. klasszikus statisztikus mechanika szabályai szerint történt. Ez tulajdonképpen egy közelítés, ami lényegében abban áll, hogy a (3.63′) állapotösszeget egy integrállal helyettesítettük. A diszkrét energiaszintekre való összegezés helyett integráltunk, mintha az energia folytonosan változna. Ez a közelítés akkor engedhető meg, ha a szomszédos energiaszintek különbsége rendkívül kicsi a *kT* termikus energiához képest. A klasszikus statisztikus mechanika alkalmazási lehetőségeinek tehát az a feltétele, hogy az $|E_{n+1} - E_n| \ll kT$ egyenlőtlenség teljesüljön. Ehhez magasabb hőmérsékletek kellenek, de hogy milyen magas legyen a *T,* azt a konkrét esetben kell megállapítanunk.

Az ekvipartíció-tétel

Az előző pontban már említettük az energia ekvipartíció-tételét, miszerint a klasszikus statisztika érvényességi tartományában minden szabadsági fokra $\frac{1}{2}kT$ átlagos mozgási energia jut. Mivel e tételnek az alkalmazásokban fontos szerepe van, ezért most pontosan megfogalmazzuk e tételt, és a levezetés kapcsán azt is megmutatjuk, hogy milyen feltételek mellett érvényes.

A vizsgált fizikai rendszer legyen ismét részrendszere egy nagy makroszkopikus testnek, amellyel együtt a teljes rendszer zárt. A részrendszer az állandó hőmérsékletű környezetével termikusan kölcsönhat, de a kölcsönhatási energia elhanyagolhatóan kicsi a rendszer energiájához képest. A rendszer jellemzésére ilyen feltételek mellett a (3.62) kanonikus eloszlást használjuk. A test mechanikai állapotát a klasszikus fizikai leírásnak megfelelően az általános koordinátákkal és impulzusokkal adjuk meg.

Vizsgáljuk azt az esetet, amikor a rendszer energiája a hely- és impulzuskoordináták homogén másodfokú függvénye. A változókat most egységesen q_1, q_2, q_f-fel jelöljük. (Ezek a q_i-k tehát a hely- és impulzuskoordinátákat jelölik.) Feltevésünk szerint:

$$E = a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_f q_f^2. \quad \text{(3.170. egyenlet)}$$

Az a_i-k állandókat jelölnek. Az energia kifejezésében szereplő kvadratikus tagok *f* számát szokás a szabadsági fokok számának nevezni, bár ez általában nem egyezik meg a mechanikai szabadsági fokok számával, mert ott a független helykoordináták számát értjük alatta.

Feladatul tűzzük ki az energia középértékének a meghatározását. Ezt a w_i eloszlásfüggvény ismeretében az

$$\bar{E} = \sum_i E_i w_i$$

képlet alapján számítjuk ki. A (3.62) eloszlásfüggvényt beírva:

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$ (3.171. egyenlet)

A kvantumállapotokra vett összegezés elvégezhető úgy is, hogy az energiaszintekre összegezünk, de akkor mindegyik tagot meg kell szoroznunk az egyes energiaszintekhez tartozó állapotok $\Omega(E_i)$ számával.

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \sum_{E_i} E_i \Omega(E_i) e^{-\frac{E_i}{kT}}.$$ (3.172. egyenlet)

A klasszikus fizika érvényességi tartományában az energiát folytonosan változónak tekintjük, ezért itt az összegezés helyett integrált írunk:

$$\bar{E} = \frac{1}{Z} \int E e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega.$$ (3.173. egyenlet)

$d\Omega$ az E és $E+dE$ energiaközbe eső állapotok számát jelenti. Ebben a klasszikus fizikai tárgyalásban a Z állapotösszeget is integrál alakjába írjuk. Nevezetesen:

$$Z = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega.$$ (3.174. egyenlet)

A $d\Omega$ állapotszámot kifejezhetjük a $d\Gamma$ fázis-térfogatelemmel úgy, hogy utóbbit elosztjuk az egy kvantumállapotot reprezentáló fáziscella τ térfogatával: $d\Omega = \frac{d\Gamma}{\tau}$. Ezt figyelembe véve:

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma}.$$

Mivel feltevésünk szerint az energia most csak azokat a koordinátákat és impulzusokat tartalmazza, amelyektől négyzetesen függ, ezért a nem szereplő változókra az integrálás könnyen elvégezhető, és a nevezőbeli járulékkal együtt kiesik. Végeredményben tehát csak q_1, ..., q_f változókra vett integrál marad meg.

$$\overline{E} = \frac{\int \ldots \int \left(a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_f q_f^2\right) \exp\left(-\frac{a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_f q_f^2}{kT}\right) dq_1 dq_2 \ldots dq_f}{\int \ldots \int \exp\left(-\frac{a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_f q_f^2}{kT}\right) dq_1 dq_2 \ldots dq_f}.$$

A számlálóban *f* darab azonos típusú integrál van, ezért elegendő egyet kiszámítani. Vegyük pl. az elsőt.

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 q_1^2 \exp\left(-\frac{a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_f q_f^2}{kT}\right) dq_1 dq_2 \ldots dq_f =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} a_1 q_1^2 e^{-\frac{a_1 q_1^2}{kT}} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a_2 q_2^2}{kT}} dq_2 \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a_f q_f^2}{kT}} dq_f.$$

A q_1 szerinti integrálást parciálisán elvégezve kapjuk:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} a_1 q_1^2 e^{-\frac{a_1 q_1^2}{kT}} dq_1 = -\frac{kT}{2}\left[q_1 e^{-\frac{a_1 q_1^2}{kT}}\right]_{-\infty}^{+\infty} + \frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a_1 q_1^2}{kT}} dq_1.$$

A kiintegrált rész mindkét határon eltűnik, ezért végül is az első integrálra a következő adódik:

$$I_1 = \frac{kT}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{a_1 q_1^2 + a_2 q_2^2 + \ldots + a_f q_f^2}{kT}\right) dq_1 dq_2 \ldots dq_f.$$

Ugyanez lesz az értéke a számlálóban lévő többi integrálnak is. A számláló tehát fI_1-gyel egyenlő. Az I_1-ben előforduló integrál van a nevezőben is, ezért ezzel egyszerűsíthetünk. A végeredmény tehát a következő lesz:

$$\overline{E} = f\frac{kT}{2}. \quad \text{(3.175. egyenlet)}$$

Ez éppen az ekvipartíció-tétel. Szavakkal kifejezve: ha a rendszer energiája homogén másodfokú függvénye a változóknak (hely- és impulzuskoordinátáknak), akkor az energia kifejezésében szereplő másodfokú tagok mindegyikére átlagosan $kT/2$ energia jut. Az energia tehát

középértékben egyenletesen oszlik el a szabadsági fokokra. A tétel jelentősége abban áll, hogy a szabadsági fokok száma igen könnyen megállapítható, hiszen nem kell mást csinálni, mint megszámolni az energia klasszikus mechanikai kifejezésében a másodfokú tagokat, és mindegyikre kiosztani a *kT*/2 átlagos energiát.

Példaként felidézzük az ideális gázra előző pontban kapott eredményeket, amelyekre egyébként már utaltunk is a magas hőmérsékletek tartományában érvényes közelítések kapcsán.

Az egyatomos gázmolekulák csak transzlációs mozgást végeznek, ezért energiájuk:

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}.$$

A szabadsági fokok száma láthatóan három, aminek következtében az egy molekula átlagos energiája $3\frac{kT}{2}$. Az *N* molekulából álló egyatomos ideális gáz energiája tehát:

$$E = \frac{3}{2} NkT.$$

Ebből az állandó térfogaton vett mólhőre a

$$C_V = \frac{3}{2} R$$

adódik.

A kétatomos molekula forgási energiája a klasszikus mechanika szerint $\frac{1}{2}\Theta\omega^2$. Ebben a kifejezésben *Θ* a molekula tehetetlenségi nyomatékát jelenti valamely tetszőleges forgástengelyre vonatkoztatva, *ω* pedig a forgás szögsebessége. Ismeretes, hogy ez a forgási energia felírható a főtengelyekre vonatkoztatott nyomatékokkal a következőképpen:

$$E_f = \frac{1}{2}\left(\Theta_1\omega_1^2 + \Theta_2\omega_2^2 + \Theta_3\omega_3^2\right).$$

Pontszerű atomok esetén a két atomot összekötő egyenes körüli forgás nem ad járulékot az energiához, mert az erre vonatkoztatott Θ_3 tehetetlenségi nyomaték zérus. Így a forgási energia $E_f = \frac{1}{2}\left(\Theta_1\omega_1^2 + \Theta_2\omega_2^2\right)$. Az ekvipartíció-tétel szerint mindegyik tagra átlagosan $kT/2$ energia jut, ezért a forgástól származó energia:

$$E_f = NkT.$$

Ebből

$$C_V = R$$

mólhő adódik.

A kétatomos molekula magasabb hőmérsékleten rezeghet is az atomokat összekötő egyenes mentén. Ennek energiája $E_{rezg} = \frac{1}{2}\mu\dot{r}^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2$, ahol μ a két atom redukált tömegét, r a közöttük levő távolságot, ω pedig a rezgés körfrekvenciáját jelenti. Látható, hogy ez is két négyzetes tag összege, ezért a rezgés átlagos energiája kT, amiből szintén R adódik az állandó térfogaton vett mólhőhöz.

A kétatomos molekula forgási és rezgési energiáit az előző pontban a kvantummechanikai energia-sajátértékek alapulvételével számítottuk ki. Így az energiára a pontos értékeket kaptuk. Majd meghatároztuk ezeknek alacsony, illetve magas hőmérsékletekre érvényes közelítéseit. Láttuk, hogy a magas hőmérsékletekre vonatkozó közelítés egyezik meg az ekvipartíció-tételből számított eredményekkel. Ez összhangban van azzal, hogy az ekvipartíció-tétel a klasszikus fizikai közelítésben igaz csak.

A Maxwell–Boltzmann-eloszlás

Gondoljunk ismét ideális gázra, amely V térfogatba van bezárva, és N molekulát tartalmaz. Feltesszük, hogy ez a rendszer zárt, vagyis mind az energia, mind a részecskeszám állandó. Válasszuk a vizsgálandó részrendszert speciálisan úgy, hogy az *egy molekula* legyen. A többi $N-1$ molekula jelenti az állandó hőmérsékletű termosztátot. A környezettel termikusán kölcsönható részrendszer statisztikus leírására a Gibbs-féle kanonikus eloszlást használjuk. Most ezt egy molekulára kell alkalmazni. Meggondolandó azonban, hogy a kanonikus eloszlás levezetésénél tett feltevések itt is teljesülnek-e. A részrendszer és a termosztát közötti kölcsönhatási energiát elhanyagoltuk a többi előforduló energiához képest, másrészt a részrendszert a termosztáthoz és az egész zárt rendszerhez képest kicsinek képzeltük. Ezek most is fennállnak, ezért vehetjük részrendszernek a gáz egy molekuláját és annak eloszlására a kanonikus eloszlást. Eszerint annak a valószínűsége, hogy az N molekula közül kiválasztott valamelyik molekula az i kvantumszámokkal jellemzett, ε_i energiájú állapotban legyen:

$$w_i = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$ (3.176. egyenlet)

ahol *Z* az egy molekulára vonatkozó

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

állapotösszeget jelenti. A klasszikus fizikai közelítésben

$$Z = \frac{1}{h^3}\int\ldots\int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3. \quad \text{(3.177. egyenlet)}$$

Az integrálás a hatdimenziós fázistérre értendő.

Ugyanebben a klasszikus fizikai tárgyalásban a w_i helyett annak a *dw* valószínűségét adjuk meg, hogy a kiszemelt molekula energiája az ε és $\varepsilon + d\varepsilon$ intervallumba, vagy hogy a megfelelő fázispont a $dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3$ fázis-térfogatelembe essen, vagyis:

$$dw = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \frac{dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3}{h^3}. \quad \text{(3.176′. egyenlet)}$$

A (3.176), (3.176′) eloszlást nevezzük *Maxwell–Boltzmann-eloszlásnak*. Rögtön látni fogjuk, hogy ez az eloszlás abban az esetben, ha a molekuláknak csak mozgási energiájuk van, a Maxwell-féle sebességeloszlásra vezet. *Boltzmann* ezt általánosította arra az esetre, amikor az ε egyrészecske-energia bármi lehet. Pl. tartalmazhat potenciális energiát is. Ezért nevezzük ezt az eloszlást Maxwell– Boltzmann-félének.

Nézzük először azt az esetet, amikor a molekulák teljesen szabadon mozognak, csak transzlációs mozgási energiájuk van. $\varepsilon = p^2/2m$. Számítsuk ki a (3.177) állapotösszeget:

$$Z = \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp.$$

Az integrálás könnyen elvégezhető, és *Z*-re a következőt kapjuk:

$$Z = \frac{V}{h^3}\left(2m\pi kT\right)^{3/2}. \quad \text{(3.178. egyenlet)}$$

Írjuk be ezt a (3.176′)-be, és integráljunk a helykoordináták szerint. Így annak *dw* valószínűségét kapjuk meg, hogy a kiszemelt molekula impulzusa a *p* és *p*+*dp* között van:

$$dw = \frac{4\pi}{(2m\pi kT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp.$$ (3.179. egyenlet)

Az impulzus szerinti eloszlásról könnyű áttérni a sebesség szerintire:

$$dw = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv.$$ (3.180. egyenlet)

Ezek a kinetikus gázelméletben már megismert – a (2.38), illetve (2.36) alatt felírt – Maxwell-féle sebességeloszlás kifejezései az impulzus- és sebesség nagysága szerint.

Látjuk, hogy a Maxwell-féle sebességeloszlásnak ez a levezetése ad hoc feltevéseket nem tartalmaz, és a legrövidebb úton adja meg a keresett eloszlásfüggvényt. A sebességeloszlás fontosabb következményeit a kinetikus gázelmélettel foglalkozó részben már megbeszéltük, ezért itt megelégszünk a levezetéssel.

Vegyük ezután az általánosabb esetet, amikor a gázmolekulának van ε_p potenciális energiája is. Vagyis:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \varepsilon_p.$$ (3.181. egyenlet)

Ez az eset valósul meg akkor, ha ideális gáz valamilyen külső erőtérben van, pl. gravitációs térben. Az ε_p potenciális energia a q_k helykoordináták függvénye: $\varepsilon_p = \varepsilon_p(q_1, q_2, q_3)$. Az állapotösszeg:

$$Z = \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\frac{p^2}{2m} + \varepsilon_p}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3 =$$

$$= \frac{1}{h^3} \iiint e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3 \iiint e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3 =$$

$$= \frac{(2m\pi kT)^{3/2}}{h^3} \iiint e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3.$$ (3.182. egyenlet)

A valószínűségeloszlás (3.176′) képletébe beírva, kapjuk:

$$dw = \frac{1}{(2m\pi kT)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3 \frac{e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3}{\iiint e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}} dq_1 dq_2 dq_3}.$$ (3.183. egyenlet)

Ez az eloszlás annak a valószínűségét adja meg, hogy a kiszemelt molekula impulzusa a $dp_1dp_2dp_3$ intervallumba esik, és a molekula a $dq_1dq_2dq_3 = dV$ térfogatelemben tartózkodik. Látszik, hogy ez az eloszlás két tényező szorzata: előbbi az impulzusok, utóbbi a helykoordináták szerinti eloszlást írja le. A független események egyidejű valószínűségeinek összeadására vonatkozó matematikai tétel alapján ebből az következik, hogy az impulzusok, illetve a helykoordináták szerinti eloszlások egymástól függetlenek. Az utóbbi eloszlást a molekulák potenciális energiája határozza meg a (3.183) második tényezője szerint. Ha külső erőtér nem hat, akkor a molekulák térbeli eloszlása egyenletes, és a második tényező egyszerűen $\frac{dV}{V}$.

A helykoordináták szerinti eloszlásra alkalmazásként nézzük meg, milyen a kolloidrészecskék eloszlása a magasság szerint nehézségi erőtérben.

Gondoljunk edényben lévő valamilyen folyadékra, amelyben mikroszkopikus méretű szemcsék vannak elkeveredve. A szemcsék a folyadékmolekulák hőmozgása és az ütközések következtében állandó mozgásban vannak. Emiatt nem ülepednek le teljesen az edény aljára. Arra vagyunk kíváncsiak,

hogy milyen a részecskék eloszlása a magasság szerint. Jelöljük a folyadék sűrűségét ϱ_0-val, a részecskékét ϱ-val. A részecskékre a nehézségi erőn kívül hat a folyadék felhajtóereje, ezért a z magasságban

$$\varepsilon_p = (\varrho - \varrho_0) v g z$$

lesz a kolloidrészecske potenciális energiája, ha a koordináta-rendszer z tengelyét függőlegesen felfelé irányítjuk. Itt v-vel a részecske térfogatát, g-vel a nehézségi gyorsulást jelöltük.

Mivel a magasság szerinti eloszlást keressük, ezért először annak a valószínűségét határozzuk meg, hogy egy részecskét a z és $z + dz$ rétegben találjunk bármilyen impulzussal. Ezt a (3.183)-ból az impulzuskomponensekre, és a q_1, q_2 koordinátákra történő integrálással kapjuk meg. Így a keresett valószínűségre a

$$dw' = Ce^{-\frac{(\varrho-\varrho_0)vgz}{kT}} dz \quad \text{(3.184. egyenlet)}$$

kifejezés adódik. A részecskék N számával megszorozva, a z és $z + dz$ rétegbeli kolloidrészek dN számát kapjuk:

$$dN = NCe^{-\frac{(\varrho-\varrho_0)vgz}{kT}} dz.$$

A dN részecskeszám arányos a dz rétegvastagsággal. Jelöljük a magasságtól függő arányossági tényezőt $n(z)$-vel. Így

$$n(z)\, dz = NCe^{-\frac{(\varrho-\varrho_0)vgz}{kT}} dz,$$

$n(z)$ az egységnyi magasságú rétegben levő részek számát jelenti. A C állandó a z=0 szintnek megfelelő $n(0)$ részecske-számsűrűséggel van kapcsolatban, ugyanis $n(0) = NC$. Ezek után végleges alakba írjuk a kolloidrészek magasság szerinti eloszlását:

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{(\varrho-\varrho_0)vgz}{kT}}$$ (3.185. egyenlet)

Eszerint a részecskék száma a magassággal exponenciálisan csökken. Megemlítjük, hogy a (3.185) eloszlást kísérletileg először *Perrin* francia fizikus ellenőrizte. A kísérleti értékek nagyon jól egyeztek a (3.185) képletből számítottakkal.

A (3.185) képlet alapján meghatározhatjuk, hogyan változik a levegő sűrűsége a magassággal. Mivel a levegőt alkotó gázok vákuumban vannak, ezért $\varrho_0 = 0$. A molekulák $v\varrho$ tömegét *m*-mel jelölve:

$$n(z) = n(0)e^{-\frac{mgz}{kT}}$$ (3.186. egyenlet)

Látszik, hogy a nagyobb tömegű részecskék száma gyorsabban csökken a magassággal, mint a könnyebbeké.

A levezetésből következik, hogy ezekben a képletekben a *T* hőmérséklet állandónak van feltéve. A (3.186) képlet tehát nem veszi figyelembe a hőmérsékletnek a magassággal való változását.

A valódi gázok

Az ideális gázmodell két lényeges egyszerűsítést használ a valóságos helyzethez képest. Egyrészt nem veszi figyelembe a molekulák egymás közötti kölcsönhatását, másrészt a molekulákat pontszerűnek tekinti. Két molekula kölcsönhatását jól szemlélteti a 35. ábra. Eszerint az r_0-nál nagyobb távolságon vonzzák egymást az $U(r) \sim \frac{1}{r^6}$ potenciálú van der Waals-erővel, majd amikor az $r < r_0$, akkor egy erősen taszító hatás érvényesül. Az r_0 távolság körülbelül megegyezik a molekulaátmérővel. A van der Waals-erő a molekulaátmérő három-, négyszeresén túl már gyakorlatilag nem érezhető, ezért a molekuláris kölcsönhatás csak a molekulák közvetlen közelében hat. Emiatt lehet a ritka gázokat normális feltételek mellett jól leírni az ideális gázmodellel. Sűrűbb gázoknál már figyelembe kell venni valamilyen módon a molekulák kölcsönhatását is, mert olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy ez a hatás érvényesül.

Célul tűzzük ki a gáz nyomásának, majd ebből az állapotegyenletnek a meghatározását a molekulák közötti kölcsönhatás figyelembevételével. Az eljárás menete a következő. Az állapotösszegből egyszerű logaritmusképzéssel adódik a vizsgált rendszer szabadenergiája, amit a térfogat szerint deriválva, megkapjuk a gáz nyomását.

Kiindulunk tehát a gáz állapotösszegének (3.64) alatti

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$$ (3.64. egyenlet)

kifejezéséből. A gáz *E* energiája most két részből áll: a gázmolekulák $E_k = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$ mozgási energiájából és a kölcsönhatásból eredő *U* potenciális energiából, amely a molekulák helykoordinátáinak a függvénye:

$$E = E_k + U(q_1, \ldots, q_{3N}).$$

Ezt kell a (3.64) kifejezésbe beírni.

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int \int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_1 dp_2 dp_3 \right)^N \int \ldots \int e^{-\frac{U}{kT}} dq_1 dq_2 \ldots dq_{3N}. \quad \text{(3.187. egyenlet)}$$

Az állapotösszegnek ez a kifejezése arra az esetre érvényes, amikor a molekulák egyatomosak, vagyis amikor a mozgási energia csak a $\frac{p^2}{2m}$ transzlációs energiát tartalmazza. Kettő vagy többatomos molekuláknál a transzlációs energiához még hozzá kell számítanunk a molekulák belső mozgásával kapcsolatos energiát is. Az ideális gázzal foglalkozó 38. pontban láttuk, hogy ez *Z*-ben egy Z_b^N tényezőt eredményez. A (3.187) kifejezés első tényezője megegyezik az ideális gázra vonatkozó megfelelő mennyiséggel; ezért

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int \ldots \int e^{-\frac{U}{kT}} dq_1 dq_2 \ldots dq_{3N}. \quad \text{(3.188. egyenlet)}$$

A potenciális energiát tartalmazó

$$Q = \int \ldots \int e^{-\frac{U}{kT}} dq_1 dq_2 \ldots dq_{3N} \quad \text{(3.189. egyenlet)}$$

integrált szokás konfigurációs állapotintegrálnak vagy konfigurációs partíciós függvénynek nevezni. Az állapotösszegnek két tényező alakjában való megjelenése egyúttal azt is jelenti, hogy az impulzus (vagy sebesség) szerinti eloszlás független a helykoordinátákra vonatkozó eloszlástól. Utóbbit a potenciális energiát tartalmazó rész jellemzi.

A (3.188) állapotintegrálnak az ideális gázra vonatkozó megfelelő (3.125) mennyiséggel való egybevetése mutatja, hogy a valódi gázok eltérő sajátságai a *Q* konfigurációs állapotintegrálban jelennek meg. Következésképpen ezzel kell foglalkoznunk, ha a valódi gázok tulajdonságait akarjuk elméleti úton tanulmányozni.

Feltesszük, hogy a molekulák közötti kölcsönhatás ún. párkölcsönhatás, vagyis két molekula között hat, továbbá centrális, tehát a két molekula egymástól számított távolságától függ csak. Jelöljük az *i*-edik és *j*-edik molekula közötti kölcsönhatás potenciális energiáját u_{ij}-vel, a távolságukat r_{ij}-vel. A mondottak szerint $u_{ij} = u(r_{ij})$. Az eredő *U* potenciális energiát u_{ij}-ből a párokra vett összegezéssel kapjuk meg:

$$U = \sum_{i} \sum_{\substack{j \\ (i<j)}} u_{ij} .$$ (3.190. egyenlet)

Az $i < j$ megszorítás biztosítja, hogy az *i*-re és *j*-re történő összegezésnél mindegyik pár csak egyszer fordul elő.

A (3.190)-et (3.189)-be behelyettesítve:

$$Q = \int \dots \int e^{-\frac{U}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} = \int \dots \int \prod_{\substack{i \\ (i<j)}} \prod_{j} e^{-\frac{u_{ij}}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}.$$ (3.191. egyenlet)

Az exp $\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right)$ függvény helyett célszerű bevezetni az

$$f_{ij} = e^{-\frac{u_{ij}}{kT}} - 1$$ (3.192. egyenlet)

függvényt, amelynek az a tulajdonsága, hogy zérushoz tart, midőn az r_{ij} távolság tart végtelenhez: $f(r_{ij}) \to 0$, ha $r_{ij} \to \infty$. Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy az f_{ij} lényegében akkor jelentős, ha az *i*-edik és a *j*-edik molekulák egymás közelében vannak. Ez a körülmény nagyon hasznos a *Q* integrál kiértékelésénél. Tulajdonképpen emiatt vezették be az f_{ij} függvényt.

Nézzük külön a (3.191) integranduszát.

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \prod_{\substack{i \\ (i<j)}} \prod_{j} \exp\left(-\frac{u_{ij}}{kT}\right) = \prod_{\substack{i \\ (i<j)}} \prod_{j} \left(1+f_{ij}\right) =$$

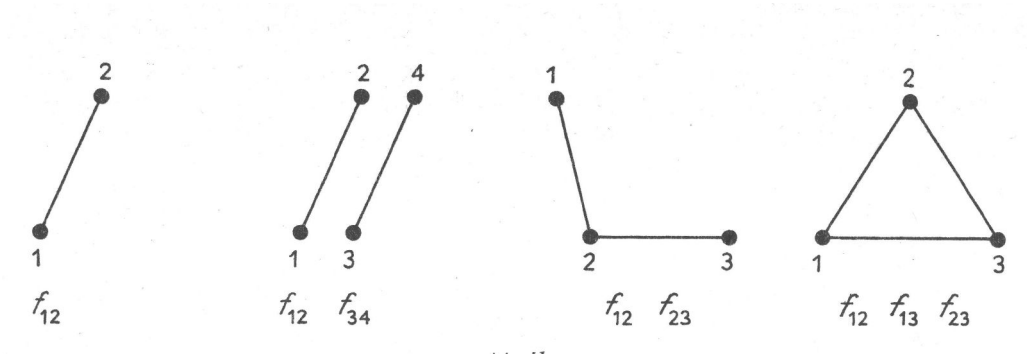
$$= \left(1+f_{12}\right) \dots \left(1+f_{13}\right) \dots \left(1+f_{N-1,N}\right) = 1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij} f_{kl} + \dots$$ (3.193. egyenlet)

A jobb oldalon szereplő csoportosítás a következőképpen jön létre. Az első tag az 1 úgy adódik, hogy mindegyik $1+f_{ij}$ tényezőből csak az 1-et vesszük. A második tag, a $\sum f_{ij}$ úgy keletkezik, hogy minden lehetséges módon veszünk egy f_{ij}-t a többi $(1+f_{ij})$ tényezőből pedig az 1-et. A $\sum f_{ij} f_{kl}$ harmadik tagot úgy kapjuk, hogy minden lehetséges módon veszünk két f_{ij}, f_{kl} tényezőt, amelyek szorzatát a többi $(1+f_{ij})$ tényezőbeli 1-gyel szorozzuk meg. Az eljárást így folytatjuk tovább.

Az f_{ij} Mayer-függvénynek a bevezetése egyrészt megkönnyíti a feladat elméleti tárgyalását azáltal, hogy a (3.191) nagyon sok tényezős bonyolult többszörös integrált valamivel egyszerűbb integrálok összegére vezeti vissza, másrészt a (3.193) összegnek szemléletes értelmezését teszi lehetővé. Az $f(r_{ij})$ függvény lényegében akkor különbözik jelentősen zérustól, ha a két molekula r_{ij} távolsága a molekulaátmérő nagyságrendjébe esik. A (3.193) sor második tagjában tehát olyan mennyiségek szerepelnek, amelyek két molekula ütközésénél adnak jelentős járulékot. A két f_{ij} függvény szorzatait tartalmazó harmadik tagból vegyünk egy olyant, amelyben a négy index közül kettő megegyezik, pl. $f_{12}f_{23}$. Ez lényegében akkor különbözik zérustól, ha az 1 és 2 molekula, valamint a 2-es és 3-as molekulák egyszerre vannak egymás közelében, vagyis amikor a 2-es molekula egyszerre ütközik a 1-essel és a 3-assal. A $f_{12}f_{34}$ típusú tagok (tehát amikor mind a négy index különböző) két egyidejű egyszeres ütközést írnak le. A három f tényezőt tartalmazó tagok között vannak azok, amelyek szerint négy molekula van egyszerre egymás közvetlen közelében. A (3.193) sor további, ki nem írt tagjai annak felelnek meg, amikor egyre több molekula van egyszerre egymás közelében. A sor első tagja a kölcsönhatásmentes ideális gázt írja le. A második tag már sűrűbb gázra vonatkozik, amelyben közelebb kerülnek egymáshoz a molekulák, és ezért a molekuláris kölcsönhatás is érvényesül. A magasabbrendű tagok az egyre sűrűbb gázoknál jelentősek. A valódi gázok pontos leírására a teljes sort kellene használni, ami azonban gyakorlatilag megoldhatatlan. Ez a sorfejtés viszont lehetővé teszi, hogy az ideális gázmodell korrekciójaként egyre jobb közelítéseket kapjunk a sor magasabbrendű tagjainak a figyelembevételével.

A (3.193) sor a kölcsönható molekulákat csoportokba (clusterekbe) rendezi aszerint, hogy egyszerre hányán vannak egymás közvetlen közelében. Innen kapta e sor a cluster-sorfejtés elnevezést. A 44. ábrán szemléltetjük a sor első jellegzetes tagjait.

44. ábra -



Térjünk vissza a (3.191) konfigurációs integrálhoz a (3.193) kifejezés behelyettesítésével :

$$Q = \int \dots \int \left(1 + \sum_{\substack{ij \\ (i<j)}} f_{ij} + \sum_{ij} \sum_{kl} f_{ij} f_{kl} + \dots \right) dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}. \qquad \text{(3.194. egyenlet)}$$

Említettük, hogy az első tag az ideális gázmodellnek felel meg. Foglalkozzunk most az első korrekciós taggal a $\sum f_{ij}$ járulékával. Az összegezés az *N* molekulából képezhető párokra történik. Mindegyik párnak ugyanaz a járuléka az integrálhoz, hiszen az egyes tagok az integrációs változók jelölésében különböznek csak egymástól. Mivel *N* elemből $\frac{1}{2}N(N-1)$ pár képezhető, ezért

$$Q_2 = \frac{N(N-1)}{2}\int\ldots\int\left(e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}}-1\right)\,dq_1 dq_2 \ldots dq_{3N}.$$ (3.195. egyenlet)

A q_1, q_2,…, q_{3N} általános koordináták helyett térjünk át a hagyományos $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$,…, $\mathbf{r}_N$ helyvektorokkal való helymeghatározásra.

$$Q_2 = \frac{N(N-1)}{2}\int\ldots\int\left(e^{-\frac{u(r_{12})}{kT}}-1\right)\,d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N.$$ (3.196. egyenlet)

Mivel az integrandusz csak az $\mathbf{r}_1$ és $\mathbf{r}_2$ helyvektorokat tartalmazza, az $\mathbf{r}_3$, $\mathbf{r}_4$,.., $\mathbf{r}_N$ változókra való integrálás könnyen elvégezhető, és a V^{N-2} tényezőt adja. Az $\mathbf{r}_1$ és $\mathbf{r}_2$ szerinti integrálok kiszámításához bevezetjük az

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \qquad \mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$$

új változókat.

$$Q_2 = \frac{N(N-1)}{2}V^{N-2}\int\int\left(e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1\right)\,d\mathbf{r}\;d\mathbf{R}$$

Az integrandusz nem függ az **R**-től, ezért a szerinte vett integrál egy *V* tényezőt eredményez. Marad tehát

$$Q_2 = \frac{N(N-1)V^{N-2}}{2}\int\left(e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1\right)\,d\mathbf{r}.$$

Vegyük figyelembe, hogy *N* nagyon nagy szám, ezért az $N(N-1) \approx N^2$ írható, és az integrálra használjuk az *I* jelölést:

$$I = \int\left(e^{-\frac{u(r)}{kT}}-1\right)\,d\mathbf{r}.$$

Ezek után a konfigurációs állapotintegrálra a

$$Q = V^N \left(1 + \frac{N^2}{2V} I + \ldots\right)$$ (3.197. egyenlet)

kifejezést kapjuk. Ezt kell behelyettesíteni az állapotösszeg (3.188) kifejezésébe. Eredményül adódik:

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} I + \ldots\right).$$ (3.198. egyenlet)

Az első két tényező együtt az ideális gáz állapotösszege, ezért

$$Z = Z_{\mathrm{id}} \left(1 + \frac{N^2}{2V} I + \ldots\right).$$ (3.199. egyenlet)

Ebből *az F = −kT* ln *Z* képlet alapján kapjuk meg a valódi gáz szabadenergiáját, majd ezt a térfogat szerint differenciálva, a gáz nyomását. Az első korrekciós tagra korlátozva:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln Z_{\mathrm{id}} - kT \ln\left(1 + \frac{N^2}{2V} I\right) = F_{\mathrm{id}} - kT \ln\left(1 + \frac{N^2}{2V} I\right),$$

ahol $F_{\mathrm{id}} = -kT \ln Z_{\mathrm{id}}$ az ideális gáz szabadenergiája. Az $\frac{N^2 I}{2V} \ll 1$, ezért az ln (1 + *x*) ≈ *x* közelítést használhatjuk.

$$F = F_{\mathrm{id}} - \frac{kTN^2}{2V} I.$$ (3.200. egyenlet)

A gáz nyomása:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{NkT}{V}\left(1 - \frac{N}{2V} I\right).$$ (3.201. egyenlet)

Átrendezve:

$$pV = NkT\left(1 - \frac{N}{2V} I\right).$$ (3.202. egyenlet)

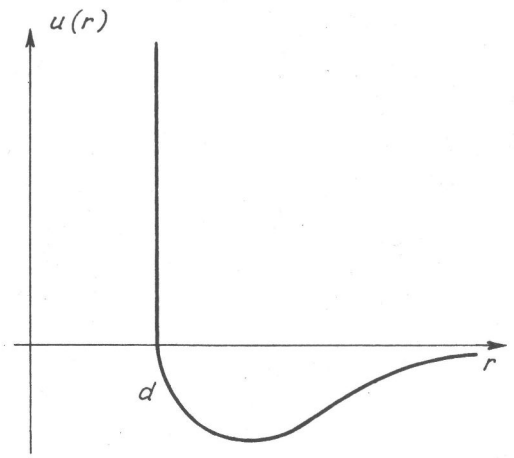
Az ideális gáz állapotegyenletétől való eltérés az $\frac{N}{2V} I$ -ben mutatkozik meg.

Konkrét számítás nélkül is könnyű belátni, hogy az *I* integrál értéke a molekula u_0 térfogatának nagyságrendjébe esik. Ugyanis az integrálhoz lényegében ebből a tartományból adódik járulék, itt viszont az integrandusz 1 nagyságrendű. Az állapotegyenlethez adódó első korrekció tehát $Nu_0/2V$ nagyságrendű mennyiség. Ebből érthetővé válik, hogy ritka gázokra miért használható jó közelítéssel az ideális gázmodell.

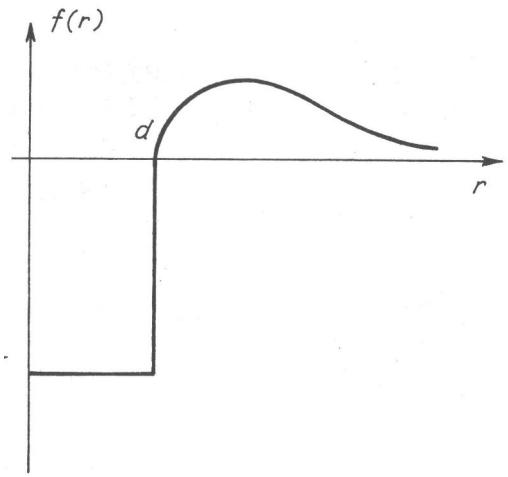
Emlékezzünk vissza, hogy a 26. pontban a viriáltétel kapcsán már foglalkoztunk a valódi gázokkal. A *pV* szorzatra a (2.114) alatti viriál sorfejtést kaptuk. A (3.202) kifejezés ennek a sornak első két tagját tartalmazza. Az $1/V$-vel arányos második tag ott is a páronkénti kölcsönhatásból származott. A sor további, magasabbrendű tagjai a három-, illetve több molekula egyidejű közelségéből, tehát a három- vagy több molekula egyszerre történő ütközéséből adódnak.

Visszatérve a (3.202) állapotegyenlethez, foglalkozzunk az *I* integrállal. Ebben a molekuláris kölcsönhatás $u(r)$ potenciálja szerepel, amelynek távolságfüggését a 45. ábra mutatja. Az irodalomban több kifejezés fordul elő az $u(r)$ függvényre, ugyanis a kvantmmechanikai úton történő meghatározása nem könnyű feladat és nincs is megnyugtatóan megoldva. Úgy tűnik, hogy egy $-\alpha/r^6$ alakú vonzó részt, és egy kis távolságokon erősen taszító részt tartalmaz. Utóbbira a β/r^n empirikus kifejezést szokták használni a 8 és 12 közé eső kitevővel. Mi itt most azt az egyszerűsítést vesszük, hogy a potenciál az $r = d$ molekulaátmérőnél legyen végtelen magas meredekfalú potenciálhegy, az $r>d$ távolságokon pedig a 46. ábra szerint haladjon. Ez tulajdonképpen a *d* átmérőjű teljesen merev gömb alakú molekulának felel meg. Feltesszük továbbá, hogy a hőmozgás *kT* kinetikai energiája legyen sokkal nagyobb, mint a vonzó potenciálvölgy mélysége: $kT \gg u_0$.

45. ábra -



46. ábra -



Az *I* integrál integrandusza a tett egyszerűsítő feltevésekkel a következőképpen néz ki (46. ábra):

$$f(r) \equiv e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 = \begin{cases} -1, & \text{ha } 0 < r < d, \\ -\dfrac{u(r)}{kT}, & \text{ha } d < r. \end{cases}$$ (3.203. egyenlet)

Mivel az integrandusz csak az *r* rádiuszvektortól függ, célszerű a térfogatelemet polárkoordinátákban felírni és a szögekre integrálni. Az utóbbi 4π tényezőt ad. Így

$$I = 4\pi \int_0^\infty \left(e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1\right) r^2 dr.$$

Az integrációs tartományt az *f*(*r*) függvény (3.203) menetének megfelelően két részre bontjuk: 0-tól *d*-ig, majd *d*-től ∞-ig. Ennélfogva:

$$I = -4\pi \int_0^d r^2 dr - \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty u(r)\, r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} d^3 - \frac{4\pi}{kT} \int_0^\infty u(r)\, r^2 dr = -2b + 2\frac{a}{kT},$$ (3.204. egyenlet)

ahol az *a* és *b* két állandót jelöl. Nevezetesen:

$$a = -2\pi \int_d^\infty u(r)\, r^2 dr,$$ (3.205. egyenlet)

$$b = \frac{2\pi}{3} d^2 = 4v_0,$$ (3.206. egyenlet)

a *b* tehát megegyezik egy molekula u_0 térfogatának négyszeresével. Helyettesítsük be az *I* integrál (3.204) értékét a (3.202) állapotegyenletbe.

$$pV = NkT\left[1 + \frac{N}{V}\left(b - \frac{a}{kT}\right)\right].$$ (3.207. egyenlet)

Átrendezve:

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2}a\right)\frac{1}{1 + \frac{N}{V}b} = \frac{NkT}{V}.$$ (3.208. egyenlet)

Vegyük figyelembe, hogy gázoknál az $Nb/V \ll 1$, hiszen *Nb* a molekulák által elfoglalt térfogat négyszerese, ami sokkal kisebb, mint a teljes *V* térfogat. Ezért megtehető a következő közelítés:

$$\frac{1}{1 + \frac{Nb}{V}} \approx 1 - \frac{Nb}{V}.$$ (3.209. egyenlet)

Végül is így a

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2}a\right)(V - Nb) = NkT$$ (3.210. egyenlet)

van der Waals-féle állapotegyenletet kapjuk.

A szabadenergia (3.200) kifejezéséből kiindulva, az ismert összefüggések alapján könnyű meghatározni a valódi gázok energiagát, entrópiáját stb. az itt használt közelítésben. Ezeket gyakorlásként az olvasóra bízzuk.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az állapotegyenlet valódi gázokra is levezethető elméleti úton. A levezetésből kiderül, hogy a két molekulás clusterközelítésben (vagyis a sorfejtés második közelítésében) jutunk a van der Waals-egyenlethez. Ez ritka gázokra nagyon jó közelítést jelent, hiszen a sorfejtés az Nu_0/V hatványai szerint halad, ami ebben az esetben sokkal kisebb egynél.

A szilárd anyagok mólhője

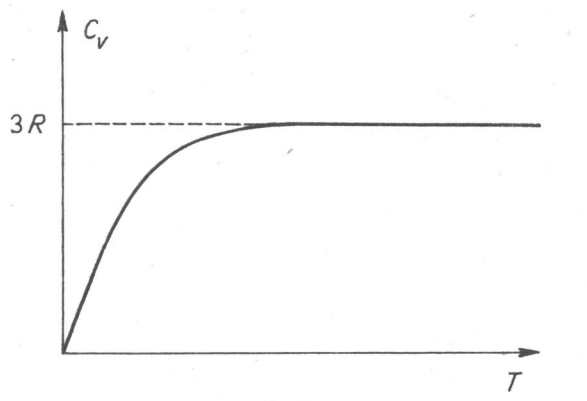
A kvantummechanikai tanulmányok bevezetéseként, az előzmények során már említettük, hogy a szilárd anyagok mólhőjének hőmérséklet szerinti változása egyike volt azoknak a jelenségeknek, amelyek – mint később kiderült – az energia kvantáltságára utalnak. Pontosabban szólva a tapasztalattal egyező magyarázatot csak az energia kvantumos szerkezete alapján sikerült adni. Egyrészt ez a tudománytörténeti vonatkozás, másrészt a statisztikus mechanika egyik szép alkalmazási lehetősége indokolja, hogy itt foglalkozzunk a kérdéssel.

Tapasztalati úton már korábban megállapították, hogy a szilárd anyagok többségének mólhője szobahőmérséklet tájékán elég nagy tartományban állandó, és az értéke közelítőleg $3R$ = 24,9 J mol^{-1} K^{-1} (47. ábra). Másrészt, alacsony hőmérsékleten, a hőmérséklet csökkentésével a mólhő is csökken a

$$C_v = \alpha T^3 + \beta T$$

törvény szerint, ahol *α és β* állandó. KCl-ra pl. *β* = 0. Általában azt találták, hogy szigetelőanyagokra *β* = 0, és a tiszta T^3-törvény igaz. A lineáris tag fémeknél ad járulékot (*β* ≠ 0), és a vezetési elektronokkal van kapcsolatban.

47. ábra -



A mólhő meghatározásához a legegyszerűbb modellt vesszük alapul. A szilárd anyagot úgy képzeljük el, hogy az anyag atomjai (vagy inkább ionjai) szabályos kristályrács rácspontjaiban vannak, és az egyensúlyi helyzet körül rezgéseket végeznek a környező atomok hatására. A klasszikus fizikai leírásban a szomszédos atomok vonzását kvázirugalmas erővel vesszük tekintetbe. A rezgő atomok mozgását az $\ddot{\mathbf{r}} = -\omega^2 \mathbf{r}$ differenciálegyenlet írja

le. Az $\omega = \sqrt{D/m}$ a rezgés körfrekvenciája, *D* a rugalmas erő együtthatója, *m* az atom (vagy ion) tömege. Jól ismert, hogy a harmonikus rezgést végző tömegpont energiája:

$$E = \frac{1}{2}m\dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\mathbf{r}^2 = \frac{1}{2}m\left(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2\right) + \frac{1}{2}m\omega^2\left(x^2 + y^2 + z^2\right).$$

Az ekvipartíció-tétel szerint minden kvadratikus tagra $kT/2$ átlagos energia jut. Ennélfogva a szilárd test mindegyik atomjának $3kT$ az átlagos energiája. Az *N* atomot tartalmazó test energiája tehát:

$$E = 3NkT.$$

Ebből az állandó térfogaton vett mólhőre

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R$$

adódik. Eszerint a szilárd anyag állandó térfogaton vett mólhője a hőmérséklettől és az anyagi minőségtől független állandó érték. Ez a Dulong–Petit-szabály, amelyet *Dulong* és *Petit* tapasztalati úton állapított meg 1819-ben. Az állandó nyomáson mért mólhő a szilárd anyagok kicsi hőtágulása miatt alig tér el ettől az értéktől.

A tapasztalattal való egybevetés az anyagi minőségtől való függetlenséget nem erősíti meg teljesen, mert pl. gyémántra szobahőmérsékleten ≈ 6 joule $\text{mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ adódik. Ennél nagyobb probléma viszont az, hogy a $T \to 0$ határesetben a mólhő nem tart zérushoz. Ez ellentmond mind a tapasztalatnak, mind a termodinamika harmadik főtételének.

Az ellentmondás okát *Einstein* ismerte fel. Előtte *Max Planck* a hőmérsékleti sugárzás frekvencia szerinti eloszlását a kvantumhipotézis bevezetésével magyarázta meg a tapasztalattal egybehangzóan. Eszerint a lineáris oszcillátor energiája a *hv* energiaadag egészszámú többszöröse: $\varepsilon_n = nhv$. Itt *v* a rezgés frekvenciáját, *h* a Planck-állandót, *n* a 0, 1, 2,... egész számokat jelenti. *Einstein* ezt a kvantumhipotézist alkalmazta a rácspontokban az egyensúlyi hely körül rezgő atomokra. Mindegyik atom három független lineáris oszcillátornak tekinthető, mivel a mozgásegyenlet az **r** helyvektor *x*, *y, z* komponenseinek megfelelően három független egyenletet jelent. Az *N* atomot tartalmazó szilárd test tehát 3*N* független lineáris oszcillátor rendszerének fogható fel. *Einstein* azt a legegyszerűbb modellt vette, amelyben mindegyik atom a többitől függetlenül *ugyanazzal* a *v* frekvenciával rezeg. Nyilvánvaló, hogy ez így nem igaz, hiszen az egyes atomok mozgása befolyásolja a szomszédokét is. Ezzel *Einstein* is tisztában volt, ezért nem is várt a modellje alapján tökéletes egyezést a tapasztalattal, de a kvantumhipotézis alkalmazásával a mólhő zérushoz tartását a $T \to 0$ határesetben kvalitatíve értelmezni tudta.

Nézzük most a számítás menetét. Kiindulunk a rendszer állapotösszegének

$$Z = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nhv}{kT}} \right)^{3N} = Z_1^{3N}$$ (3.211. egyenlet)

kifejezéséből. A

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nhv}{kT}}$$ (3.212. egyenlet)

az egy oszcillátorra vonatkozó állapotösszeg. Ez egy geometriai sor, amelynek hányadosa a $q = e^{-hv/kT} < 1$, és emiatt a sor konvergál, az összege is könnyen felírható az $(1-q)^{-1}$ képlet szerint:

$$Z_1 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hv}{kT}}}.$$ (3.213. egyenlet)

Az állapotösszegből a rendszer *E* energiája a (3.66) képlet alapján adódik:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 3N \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T} \right)_{N,V} = 3NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{hv}{kT}}} = 3N \frac{hv}{e^{-\frac{hv}{kT}} - 1}.$$ (3.214. egyenlet)

Az állandó térfogaton vett mólhőt a hőmérséklet szerinti differenciálással kapjuk meg, miközben *N* helyére az N_A Avogadro-számot írjuk:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = 3N_A hv \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT}} - 1} = 3R \frac{\left(\frac{hv}{kT} \right)^2 e^{\frac{hv}{kT}}}{\left(e^{\frac{hv}{kT}} - 1 \right)^2}.$$

Az egyszerűbb írásmód kedvéért célszerű bevezetni a $\Theta = \frac{hv}{kT}$ jelölést. Ezt a hőmérséklet dimenziójú mennyiséget, amely a *v* frekvencián keresztül függ az anyagi minőségtől, a szilárd test karakterisztikus hőmérsékletének nevezzük. Ezzel a jelöléssel:

$$C_V = 3R\frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}}-1\right)^2}.$$ (3.215. egyenlet)

A szilárd anyag mólhőjének hőmérséklettől való függését ez a kifejezés írja le az Einstein-modellben.

Nézzük meg e kifejezésnek két határesetét: a karakterisztikus hőmérséklethez képest nagy, illetve kicsi *T* hőmérsékletekre.

A *magas hőmérsékletek határesetén* $T \gg \Theta$, ezért az exponenciális függvény sorfejtése alapján a *Θ/T*-ben magasabb hatványú tagok elhagyásával kapjuk:

$$C_V = 3R \quad (\text{ha } T \gg \Theta).$$ (3.216. egyenlet)

Vagyis, a karakterisztikus hőmérséklethez képest magas hőmérsékleteken az Einstein-elmélet a Dulong–Petit-szabályra vezet.

Nézzük most a $T \ll \Theta$, illetve a *T*→0 határesetet. Ekkor a (3.215) kifejezés nevezőjében az exponenciális függvény mellett az 1 elhagyható, és így a

$$C_V = 3R\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\Theta}{T}}$$ (3.217. egyenlet)

kifejezés adódik. Ez a függvény zérushoz tart, midőn *T*→0, tehát $C_V \to 0$ az abszolút zérusponton, megegyezésben a termodinamika harmadik főtételével. A zérushoz tartás azonban meglehetősen erős a tapasztalati $C_V \sim T^3$ törvényhez képest. Ez az eltérés a modell túl egyszerű voltával van kapcsolatban. Nevezetesen, a rácspontokban levő atomok rezgése nem tekinthető egymástól független harmonikus rezgésnek. A pontosabb tárgyalásnál a kristályrácsnak mint egésznek a kollektív rezgéseit kell figyelembe vennünk, amelynek során különböző sajátfrekvenciákat kapunk.

Az Einstein-modell alapján végzett számításból az is kiderül, hogy a szilárd anyagok mólhője miért nem változik egyformán minden anyagra a szobahőmérséklet körüli tartományban. Egyszerűen azért, mert a *Θ* karakterisztikus hőmérséklet az anyag szerkezetétől függően eltérő lehet az egyes anyagokra.

Az Einstein-féle elméletet pontosították az említett kollektív rezgések tekintetbe vételével. Röviden vázoljuk a gondolatmenetet. Képzeljünk el *N* atomból álló kristályrácsot. Az atomok a rácspontokban helyezkednek el, ahol az egyensúlyi helyzet körül rezgéseket végeznek a hőmérséklettől függően. Ezek a rezgések nem függetlenek egymástól, hanem egymást befolyásolják, és ennek megfelelően bonyolult csatolt differenciálegyenletekkel írhatók le. A mechanika könyvben [12] megmutattuk, hogy az egyensúlyi hely körüli kis rezgések leírására a

[12] Nagy Károly: Elméleti mechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 364. o.

részecskék (atomok) 3*N* helykoordinátái helyett *Rayleigh* nyomán bevezethetők az ún. normál koordináták, amelyek a harmonikus rezgések differenciálegyenleteit elégítik ki ν_1, ν_2,..., ν_{3N} sajátfrekvenciákkal. A normál koordináták nem egy-egy rácspontbeli atomhoz vannak rendelve, hanem az egész szilárd testet jellemzik. A szilárd anyag tehát a rezgések szempontjából végül is 3*N* független lineáris oszcillátornak fogható fel a ν_1, ν_2,..., ν_{3N} sajátfrekvenciákkal.

Az energiát az oszcillátorenergiák összegeként kapjuk meg. A *k*-adik oszcillátor energiája a (3.213) képlet alapján:

$$E_k = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_1^{(k)}}{\partial T}\right)_V = \frac{h\nu_k}{e^{\frac{h\nu_k}{kT}}-1}.$$

A szilárd anyag teljes energiája tehát:

$$E = \sum_{k=1}^{3N} E_k = \sum_{k=1}^{3N} \frac{h\nu_k}{e^{\frac{h\nu_k}{kT}}-1}. \quad \text{(3.218. egyenlet)}$$

Az energia kiszámításához ismernünk kell a szilárd test sajátfrekvenciáit. A *Max Bont* és *Kármán Tódor* által elvégzett meglehetősen bonyolult számítás helyett mi itt egy egyszerűbb eljárást mutatunk be. Ez a tárgyalás *Debye*től származik. Arra az alapgondolatra épül, hogy a szilárd testet folytonos anyageloszlásúnak tekintjük és a benne meghatározott határfeltételek mellett kialakuló rugalmas állóhullámok számát határozzuk meg. E hullámmódusok frekvenciáit fogjuk azonosítani a keresett oszcillátorfrekvenciákkal. Megjegyezzük, hogy a kontinuummechanikai modell természetesen csak közelítésként alkalmazható, mégpedig akkor, ha a hullámok hullámhosszai sokkal nagyobbak a rácsállandónál. Ez a közelítés az alacsony frekvenciákra jó.

A rugalmas állóhullámok számát meghatároztuk az Elméleti mechanika könyvünkben egy *Ortvay Rudolf* nevéhez fűződő gondolatmenettel kocka alakú szilárd testre [13] . Az eredmény a test alakjától független, ezért az minden további nélkül átvehető.

A *v* frekvenciánál nem nagyobb frekvenciájú állóhullámok száma:

$$z(\nu) = \frac{4\pi}{3}V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu^3, \quad \text{(3.219. egyenlet)}$$

ahol c_l, illetve c_t az izotrop szilárd közegben terjedő longitudinális, illetve transzverzális rugalmas hullámok terjedési sebességét jelenti.

A ν_1, ν_2,..., ν_{3N} sajátfrekvenciákat *Debye* nyomán az első 3*N* állóhullám rezgésszámaival vesszük azonosnak. A legmagasabb ν_m frekvenciát a (3.219) egyenletből számíthatjuk ki úgy, hogy a $z(\nu_m)$ szám helyére 3*N*-et írunk. Vagyis:

[13] Nagy Károly: Elméleti mechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1985. 231-237. o.

$$\nu_m^3 = \frac{9N}{4\pi V}\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)^{-1}.$$ (3.220. egyenlet)

Szükségünk lesz még a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső állóhullámok *dz*(*v*) számára. Ezt a (3.219) differenciálásával kapjuk meg:

$$dz(\nu) = 4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\nu^3 d\nu.$$ (3.221. egyenlet)

A *v* rezgésszámú állóhullám a szilárd test energiájához a (3.218) szerint átlagosan $h\nu\left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^{-1}$ mennyiséggel járul hozzá. Ezért a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső állóhullámok átlagos energiája:

$$dE_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}dz(\nu) = 4\pi V\left(\frac{1}{c_l^3}+\frac{2}{c_t^3}\right)\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}d\nu.$$

A szilárd test teljes energiáját ebből a frekvenciára vett integrálással kapjuk meg. Az integrációs tartomány 0-tól a ν_m maximális frekvenciáig terjed. Tehát

$$E = \frac{9Nh}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m}\frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}.$$ (3.222. egyenlet)

Vegyük észre, hogy ez a Debye-féle kontinuummechanikai tárgyalás kikerüli a ν_1, ν_2,..., ν_{3N} sajátfrekvenciák meghatározását azáltal, hogy a (3.218)-ban az összegzést integrállal helyettesíti. Tulajdonképpen ez teszi lehetővé az energia viszonylag egyszerű kiszámítását.

Vezessük be itt is az anyagra jellemző Θ karakterisztikus hőmérsékletet, amelyet most a maximális sajátfrekvenciával definiálunk a következőképpen:

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k}.$$

Az $x = \frac{h\nu}{kT}$ új integrációs változóra áttérve:

$$E = 9NkT\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3 dx}{e^x-1}.$$ (3.223. egyenlet)

Ebből az állandó térfogaton vett mólhőt a hőmérséklet szerinti differenciálással kapjuk meg:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R\left[12\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - 3\frac{\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1}\right].$$ (3.224. egyenlet)

A Debye-féle elmélet ezt a kifejezést adja az izotrop szilárd anyag mólhőjére. Benne szerepel az anyag szerkezetére jellemző *Θ* karakterisztikus hőmérséklet, ezért a (3.224) kifejezés nemcsak a hőmérséklettől való függést, hanem az anyagi minőséggel való változást is leírja.

A tapasztalattal való egybevetés azt mutatja, hogy a Debye-féle elmélet alacsony hőmérsékleteken nagyon jó egyezést mutat a megfigyelésekkel. Magas hőmérsékleten szintén jó az egyezés. A közepes hőmérsékletek tartományában azonban megmutatkozik az elmélet közelítő jellege. Nevezetesen azt tapasztaljuk, hogy a *Θ* karakterisztikus hőmérséklet egy kicsit változik a hőmérséklettel.

Nézzük meg a mólhő (3.224) kifejezésének egészen alacsony, illetve magas hőmérsékletekre érvényes alakjait.

Vegyük először a $T \ll \Theta$ alacsony hőmérsékletekre vonatkozó közelítést. A (3.224)-ben szereplő integrál felső határa most igen nagy szám, ezért jó közelítéssel végtelennek vehető. Akkor pedig az integrál kiszámítható, és értéke $\pi^4/15$. A zárójel második tagja a nevezőbeli exponenciális függvény miatt elhagyható kicsi. A $T \ll \Theta$ alacsony hőmérsékletekre tehát a

$$C_V = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3$$ (3.225. egyenlet)

képletet kapjuk. Ebből látszik, hogy a mólhő a $C_V \sim T^3$ törvény szerint tart zérushoz, amikor $T \to 0$.

A $T \gg \Theta$ magas hőmérsékleteken az exponenciális függvény sorának első két tagjával helyettesíthető, és így a

$C_V = 3R$ (3.226. egyenlet)

Dulong-Petit-törvény adódik.

Nagyon magas hőmérsékleteken a Dulong–Petit-törvény és a tapasztalat között eltérés mutatkozik. Ennek *Max Born* és *Bródy Imre* adta meg a magyarázatát. Az ismertetésétől eltekintünk, csupán megjegyezzük, hogy egészen magas hőmérsékleteken a rácsrezgések amplitúdói nagyok lesznek, a rezgések anharmonikusokká válnak. Ez módosítja a Dulong–Petit-törvényt.

Paramágneses anyagok mágneses térben

A paramágneses anyagok molekulái eleve rendelkeznek permanens mágneses nyomatékkal. A szilárd paramágnesekre az előző pontban is alkalmazott modellt vesszük alapul, miszerint a molekulák (vagy ionok) szabályos térrács pontjaiban helyezkednek el. A nyomatékok iránya teljesen

rendezetlen, amíg mágneses tér nincs jelen. A mágneses tér bekapcsolásával a nyomatékok rendeződni kezdenek, megpróbálnak beállni a tér irányába. Ezt azonban teljesen nem tehetik meg, mert a molekulák hőmozgása akadályozza a beállást. A külső tér hatására létrejövő mágnesezettség tehát a tér erősségén kívül függ a hőmérséklettől is. Most azt tűzzük ki feladatul, hogy a mágnesezettségnek a hőmérséklettől való függését megállapítsuk. Mivel a jelenségnek és a magyarázatának is csak a lényegét akarjuk bemutatni, ezért egy egyszerű modellt választunk, és még további egyszerűsítéseket teszünk.

Feltesszük, hogy a rácspontokban levő molekuláknak csak spinnel kapcsolatos mágneses nyomatékuk van, vagyis a pálya-impulzusnyomatékuk zérus. A saját mágneses nyomatéknak két lehetséges állapota van: a mágneses tér irányába vagy azzal ellentétesen állhat be. Adott *T* hőmérsékleten egy részük a tér irányába, a többi az ellenkező irányba áll. Jelöljük *N*-nel az összes molekula számát, amiből *n* nyomatéka mutat a tér irányába, *N* −*n* vele ellentétesen. Az eredő nyomaték e két lehetséges állapotra vett középérték lesz.

A következőkben csak a mágneses tulajdonságokat vizsgáljuk, ezért az előző pontban tárgyalt egyensúly körüli termikus rezgéseket figyelmen kívül hagyjuk. A molekuláknak egymásra kifejtett hatásától is eltekintünk. Pontosabban szólva, olyan gyengének vesszük, hogy a kölcsönhatási energiát elhanyagoljuk az energiaegyenletben. Ugyanakkor a kölcsönhatás szükséges az egyensúly beállításához.

Jelöljük **m**-mel egy molekula mágneses nyomatékát, **H**-val a molekula helyén a mágneses térerősségvektort. A **H**-ban a külső téren kívül benne van a többi molekula mágneses nyomatéka által keltett mágneses tér is, de ettől a tett feltevésünk alapján eltekintünk, és ennek megfelelően **H** a külső teret jelenti. A molekula mágneses kölcsönhatási (vagy potenciális) energiája $\varepsilon = -\mathbf{mH}$. Mivel a molekulák egymás közötti kölcsönhatását elhanyagoljuk, ezért az *N* molekulát tartalmazó paramágneses anyag teljes energiája az egyes molekulák energiáinak az összege lesz. Ebből következik, hogy a paramágnes állapotösszege az egymolekulára vett Z_1 állapotösszeg *N*-edik hatványa. Vagyis:

$$Z = Z_1^N. \quad \text{(3.227. egyenlet)}$$

Elég tehát a továbbiakban a Z_1-gyel foglalkoznunk, mert belőle már könnyen adódik az egész test állapotösszege.

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}},$$

ahol az összegezés a molekula lehetséges állapotaira értendő. Most két állapot van a spin $\pm\frac{1}{2}$ sajátállapotainak megfelelően: $\varepsilon_1 = -\mathbf{mH}$, $\varepsilon_2 = \mathbf{mH}$. Ennek alapján:

$$Z_1 = e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} = e^{\frac{mH}{kT}} + e^{-\frac{mH}{kT}} = 2\cosh\frac{mH}{kT}. \quad \text{(3.228. egyenlet)}$$

A molekulaállapotok bekövetkezésének valószínűségeit a Boltzmann-eloszlás adja meg. Nevezetesen annak a valószínűsége, hogy valamelyik találomra kiválasztott molekula mágneses nyomatéka a tér irányába mutasson:

$$w_1 = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = \frac{1}{Z_1} e^{\frac{mH}{kT}},$$ (3.229. egyenlet)

az ellentétes irányúé:

$$w_2 = \frac{1}{Z_1} e^{-\frac{mH}{kT}}.$$ (3.230. egyenlet)

E valószínűségek ismeretében a paramágnes bármelyik fizikai mennyiségének a középértékét ki tudjuk számítani, és mint tudjuk, ezt azonosítjuk a megfelelő mennyiség tényleges értékével.

Nézzük először a mágneses nyomaték, majd az energia középértékét. A tér irányába mutató nyomaték eredője tehát:

$$\bar{m} = w_1 m + w_2 (-m) = \frac{m}{Z_1}\left(e^{\frac{mH}{kT}} - e^{-\frac{mH}{kT}}\right) = \frac{2m}{Z_1} \sinh\frac{mH}{kT} = m \operatorname{th}\frac{mH}{kT}.$$ (3.231. egyenlet)

Az energia középértéke:

$$\bar{\varepsilon} = w_1 \varepsilon_1 + w_2 \varepsilon_2 = \frac{mH}{Z_1}\left(-e^{\frac{mH}{kT}} + e^{-\frac{mH}{kT}}\right) = -mH \operatorname{th}\frac{mH}{kT}.$$ (3.232. egyenlet)

A Z_1 állapotösszeg (3.228) kifejezését figyelembe véve, látható, hogy az $\bar{m}$ és az $\bar{\varepsilon}$ közvetlenül a Z_1-ből is kiszámítható a következőképpen:

$$\bar{m} = kT\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial H}\right)_T,$$ (3.233. egyenlet)

$$\bar{\varepsilon} = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial T}\right)_H.$$ (3.234. egyenlet)

Ez az utóbbi képlet már korábbról is jól ismert, mind a kanonikus, mind a Boltzmann-eloszlásnál érvényes.

Természetesen ugyanezek a képletek érvényesek az egész paramágneses anyagra, de akkor Z_1 helyére a Z írandó. Így adódik a test mágneses tér irányú átlagos mágneses nyomatékára:

$$M = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial H}\right)_T = NkT\left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial H}\right)_T = N\bar{m} = Nm \operatorname{th}\frac{mH}{kT},$$ (3.235. egyenlet)

valamint az energiájára:

$$E = -NmH \ \mathrm{th}\frac{mH}{kT} = -MH.$$ (3.236. egyenlet)

A térfogategység átlagos mágneses nyomatéka az anyag mágnesezettsége:

$$\mathcal{M} = \frac{M}{V} = \frac{N}{V} m \ \mathrm{th}\frac{mH}{kT}.$$ (3.237. egyenlet)

Ez a keresett képlet, amely megadja a mágnesezettségnek a térerősségtől és a hőmérséklettől való függését.

Abban a határesetben, amikor az $mH \ll kT$, a th $x \approx x$ közelítést vehetjük, és ekkor a paramágneses anyag mágnesezettségére az

$$\mathcal{M} \approx \frac{Nm^2}{VkT} H$$ (3.238. egyenlet)

kifejezést kapjuk. Eszerint az $\mathcal{M}$ egyenesen arányos a helyi mágneses tér erősségével, és fordítva arányos a hőmérséklettel. Ez a (3.238) képlet mennyiségileg fejezi ki azt a törvényszerűséget, hogy a tér igyekszik beállítani a mágneses nyomatékokat a saját irányába, a hőmozgás viszont ezt akadályozza.

A

$$\chi \approx \frac{Nm^2}{VkT}$$ (3.239. egyenlet)

arányossági tényezőt az illető paramágneses anyag mágneses *szuszceptibilitás*ának nevezzük. Eszerint a paramágneses szuszceptibilitás fordítva arányos az abszolút hőmérséklettel. Ezt a törvényt *P. Curie* fedezte fel 1895-ben, és az irodalom az iránta való tiszteletből Curie-törvény néven tartja számon.

A tapasztalattal való egybevetés azt mutatja, hogy sok paramágneses sóra egészen alacsony hőmérsékletig nagyon jó az egyezés. Ez arra utal, hogy az egyszerű modellünknél tett feltevések, különösen hogy a molekulák mágneses nyomatékai egymással elhanyagolható mértékben hatnak kölcsön, igazak. Valószínű, hogy ennek az az oka, hogy a gyakorlatban használt paramágneses anyagok molekulái elég nagyok, és emiatt a mágneses nyomatékok, amelyek a molekulák valamilyen ionjához kapcsolódnak valóban távol vannak egymástól, és így a kölcsönhatásuk elhanyagolhatóan kicsi.

Az erős mágneses terekre és alacsony hőmérsékletekre vonatkozó $mH \gg kT$ határesetben a th $x \approx 1$, és ezért

$$\mathcal{M} = \frac{Nm}{V},$$ (3.240. egyenlet)

ami azt jelenti, hogy a molekulák mind beálltak a tér irányába, a mágnesezettség elérte a telítettségét.

Mi itt az egyszerűség és a számítások megkönnyítése kedvéért azt az esetet tárgyaltuk, amikor a molekuláris mágneses nyomaték csak a spintől származik. Az általános esetben az elektronok pálya-impulzusnyomatéka is okoz mágneses nyomatéket, és végeredményben az eredő impulzusnyomaték van kapcsolatban a molekula mágneses nyomatékával. A fizikai lényegen ez a bonyolultabb eset sem változtat, csak azt eredményezi, hogy a számítások nehezebbek. Ha az eredő impulzusnyomaték kvantumszámát *j*-vel jelöljük, akkor a kvantummechanika szerint a mágneses nyomatékok 2*j* + 1 féleképpen állhatnak be a mágneses térhez képest. Az itt nem részletezett számítás eredményeképpen az adódik, hogy a mágnesezettség az $mH \ll kT$ közelítésben:

$$\mathcal{M} = \frac{Nm^2}{kT}\frac{j+1}{3j}H.$$ (3.241. egyenlet)

Az általunk tárgyalt speciális esetben a $j = \frac{1}{2}$, és így a (3.241) általános képlet a (3.238)-ra egyszerűsödik.

E pont befejezéseként még megemlítjük, hogy a paramágneses anyagok mólhőjéhez a mágnesezettség is ad járulékot. Ugyanis a (3.235) mágneses energia az *M*-en keresztül tartalmazza a hőmérsékletet, és emiatt annak hőmérséklet szerinti differenciálhányadosa nem zérus:

$$C_{\mathrm{m}} = \left(\frac{\partial E_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_H = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H H.$$ (3.242. egyenlet)

A (3.234) figyelembevételével kapjuk:

$$C_{\mathrm{m}} = \frac{Nm^2H^2}{kT^2}\operatorname{sech}^2\frac{mH}{kT}.$$ (3.243. egyenlet)

A sech *x* függvény alakját tekintve, belátható, hogy C_{m}-hez az $mH \approx kT$ környezetéből adódik jelentősebb járulék.

Negatív hőmérséklet

A statisztikus mechanikában egy rendszer hőmérsékletét a (3.20) és (3.21) szerint az

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=k\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$ (3.244. egyenlet)

képlettel értelmeztük. Általában olyan fizikai rendszerekkel van dolgunk, amelyeknél az entrópia és az állapotszám monoton növekvő függvénye az energiának. Ennek megfelelően a hőmérsékletet definiáló képletben előforduló differenciálhányadosok pozitívak, következésképpen az abszolút hőmérséklet pozitív mennyiség.

Az előző pontban tárgyalt paramágneses anyag egyszerű modelljén megmutatjuk, hogy bizonyos fizikai rendszereknek lehetnek negatív hőmérsékletű állapotai is. Az ilyen állapotokban az entrópia és az állapotszám a (3.24) szerint monoton csökken az energia növekedésével.

A részletesebb vizsgálathoz először meg kell határoznunk a rendszer entrópiáját, illetve az adott makroszkopikus állapothoz tartozó mikroállapotok számát. Gondoljuk el, hogy a mágneses nyomatékkal rendelkező molekulák az alkalmazott külső mágneses tér hatására úgy helyezkednek el a rácspontokban, hogy spinjeik a tér irányába vagy azzal ellentétesen mutatnak. (Itt ismét feltesszük az egyszerűség kedvéért, hogy a pályanyomaték zérus.) Tegyük fel, hogy az N molekula közül n darabnak a mágneses nyomatéka áll a tér irányában, és $N-n$ ellentétesen. Ennek a makroállapotnak az energiája:

$$E(n)=n\varepsilon_1+(N-n)\varepsilon_2=-nmH+(N-n)mH=(N-2n)mH.$$ (3.245. egyenlet)

Ez az állapot annyiféleképpen valósítható meg, ahányféleképpen elhelyezhetők a molekulák a rácspontokba úgy, hogy közülük n darab mágneses nyomatéka (vagy spinje) a külső tér irányába mutat és a többi ellentétesen. Ez a szám

$$\Omega(n)=\frac{N!}{n!(N-n)!},$$ (3.246. egyenlet)

ugyanis az egyirányú nyomatékok közül bármelyiket cserélem fel egy másikkal, az nem jelent új mikroállapotot. Ezért kell az $N!$-t a nevezőbeli tényezőkkel elosztani. Az $\ln n! = n \ln n - n$ Stirling-képlet felhasználásával az entrópiára kapjuk:

$$S(n)=k\ln\Omega=k\ln\frac{N!}{n!(N-n)!}=k\left[N\ln N-n\ln n-(N-n)\ln(N-n)\right].$$ (3.247. egyenlet)

Ezekből a képletekből látszik, hogy a makroállapotokat az n paraméter jellemzi.

Számítsuk ki ezek után a rendszer hőmérsékletét a (3.244) képlet alapján.

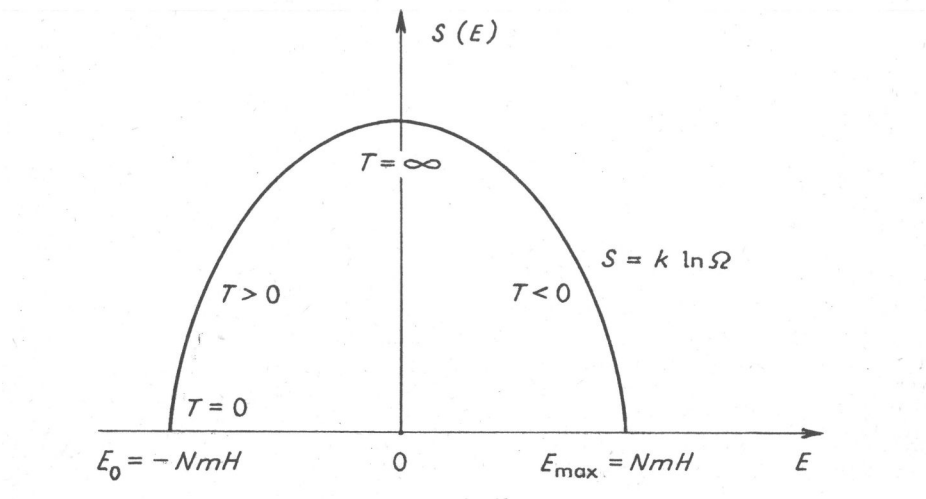
$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S(n)}{\partial n}\frac{\partial n}{\partial E}=-\frac{1}{2mH}k\ln\frac{N-n}{n}=\frac{k}{2mH}\ln\frac{n}{N-n}.$$ (3.248. egyenlet)

Ebből kiolvasható, hogy a hőmérséklet lehet negatív is, sőt az is kiderül, hogy mikor. Nevezetesen, $T>0$, ha $n>N/2$, és $T<0$, amikor $n<N/2$. A negatív hőmérsékletű állapot akkor következik be, amikor a molekuláknak több mint a fele a mágneses térrel ellentétes irányba áll be. Nyilvánvaló, hogy negatív hőmérsékletű állapotot úgy nem lehet előállítani, hogy a testet egy hőtartóba helyezzük. Ez különleges körülmények között jöhet csak létre. Olyan esetekben, amikor a rendszernek van egyfajta viselkedése, amelyik a többi sajátsággal vagy mozgásformával csak igen gyengén hat kölcsön, és ezért erre a viselkedésre nézve a többitől függetlenül beállhat egy ún. belső egyensúlyi állapot, amelynek negatív hőmérséklet is megfelelhet. A paramágneses mágnesezettség példájánál maradva, a spinek beállása a mágneses tér irányába szinte semmilyen (vagy csak igen gyenge) kölcsönhatásban nincs a rácsrezgésekkel. Ezért a spinek elrendeződése a rácsrezgésektől függetlenül maguk között egy ún. belső egyensúlyhoz vezethet, amely ugyanakkor a pozitív hőmérsékletű rácsrezgésekkel nincs egyensúlyban. A spinegyensúlyi elrendeződéshez – mint láttuk – tartozhat negatív hőmérséklet is, ha a mágneses térhez képest antiparalel beállások többségben vannak az egyirányúhoz képest.

A negatív hőmérséklet olyan rendszereknél fordulhat elő, amelyeknek *véges* maximális energiájuk van. A mágneses nyomatékoknál erről van szó, hiszen $E_{max} = NmH$. Ezzel szemben ha részecskék rendszerének termikus mozgását nézzük, a mozgási energia bármilyen nagy lehet, annak nincs véges felső korlátja. Ezekre a mozgásokra nézve nem is lehet negatív hőmérsékletű egyensúlyi állapot.

A paramágneses anyagok általunk tárgyalt egyszerű modelljét tekintve, szépen szemlélteti az említett viszonyokat a 48. ábra. Amint a mágneses energia az $E_0 = -NmH$ állapotból kiindulva nő, vele együtt nő az entrópia is mindaddig, amíg el nem éri az E=0-nak megfelelő S_{max} értéket. Ebben az (E_0, 0) intervallumban az entrópiának energia szerinti deriváltja pozitív, és a (3.244) szerint vele együtt a hőmérséklet is. Az E = 0-nál a derivált zérussá válik, ennek megfelelően a hőmérséklet végtelenné. Amint az energia tovább nő E = 0-tól egészen az $E_{max} = NmH$ értékig, a hőmérséklet negatív értékeken keresztül tart a $-\infty$-ből zérusig. Az E = 0-nál a hőmérsékletnek ugrása van, mert ehhez a ponthoz a $T = \pm\infty$ tartozik. Az $E_0 = -NmH$ alapállapot és az $E_{max} = NmH$ állapot csak egyféleképpen valósíthatók meg, ezért ezekben az állapotokban az entrópia zérus. Az E_{max} energiájú állapotban minden molekula spinje ellentétes irányú a mágneses térrel, míg az $E_0 = -NmH$ energiájú állapotban valamennyi a tér irányába áll be. Az $E_0<E<E_{max}$ közbenső energiájú állapotok olyanok, amelyekben a molekulaspinek egy része tér irányú, a többi ellentétes. Az E=0-nak az az állapot felel meg, amikor ugyanannyi molekulaspin mutat a mágneses tér irányába, mint vele ellentétesen.

48. ábra -



Először *Purcell*nek és *Pound*nak sikerült negatív hőmérsékletű állapotot előállítaniuk 1951-ben. Lítium-fluorid-kristály magspinjeit, illetve a mag saját mágneses nyomatékait erős mágneses térrel beállították egyirányba, majd a mágneses teret olyan gyorsan ellenkező irányúra változtatták, hogy a spinek ezt nem tudták követni. így a végállapotban a magmágneses nyomatékok a térrel ellentétesen álltak, aminek viszont a fentiek szerinti negatív spinhőmérséklet felel meg.

A hőmérsékleti sugárzás statisztikus mechanikai tárgyalása

A 19. pontban már foglalkoztunk a hőmérsékleti sugárzással a fenomenológiai termodinamika keretein belül. A főtételek alapján sikerült megállapítanunk az egyensúlyi állapotra a Kirchhoff-, a Stefan-Boltzmann-, valamint a Wien-féle eltolódási törvényt. Azt viszont nem lehetett fenomenológiai módszerekkel meghatározni, hogyan függ a hőmérsékleti sugárzás energiája a frekvenciától és a hőmérséklettől. Emlékezzünk vissza az (1.357) képlettel kifejezett Wien-féle törvényre. Az itt szereplő $\mathcal{F}(\nu/T)$ függvény konkrét alakját a fenomenológiai termodinamika alapján nem tudtuk meghatározni. A klasszikus fizika ennél a feladatnál olyan ponthoz érkezett, ahol drámaian mutatkozott meg érvényességének korlátozott volta. A kvantummechanikai tanulmányokból ismeretes, hogy e kérdés vizsgálata során jutott *Planck* a kvantumhipotézishez, amely kiindulópontja lett a fizika huszadik századi csodálatos fejlődésének.

Természetes módon vetődött fel a gondolat, hogy ha a fenomenológiai módszerek nem alkalmasak az energia frekvencia szerinti eloszlásának a meghatározására adott hőmérsékleten, akkor a már ismert és a gázok viselkedésének leírásánál sikerrel alkalmazott statisztikus mechanikát

használjuk fel a szóban forgó feladat megoldására. Ez annál inkább indokolt, mivel a statisztikus mechanika alapvető eloszlásainak a levezetésénél a vizsgált rendszer vagy részrendszer konkrét szerkezetét (tehát hogy milyen elemekből épül fel) nem vettük figyelembe. A molekulák vagy atomok rendszere helyett ugyanolyan joggal tekinthetjük elektromágneses állóhullámok rendszerét is.

Gondoljunk el egy *l* élhosszúságú kocka alakú üreget, amelynek falai ideális vezetők. Adott *T* hőmérsékleten egyensúlyi állapotban az üregben különböző frekvenciájú állóhullámok alakulnak ki a tér minden irányában. A kvantummechanika bevezető részében már foglalkoztunk a kérdéssel, és ott meghatároztuk a *v* és a *v* + *dv* frekvenciaközbe eső állóhullámok számát [14], amelyre a

$$dN_\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 d\nu$$ (3.249. egyenlet)

kifejezést kaptuk. Itt *V* az üreg térfogatát jelenti. Jelöljük ε_V-vel a *v* frekvenciájú állóhullám energiáját. Ennek középértékét meg kell szorozni az állóhullámok dN_V számával, hogy megkapjuk a *v* és *v* + *dv* frekvenciaközbe eső sugárzás dE_V energiáját.

$$dE_\nu = \overline{\varepsilon_\nu} dN_\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \overline{\varepsilon_\nu} \nu^2 d\nu.$$ (3.250. egyenlet)

A térfogattal elosztva, a *dv* frekvenciasáv $u_V dv$ energiasűrűségét kapjuk:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \overline{\varepsilon_\nu} \nu^2 d\nu.$$ (3.251. egyenlet)

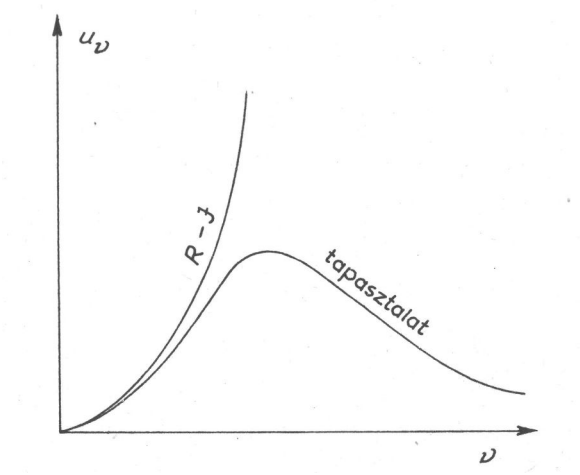
Ki kell számítanunk az állóhullámok $\overline{\varepsilon_\nu}$ átlagos energiáját. Ehhez szükségünk van az állóhullámok eloszlásfüggvényére, vagyis arra a függvényre, amely megadja, hogy milyen valószínűséggel fordulnak elő a különböző frekvenciájú állóhullámok. Ennek ismeretében a szokásos módon lehet az $\overline{\varepsilon_\nu}$ középértéket kiszámítani.

Ezt a számítást azonban megtakaríthatjuk, ha figyelembe vesszük, hogy mindegyik állóhullámnak egy harmonikus oszcillátor felel meg, és a sugárzás energiája ezen oszcillátorok energiáinak az összegével egyenlő [15]. Az üregben kialakult állóhullámok rendszere tehát felfogható egymástól független harmonikus oszcillátorok rendszerének is. A keresett $\overline{\varepsilon_\nu}$ átlagos energia így egy lineáris oszcillátor közepes energiája lesz, amely az ekvipartíció tétele szerint *kT*. Ezt kell a (3.251) képletben az $\overline{\varepsilon_\nu}$ helyére behelyettesíteni, és megkapjuk a keresett energiaeloszlást:

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi}{c^3} kT\nu^2.$$ (3.252. egyenlet)

[14] Nagy Károly: Kvantummechanika. Tankönyvkiadó, Budapest, 1978. 29. o. (1.54) képlet.
[15] Ismét hivatkozunk az előbb idézett kvantummechanika tankönyvre, ahol ez megtalálható.

49. ábra -



Ez a Rayleigh–Jeans-törvény, amely egyrészt ellentétben van a tapasztalattal, másrészt a termodinamika harmadik főtételének sem felel meg, ugyanis belőle a sugárzásra a hőmérséklettől független hőkapacitás adódik, és az nem válik zérussá az abszolút zérusponton. A tapasztalattal való egybevetés alacsony frekvenciákra még elég jó egyezést mutat, de magasabb frekvenciákra igen nagy az eltérés (1. a 49. ábrát). A kvantummechanikából már ismerjük az ellentmondás feloldását. Nevezetesen azt, hogy ekkor vezette be *Planck* a kvantumhipotézist, miszerint az oszcillátor energiája nem folytonos, hanem *hv* nagyságú energiaadagok egészszámú többszöröse: $\varepsilon_V = nhv$. Ennélfogva az oszcillátorra nem érvényes az ekvipartíció tétele, az átlagos energiát a kvantált energiaértékek alapján kell kiszámítani. Ezt a számítást már elvégeztük a szilárd anyag fajhőjének tárgyalásakor, és egy lineáris oszcillátor átlagos energiájára a (3.214) szerint

$$\overline{\varepsilon_\nu} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$ (3.253. egyenlet)

adódott. Ezt kell a (3.251) kifejezésbe behelyettesíteni, és megkapjuk a tapasztalattal nagyon jól egyező

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$ (3.254. egyenlet)

Planck-törvényt. Belőle egyszerűen adódik a Stefan–Boltzmann-törvény, valamint a Wien-féle eltolódási törvény is.

Mielőtt ezt megmutatjuk, térjünk vissza a lineáris oszcillátor átlagos energiájának (3.253) kifejezéséhez. Vegyük ennek értékét két határesetben. Nevezetesen, legyen először $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$, majd $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$. Az előbbi esetben az exponenciális függvény hatványsorában a lineáris tagnál magasabb hatványúak nyugodtan elhagyhatók. Így az $\overline{\varepsilon_\nu} = kT$ ekvipartíció-tételhez jutunk. Ez a határeset adott hőmérsékleten az alacsony frekvenciáknak felel meg. A Planck-törvény ekkor a Rayleigh–Jeans-törvénybe megy át. Valóban, alacsony frekvenciákra jó az egyezés a tapasztalat és a Rayleigh–Jeans-törvény között.

A $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ határesetben, tehát nagy frekvenciákra a nevezőbeli exponenciális függvény nagyon nagy, ezért mellette az 1 nyugodtan elhagyható anélkül, hogy jelentősebb hibát követnénk el. Ekkor az oszcillátor átlagos energiája;

$$\overline{\varepsilon_\nu} = h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}},$$

az energiasűrűség pedig:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}. \quad \text{(3.255. egyenlet)}$$

Ez a Wien-féle sugárzási törvény, amely magas frekvenciákra jól egyezik a tapasztalattal.

Megjegyezzük, hogy a Wien-féle törvény levezethető közvetlenül is, ha feltételezzük, hogy a sugárzás $\varepsilon = h\nu$ energiájú és $p = h\nu/c$ impulzusú részecskék, az ún. fotonok összessége, és ezeket a részeket klasszikus fizikai értelemben (a gázmolekulákhoz hasonlóan) a Boltzmann-statisztikával írjuk le. Az így adódó frekvencia szerinti eloszlás azonban csak a magas frekvenciákra ad jó egyezést a tapasztalattal, a többire nem. Ennek az az oka, hogy a fotonok nem úgy viselkednek, mint a klasszikus részecskék, rájuk nem a Boltzmann-statisztika érvényes.

Térjünk vissza a hőmérsékleti sugárzás energiájának a frekvenciák szerinti eloszlását helyesen leíró Planck-törvényhez. Megmutatjuk, hogy belőle egyszerűen következik a termodinamikában már megbeszélt Stefan–Boltzmann-, és a Wien-féle eltolódási törvény.

Integráljuk a Planck-törvény mindkét oldalát a frekvenciákra 0-tól ∞-ig. A bal oldalon a sugárzás teljes, vagyis az összes frekvenciára összegezett energiasűrűségét kapjuk:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu.$$

Vezessük be ν helyett az $x = \frac{h\nu}{kT}$ új integrációs változót. Ezzel:

$$u = \frac{8\pi k^4}{c^3 h^3} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Az integrál értéke táblázatból kiolvasható:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Ezt figyelembe véve végül megkapjuk a Stefan–Boltzmann-törvényt:

$u = aT^4$, (3.256. egyenlet)

ahol

$$a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{h^3 c^3}.$$ (3.257. egyenlet)

Az *a* együttható értékét a statisztikus mechanikai tárgyalás univerzális állandókra vezeti vissza. Ezek ismert értékeiből *a* kiszámítható. A fenomenológiai termodinamikában az *a* együttható empirikus adatként szerepelt.

Végül nézzük a Wien-féle eltolódási törvényt. A frekvencia szerinti eloszlást leíró Planck-törvénynek egy meghatározott ν_{max} frekvenciánál maximuma van. Határozzuk meg ezt a ν_{max} frekvenciát. Ezt a $\frac{du_\nu}{d\nu}$ derivált zérushelye adja meg.

$$\frac{du_\nu}{d\nu} = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^2 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{-2} \left[3\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right) - \frac{h\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}}\right] = 0.$$

E háromtényezős szorzat zérushelyei: $\nu = 0$, $\nu = \infty$ és a szögletes zárójel zérushelye. Az első kettőnél u_ν-nek minimuma van, a harmadik tartozik az u_ν maximumához. Tehát:

$$3\left(e^{\frac{h\nu_{max}}{kT}} - 1\right) - \frac{h\nu_{max}}{kT} e^{\frac{h\nu_{max}}{kT}} = 0,$$

amiből

$$\nu_{max} = bT,$$ (3.258. egyenlet)

ahol *b* egy számot jelent. Nevezetesen a

$$3\left(e^x - 1\right) - xe^x = 0$$

transzcendens egyenlet gyökének $\frac{kT}{h}$-szorosát. A (3.258) képlet fejezi ki a Wien-féle eltolódási törvényt, miszerint a maximális energiához tartozó frekvencia a hőmérséklettel arányosan változik. A 19. pontban láttuk, hogy a Wien-féle eltolódási törvény a fenomenológiai termodinamika módszereivel is levezethető, de a *b* állandó számértékét ott nem lehet meghatározni. A statisztikus mechanikai tárgyalásban viszont ez természetesen adódik.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az oszcillátorenergiák $\varepsilon_v = nhv$ kvantáltságát tekintetbe véve, a statisztikus mechanika módszereivel egyszerűen levezethető a hőmérsékleti sugárzás energiájának frekvencia szerinti eloszlása, az ún. Planck-törvény. Ebből már egyenesen következnek a többiek.

Kvantumstatisztikák. Fermi–Dirac-, Bose–Einstein-eloszlás

A statisztikus mechanika megalapozásánál a Gibbs-féle tárgyalásmódot követtük, néhány kisebb módosítással. Ezek a módosítások a kvantummechanika eredményeinek bizonyos mértékű figyelembevételével történtek. Nevezetesen, a vizsgált fizikai rendszer stacionárius állapotait a klasszikus fizikával ellentétben nem folytonosan változóknak, hanem diszkréteknek tekintettük. Ennek megfelelően az energia is kvantált. A nagy szabadsági fokú makroszkopikus rendszereknél az energiaszintek azonban olyan sűrűn követik egymást, hogy kvázifolytonosaknak vehetők. Tulajdonképpen ezzel függ össze, hogy a rendszer energiáját – még zárt rendszer esetén is – csak. egy kis δE bizonytalansággal ismerjük egyrészt a környezettel való gyenge kölcsönhatás, másrészt a határozatlansági reláció miatt. Ugyanis ez a δE nagyobb, mint a szomszédos energiaszintek különbsége, és ezért az energia-sajátértéket csak δE bizonytalansággal ismerjük.

Az ilyen rendszereknél az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát a fázistérben határoztuk meg úgy, hogy a δE energiaintervallumnak megfelelő $\delta\Gamma$ fázistérfogatot elosztottuk az egy állapotot reprezentáló fáziscella térfogatával. Az utóbbi nagyságára a kvantummechanikából h^f adódik, ahol *f* a rendszer szabadsági fokainak a számát jelenti. *Az E* és $E+\delta E$ energiaközbe eső állapotok száma tehát:

$$\delta'\Omega = \frac{\delta\Gamma}{h^f}.$$

Ez a képlet azonban nem adja meg helyesen az állapotok számát, mert pl. a belőle számított entrópia nem extenzív mennyiség, és emiatt a tapasztalattal összevetve ellentmondásra vezet.

Az eredeti megfogalmazásban gázkeverékekre alkalmazva ez volt a Gibbs-paradoxon. Az ellentmondás oka az, hogy az állapotok fázistérbeli megszámolásánál a részecskéket (atomokat, molekulákat) egymástól megkülönböztetjük a koordináták és impulzuskomponensek szerint. A kvantummechanika szerint viszont az azonos részecskék nem különböztethetők meg egymástól. Ezt figyelembe véve korrigáltuk az állapotszám fenti képletét úgy, hogy bármely két részecske felcserélését nem tekintettük különböző állapotnak. Ezért $N!$-sal osztani kell a fenti képletet. A helyes állapotszámot a

$$\delta\Omega = \frac{\delta\Gamma}{N!h^f}$$

kifejezés adja meg. Mi az előzőekben már ezt a korrigált állapotszámot használtuk.

Meg kell jegyezni azonban, hogy az egyfajta részecskék azonosságának az elve sokkal mélyebb törvényt fogalmaz meg annál, hogy két részecske felcserélése nem vezet új kvantumállapothoz. Az $N!$ osztásával csak korrigáltuk a klasszikus fizikai eredményt, de nem vettük tekintetbe teljesen a kvantummechanika ide vonatkozó tételeit. Hiszen tudjuk, hogy a részecskék két csoportba oszthatók ebből a szempontból. Az egyik típusnak a kvantummechanikai állapotfüggvénye szimmetrikus a részecskék felcserélésével szemben, míg a másiké antiszimmetrikus. Az egymástól független részecskékre vonatkoztatva ez azt jelenti, hogy az antiszimmetrikus állapotokban legfeljebb egy részecske lehet, a szimmetrikusra viszont nincs ilyen megszorítás, abban bármennyi tartózkodhat. Az előbbi kizárási elvet felismerőjéről Pauli-elvnek nevezzük. Nyilvánvaló, hogy ennek figyelembevétele jelentősen módosítja a részecskéknek az eloszlását a mikroállapotokra. Eddig ezt nem vettük tekintetbe.

Természetes igényként merült fel tehát a kvantummechanika következetes figyelembevétele az eloszlásfüggvény meghatározásánál, illetve egy ún. kvantumstatisztika megalapozásánál.

Gondoljunk el valamilyen V térfogatban N darab egyfajta részecskéből álló fizikai rendszert, amelynek részecskéi csak igen gyengén hatnak kölcsön egymással, vagyis kvázifüggetleneknek tekinthetők. Ez a korábban megbeszéltek szerint azt jelenti, hogy a kölcsönhatási energiájuk elhanyagolhatóan kicsi a rendszer energiájához képest. A kvantummechanika álláspontjára helyezkedve, a részecskéket mozgásuk során nem tudjuk egyénileg végigkövetni, vagy ahogy a klasszikus statisztikában szoktuk, számozással megjelölni. Annak a kijelentésnek tehát nincs értelme, hogy mondjuk az 1-es vagy az i-edik részecske ilyen vagy olyan kvantumállapotban van. Ehelyett csak azt tudjuk megadni, hogy átlagosan hány részecske tartózkodik az egyes kvantumállapotokban. Mivel a részecskék egymás közti kölcsönhatását nem vesszük tekintetbe, az egész rendszer állapota az ún. egyrészecske-állapotokkal kifejezhető. (Az egész rendszer állapotfüggvénye pl. egyrészecske-állapotfüggvények szorzataként vagy ilyen szorzatok szuperpozíciójaként előállítható.)

Jelöljük az egyrészecske-állapotok energia-sajátértékeit rendre ε_1-gyel, ε_2-vel, ... ε_k-val, ... s.í.t. Legyenek

$$\varepsilon_1 \leqq \varepsilon_2 \leqq \varepsilon_3 \leqq \ldots \leqq \varepsilon_k \leqq \ldots .$$

Feltesszük, hogy az N részecske közül n_1 darab van az ε_1 energiájú, n_2 az ε_2 és általánosan n_k az ε_k energiájú egyrészecske-állapotban. A rendszer energiája tehát

$$E = \sum_k n_k \varepsilon_k .$$ (3.259. egyenlet)

Az összes kvantumállapotban levő részecskék számának összege természetesen megegyezik *N*-nel, ezért az n_k betöltési számok a (3.259) mellett még az

$$N = \sum_k n_k$$ (3.260. egyenlet)

mellékfeltételt is kielégítik.

Az n_k lehetséges értékei függnek attól, hogy milyen részecskefajtáról van szó. Pontosabban szólva, hogy a Pauli-elv vonatkozik-e rájuk vagy nem. A kvantummechanikából tudjuk, hogy a Pauli-elv csak az ún. feles spinű részecskékre vonatkozik; vagyis azokra, amelyeknek spinje a $\hbar$-nak félegész többszöröse: $\hbar/2$, $\frac{3}{2}\hbar$, $\frac{5}{2}\hbar$ s.í.t. Az elv szerint bármely egyrészecske-kvantumállapotban legfeljebb egy feles spinű részecske lehet. Az n_k betöltési számok eszerint csak a 0 vagy az 1 értéket vehetik fel.

Az egész spinű részecskékre (amelyeknek spinje a $\hbar$-nak egész számú többszöröse) nincs semmilyen megszorítás, ezek akárhányan is lehetnek ugyanabban az állapotban.

A két részecskefajta közötti lényeges különbség érthető módon megmutatkozik a rájuk vonatkozó statisztikában is. Ennek megfelelően két kvantumstatisztika létezik. Egyik a feles, másik az egész spinű részekre vonatkozik. Az eloszlásfüggvények levezetésére az irodalomból többféle eljárás ismert. Mi a nagykanonikus eloszlásra alapozott levezetést választottuk, mert ez tűnik a legegyszerűbbnek.

Az *N* részecskéből kiválasztjuk azt az n_k-t, amelyeknek ε_k az energiájuk. Ezeket a részecskéket tekintjük a vizsgálandó részrendszernek, a többit pedig hő-, illetve részecsketartálynak. A kiválasztott részrendszer részecskéi a többivel igen gyenge kölcsönhatásban vannak, aminek következtében megváltozhat a részrendszer energiája és az n_k részecskeszám. Lesznek ugyanis részecskék, amelyek kikerülnek a vizsgált rendszerből, mert megváltozik az energiájuk, mások viszont ugyanezért kerülnek be. Az ε_k energiájú részecskék halmaza tehát olyan részrendszer, amelynél az energiával együtt változhat a részecskeszám is. Az ilyen rendszerek statisztikus mechanikai tárgyalására a (3.112) nagy kanonikus eloszlást használjuk. Bár a kiválasztott részrendszer különleges abban az értelemben, hogy térfogatilag nem határolható el a teljes rendszer többi részétől, azok a követelmények, amelyek a nagykanonikus eloszlás levezetésénél feltételül szolgálnak, itt is teljesülnek. A legfontosabb követelmény az volt, hogy a részrendszer és a környezete között egy egészen gyenge kölcsönhatás legyen, aminek energiája a rendszer energiájához képest elhanyagolható ugyan, de mégis érvényesül, mert különben nem állhatna be a statisztikus egyensúly. A kölcsönhatás gyengeségét mi a kiinduláskor feltételeztük.

Bennünket elsősorban az n_k részecskeszám középértéke érdekel, mert mint említettük, ezekkel jellemezzük a részecskék eloszlását a kvantumállapotokra. A nagykanonikus eloszlással foglalkozó 36. pontban kiszámítottuk a részecskeszám átlagértékét. Ezt a (3.116) képlet adja meg a (3.113)-mal értelmezett nagykanonikus állapotösszeggel. Ezt alkalmazzuk most a mi speciális esetünkre. Mivel itt a részecskeszámmal együtt változik az energia is, ezért a kettős összeg egyetlen összegezésre egyszerűsödik. Nevezetesen, az n_k-ra kell csak összegeznünk. Így adódik:

$$\overline{n_k} = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\sum_{n_k}\left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{n_k}.$$ (3.261. egyenlet)

Az összeg az n_k lehetséges értékeire vonatkozik. A levezetés itt kettéválik aszerint, hogy feles vagy egész spinű részecskékről van szó.

Foglalkozzunk először a feles spinű részecskékkel. Mondottuk, hogy az n_k lehetséges értékei a Pauli-elv miatt 0 vagy 1. Ennélfogva a (3.261)-ből feles spinű részecskékre az

$$\overline{n_k} = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}+1}$$ (3.262. egyenlet)

középérték-kifejezést kapjuk. A részecskéknek ezt az eloszlását nevezik *Fermi–Dirac-eloszlásnak,* az erre épülő statisztikát pedig *Fermi–Dirac-statisztikának. Fermi* és *Dirac* egymástól függetlenül jutottak erre az eredményre 1926-ban, ezért kapta e statisztika a kettős megnevezést.

Nézzük ezután az egész spinű részecskék eloszlását. Itt nincs korlátozás az n_k-ra, ezért a betöltési szám középértékét meghatározó (3.261) képletben az összegezés az n_k = 0, 1, 2,..., N egész számokra történik. Nem követünk el nagy hibát, ha az összegezés felső határát n_k = ∞-nek vesszük, ugyanis az n_k>N-nek megfelelő tagok járuléka elhanyagolhatóan kicsi. A (3.261) kifejezésben szereplő összeg egy végtelen geometriai sor a $q = e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}$ hányadossal. Feltéve, hogy a q<1, a sor abszolút konvergens, és az összege $(1-q)^{-1}$. Ennek alapján az egész spinű részecskékre az

$$\overline{n_k} = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\left(1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}}\right)^{-1} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k-\mu}{kT}}-1}$$ (3.263. egyenlet)

eloszlást kapjuk. Ezt *Bose* indiai fizikus vezette be először 1924-ben a hőmérsékleti sugárzás tárgyalásánál, és így a legegyszerűbb úton jutott a Planck-törvényhez. *Einstein* ugyanebben az évben alkalmazta ezt az eloszlást ideális gázra, és ezzel sikerült megmagyaráznia az ún. gázelfajulást, vagyis az ideális gáz $pV = RT$ állapotegyenletétől való eltérést az abszolút zéruspont közelében. Ezért az irodalom a (3.263)-at *Bose–Einstein-eloszlás*nak, a ráépülő statisztikát *Bose–Einstein-statisztiká*nak nevezi.

Ne felejtsük el, hogy a (3.263) eloszlás feltétele az

$$e^{\frac{\mu-\varepsilon_k}{kT}} < 1$$ (3.264. egyenlet)

egyenlőtlenség teljesülése. Mivel ennek minden energia-sajátértékre, nevezetesen az ε_k = 0-ra is érvényesnek kell lennie, ezért a (3.264)-gyel együtt az

$e^{\frac{\mu}{kT}} < 1$ (3.265. egyenlet)

egyenlőtlenségnek is fenn kell állnia. Ebből következik, hogy $\mu<0$, vagyis a Bose–Einstein-statisztikát követő részecskék kémiai potenciálja negatív.

A két kvantumstatisztika eloszlásfüggvényeit egybefoglalva is írhatjuk:

$$\overline{n_k} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} \pm 1}.$$ (3.266. egyenlet)

A nevezőben a pozitív előjel a Fermi-Dirac, a negatív a Bose–Einstein-statisztikára érvényes. Ez a fontos egyenlet a kvantumstatisztikák alapképletét foglalja magába. Jelentése a következő. A *V* térfogatba bezárt *N* részecskét tartalmazó rendszer részecskéi termikus egyensúlyban így oszlanak el az egyrészecske-kvantumállapotokra. $\overline{n_k}$ a *k*-adik energia-sajátállapotban levő részecskék átlagos számát adja meg. Az n_k betöltési számoknak csak a középértékéről van értelme beszélni, mert a pillanatnyi szám a részecskék egymással történő ütközése miatt változik az időben, a középérték körül ingadozik.

Az alkalmazások jelentős részében az energiaszintek olyan sűrűn helyezkednek el, hogy bármely két szomszédos közötti különbség sokkal kisebb a *kT* termikus energiánál, ezért az energiaspektrum kvázifolytonosnak vehető. Ilyenkor az egyes energiaszintek átlagos betöltési számai helyett azoknak a részecskéknek az átlagos számát adjuk meg, amelyek energiája az *ε* és *ε*+*dε* energiaközbe esik. Ezt a *dn* számot a (3.226) képletből kiindulva lehet meghatározni a *dε* energiaközhöz tartozó állapotok számával való szorzással. Mint ismeretes, ez az utóbbi szám $d\Gamma/h^3$, ahol $d\Gamma$ a megfelelő fázistérfogatot jelenti. Ennélfogva azoknak a részecskéknek az átlagos száma, amelyek energiája az *ε* és *ε*+*dε* energiaközbe esik:

$$dn = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1} \frac{d\Gamma}{h^3}.$$ (3.267. egyenlet)

A betöltési számokra vonatkozó (3.260) mellékfeltétel most a fázistérre vett integrállal helyettesíthető. Nevezetesen:

$$N = \int dn = \frac{1}{h^3} \int \frac{d\Gamma}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} \pm 1}.$$ (3.260′. egyenlet)

Az $\overline{n_k}$ kifejezésében szereplő μ paramétert a (3.260) egyenletből, illetve kvázifolytonos eloszlás esetén a (3.260′)-ből lehet meghatározni.

A kvantumstatisztikák eloszlásfüggvényeinek a levezetésével kapcsolatban megjegyezzük, hogy azokat a Gibbs-féle nagykanonikus eloszlásból kiindulva határoztuk meg. A klasszikus Maxwell–Boltzmann-eloszlás szintén a Gibbs-eloszlásból, nevezetesen a kanonikusból származtatható,

ha utóbbit az ideális gáz molekuláira alkalmazzuk. Ezek azt mutatják, hogy a klasszikus és a kvantumstatisztikák közötti különbség nem a statisztikus módszer lényegéből fakad, a Gibbs-féle tárgyalásmód teljesen általánosan érvényes mind a klasszikus, mind a kvantumfizika körén belül. Hasonlóképpen nem az energia kvantáltsága tesz különbséget közöttük, mert már az alapvetésnél feltételeztük az energiaszintek diszkrét voltát, és a Gibbs-eloszlást így vezettük le. Az eltérés a mikrorészek mozgásának klasszikus mechanikai, illetve kvantummechanikai leírása közötti különbségre vezethető vissza. Az utóbbi lényegéből fakad az azonos részecskék megkülönböztethetetlensége, ami viszont az adott energia-sajátértékhez tartozó különböző kvantumállapotok számát jelentősen befolyásolja. A kvantumstatisztikák közötti különbség ugyancsak ezzel függ össze, hiszen az azonosság elve kétféle állapotfüggvényt enged meg, nevezetesen a részecskék felcserélésével szemben szimmetrikusát vagy antiszimmetrikusat. Utóbbiakra érvényes a Pauli-féle kizárási elv, ami korlátozza az adott energiához tartozó betöltési számokat, és ez a korlátozás kihat a lehetséges állapotok számára.

Az előző tanulmányainkból tudjuk, hogy a kvantummechanika törvényei jól meghatározott feltételek teljesülésekor átmennek a klasszikus mechanika törvényeibe. A valóság tehát az, hogy a mikrorészek dinamikai leírására szolgáló igaz elmélet a kvantummechanika, de bizonyos feltételek mellett [16] nagyon jó közelítést adnak a klasszikus mechanika mozgástörvényei. Ezt ismerve joggal vetődik fel a kérdés, hogy vajon a kvantumeloszlások valamilyen feltételek mellett nem mennek-e át a Maxwell–Boltzmann-eloszlásba? Ugyanis az előzőek alapján ezt lehet várni. A kérdésre a válasz az, hogy igen; a klasszikus Maxwell–Boltzmann-eloszlás a kvantumeloszlások határeseteként fogható fel. A következőkben megvizsgáljuk a feltételeket, amelyek mellett ez bekövetkezik.

A kvantumeloszlások (3.266) kifejezését tekintve látható, hogy a két kvantumstatisztika közötti formális különbség eltűnik, ha az exponenciális függvény mellett az 1 elhagyható. Ez akkor tehető meg, ha az

$$e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \gg 1 \quad \text{(3.268. egyenlet)}$$

egyenlőtlenség teljesül. Ebben a határesetben

$$\overline{n_k} = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}, \quad \text{(3.269. egyenlet)}$$

ami éppen a Maxwell–Boltzmann-eloszlás. Az utóbbi tehát a várakozásoknak megfelelően a kvantumstatisztikák határeseteként adódik a (3.268) egyenlőtlenséget kielégítő feltételek mellett.

Nézzük meg, hogy a (3.268) mikor teljesül. A *kT* termikus energiánál sokkal nagyobb energiákra láthatóan teljesül. Ha azt akarjuk, hogy minden energiára teljesüljön, akkor az

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1 \quad \text{(3.270. egyenlet)}$$

[16] Nagy Károly: Kvantummechanika. 2. kiadás. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981. 104-108. o.

egyenlőtlenséget kell megkövetelnünk. Ekkor mindkét kvantumeloszlás átmegy a klasszikusba.

Mint korábban megemlítettük, a μ paraméter (vagy még egyszerűbben az $e^{-\mu/kT}$) a (3.260), illetve a (3.260′) mellékfeltételből határozható meg. Ha ezt kiszámítjuk, akkor konkréten látni fogjuk, hogy a klasszikus határeset milyen fizikai feltételek mellett érvényesül.

Vegyük most is a kvázifolytonos energiaszintekre vonatkozó (3.260′)-t a (3.270) határesetben:

$$N = \frac{1}{h^3} e^{\frac{\mu}{kT}} \int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} dp_x dp_y dp_z dV = \frac{4\pi}{h^3} V e^{\frac{\mu}{kT}} \int e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} p^2 dp =$$

$$= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon = V \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{\mu}{kT}}.$$

Ebből adódik:

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{V}{N} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad \text{(3.271. egyenlet)}$$

A fentiek alapján azt lehet mondani, hogy a klasszikus statisztika törvényei jó közelítését adják a kvantumstatisztikáknak, ha a

$$\frac{V}{N} \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad \text{(3.272. egyenlet)}$$

egyenlőtlenség teljesül. Hasonlóan a kvantummechanikának a klasszikus mechanikához való viszonyához, a kvantumstatisztikákat tekintjük a kölcsönhatásmentes részecskerendszerek (ideális gáz) helyes statisztikájának, de a (3.272) határesetben jó közelítéssel használhatjuk a klasszikus Maxwell–Boltzmann-statisztikát is, mert ebben az esetben mindhárom ugyanarra az eredményre vezet. A (3.272) feltétel teljesül, ha a gáz ritka, nagy a részecskék tömege, vagy magas a hőmérséklet. A fordított esetben mindenképpen a kvantumstatisztikák valamelyikét kell használni, mert ekkor a klasszikus statisztika már nem érvényes, a kvantummechanika törvényei szerint mozognak a részecskék. Mivel a részecskék tömege is szerepel a (3.272) egyenlőtlenségben, ezért az alkalmazhatóság határa részecskefajtáktól függően más-más hőmérsékletnél van. Pl. hidrogénre szobahőmérsékleten és 1 atm nyomáson az $e^{-\mu/kT} \approx 10^{-4}$ l; más gázra ugyanilyen feltételek mellett ez a szám a nagyobb tömeg miatt még nagyobb. A klasszikus fizikai közelítés ilyen feltételek mellett tehát jól alkalmazható, de az $N/V \approx 6 \cdot 10^{22}$ sűrűségű elektrongáz a szobahőmérsékleten már nem a klasszikus statisztika törvényei szerint viselkedik, nem érvényes rá a $pV=RT$ állapotegyenlet sem. Azokat az ideális gázokat, amelyek nem követik a $pV=RT$ állapotegyenletet, *elfajultak*nak nevezzük. A kvantumfizika törvényei szerint viselkedő ideális gázok tehát elfajultak. Az elektrongáz már szobahőmérsékleten az.

Térjünk még vissza a (3.269) Maxwell–Boltzmann-eloszláshoz. Láttuk, hogy ez a (3.268) feltétel teljesülésekor érvényes. Ez azt jelenti, hogy a klasszikus statisztikus mechanikában $\overline{n_k} \ll 1$, az energiaszintek átlagos betöltési száma sokkal kisebb egynél, vagyis nagy részük üres. A

kvantumfizikai hatások így természetesen nem érvényesülnek. A Pauli-féle kizárási elv pl. fel sem merülhet, amikor az energiaszintek legtöbbje nem is tartalmaz részecskét. A klasszikus Maxwell–Boltzmann-statisztika érvényességének feltétele tehát úgy is megfogalmazható, hogy az egyrészecske energia-sajátállapotokban átlagosan egynél sokkal kevesebb részecske tartózkodik.

A Planck-törvény levezetése a fotongázmodell alapján

Az előző pontban már említettük, hogy *Bose* a hőmérsékleti sugárzás tanulmányozása során jutott el a róla elnevezett kvantumstatisztikához. Most megmutatjuk, hogy a Planck-törvény ennek alapján vezethető le a legegyszerűbben. Mivel a fenomenológiai termodinamikában és statisztikus módszerekkel a 45. pontban már részletesen tárgyaltuk a hőmérsékleti sugárzást, módunkban lesz összehasonlítást tenni a különféle tárgyalási módok között.

Gondoljunk el V térfogatú, tetszőleges alakú zárt edényt, amelynek belseje vákuum, kívülről pedig ideális hőszigetelő veszi körül. Az edény falának hőmérséklete legyen T. Az általa kibocsátott elektromágneses sugárzás egyenletesen kitölti az edény belsejét. A termodinamikai egyensúly akkor áll be, amikor a fal egységnyi idő alatt átlagosan ugyanannyit sugároz ki, mint amennyit elnyel. A korábbiakból ismeretes, hogy a Planck-törvény azt adja meg, hogyan oszlik el az egyensúlyi sugárzás energiasűrűsége adott hőmérsékleten a frekvenciákra. A hőmérsékleti sugárzás statisztikus mechanikai tárgyalásánál a cél a Planck-törvény levezetése, mert mint ismeretes, belőle a többi törvény egyszerűen adódik. Az említett 45. pontban ezt már megtettük arra a felismerésre alapozva, hogy az üregben kialakult sugárzás állóhullámok rendszereként fogható fel, amelynek energiája oszcillátorenergiák összege. Az utóbbiak lehetséges értékeit a kvantummechanikából vettük, és így számítottuk ki a sugárzás energiájának a középértékét.

A kvantumelmélet bevezetésénél már tanultuk, hogy az elektromágneses sugárzás energiája és impulzusa kvantált, és ugyanannyi impulzuskvantumot tartalmaz, mint energiakvantumot. Ezek az energia- és impulzuskvantumok egymással ugyanolyan viszonyban vannak, mint a részecskék megfelelő mennyiségei, másrészt Lorentz-transzformációnál ugyanúgy transzformálódnak, mint a részecskék négyes impulzusa. Ilyen értelemben beszélhetünk a sugárzás korpuszkuláris sajátságáról. A sugárzás energia- és impulzuskvantumait fotonoknak nevezzük, és úgy tekintjük a fentiek értelmében, mintha részecskék lennének.

Az edényt kitöltő hőmérsékleti sugárzást most fotonokból álló gáznak fogjuk fel. Mivel a fotonok egymástól teljesen megkülönböztethetetlenek, rájuk a kvantumstatisztikát kell alkalmazni. A foton saját impulzusnyomatéka $\hbar$ (tehát egész spinű részecske), ezért a Bose–Einstein-statisztikát követi.

Mielőtt a megfelelő eloszlásfüggvényt alkalmaznánk, megjegyezzük, hogy a fotonok száma a folyamatos emisszió és abszorpció következtében nem állandó, ezért most a nagykanonikus eloszlás levezetésénél felhasznált (3.106) második egyenlete nem teljesül, és így a Bose–Einstein-eloszlásban szereplő μ paraméter értéke zérus. Ez egyébként belátható a következő fizikai megfontolás útján is. A V térfogatba bezárt T hőmérsékletű fotongáz N részecskeszáma most változik, és ezzel együtt változik a rendszer F szabadenergiája is, amely általában a V-nek, T-nek és az N-nek a függvénye. Az egyensúlyi állapotra rögzített V és T mellett a szabadenergia minimuma jellemző. Tehát a

$$\frac{\partial F(V,\ T,\ N)}{\partial N} = 0$$

egyenletnek kell teljesülni az egyensúlyban. A bal oldal viszont az (1.144) összefüggés szerint éppen a μ kémiai potenciál, ezért az egyensúlyi fotongáz kémiai potenciálja zérus. A fotongázra tehát a $\mu = 0$-val módosított Bose–Einstein-eloszlás érvényes. Eszerint az ε-energiájú fotonok átlagos száma:

$$\overline{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}.$$ (3.273. egyenlet)

Célul tűzzük ki a v és $v+dv$ frekvenciaközbe eső sugárzás energiasűrűségének a meghatározását. Ezt egyszerűen megkapjuk, ha e frekvenciaközbe eső fotonok átlagos $d\overline{n}$ számát megszorozzuk egy foton $\varepsilon = hv$ energiájával:

$$u(v, T)dv = \varepsilon d\overline{n}.$$ (3.274. egyenlet)

A (3.267) mintájára:

$$d\overline{n} = \overline{n}(\varepsilon)d\Omega,$$ (3.275. egyenlet)

ahol $d\Omega$ a v és $v+dv$ frekvenciaközbe eső fotonállapotok száma. Utóbbit a fázistérben könnyű meghatározni. A megfelelő $d\Gamma = 4\pi p^2 dp \cdot V$ fázistérfogatot el kell osztani az egy állapotot reprezentáló h^3 fáziscella térfogatával. Ezt a számot azonban még korrigálnunk kell, mert ez akkor adja helyesen az állapotok számát, ha azt az impulzus egyedül meghatározza. A fotonok állapotát azonban az impulzus vagy energia nem adja meg kielégítően. A fotonoknak ugyanis adott energia vagy impulzus mellett még meghatározott polarizációs állapotuk is van. A mi esetünkben természetes sugárzásról van szó, amelynek két független polarizációs állapota van, annak megfelelően, hogy az ilyen hullám két egymásra merőleges rezgésű, nem interferáló hullám szuperpozíciójaként állítható elő. A fotonállapotok $d\Omega$ száma tehát a v és $v + dv$ frekvenciaközbe eső fáziscellák $d\Gamma/h^3$ számának kétszerese:

$$d\Omega = 2\frac{d\Gamma}{h^3}.$$

Ennélfogva:

$$d\overline{n} = 2\overline{n}(\varepsilon)\frac{d\Gamma}{h^3}.$$ (3.275′. egyenlet)

Mivel a térfogategység energiáját számítjuk ki, ezért a $d\Gamma$ fázis-térfogatelem a V=1 figyelembevételével az impulzustérfogatra egyszerűsödik: $d\Gamma = 4\pi p^2 dp$. Vegyük tekintetbe a foton impulzusának $p = hv/c$ kifejezését. Így adódik:

$$d\Gamma = \frac{4\pi h^3}{c^3}v^2 dv.$$

Ezt kell a (3.275′) kifejezésbe beírni, és ezzel megkapjuk a *v* és *v* + *dv* frekvenciájú fotonok átlagos számát:

$$d\bar{n} = \frac{8\pi}{c^3}\frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$ (3.275″. egyenlet)

Ebből a (3.274) egyenlet alapján egyszerűen adódik a keresett energiasűrűség, mint a hőmérsékletnek és a frekvenciának a függvénye:

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$ (3.276. egyenlet)

Ez a képlet a már jól ismert Planck-törvényt fejezi ki, amelyről tudjuk, hogy a tapasztalattal teljes egyezésben van. Belőle a 45. pontban megbeszélt módon következnek a hőmérsékleti sugárzás további törvényei.

Látjuk, hogy a hőmérsékleti sugárzás fotongáz modelljére alkalmazott Bose–Einstein-statisztika valóban a legegyszerűbb módon vezet a Planck-törvényhez. Ez a levezetés a szépsége mellett egyúttal azt is mutatja, hogy a fotonokra a Bose–Einstein-statisztika érvényes, a fotonok tehát egészspinű részek.

Visszaemlékezve a hőmérsékleti sugárzás 45. pontbeli tárgyalása és a szilárd anyagok mólhőjének Debye-féle elmélete közötti hasonlóságra, úgy tűnik, hogy az utóbbi is tárgyalható a Bose–Einstein-statisztikával. Valóban, a szilárd anyag rugalmas rezgései a Rayleigh-féle normálkoordinátákban harmonikus oszcillátorok (illetve állóhullámok) rendszereként írhatók le. Ezek energiája a kvantumelmélet szerint az $\varepsilon = h\nu$ energiakvantumok egész számú többszöröseként, jelenik meg éppen úgy, mint a hőmérsékleti sugárzásnál. A teljes hasonlóság alapján a rugalmas rezgések is felfoghatók $h\nu$ energia- és $h\nu/c$ impulzuskvantumok összességeként. Ezeket a kvantumokat *fononoknak* nevezzük. A szilárd anyag energiáját, illetve mólhőjét ezek szerint úgy is kiszámíthatjuk, hogy erre a fotongázra alkalmazzuk a Bose–Einstein-statisztikát. Itt is ez a tárgyalásmód mutatkozik a legegyszerűbbnek. Erre azonban nem térünk ki, hanem gyakorlásképpen az olvasóra bízzuk a problémakör ilyen tárgyalását.

Az ideális bozongáz viselkedése alacsony hőmérsékleten

Gondoljunk el *V* térfogatban *T* hőmérsékletű gázt, amelynek részecskéi egész spinűek, tehát a Bose–Einstein-statisztikát követik. Az ilyen részecskéket egyébként a statisztikájukra való utalással *bozonoknak* nevezzük. Feltesszük, hogy a gáz részecskéi között nincs kölcsönhatás. (Illetve a korábban már többször megbeszélt módon annyira gyenge a kölcsönhatás, hogy az energiája a többi energia mellett elhagyható, de az egyensúly kialakításában mégis fontos szerepe van.) Az ilyen gázt szoktuk ideális gáznak nevezni. A 46. pontban számszerű becslésre hivatkozva megemlítettük, hogy a közönséges gázok szoba- vagy még magasabb hőmérsékleten jó közelítéssel tárgyalhatók a klasszikus Maxwell–Boltzmann-statisztika alapján. Ezt tettük a 38. pontban. Az ott kapott szép eredmények mellett az is kiderült, hogy amint a hőmérséklet tart az abszolút zérus ponthoz, a tapasztalat és az elmélet között egyre több az ellentmondás. Az abszolút zérus pont közelében a klasszikus ideális gázok nem követik a $pV = RT$ állapotegyenletet. Ezzel függ össze pl. az, hogy a termodinamika harmadik főtétele nem érvényes rájuk. Az ideális gázok entrópiája ugyanis a mínusz végtelenhez tart, amikor $T \to 0$. Mindezek az ellentmondások azért fordulnak elő, mert az abszolút zérus pont felé közeledve

a kvantumelméleti hatások kezdenek érvényesülni, és emiatt a kvantumstatisztikákat kell alkalmazni az ideális gázokra is. Mint már említettük, tulajdonképpen egyedül a kvantumstatisztikák a jogosultak a részecskerendszerek viselkedésének a leírására, de megfelelően magas hőmérsékleten és ritka gázok esetén az egyszerűbb Maxwell–Boltzmann-statisztika is jó eredményeket ad, ezért az utóbbinak a használata gyakorlatilag teljesen kielégítő. Az ideális bozongáz statisztikus termodinamikáját a Bose–Einstein-statisztikára alapozva dolgozták ki. Szoba- vagy ennél magasabb hőmérsékleten ez lényegében ugyanazt adja, mint a klasszikus statisztika, ezért itt nem foglalkozunk a teljes kiépítésével, hanem azt vizsgáljuk meg, hogyan viselkednek az ideális bozongázok, midőn a hőmérséklet az abszolút zérusponthoz tart.

Kiindulásul szolgál a (3.263) Bose–Einstein-eloszlás:

$$\overline{n_k} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} - 1}$$ (3.263′. egyenlet)

és a részecskeszám állandóságát kifejező

$$N = \sum_k n_k$$ (3.277. egyenlet)

feltételi egyenlet. A (3.263′) eloszlás levezetésénél felhasznált (3.264) megszorító feltevésből következett, hogy a Bose–Einstein-eloszlást követő részecskék kémiai potenciálja negatív: $\mu<0$. Ezt a következtetést megerősíthetjük más oldalról is. Nevezetesen, az átlagos részecskeszám csak ebben az esetben lesz nem negatív szám, aminek értelménél fogva lennie kell. Ezt most azért említettük meg, mert a μ paraméternek a későbbi megfontolások szempontjából fontos szerepe van.

A kvantummechanikából tudjuk, hogy nagy térfogat esetén az egyrészecskeállapotok olyan sűrűn helyezkednek el, hogy az energiaszintek kvázifolytonosnak vehetők. Ezt figyelembe véve, az $\overline{n_k}$ helyett az ε és $\varepsilon + d\varepsilon$ energiaközbe eső részecskék

$$d\overline{n} = \overline{n_k}\frac{d\Gamma}{h^3}$$

átlagos számát használhatjuk. Ennek megfelelően a (3.277) képletben az összegezés integrállal helyettesíthető:

$$N = \frac{1}{h^3}\int \frac{d\Gamma}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}V}{h^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}$$ (3.278. egyenlet)

Szorozzuk meg az integrandusz számlálóját és nevezőjét egyaránt $e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}$-vel. Az így megjelenő $e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\Big/1-e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}$ törtet sorbafejtjük az $x = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}$ szerint.

$$\frac{x}{1-x}=\sum_{n=1}^{\infty}x^n.$$ (3.279. egyenlet)

A (3.264) egyenlőtlenség szerint $x < 1$, ezért a (3.279) sor a $0 \leqq x \leqq 1$ intervallumban konvergens, és előállítja a bal oldali törtet. A $\sigma = e^{\frac{\mu}{kT}}$ jelölést használva:

$$\frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}}{1-e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}}=\sum_{n=1}^{\infty}\sigma^n e^{-\frac{\varepsilon n}{kT}}.$$ (3.280. egyenlet)

A (3.278)-ba behelyettesítve:

$$N=\frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\sum_{n=1}^{\infty}\sigma^n\int_0^{\infty}\varepsilon^{1/2}e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}d\varepsilon.$$ (3.281. egyenlet)

Az integrál parciális integrálással könnyen kiszámítható, értéke $\frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{kT}{n}\right)^{3/2}$. Így tehát:

$$N=V\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2}\sum_{n=1}^{\infty}\sigma^n n^{-3/2}.$$ (3.282. egyenlet)

A részecskeszám kifejezésének ez az átalakítása azért érdekes és fontos, mert az *N*-et olyan végtelen sor alakjában állítja elő, amelynek első tagja a klasszikus Maxwell–Boltzmann-eloszlásnak megfelelő (3.271) kifejezést adja. A kvantumfizikai korrekciók tehát a sor magasabb hatványú tagjaiban jelennek meg. Megjegyezzük, hogy a gáz teljes energiája is előállítható olyan végtelen sor alakjában, amelynek első tagja a klasszikus statisztikából adódó $\frac{3}{2}$ *NkT.* Az itt követett gondolatmenet alapján belátható,

$$E=\frac{3}{2}VkT\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2}\sum_{n=1}^{\infty}\sigma^n n^{-5/2}.$$ (3.283. egyenlet)

Térjünk vissza a gázrészecskék teljes számát kifejező (3.282) képlethez. Ez kapcsolatot teremt az *N* részecskeszám, a *V* térfogat és a *T* hőmérséklet között. Gondoljuk el, hogy az *N*-et és a *V*-t állandó értéken tartjuk, és a *T* hőmérsékletet változtatjuk. Ezt úgy is mondhatjuk, hogy az állandó *N*/*V* részecske-számsűrűség mellett változtatjuk a hőmérsékletet. Nézzük meg, mi történik akkor, ha csökken a hőmérséklet? Minthogy feltevésünk szerint a (3.282) bal oldala állandó, a jobb oldalnak is annak kell lennie. Amint a hőmérséklet csökken, a *μ*-nek nőnie kell, hogy a jobb oldal ne változzék. De

a kémiai potenciál nem lehet pozitív, ezért a hőmérséklet csak addig csökkenhet, amíg a μ el nem éri a maximumát. A $\mu = 0$ felső határnak megfelel egy minimális hőmérséklet, amely alá a gáz nem hűthető. Ezt a minimális hőmérsékletet a (3.282)-ből kapjuk a $\mu = 0$, azaz $\sigma = 1$ helyettesítéssel:

$$N = V\left(\frac{2m\pi kT_{\min}}{h^2}\right)^{3/2}\sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2}.$$ (3.284. egyenlet)

Az összeg értéke közelítőleg 2,612, így az elérhető minimális hőmérséklet:

$$T_{\min} = \left(\frac{N}{2,612\cdot V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m\pi k}.$$ (3.285. egyenlet)

A V térfogatba zárt N részecske T hőmérsékletének tehát nagyobbnak kell lennie ennél a T_{min}-nál.

$$T \geqq \frac{h^2}{2m\pi k}\left(\frac{N}{2,612\cdot V}\right)^{2/3}.$$ (3.285′. egyenlet)

Másként fogalmazva, ez azt jelenti, hogy adott hőmérséklet esetén a V térfogatban levő részecskék számára egy felső korlát adódik. Nevezetesen:

$$N \leqq 2,612V\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} = N_{\max}.$$ (3.286. egyenlet)

Ezek az eredmények ellentmondanak a tapasztalatnak, ugyanis semmi akadálya annak, hogy az állandó számú molekulát tartalmazó ideális gázt izotermikusan összenyomjuk mindaddig, amíg a (3.285) kifejezés jobb oldala nagyobb lesz a bal oldalnál. Így az egyenlőtlenségnek ellentmondó helyzet áll elő. Az ellentmondást *Einstein* oldotta fel a következő magyarázattal. Ha a gáz hőmérséklete a T_{min} alá csökken, akkor $N-N_{max}$ számú részecske a legmélyebb $\varepsilon = 0$ energiájú állapotba megy át, kiválik a gázból. Ezeknek a részecskéknek nemcsak az energiájuk zérus, hanem az impulzusuk is, és emiatt a nyomáshoz nem járulnak hozzá. Hasonló a helyzet a telített vízgőznek a folyadékfázisba történő lecsapódásához. A jelenséget *Bose–Einstein-kondenzáció*nak nevezzük.

Megjegyezzük azonban, hogy a hasonlóság nem teljes, ugyanis itt a kondenzált részek térbelileg nincsenek elválasztva a pozitív energiájúaktól. Az elkülönülés az impulzustérben valósul meg, amennyiben a kondenzált részek a p=0 pontba húzódnak össze.

Megmutatjuk, hogy a fenti ellentmondás abból származik, hogy amikor a (3.277) összeget átalakítottuk a (3.278) integrállá, nem voltunk elég gondosak, hibát követtünk el. A (3.277) összegben ugyanis benne van az $\varepsilon = 0$ energiájú részecskék

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{kT}} - 1}$$ (3.287. egyenlet)

száma, de a (3.278) integrál-előállítás ezt nem tartalmazza. A hibát az okozza, hogy amikor az $\overline{n_k}$ átlagos részecskeszámot megszorozzuk a $d\varepsilon$ energiaközbe eső állapotok $d\Gamma/h^3$ számával, az $\varepsilon = 0$ esetében zérussal szorzunk, mert $d\Gamma \sim \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon$. Az $\varepsilon \neq 0$ energiákra helyesen adja a (3.278) képlet a részecskeszámot, ezért könnyű kijavítani a hibát. A (3.278) kifejezéshez egyszerűen hozzá kell adni az $\varepsilon = 0$ energiájú részek N_0 számát. A részecskeszámot jól megadó képlet tehát a következő:

$$N = \frac{1}{e^{-\frac{\mu}{kT}} - 1} + \frac{2\pi (2m)^{3/2} V}{h^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} - 1}. \quad \text{(3.288. egyenlet)}$$

A jobb oldal első tagja a fentiek értelmében az $\varepsilon = 0$ energiájú részek számát, a második pedig az $\varepsilon > 0$ pozitív energiájúakét adja meg. Ez az utóbbi megegyezik az előbb hibásan számított (3.282)-vel. A (3.285) minimális hőmérséklettel kifejezve:

$$N = \frac{1}{e^{-\mu/kT} - 1} + \frac{N}{2,612} \left(\frac{T}{T_{\min}} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} \sigma^n n^{-3/2}. \quad \text{(3.289. egyenlet)}$$

Ez a képlet szolgál a σ paraméter, illetve a μ kémiai potenciál kiszámítására adott N, V és T értékek mellett.

A $T_{\min}$-nál magasabb hőmérsékleteken a részecskék gyakorlatilag majdnem mind a pozitív energiájú állapotok valamelyikében vannak, és ennek megfelelően a zérus energiájú részek száma elhanyagolhatóan kicsi, $N_0 \approx 0$. Amint T eléri a $T_{\min}$ hőmérsékletet, megindul a részecskék kondenzálódása. A kémiai potenciál a $T < T_{\min}$ értékekre is zérus marad, és a részecskeszámokat az

$$N_{\varepsilon>0} = N \left(\frac{T}{T_{\min}} \right)^{3/2}, \qquad N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_{\min}} \right)^{3/2} \right] \quad \text{(3.290. egyenlet)}$$

képletek adják meg, ha $T \ll T_{\min}$. Alacsony hőmérsékleten tehát a molekulák túlnyomó többsége a legmélyebb energiaállapotba koncentrálódik. Az abszolút zérusponton $N_0 = N$, a Bose–Einstein-kondenzáció teljessé válik, minden részecske az $\varepsilon = 0$ energiájú állapotba kerül. Ez az alapállapot nem elfajult, csak egyféleképpen valósul meg, ezért $\Omega = 1$, és ennek megfelelően az entrópia az

$$S = k \ln \Omega$$

képlet alapján zérussá válik a $T = 0$-nál, megegyezésben a termodinamika harmadik főtételével.

Számítsuk ki még az energiát és a mólhőt is. A $T < T_{\min}$ hőmérsékleten az energiához a kondenzálódott részek nem adnak járulékot, mert ezek a zérus energiájú alapállapotban vannak. A gáz energiáját a (3.283) képlet adja meg a $\sigma = 1$ ($\mu = 0$) helyettesítéssel.

$$E = \frac{3}{2} VkT \left(\frac{2m\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} \sum_{n=1}^{\infty} n^{-5/2}, \qquad T < T_{\min}.$$ (3.291. egyenlet)

A térfogat helyére a (3.284) képletből adódó kifejezést beírva:

$$E = \frac{3}{2} Nk \frac{T^{5/2}}{T_{\min}^{3/2}} \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-5/2}}{\sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2}}, \qquad T < T_{\min}.$$ (3.292. egyenlet)

A nevezőben szereplő összeg értékét már korábban idéztük, a számlálóban lévőre pedig most közöljük, hogy $\sum_{n=1}^{\infty} n^{-5/2} \approx 1,341$. Ezeknek a számértékeknek a figyelembevételével kapjuk:

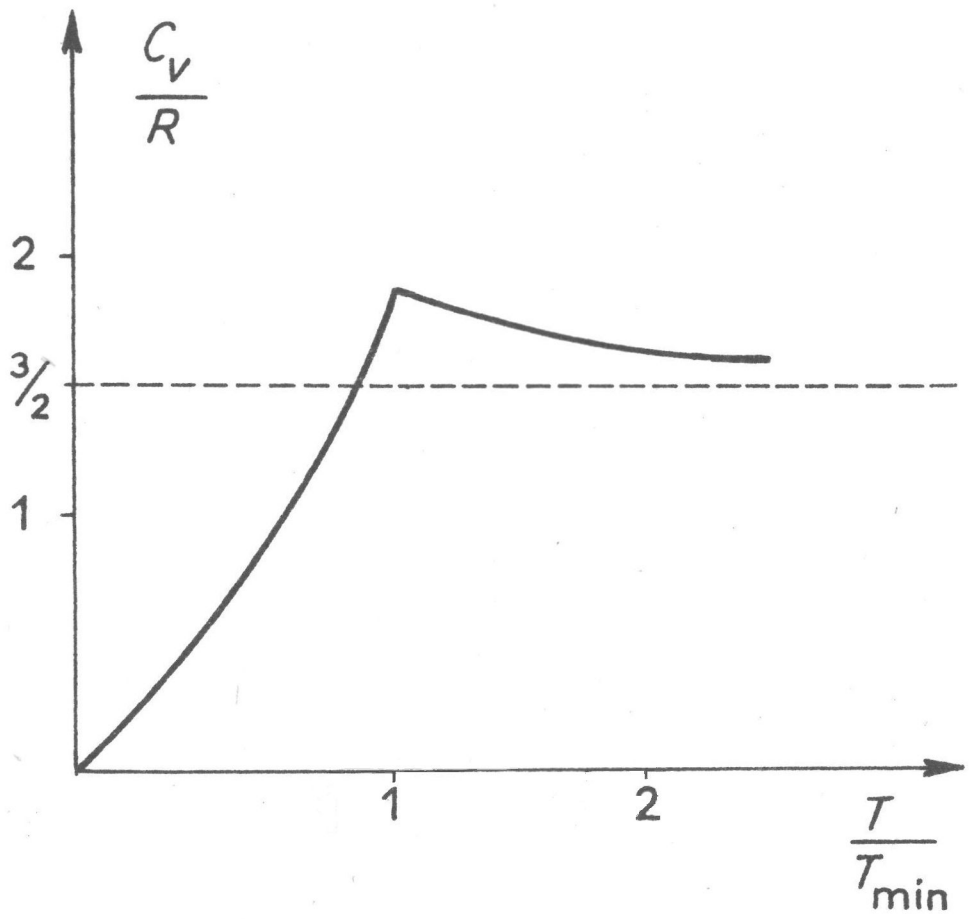
$$E = 0,77Nk \frac{T^{5/2}}{T_{\min}^{3/2}}, \qquad T < T_{\min}.$$ (3.293. egyenlet)

Az energia kifejezésének a hőmérséklet szerinti deriváltja megadja az állandó térfogaton vett hőkapacitást, ami egy mólra vonatkoztatva, a mólhőt jelenti. Eszerint a bozongáz mólhője a $T<T_{\min}$ hőmérsékleteken:

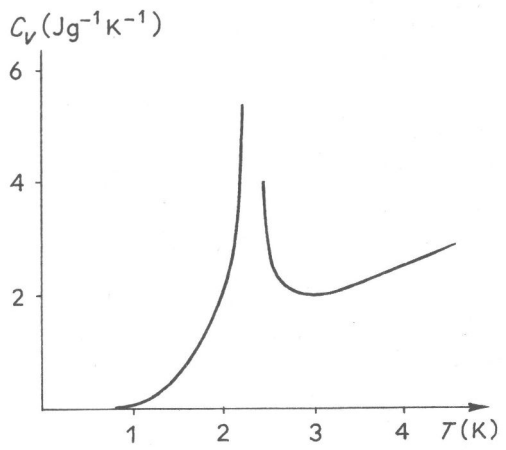
$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 1,93R \left(\frac{T}{T_{\min}} \right)^{3/2}, \qquad T < T_{\min}.$$ (3.294. egyenlet)

Az itt nem részletezett számítás szerint a $T \gg T_{\min}$ tartományban a Maxwell–Boltzmann-statisztikával megegyezően $C_V = 3/2R$ érték adódik. A $T_{\min}$-hoz közeledve a C_V nő, és a $T = T_{\min}$-nál C_V = l,93R értéket veszi fel (50. ábra). A pontosabb számítás azt mutatja, hogy a $T = T_{\min}$ hőmérsékleten törése van a mólhő görbéjének, de folytonos. A $T \to 0$ határesetben a (3.294) összefüggés szerint tart zérushoz, megegyezésben a harmadik főtétellel.

50. ábra -



51. ábra -



Befejezésül röviden rámutatunk arra, hogyan lehet a Bose–Einstein-kondenzációval értelmezni a ^{4}He folyadék különös viselkedését egészen alacsony hőmérsékleten.

A korábbi tanulmányokból ismert, hogy a ^{4}He egy nemesgáz, amelynek atomjai két ellentétes spinű elektront tartalmaznak a belső héjon. Az egész atom spinje zérus. Ennek megfelelően a héliumatomok bozonok, tehát a Bose–Einstein-statisztikát követik.

A tapasztalatból tudjuk, hogy a ^{4}He gáz normál (1 atm) nyomáson 4,2 K-nél cseppfolyósodik. A gőzével egyensúlyban levő héliumfolyadékot tovább hűtve, 2,17 K-nél meglepően új tulajdonságok lépnek fel. E hőmérséklet felett normál folyadékként viselkedik, de ez alatt a folyékonysága hirtelen megnő. Vékony kapillárison úgy folyik keresztül, mintha nem lenne viszkozitása. Azt mondjuk, hogy a hélium szuperfolyékonnyá válik. A 2,17 K hőmérséklet fölötti héliumfolyadékot He I-nek, az az alattit He II-nek nevezzük. Ennél a hőmérsékletnél egy másodrendű fázisátalakulás megy végbe a héliumfolyadék két módosulata között. Megvizsgálták a mólhőnek a hőmérséklettől való függését. Azt találták, hogy ennél az átalakulási hőmérsékletnél éles maximumot mutat, és a görög λ betűhöz hasonlít (51. ábra). Ezért az átalakulást elnevezték lambda-átmenetnek, a megfelelő hőmérsékletet pedig lambda-pontnak.

A bozongáz mólhője a hőmérséklettel kicsit hasonlóképpen változik. Nem mutat ugyan lambda-alakot, de a T_{min} -nál annak is maximuma van egy csúccsal, alatta a $T^{3/2}$ szerint csökken. Ez a hasonlóság vezette *F. Londont* arra a gondolatra, hogy a He I és He II közötti átalakulást egy Bose–Einstein-kondenzációként értelmezze. A hélium adatait helyettesítve a kondenzáció hőmérsékletét megadó (3.285) képletbe, arra 3,13 K-t kapott. Ez az érték meglepően jó közelítés, ha meggondoljuk, hogy az ideális bozongázra levezetett képletet itt folyadékra alkalmazzuk.

A két jelenség összehasonlítása kedvéért felidézzük a He II folyadéknak egy viszonylag egyszerű modelljét, a *Tisza Lászlótól* származó ún. kétfolyadékmodellt. Eszerint a He II két folyadék keveréke. Az egyik teljesen úgy viselkedik, mint egy normális folyadék, a másik az ún. szuperfolyékony hélium. Az utóbbi minden ellenállás nélkül, tehát súrlódásmentesen áramlik. A T_{min} hőmérséklet alatti bozonrendszerrel összehasonlítva, a szuperfolyékony rész felel meg a kondenzálódott bozonoknak, a normál folyadék pedig a pozitív energiájú gázrészecskéknek. A két jelenség közötti hasonlóság csak általánosságban van meg, a részleteket illetően már nem mondható el a teljes egyezés. Tulajdonképpen ez érthető is, hiszen a Bose–Einstein-kondenzációt ideális bozongázra vonatkoztattuk. Itt viszont folyadék-halmazállapotról van szó, a héliumatomok közötti kölcsönhatásnak – még ha gyenge is – van szerepe. A szakirodalom részletesen tanulmányozta a szuperfolyékonyság jelenségét más vonatkozásban is. Annyi mindenesetre igaznak bizonyult, hogy a He I és a He II közötti átmenet az ideális bozongázra bevezetett kondenzációnak a megfelelője gyengén kölcsönható héliumfolyadékban.

A ^{4}He szuperfolyékonyságát már 1938 óta ismerjük. 1972 óta azt is tudjuk, hogy egészen alacsony (néhány ezred kelvin) hőmérsékleten a ^{3}He izotóp is szuperfolyékonnyá válik. Mivel ez az atom páratlan számú fermiont tartalmaz, az eredő spinje a $\hbar/2$-nek páratlan többszöröse, és ezért fermion. A fermionokról később látni fogjuk, hogy a Pauli-elv miatt másképpen viselkednek alacsony hőmérsékleten, mint a bozonok. A ^{3}He szuperfolyékonyságát emiatt nem lehet a bozonok kondenzációjával magyarázni. Mai tudásunk szerint itt arról van szó, hogy ezred kelvin körüli hőmérsékleten gyenge vonzás lép fel a ^{3}He-atomok között, és ez párokba rendezi azokat. Ezek a párok egész spinűek és ezért bozonként viselkednek. Így tehát kondenzálódhatnak.

Ideális fermiongáz. Fermi–Dirac-eloszlás

Gondoljunk el fermionokból [17] álló fizikai rendszert, amelynek térfogata V, hőmérséklete T, és N fermiont tartalmaz. Ilyen rendszer pl. a fémek vezetési elektronjaiból álló elektrongáz vagy a feles spinű neutronokból és protonokból álló atommag. A tanulmányozandó téma egyszerűsítése céljából feltesszük, hogy a részecskék közötti kölcsönhatás elhanyagolhatóan gyenge, tehát ideális fermiongázról van szó. Ez a feltevés néhány érdekes fizikai rendszert kirekeszt a vizsgálódásból. A kölcsönható rendszerek tanulmányozása az általunk bemutatott statisztikus módszer továbbfejlesztését igényli. Mi ezzel itt nem foglalkozunk, hanem felhívjuk az olvasó figyelmét a bőséges szakirodalomra, ahol az általános kérdések mellett szép alkalmazások is találhatók.

A 46. pont bevezető részében megbeszéltük, hogy a kölcsönhatásmentes, ideális gáz állapota a kvantummechanikai egyrészecske-állapotokkal jellemezhető. Pontosabban szólva az egész rendszer állapotfüggvénye egyrészecske-állapotfüggvények szorzataként írható. Ennek megfelelően a rendszer energiája is felírható egyrészecske-energiákkal. Ezeket ε_1-gyel, ε_2-vel, ..., ε_k-val jelölve:

$$E = \sum_k \varepsilon_k n_k ,$$ (3.295. egyenlet)

ahol n_k azoknak a részecskéknek a számát jelenti, amelyeknek ε_k az energiája. Ez a szám a Pauli-elv miatt 0 vagy 1.

Az $\overline{n_k}$ átlagos részecskeszámot feles spinű részecskék esetén a (3.262) képlet adja meg. Eszerint:

[17] *Fermionnak* nevezzük a feles spinű részecskéket. Az elnevezés arra utal, hogy ezek a Femü–Dirac-statisztikát követik.

$$\overline{n_k} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{kT}} + 1}.$$ (3.296. egyenlet)

Ezt nevezzük *Fermi–Dirac-eloszlás*nak. Mivel a *V* térfogatú fermiongáz részecskéinek száma állandó, ezért az $\overline{n_k}$ -nak ki kell elégítenie az

$$N = \sum_k \overline{n_k}$$ (3.297. egyenlet)

mellékfeltételt.

Makroszkopikus méretű rendszer esetén az egyrészecske-energiaszintek olyan közel vannak egymáshoz, hogy az energiaspektrum kvázifolytonosnak vehető. Ezt figyelembe véve, a (3.295)-ben, illetve a (3.297)-ben a kvantumállapotok szerinti összegezésről áttérünk az energiaszintekre vett összegre, amit viszont a kvázifolytonosság miatt integrállal helyettesíthetünk.

Az *ε* és *ε* + *dε* közötti energiával rendelkező részecskék átlagos száma

$$d\overline{n} = \overline{n}\, 2\frac{d\Gamma}{h^3},$$

ahol $2d\Gamma/h^3$ az *ε* és *ε* + *dε* közötti állapotok számát jelenti. A 2 tényező a spin két lehetséges állapota miatt jött be, ez ugyanis megkétszerezi a fázistérben meghatározott állapotok számát. A megfelelő fázis-térfogatelem $\delta\Gamma = 2\pi V(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$ kifejezését beírva:

$$d\overline{n} = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1},$$

amiből a teljes részecskeszám az energia szerinti integrálással adódik:

$$N = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1},$$ (3.297′. egyenlet)

Hasonlóképpen kapjuk a rendszer *E* energiáját:

$$E = \int \varepsilon\, d\overline{n} = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1} d\varepsilon.$$ (3.295′. egyenlet)

Ha a fermiongáz termodinamikai jellemzőit akarjuk ismerni, akkor szükségünk van még az entrópiára és a nagy termodinamikai potenciálra. Ezek kifejezéseit az ε_k energiájú részecskék részrendszerére könnyű először felírni, mert a Gibbs-féle nagykanonikus eloszlás megfelelő képleteit alkalmazhatjuk. Majd ezeket összegezzük az energiára, és így megkapjuk a teljes fermiongáz entrópiáját, illetve nagy termodinamikai potenciálját.

Az ε_k energiájú részecskékből álló részrendszer S_k entrópiája a (3.117) összefüggés szerint:

$$S_k = k \ln X_k - \frac{\mu}{T}\overline{n_k} + \frac{\varepsilon_k n_k}{T},$$ (3.298. egyenlet)

ahol

$$X_k = \sum_{n_k} \left(e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right)^{n_k}$$ (3.299. egyenlet)

a (3.113) kifejezésben értelmezett nagy kanonikus állapotösszeg. Mivel az lehetséges értékei a Pauli-elv miatt a 0, 1, ezért

$$X_k = 1 + e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}}.$$ (3.299′. egyenlet)

Ezt a (3.298)-ba beírva, adódik:

$$S_k = k \ln \left(1 + e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right) - \frac{\mu}{T}\overline{n_k} + \frac{\varepsilon_k \overline{n_k}}{T}.$$ (3.298′. egyenlet)

A teljes fermiongáz entrópiáját – mint mondottuk – ebből úgy kapjuk meg, hogy összegezünk az energiaszintekre. Mivel azok kvázifolytonosak, az összegezés integrállal helyettesíthető.

$$S = \sum_k S_k = \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + k 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) d\varepsilon.$$ (3.300. egyenlet)

A V térfogatú fermiongáz nagy termodinamikai potenciálját a (3.119) alapján határozzuk meg. Eszerint az ε_k energiájú részecskékből álló részrendszer nagy termodinamikai potenciálja:

$$\Phi_k = -kT \ln X_k = -kT \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{kT}} \right).$$ (3.301. egyenlet)

Az energiaszintekre összegezve, illetve integrálva, a teljes rendszer nagy termodinamikai potenciálját kapjuk:

$$\Phi = \sum_k \Phi_k = -kT 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln\left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}}\right) d\varepsilon.$$ (3.302. egyenlet)

Ez a mennyiség azért fontos, mert a termodinamika szerint ez a $-pV$-vel egyenlő, és így azonnal megkapjuk a gáz nyomását, illetve az állapotegyenletet.

A (3.302)-ben szereplő integrál parciális integrálással átalakítható a következőképpen:

$$\Phi = -\frac{8\pi V}{3} \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}.$$ (3.302′. egyenlet)

Az energia (3.295') kifejezésével összevetve, a

$$pV = \frac{2}{3} E$$ (3.303. egyenlet)

egyenletre jutunk. Megjegyezzük, hogy ez az összefüggés minden ideális gázra igaz. Nevezetesen, a bozongázra és a klasszikus ideális gázra is. Utóbbira könnyen belátható, hiszen $E = \frac{3}{2} NkT$, és így $pV = NkT$.

Az ideális fermiongázra itt levezetett összefüggések teljes általánosságban jellemzik a V térfogatú részecskerendszert. Szerepel bennük a μ kémiai potenciál mint ismeretlen paraméter. Ezt elvileg a (3.297′) képlet meghatározza. A pontos kiszámítása azonban nem lehetséges, közelítő megoldásokra kényszerülünk. Ugyanez érvényes a többi mennyiségre is, mert a fellépő integrálok analitikusan nem számíthatók ki. A következő pontban az alacsony hőmérsékletekre vonatkozó közelítést fogjuk tárgyalni. Ennek során az is ki fog derülni, hogy a közelítés érvényessége függ attól is, hogy milyen fajta részecskékről van szó. Az érvényességet korlátozó feltétel ugyanis függ a szóban forgó fermionok tömegétől is.

Elfajult fermiongáz

Megvizsgáljuk az előző pontban tanulmányozott fermiongáz fizikai sajátságait először az abszolút zérus ponton, majd ezt követően a zérustól különböző alacsony hőmérsékleteken.

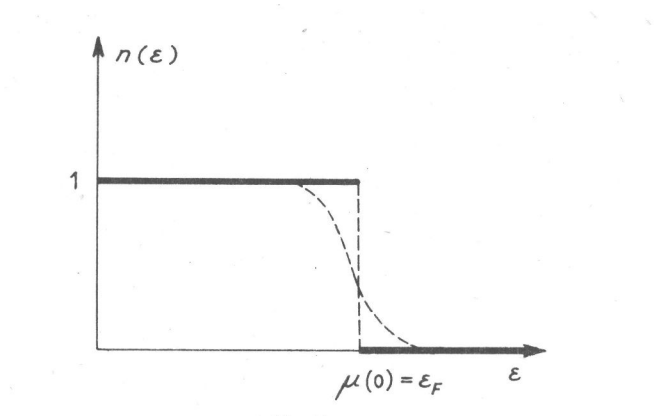
A (3.297)- és (3.297′)-ből következik, hogy a μ kémiai potenciál adott térfogat és részecskeszám esetén a hőmérséklet függvénye: $\mu = \mu(T)$. A Fermi–Dirac- eloszlás (3.296) kifejezéséből látszik, hogy a μ értéke $-\infty$-től $+\infty$-ig bármi lehet. Nincs rá megszorítás, mert az $\overline{n_k}$ mindig pozitív marad, szemben a Bose–Einstein-eloszlással, ahol μ-nek csak negatív értékeire pozitív az átlagos részecskeszám, ezért ott a kémiai potenciál csak negatív lehetett.

A (3.296) Fermi–Dirac-eloszlásból kiolvasható, hogy a $T = 0$ abszolút zérus ponton (52. ábra)

$$\overline{n}(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \text{ha} \quad \varepsilon \leqq \mu(0), \\ 0, & \text{ha} \quad \varepsilon > \mu(0). \end{cases} \qquad \text{(3.304. egyenlet)}$$

A $\mu(0)$-nál kisebb energiájú állapotok mind be vannak töltve egy fermionnal, a $\mu(0)$-nál nagyobb energiájúak pedig mind üresek. Ez felel meg a rendszer legmélyebb energiájú alapállapotának. Itt a Pauli-elvben megfogalmazott kvantumfizikai hatások érvényesülnek, és emiatt nem kerülhetnek a részecskék valamennyien az ε=0 legkisebb energiájú egyrészecske-állapotba. A fentiekből az is kiderül, hogy a $\mu(0)$-nak szemléletes fizikai értelme van. Azt a maximális energiát jelenti, amellyel a fermionok az abszolút zérusponton rendelkezhetnek: $\mu(0) = \varepsilon_F$. Ezt a maximális energiát a szakirodalom *Fermi-energiá*nak nevezi.

52. ábra -



A maximális energiának megfelel egy maximális impulzus az

$$\varepsilon_F = \frac{p^2 \max}{2m} \qquad \text{(3.305. egyenlet)}$$

képlet szerint. A p_{max}-nak is szemléletes jelentése van. A h^3 nagyságú fáziscellákkal ábrázolt állapotok a zérus impulzusától kifelé haladva mind be vannak töltve két [18] fermionnal egészen a p_{max} impulzusáig. A p_{max} tehát annak az impulzusgömbnek a sugara, amely egyenletesen be van töltve részecskékkel az abszolút zérusponton. A p_{max}-ot *Fermi-impulzus*nak nevezzük. Ezt és a Fermi- energiát a (3.297') kifejezésből lehet meghatározni.

[18] Azért kettővel, mert a fáziscellához még a spinnek két lehetséges állapota tartozik.

$$N = \frac{2V}{h^3}\frac{4\pi p_{\max}^3}{3},$$

amiből

$$p_F = p_{\max} = h\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}. \quad \text{(3.306. egyenlet)}$$

A Fermi-energia:

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}. \quad \text{(3.307. egyenlet)}$$

Használunk még egy új fogalmat, az ún. *Fermi-hőmérsékletet.* Ez a Fermi-energiának megfelelő

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k} = \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \quad \text{(3.308. egyenlet)}$$

hőmérséklet.

Számítsuk ki a fermiongáz teljes energiáját az abszolút zérus ponton. A (3.295′) kifejezésből a (3.304) összefüggés figyelembevételével kapjuk:

$$E(T=0) = E_0 = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon = \frac{8\pi V}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon_F^{5/2} = \frac{4\pi V}{5m}h^2\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{5/3}. \quad \text{(3.309. egyenlet)}$$

Érdemes e ponton összehasonlítást tenni a bozongázzal. A bozonok a $T\to 0$ határesetben valamennyien az $\varepsilon = 0$ energiájú állapotba kerülnek (kondenzálódnak), és emiatt a teljes rendszer nullponti energiája zérus $E_0(\text{bozon}) = 0$. Ezzel szemben a fermionok a Pauli-elvben megnyilvánuló kvantumfizikai törvény miatt nem kerülhetnek valamennyien a legalacsonyabb energiájú állapotba. Mindegyik energiaszinten legfeljebb két fermion lehet, és így az abszolút zérusponton a részecskék alulról felfelé haladva betöltik az energiaszinteket az ε_F-ig. A Fermi-energia fölött már nem lesz részecske, mert elfogytak. A fermiongáz zérusponti energiája tehát kvantummechanikai eredetű.

A (3.303) képletnek megfelelően a gáz nyomása is zérustól különbözik az abszolút zérusponton. Nevezetesen:

$$p(T=0) = p_0 = \frac{2}{3}\frac{E_0}{V} = \frac{16\pi}{15}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon_F^{5/2}. \quad \text{(3.310. egyenlet)}$$

A Fermi-energia (3.307) kifejezését figyelembe véve, ez a következő végleges alakba írható:

$$p_0 = \frac{h^2}{5m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}.$$ (3.311. egyenlet)

Látható, hogy a nullponti nyomás függ a részecskék tömegétől és a gáz sűrűségétől. Az utóbbinak 5/3-ik hatványával nő, a tömeggel viszont lineárisan csökken.

A fermiongáz alacsony hőmérsékleten nem követi az ideális gáz *pV* = *RT* állapotegyenletét. Azt mondjuk, hogy a fermiongáz *elfajult.* Látni fogjuk, hogy az elfajulás nemcsak az abszolút zérus ponton nyilvánul meg, hanem ettől eltérő alacsony hőmérsékleteken is. Az a hőmérséklet, ahol az elfajulás már jelentőssé válik, függ a részecskefajtától, mert a megfelelő képletek tartalmazzák a részecskék tömegét. Az abszolút zérusponton a részecskefajtától függetlenül a legnagyobb mértékű az ideális gáz viselkedésétől való eltérés. Az elfajulás mértéke itt maximális.

A következőkben megvizsgáljuk a fermiongáz tulajdonságait az abszolút zérusponthoz közeli alacsony hőmérsékleteken. Pontosabban szólva olyan hőmérsékleteken, amelyekre teljesül az $e^{\mu/kT} \gg 1$ egyenlőtlenség.

Bevezetjük $\sigma = e^{\mu/kT}$ jelölést. A (3.295′) és a (3.297′)-beli integrálokban az energiáról áttérünk az $x = e/kT$ új változóra. A részecskeszámra és a fermiongáz energiájára így a következő kifejezéseket kapjuk:

$$N = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}(kT)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\sigma e^{-x}dx}{1+\sigma e^{-x}},$$ (3.297″. egyenlet)

$$E = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}(kT)^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\sigma e^{-x}dx}{1+\sigma e^{-x}}.$$ (3.295″. egyenlet)

Az itt szereplő integrálok a σ paraméter függvényei, amelyeket *Fermi* nyomán $F(\sigma)$-val, illetve $G(\sigma)$-val jelölünk az

$$F(\sigma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\sigma e^{-x}dx}{1+\sigma e^{-x}},$$ (3.306. egyenlet)

$$G(\sigma) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\sigma e^{-x}dx}{1+\sigma e^{-x}}$$ (3.307. egyenlet)

definiciók alapján.

A részecskeszám és az energia ezekkel így fejezhetők ki:

$$N = 2V\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} F(\sigma),$$ (3.308. egyenlet)

$$E = 3V\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} kTG(\sigma).$$ (3.309. egyenlet)

A két kifejezés egybevetéséből kapjuk:

$$E = \frac{3}{2} NkT\frac{G(\sigma)}{F(\sigma)}.$$ (3.310. egyenlet)

A klasszikus Maxwell–Boltzmann-statisztikában a $G(\sigma)/F(\sigma)$ tényező helyén az ekvipartíció-tételnek megfelelően 1 szerepel. Ez a tényező tehát a klasszikus statisztikától való eltérést mutatja.

Az energiára és a részecskeszámra vonatkozó itteni kifejezések még pontosak. A továbbiakban azonban közelítésre kényszerülünk. Az általunk vizsgált alacsony hőmérsékleti tartományban, amikor $\sigma \gg 1$, az $F(\sigma)$ és a $G(\sigma)$ függvényekre használhatjuk a *Fermitől* származó aszimptotikus közelítéseket.

$$F(\sigma) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}}(\ln\sigma)^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8(\ln\sigma)^2}+\ldots\right],$$ (3.311. egyenlet)

$$G(\sigma) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}}(\ln\sigma)^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8(\ln\sigma)^2}+\ldots\right].$$ (3.312. egyenlet)

Nagyon nagy σ értékekre, tehát az abszolút zéruspont közelében elegendő szögletes zárójelek első tagját megtartani. A pontosabb számításokban figyelembe szokták venni a második tagot is.

Az $F(\sigma)$ és a $G(\sigma)$ függvények a σ paramétert az $\ln\sigma$ alakban ismeretlenként tartalmazzák. Az utóbbi azonban a (3.308) képlet alapján kifejezhető a részecskeszámmal, a térfogattal és a hőmérséklettel. Természetesen itt is közelítésre szorulunk. Vegyük először az $F(\sigma)$ első tagját és ezt írjuk be a (3.308) egyenletbe

$$N = \frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2}(\ln\sigma)^{3/2},$$

Ebből $\ln\sigma$-ra első közelítésben adódik:

$$\ln^{(1)}\sigma = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2mkT}.$$ (3.313. egyenlet)

Szükségünk lesz a második közelítésként adódó pontosabb kifejezésre is. Ezt úgy kapjuk meg, hogy $F(\sigma)$-ban megtartjuk a második tagot is, és ezt helyettesítjük a (3.308)-ba:

$$N = \frac{8\pi V}{3}\left(\frac{2mkT}{h^2}\right)^{3/2}(\ln\sigma)^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8(\ln\sigma)^2}\right].$$

Ebből:

$$\ln\sigma = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2mkT}\left[1-\frac{\pi^2}{12(\ln\sigma)^2}\right].$$

A jobb oldalon előforduló ln σ helyére a (3.313) első közelítést behelyettesítve, megkapjuk az ln σ második közelítését:

$$\ln^{(2)}\sigma = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2mkT}\left[1-\frac{(2m\pi kT)^2}{12h^4}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-4/3}\right].$$ (3.314. egyenlet)

Ezen előkészítés után számítsuk ki a fermiongáz energiáját második közelítésben. A (3.309) és a (3.312) kifejezések alapján:

$$E = \frac{4\pi V}{5mh^3}(2mkT\ln\sigma)^{5/2}\left[1+\frac{5\pi^2}{8(\ln\sigma)^2}\right].$$

Az $(\ln\sigma)^{5/2}$-re használjuk a (3.314) második közelítést, a zárójel nevezőjében előforduló $(\ln\sigma)^2$-re pedig a (3.313) első közelítést. Így az energiára második közelítésben adódik:

$$E = \frac{4\pi V}{5m}h^2\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{5/3}\left[1+\frac{5(2m\pi kT)^2}{12h^4}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-4/3}\right] = \frac{3Nh^2}{40m}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}\varrho^{2/3}+\frac{N\pi}{6mh^2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}(2m\pi kT)^2\varrho^{-2/3},$$ (3.315. egyenlet)

ahol $\varrho = N/V$ fermiongáz részecskesűrűségét jelenti. Az első tag megegyezik a T = 0-hoz tartozó E_0 zérusponti energiával. A második tag a hőmérséklettől származó járulékot adja. Ez négyzetesen tartalmazza az abszolút hőmérsékletet, szemben az ideális gáznál megszokott lineáris függéssel.

Ne feledjük el, hogy az energiának (3.315) kifejezése az abszolút zéruspont közelében érvényes közelítés. Magasabb hőmérsékleteken ez nem használható.

Nézzük meg, hogyan változik a fermiongáz entrópiája a hőmérséklettel az abszolút zéruspont közelében. Kiindulunk a fermiongáz entrópiájának (3.300) kifejezéséből, és figyelembe vesszük a $\sigma \gg 1$ esetre vonatkozó fenti közelítéseket. A (3.300)-ban előforduló integrált parciális integrálással kiszámítva, kapjuk:

$$S = \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + 2Vk\left(\frac{2m\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} G(\sigma).$$

A (3.308) és a (3.310) kifejezés figyelembevételével írható:

$$S = kN\left[-\frac{\mu}{kT} + \frac{5}{2}\frac{G(\sigma)}{F(\sigma)}\right].$$ (3.316. egyenlet)

Az $F(\sigma)$ és a $G(\sigma)$ függvények (3.311) és (3.312) aszimptotikus alakjait felhasználva:

$$\frac{G(\sigma)}{F(\sigma)} = \frac{2}{5}\ln\sigma + \frac{\pi^2}{5(\ln\sigma)}.$$

Ezt kell behelyettesíteni a (3.316) képletbe. Így az entrópiára adódik:

$$S = kN\frac{\pi^2}{2\ln\sigma}.$$

A ln σ-ra a (3.313), illetve a (3.314) közelítéseket használva, megkapjuk az entrópia kifejezését a megfelelő közelítésben. Második közelítésben:

$$S = N\frac{\pi^2 k^2 mT}{h^2}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{2\beta}\left[1 + \frac{(2m\pi kT)^2}{12h^4}\left(\frac{8\pi V}{3N}\right)^{2\beta}\right].$$ (3.316′. egyenlet)

Látható, hogy az abszolút zérusponton az entrópia zérussá válik. A termodinamika harmadik főtétele tehát fermiongázra is teljesül.

A (3.303) egyenlet és az energia (3.315) képlete alapján felírható az állapotegyenlet is.

$$pV = \frac{2}{3}E = \frac{8\pi V}{15m}h^2\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{5/3}\left[1+\frac{5\left(2m\pi kT\right)^2}{12h^4}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{-4/3}\right].$$ (3.317. egyenlet)

Az első tag a (3.311) zérusponti nyomással összefüggésben álló kifejezés, a második pedig a hőmérséklettől függő járulék. Mint korábban már említettük, az állapotegyenlet a zérustól különböző, de alacsony hőmérsékleteken is eltér az ideális gáz *pV=RT* egyenletétől. Az alacsony hőmérsékletekre itt levezetett képletek a $\sigma = e^{\mu/kT} \gg 1$ határesetre vonatkoznak. Látjuk, hogy ilyenkor a fermiongáz nem követi az ideális gáz állapotegyenletét, vagyis elfajult. Az elfajulás feltételéül a $\sigma \gg 1$ egyenlőtlenség tekinthető. A (3.313)-ból, illetve a (3.314)-ből látszik, hogy ez adott részecskefajta esetén annál inkább teljesül, minél sűrűbb a gáz, továbbá minél alacsonyabb a hőmérséklet. A *σ*-ban a hőmérséklet a *kT* szorzat alakjában fordul elő, és mivel ez még viszonylag magasabb hőmérsékleteken is rendkívül kicsi, ezért a sűrű fermiongázban az eloszlás normális körülmények között gyakorlatilag alig tér el az abszolút zéruspontnak megfelelőtől. Mivel a részecskék tömege a (3.313) képlet nevezőjében szerepel, ezért a könnyebb részek magasabb hőmérsékleten válnak elfajulttá, mint a nehezebbek, ha a többi feltétel ugyanaz marad.

Térjünk vissza a részecskék kvantumállapotokra való eloszlását szemléltető 52. ábrához. A *T* = 0-nak megfelelő eloszlást a folytonos vonal ábrázolja. Eszerint a Fermi-energiáig minden állapot be van töltve egy fermionnal, a nála nagyobb energiájú állapotok pedig üresek. Az eloszlásfüggvénynek az ε_F-nél meredek esése van *T* = 0 hőmérsékleten. Az abszolút zérusponttól különböző, de hozzá közeli alacsony hőmérsékleteken az eloszlásfüggvény kicsit eltér az előbbitől. Az ε_F -nél nincs szakadása a görbének, hanem elég meredeken, de folytonosan esik le. Az ábrán szaggatott vonal mutatja az eloszlást. A Fermi- energia közelében az állapotok betöltöttsége egy kicsit fellazul. Az ε_F-hez közeli kisebb energiájú állapotok nincsenek valamennyien betöltve, másrészt az ε_F fölött is lesznek betöltött állapotok.

Az alkalmazások során, különösen az energia szerinti fenti integrálokra tekintettel, használunk egy másik eloszlásfüggvényt is. Nevezetesen azt, amely a részecskék energia szerinti eloszlását adja meg. A (3.297′) képlet előtt láttuk, hogy az *ε* és az *ε* + *dε* energiaközbe eső részecskék átlagos száma:

$$d\bar{n} = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1}d\varepsilon.$$

Írjuk ezt a

$$d\bar{n} = f\left(\varepsilon\right)d\varepsilon$$

alakba. Az

$$f\left(\varepsilon\right) = 4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1},$$

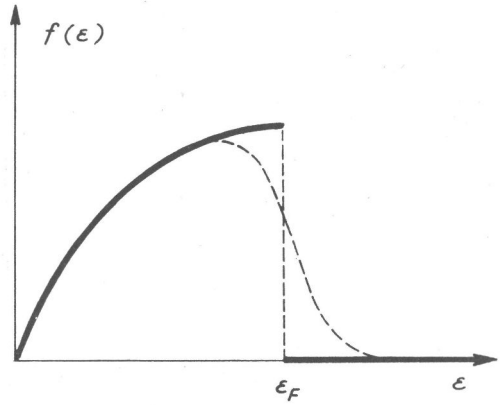
függvényt nevezzük a fermionok energia szerinti eloszlásfüggvényének.

Az abszolút zérusponton

$$f(\varepsilon)=\begin{cases}4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}, & \text{ha } \varepsilon \leqq \varepsilon_F;\\ 0, & \text{ha } \varepsilon > \varepsilon_F.\end{cases}$$ (3.318. egyenlet)

A T = 0-tól eltérő alacsony hőmérsékleteken a görbe folytonos lesz az ε_F közelében. Lásd az 53. ábra szaggatott vonalát. A hőmérséklet emelésével a szaggatott vonal egyre jobban hasonlít a Maxwell–Boltzmann-eloszlásra. Ez valóban így van, hiszen – mint megbeszéltük – a kvantumstatisztikák átmennek a Maxwell–Boltzmann-félébe.

53. ábra -



Elektrongáz fémekben

A Fermi–Dirac-statisztika első látványos sikereit a fémek vezetési elektronjaira történő alkalmazása során aratta. Ennek megértéséhez felidézzük a fémek elektronelméletének *Drudetól* (1900) és *Lorentz*től (1905) származó alapgondolatát. Eszerint a fémek atomjai szabályos kristályszerkezetet alkotnak. Az atomoknak egy-két elektronja gyengén kötődik az atomtörzshöz, és ezért onnan könnyen leválik. Ezek az ún. vezetési elektronok a szabályos rácsot alkotó pozitív fémionok terében lényegében szabadon mozognak. Ha a fémre elektromos feszültséget kapcsolunk, akkor a külső

elektromos tértől származó erő a mozgásukat egy irányba rendezi. Így jön létre az elektromos áram. Az, hogy egy atomnak hány vezetési elektronja van, függ a fém fajtájától.

Drude és *Lorentz* a fém vezetési elektronjait szabad elektrongáznak tekintette és a Maxwell–Boltzmann-statisztikát alkalmazta rá. (Ez idő tájt másról nem lehetett szó, mert a kvantumstatisztikák jóval később keletkeztek.) A Drude–Lorentz-féle elmélet a fémek néhány tulajdonságát kvalitatív formában értelmezni tudta, de a kísérleti eredményekkel való összevetés a pontosságot tekintve eléggé hiányosnak mutatkozott. Sőt a fémek hőkapacitására és paramágneses szuszceptibilitására egészen rossz eredményt adott. A fémek szobahőmérsékleten mért mólhője a Dulong–Petit-törvénnyel összhangban $3R \approx 24{,}9$ J mol^{-1}K^{-1} körüli értéknek adódott. A 42. pontban megbeszéltük, hogy ez az érték a kristályrács atomjának (fémek esetén a pozitív fémionoknak) a rezgésétől származik. Azonban az ionokkal termikus egyensúlyban levő elektronoknak is van energiájuk, ami az ekvipartíció-tétel szerint szabadsági fokonként $kT/2$.

Tehát a szabadon mozgó elektronok esetén mindegyik elektronra $\frac{3}{2}kT$ energia jut. Ennek megfelelően az elektrongáznak is van hőkapacitása, ami egyvegyértékű fémek esetén $\frac{3}{2}R$ mólhőt jelent. Ez hozzáadódik az ionok $6R/2$ mólhőjéhez, és így a fémek mólhőjének a klasszikus statisztika szerint $9R/2$-nek kellene lennie, szemben a méréssel $6R/2$ körülinek talált értékkel. Az elektrongáz hőkapacitása a tapasztalat szerint elhanyagolható kicsi.

Hasonló ellentmondás adódik az elektrongáz paramágneses szuszceptibilitásával kapcsolatban. A tapasztalati érték mintegy egy százada a Maxwell–Boltzmann-statisztika alapján várható értéknek.

Ezek az ellentmondások megszűnnek, ha a fémek vezetési elektronjaiból álló elektrongázt a Fermi–Dirac-statisztika szerint tárgyaljuk, és elfajult fermiongáznak tekintjük. Az természetes, hogy a Fermi–Dirac-statisztikát kell alkalmaznunk, mert az elektronok feles spinű részecskék. Arról viszont könnyen meggyőződhetünk, hogy az elektrongáz fémekben szobahőmérsékleten erősen elfajult.

Gondoljunk valamilyen egyvegyértékű fémre, és becsüljük meg a Fermi-energia és a Fermi-hőmérséklet nagyságrendjét. Az atomok átlagos távolságát, a $\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$-ot vegyük néhány angströmnyinek, mondjuk 2,7 Å-nek (SI-ben 0,27 nm). Az N/V elektronsűrűségre így kb. $5\cdot10^{22}$ cm^{-3} adódik. Ezt a (3.307)-be helyettesítve, az ε_F Fermi-energiára ≈ 4,5 eV-ot kapunk. Az ennek megfelelő Fermi-hőmérséklet: $T_F=\varepsilon_F/k\approx5\cdot10^4$ K. Ez az érték két nagyságrenddel nagyobb, mint a szobahőmérséklet. Ez azt jelenti, hogy szobahőmérsékleten a kT termikus energia kb. 1 %-a a Fermi-energiának. Az eloszlásfüggvényt szemléltető 52. ábrára tekintve látjuk, hogy az elektrongáz fémekben még szobahőmérsékleten is nyugodtan elfajultnak vehető. Ennélfogva az elektrongáz energiájára a (3.315) kifejezést használhatjuk.

Ismerve az energia hőmérsékletfüggését, könnyen kiszámíthatjuk az elektrongáz hőkapacitását, illetve a mólhőjét a hőmérséklet szerinti differenciálással:

$$C_V^{(el)}=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V=\frac{N}{2}\pi^2k\frac{T}{T_F}. \quad \text{(3.319. egyenlet)}$$

Egy mólra vonatkoztatva, a mólhőt kapjuk meg:

$$C_V^{(el)} = R\frac{\pi^2}{2}\frac{T}{T_F}.$$

Mivel szobahőmérsékleten a T/T_F, hányados 10^{-2} nagyságrendű mennyiség, ezért az elektrongáz csak százaléknyi mértékben járul hozzá a fémek mólhőjéhez szobahőmérsékleten. Ez az eredmény teljes egyezésben van a tapasztalattal. A fent említett ellentmondás tehát nem lép fel, ha az elektronokat a Fermi–Dirac-statisztika szerint kezeljük, és a fémek vezetési elektronjait elfajult fermiongáznak tekintjük.

Az elfajult elektrongáz hőkapacitása alacsony hőmérsékleten a (3.319) szerint lineárisan függ a hőmérséklettől. A 42. pontban már említettük, hogy a szilárd fémes anyagok mólhője alacsony hőmérsékleten a

$$C_V = \alpha T^3 + \beta T$$

függvény szerint változik a hőmérséklettel. A szerint változó tag a fémionok rácsrezgésétől származik, miként azt a 42. pontban megbeszéltük. A lineáris tag a vezetési elektronok járuléka. Szobahőmérsékleten az utóbbi csak néhány százaléknyi, de amint az abszolút zérushoz közeledünk, a T^3*-os* tag erősebben tart zérushoz, mint a lineáris, ezért a zéruspont közelében az elektronok járuléka nagyobb a fémionokénál.

Az elektrongáz paramágnessége

Gondoljunk mágneses térbe helyezett elektrongázra. Az elektronnak van a spinjével kapcsolatos saját mágneses nyomatéka, amelynek nagysága a kvantummechanika szerint egy Bohr-magneton: $m_B = e\hbar/2mc$. Az elektron saját mágneses nyomatéka a külső mágneses térhez képest kétféleképpen állhat be: a térrel párhuzamosan egyirányba vagy azzal ellentétesen. A mágneses tér igyekszik a nyomatékokat beállítani a saját irányába, de az elektronok hőmozgása akadályozza ezt a rendeződést. A jelenség hasonló ahhoz, amit a 43. pontban a paramágneses anyagokkal kapcsolatban megbeszéltünk. A tárgyalást illetően azonban van egy lényeges különbség. Nevezetesen az, hogy ott a jelenséget a Maxwell–Boltzmann-statisztika alapján tárgyaltuk, most viszont a Fermi–Dirac-statisztikát alkalmazzuk az elektrongázra. Az eredményeket összehasonlítva, látni fogjuk, hogy különösen alacsony hőmérsékleten mutatkozik jelentős különbség a két tárgyalásmód között. A tapasztalattal való egybevetés természetesen a Fermi–Dirac-statisztika jogosságát erősíti meg az elektrongáz esetén.

Feladatul tűzzük ki az elektrongáz mágnesezettségének, illetve a mágneses szuszceptibilitásnak a kiszámítását. Feltesszük, hogy a vizsgált elektrongáz N elektronja közül $N^{(+)}$ azoknak a száma, amelyek saját mágneses nyomatéka a mágneses térrel egyirányú, és $N^{(-)}$ azoké, amelyek ellentétes irányúak. Nyilvánvaló, hogy $N^{(+)} + N^{(-)} = N$.

Az elektrongáz eredő mágneses nyomatéka:

$$M = m_B\left(N^{(+)} - N^{(-)}\right) = \frac{e\hbar}{2mc}\left(N^{(+)} - N^{(-)}\right). \quad \text{(3.320. egyenlet)}$$

Ehelyett a térfogategység eredő nyomatékát szokták megadni, amit mágnesezettségnek nevezünk:

$$\mathcal{M} = \frac{M}{V} = \frac{e\hbar}{2mc}\left(N^{(+)} - N^{(-)}\right). \quad \text{(3.321. egyenlet)}$$

Mivel az elektrongáz szobahőmérsékleten is erősen elfajult, ezért nyugodtan használhatjuk az abszolút zérusponton érvényes eloszlásfüggvényt. Ezt használva könnyű meghatározni az $N^{(+)}$ és $N^{(-)}$ számokat. A Fermi-energiáig mindegyik állapot be van töltve egy-egy elektronnal, a fölött pedig valamennyi állapot üres. Ezért

$$N^{(\pm)} = \frac{4\pi V}{3h^3} p_{\max}^{(\pm)^3}, \quad \text{(3.322. egyenlet)}$$

ahol $p_{\max}^{(+)}$ a mágneses térrel egyirányú, a $p_{\max}^{(-)}$ pedig az ellentétes nyomatékú elektronok maximális impulzusát jelenti. Utóbbiakat az elektron energiájának a kifejezéséből számíthatjuk ki. Az elektronoknak a mozgási energián kívül van mágneses energiájuk is, amelyet az $\varepsilon = -(\mathbf{m}_B, \mathbf{H})$ skaláris szorzat határoz meg. Ennélfogva:

$$\varepsilon^{(+)} = \frac{p^{(+)^2}}{2m} - m_B H; \qquad \varepsilon^{(-)} = \frac{p^{(-)^2}}{2m} + m_B H. \quad \text{(3.323. egyenlet)}$$

A p_{max} impulzus alatt a Fermi-energiának megfelelő impulzust értjük, ezért

$$p_{\max}^{(\pm)} = \left[2m\left(\varepsilon_F \pm m_B H\right)\right]^{1/2}. \quad \text{(3.324. egyenlet)}$$

Ezt a (3.322) -be behelyettesítve, megkapjuk az $N^{(\pm)}$ részecskeszámokat:

$$N^{(+)} = \frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\left(\varepsilon_F + m_B H\right)^{3/2},$$
$$N^{(-)} = \frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}\left(\varepsilon_F - m_B H\right)^{3/2}. \quad \text{(3.325. egyenlet)}$$

Az elektrongáz mágnesezettsége ennek alapján:

$$\mathcal{M} = m_B \frac{4\pi}{3h^3}(2m)^{3/2}\left[(\varepsilon_F + m_B H)^{3/2} - (\varepsilon_F - m_B H)^{3/2}\right] =$$
$$= m_B \cdot \frac{4\pi}{3h^3}(2m\varepsilon_F)^{3/2}\left[\left(1+\frac{m_B H}{\varepsilon_F}\right)^{3/2} - \left(1-\frac{m_B H}{\varepsilon_F}\right)^{3/2}\right]$$

Az $m_B H$ a gyakorlatban sokkal kisebb az ε_F-nél, ugyanis $m_B \approx 5{,}8\cdot10^{-5}$ eV/tesla, $\varepsilon_F \approx$ néhány eV. Ez lehetővé teszi, hogy az $m_B H/\varepsilon_F$ szerinti sorfejtésben a lineáris tagnál megálljunk. Így adódik:

$$\mathcal{M} = \frac{4\pi}{h^3}(2m\varepsilon_F)^{3/2}\frac{m_B^2 H}{\varepsilon_F}.$$

Az ε_F Fermi-energia (3.307) kifejezését figyelembe véve, az elektrongáz mágnesezettségére végül az

$$\mathcal{M} = \frac{3}{2}\frac{N}{V}\frac{m_B^2 H}{\varepsilon_F}$$ (3.326. egyenlet)

eredményt kapjuk.

A mágnesezettség arányos a külső mágneses térerősséggel, és vele egyirányú. Az elektrongáz tehát mágneses szempontból paramágnesként viselkedik. A mágneses sajátságait az $\mathcal{M} = \chi H$ képlettel definiált szuszceptibilitás jellemzi. Az elfajult elektrongáz paramágneses szuszceptibilitása tehát:

$$\chi_0 = \frac{3}{2}\frac{N}{V}\frac{m_B^2}{\varepsilon_F}.$$ (3.327. egyenlet)

A zérus index arra utal, hogy az abszolút zéruspontnak megfelelő eloszlást használtuk. E képletből látszik, hogy az elektrongáz mágneses szuszceptibilitása arányos az elektrongáz sűrűségével, a hőmérséklettől független, és a mágnesezettség nem mutat telítettséget. Ezeket a tulajdonságokat azért hangsúlyozzuk, mert a normális paramágneses anyagokkal összehasonlítva kiderül, hogy azok ettől eltérően viselkednek. A 43. pontban láttuk, hogy a klasszikus statisztikával leírható paramágneses anyagok mágnesezettsége az abszolút zéruspont közelében telítettséget mutat, vagyis mindegyik részecske nyomatéka beáll a tér irányába, mivel a teljesen befagyott hőmozgás nem akadályozza meg a nyomatékok rendeződését. A szuszceptibilitás pedig a Curie-törvénymek megfelelően fordítva arányos a hőmérséklettel.

Megjegyezzük, hogy ha nem a $T = 0$-nak megfelelő Fermi-eloszlást vesszük alapul, hanem a véges, de alacsony hőmérsékletekre érvényes közelítést használjuk, akkor a szuszceptibilitásra a

$$\chi \approx \chi_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right].$$ (3.328. egyenlet)

kifejezést kapjuk. Ez a hőmérséklettől függő korrekciót ad a szuszceptibilitáshoz, de ez a korrekció szobahőmérsékleten $\approx 10^{-4}$ nagyságrendű kicsi járulékot jelent csak.

Az itt nem közölt számítás szerint adódik, hogy a magas hőmérsékletekre vonatkozó közelítés a Maxwell–Boltzmann-statisztikából adódó

$$\chi_\infty \approx \frac{N}{V} \frac{m_B^2}{kT}$$

kifejezést adja a szuszceptibilitásra. Ez teljes összhangban van azzal a korábbi megállapításunkkal, hogy magas hőmérsékleteken a kvantumstatisztikák a klasszikus Maxwell–Boltzmann-statisztika eredményeit adják.

Az elektrongáz mágneses sajátságainak a tanulmányozásánál eddig csak az elektron spinjével kapcsolatos saját mágneses nyomatékot vettük tekintetbe. Ezt a számítást eredetileg *Pauli* végezte el 1927-ben. Az elektronok pályamozgásából is származik azonban mágneses nyomaték. *Landau* számítása szerint ez diamágnességet eredményez. A diamágneses szuszceptibilitás a megfelelő paramágneses szuszceptibilitás egyharmadának adódik.

Az elektrongáz mágneses tulajdonságaira vonatkozó eredményeinket összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az elektronok spinjétől és a pályamozgásuktól származó mágneses nyomatékok együttes hatásaként jön létre az elektrongáz paramágnessége. Ha a feltételek olyanok, hogy a spinpálya kölcsönhatástól eltekinthetünk, akkor az eredő mágnesezettség, illetve a mágneses szuszceptibilitás a spintől és a pályamozgástól származó járulék algebrai összege:

$$\chi_0 = \chi_0^{(\text{para})} + \chi_0^{(\text{dia})} = \chi_0^{(\text{para})} \left(1 - \frac{1}{3} \right) = \frac{N}{V} \frac{m_B^2}{\varepsilon_F}.$$ (3.329. egyenlet)

A termikus emisszió

A mindennapi tapasztalatból tudjuk, hogy a fémekből melegítés hatására elektronok lépnek ki. A jelenséget tanulmányozva megállapítható, hogy a fém felületegységéről időegység alatt kilépő elektronok száma, az ún. áramsűrűség hogyan függ a felület hőmérsékletétől és a fém anyagi minőségétől. Az elméleti magyarázat is megadható az előző pontokban használt elfajult elektrongázmodell és a Fermi–Dirac-statisztika alapján.

Mivel az elektronok a fémekből maguktól, vagyis külső hatás nélkül nem tudnak kilépni, ezért elfogadhatónak tűnik az a feltevés, hogy az elektronok a fém belsejében a fémionok által keltett olyan potenciáltérben mozognak, amely belül lényegében állandó negatív érték, a felületen pedig hirtelen

felugrik zérusra. A potenciálfüggvény pontos alakja nyilvánvalóan függ az illető fém fajtájától, szerkezetétől. Mi itt megelégszünk az említett közelítő függvénnyel, amely a fém belsejében állandó, és a felületen hirtelen zérus lesz.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -W & \text{a fém belsejében,} \\ 0 & \text{a fém felületén és azon kívül.} \end{cases}$$

Szemléletesen szólva azt mondhatjuk, hogy a vezetési elektronok a fém belsejében szabadon mozoghatnak, és amint a felülethez érnek, egy *W* magasságú potenciálfalba ütköznek. Amíg a mozgási energiájuk kisebb a potenciálfal magasságánál, nem tudnak kilépni a fémből. Normális hőmérsékleten ez a helyzet. Ahhoz, hogy az elektronok a fémből kiléphessenek, tehát elektronemisszió jöhessen létre, az elektronok mozgási energiáját kell megnövelni annyira, hogy az meghaladja a potenciálfal magasságát. Pontosabban szólva, a felületre merőleges sebességkomponenssel társult mozgási energiának kell nagyobbnak lennie a potenciális energia abszolút értékénél. Ha a koordináta-rendszerünk *x* tengelyét választjuk a felület normálisa irányába, akkor az

$$\frac{1}{2} m v_x^2 \geqq W \qquad \text{(3.330. egyenlet)}$$

feltételnek kell teljesülnie a kilépéshez. A fém melegítésével az elektronok mozgása egyre élénkebb lesz, és végül annyira felmelegszik, hogy teljesül a (3.330) feltétel. Ezt a jelenséget nevezzük *termikus* vagy röviden *termoemissziónak.*

A Fermi–Dirac-eloszlásfüggvény alapján meghatározható azoknak az elektronoknak a száma, amelyek teljesítik a kilépés feltételét. [19] Így kiszámítható a felületegységről időegység alatt kilépett elektronok száma, és ezzel együtt a termikus emisszió áramsűrűsége is.

Először felírjuk azoknak az elektronoknak a *dn* számát, amelyek fázispontjai a $d\Gamma = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z$ fázis-térfogatelembe esnek.

$$dn = 2\bar{n}\frac{d\Gamma}{h^3}. \qquad \text{(3.331. egyenlet)}$$

A 2 tényező az elektronspin két lehetséges állapota miatt jelenik meg. A spin figyelembevétele ugyanis megkétszerezi a fázistérben megszámolható mikroállapotok számát. Az $\bar{n}$ a (3.296) alatt felírt Fermi–Dirac-eloszlás. Ezek alapján:

$$dn = \frac{2}{h^3}\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z. \qquad \text{(3.332. egyenlet)}$$

[19] A Fermi–Dirac-eloszlás természetesen egyensúlyi állapotra vonatkozik. Ha szigorúan vesszük a dolgot, akkor itt nem erről van szó, mert a fémből történő kilépés miatt az elektronok száma állandóan csökken, és ez megbontja az egyensúlyt. Azonban az egy adott időtartam alatt kilépett elektronok száma rendkívül kicsi a fémbeli elektronok számához képest, ezért gyakorlatilag úgy tekinthetjük, mintha az elektrongáz egyensúlyban lenne.

Fejezzük ki az impulzuskomponenseket a megfelelő sebességkomponensekkel:

$$p_x = mv_x, \qquad p_y = mv_y, \qquad p_z = mv_z.$$

Ezek figyelembevételével:

$$dn = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} dv_x\, dv_y\, dv_z\, dx\, dy\, dz.$$ (3.332′. egyenlet)

Válasszuk a koordináta-térfogatot egységnyinek. Ennélfogva a fém térfogategységében levő azon elektronok száma, amelyek sebességkomponensei a u_x és u_x+du_x, u_y és $u_y + du_y$, valamint u_z és $u_z + du_z$ sebességintervallumba esnek:

$$dn_1 = \frac{2m^3}{h^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}+1} dv_x\, dv_y\, dv_z.$$ (3.333. egyenlet)

Szemeljünk ki a fém felületén 1 cm^2 területet. Ez legyen az alapja egy olyan hasábnak, amelynek magassága a fém belsejébe irányítva. Ebben a hasábban $u_x dn_1$ olyan elektron van, amelyek sebességkomponensei a u_x és u_x+du_x, u_y és u_y+du_y, u_z és u_z+du_z intervallumba esnek. Ezek az elektronok 1 s alatt áthaladnak a kiszemelt 1 cm^2-nyi fémfelületen. Az 1 s alatt kilépő valamennyi elektron számát megkapjuk, ha a $u_x dn_1$ mennyiséget integráljuk az összes lehetséges sebességkomponensre. Mivel a fent mondottak szerint csak azok az elektronok tudnak kilépni a fémből, amelyek sebességének x komponense nagyobb a (3.330)-ból adódó $v_{x0} = \sqrt{\frac{2W}{m}}$ értéknél, ezért a u_x szerint vett integrál a u_{x0}-tól ∞-ig, a u_y és u_z szerintiek pedig − ∞-től + ∞-ig veendők. A fém felületegységén 1 s alatt kilépő elektronok száma tehát a következő:

$$n = \frac{2m^3}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{v_{x0}}^{+\infty} \frac{v}{e^{\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)-\mu}{2kT}}+1} dv_x\, dv_y\, dv_z.$$ (3.334. egyenlet)

Mindegyik elektron átvisz a felületen e töltést, ezért a felületegységen 1 s alatt áthaladt elektromos töltés, vagyis az emissziós áramsűrűség:

$$j = en = \frac{2em^3}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{v_{x0}}^{+\infty} \frac{v_x dv_x\, dv_y\, dv_z}{e^{\frac{m\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)-\mu}{2kT}}+1}.$$ (3.335. egyenlet)

A μ kémiai potenciál erősen elfajult fermiongáznál gyakorlatilag nem függ a hőmérséklettől, és megegyezik a T = 0-nak megfelelő értékkel, az ún. Fermi-energiával: $\mu \approx \mu(0) = \varepsilon_F$.

Feltételezzük, hogy a potenciálfal *W* magassága, az ún. kilépési munka, sokkal nagyobb a Fermi-energiánál: $W \gg \varepsilon_F$. Eszerint csak azok az elektronok tudnak a fémből kilépni, amelyeknek $\varepsilon = \frac{1}{2}m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)$ mozgási energiájára érvényes az $\varepsilon > W \gg \varepsilon_F$ egyenlőtlenség. Az $\varepsilon - \varepsilon_F$ különbség tehát nagy pozitív szám. Ezért a nevezőben a +1 elhagyható az exponenciális mellett. Ez lehetővé teszi a (3.335) integrál könnyű kiszámítását. Ugyanis:

$$j = \frac{2em^3}{h^3} e^{\frac{\varepsilon_F}{kT}} \int_{v_{x0}}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z.$$

A második és a harmadik integrál értéke $\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}$, az első pedig parciális integrálással kiszámítható:

$$\int_{v_{x0}}^{\infty} v_x e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x = -\frac{kT}{m} \int_{v_{x0}}^{+\infty} \frac{d}{dv_x}\left(e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}\right) dv_x = \frac{kT}{m} e^{-\frac{mv_{x0}^2}{2kT}} = \frac{kT}{m} e^{-\frac{W}{kT}}.$$

Ezek alapján adódik:

$$j = \frac{4\pi emk^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{W-\varepsilon_F}{kT}}. \quad \text{(3.336. egyenlet)}$$

A termikus emisszió áramsűrűsége eszerint függ a hőmérséklettől és az anyagi minőségtől. A tapasztalattal való összehasonlításnál az $\ln j/T^2$ mennyiséget ábrázoljuk az $\frac{1}{T}$ függvényében. Az elmélet szerint ennek egy egyenesnek kell lennie. Az iránytangense: $\frac{\varepsilon_F - W}{k}$. Ez függ az anyagi minőségtől a *W* kilépési munkán keresztül. A különféle fémeken végzett mérések igen jól egyeznek a Fermi–Dirac-statisztika alapján számított (3.336) képlettel. Az egyezéssel kapcsolatban azonban meg kell jegyeznünk, hogy a T^2 együtthatójaként szereplő $\frac{4\pi emk^2}{h^3}$ univerzális állandókból kiszámítható együttható számértéke eltér a méréssel kapott értéktől. Ennek az az oka, hogy a felülethez érkező elektronok egy része nem lép ki a fémből még akkor sem, ha mozgási energiája nagyobb a kilépési munkánál. Ugyanis véges valószínűsége van annak, hogy a potenciálfalon visszaverődjön a fém belsejébe. Ha ezt a visszaverődési lehetőséget is figyelembe vesszük, akkor a (3.336) kifejezés jobb oldalát meg kell szoroznunk egy (1 − *r*) tényezővel, ahol az *r* a visszaverődési együtthatót jelenti. A kísérleti adatok szerint *r* értéke a 0 és 1/2 között változik az alkalmazott fémektől függően.

Megemlítjük, hogy a termoemisszió áramsűrűségét a Fermi–Dirac-statisztika felismerése előtt a Boltzmann-statisztika alapján próbálták magyarázni. A klasszikus képlet szerint:

$$j_M = CT^{1/2} e^{-\frac{W}{kT}}.$$

A (3.336)-tal való összehasonlításban különösen az exponenciális kitevőjében mutatkozik jelentős eltérés. A tapasztalat a Fermi–Dirac-statisztika alapján kapott eredményt erősíti meg.

A. függelék - FÜGGELÉK

A fáziscella nagysága

Gondoljunk egy tömegpontra. Ennek fizikai állapotát a klasszikus mechanikában az adott időponthoz tartozó három helykoordináta: q_1, q_2, q_3 és a három impulzuskomponens: p_1, p_2, p_3 határozza meg. Ez a hat adat a hatdimenziós fázistérben ábrázolható egy ponttal, az ún. *fázisponttal.* Az állapot időbeli változásával a fázispont egy folytonos görbét ír le. Ez a görbe szemlélteti az állapot változását.

Két tömegpont állapota akkor egyezik meg, ha a fázispontjaik egybeesnek. A statisztikus mechanikában itt egy kis engedményt teszünk a szigorú fogalmi meghatározás rovására. A mechanikai állapotot nem egy ponttal, hanem egy kis elemi tartománnyal, az ún. *fáziscellával* reprezentáljuk, és úgy vesszük, hogy egy cellába eső fázispontok ugyanazt a mechanikai állapotot ábrázolják. A klasszikus mechanikában nincs semmi elvi akadálya annak, hogy a fáziscella nagyságát tetszőleges kicsire válasszuk. Ezzel szemben a kvantummechanikán alapuló tárgyalásban a fáziscella nagysága nem lehet tetszőlegesen kicsi, mert a kanonikusán konjugált koordináta- és impulzuspárokra igaz a

$$\Delta q \Delta p \geqq \frac{\hbar}{2}$$

Heisenberg-féle határozatlansági összefüggés, ami nem engedi meg, hogy a Δq-t és Δp-t egyszerre tetszőleges kicsivé tegyük. A következőkben megmutatjuk, hogy a kvantummechanika egyértelműen meghatározza a fáziscella nagyságát.

Vegyünk egy egyszerű kvantummechanikai példát. Legyen adva egy m tömegű anyagi pont, amely a élhosszúságú kockában erőmentesen mozoghat, de a kockát nem hagyhatja el. A kocka falain a tömegpont rugalmasan visszapattan, de azokon nem haladhat át.

A Schrödinger-egyenlet alapján kiszámítható a tömegpont energiája. Eredményül adódik, hogy az energiája az

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2\right)$$ (F1.1. egyenlet)

diszkrét értékeket veheti csak fel. Itt h a Planck-állandó, az n_1, n_2, n_3 pedig egymástól független nemnegatív egész számok, az ún. kvantumszámok. Az n_1, n_2, n_3 számhármas a tömegpontnak egy kvantumállapotát határozza meg. A statisztikus mechanika szempontjából vizsgálva a feladatot, felvetődik a kérdés, hogy hány kvantumállapot van, amelyekhez tartozó energia az ε és az $\varepsilon + d\varepsilon$ energiaközbe esik? Erre könnyű felelni, ha tudjuk, hogy hány állapot van az ε-nál kisebb energiával. Ehhez az (F 1.1) képletet átalakítjuk a következőképpen:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{8ma^2\varepsilon}{h^2}.$$ (F1.2. egyenlet)

Ha az n_1, n_2, n_3 folytonosan változó mennyiségek, akkor ez egy gömbnek az egyenlete. Egyelőre feledkezzünk el arról, hogy az n_1, n_2, n_3 egész számok, és vegyük úgy, mintha folytonosak lennének. Az n_1, n_2, n_3 koordinátatengelyekkel kifeszített térben az (F 1.2) egy origó középpontú,

$$R = \frac{a}{h}\sqrt{8m\varepsilon}$$

sugarú gömb egyenlete. A gömb térfogata:

$$V_g = \frac{4\pi R^3}{3} = \frac{4\pi}{3}\frac{a^3}{h^3}\left(8m\varepsilon\right)^{3/2}. \quad \text{(F1.3. egyenlet)}$$

Ennek alapján már könnyen megadhatjuk a választ arra a kérdésre, hogy hány olyan állapot van, amelyek energiája kisebb ε-nál. Adott n_1, n_2, n_3 számhármasnak a fenti koordináta-rendszerben egy rácspont felel meg. Az ε-nál kisebb energiájú állapotok száma annyi, ahány rácspont van az (F 1.2) gömb pozitív nyolcadának a belsejében. Mivel minden rácsponthoz hozzárendelhető egy egységnyi élhosszúságú kocka, a keresett rácspontok számát a gömbnyolcadba elhelyezhető egységkockák száma adja meg. Ha nagy n_i-kre szorítkozunk, akkor jó közelítéssel ez a gömbnyolcad térfogatával egyenlő. Az ε-nál kisebb energiájú állapotok számát $\Omega(\varepsilon)$-nal jelölve:

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{\pi}{6}\frac{a^3}{h^3}\left(8m\varepsilon\right)^{3/2}. \quad \text{(F1.4. egyenlet)}$$

Az ε és az $\varepsilon + d\varepsilon$ energiaközbe eső állapotok $d\Omega$ száma:

$$d\Omega = \frac{d\Omega}{d\varepsilon}d\varepsilon. \quad \text{(F1.5. egyenlet)}$$

Az (F 1.4) alapján ebből adódik:

$$d\Omega = \frac{2\pi a^3}{h^3}\left(2m\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon. \quad \text{(F1.6. egyenlet)}$$

Vegyük figyelembe, hogy a kocka térfogata $V=a^3$. Ezért

$$d\Omega = \frac{2\pi V}{h^3}\left(2m\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon. \quad \text{(F1.7. egyenlet)}$$

Most meghatározzuk ugyanezt az állapotszámot a fázistérben. Mivel ott egy állapotot a fáziscella reprezentál, ezért a keresett állapotszámot megkapjuk, ha a megfelelő fázistérfogatot elosztjuk a fáziscella térfogatával.

Az ε és az $\varepsilon + d\varepsilon$ energiaköznek megfelelő fázistérfogat:

$$\delta\Gamma = 4\pi p^2 dp V.$$ (F1.8. egyenlet)

Ugyanis $4\pi p^2\, dp$ a megfelelő impulzustérfogat, amit meg kell szoroznunk a V koordinátatérfogattal. Az elemi fáziscella térfogatát τ-val jelölve, a keresett állapotszám:

$$d\Omega = \frac{\delta\Gamma}{\tau} = \frac{4\pi p^2 V}{\tau} dp.$$ (F1.9. egyenlet)

Az itt előforduló p^2-et és dp-t kifejezzük az energiával, illetve $d\varepsilon$-nal:

$$p^2 = 2m\varepsilon, \qquad pdp = md\varepsilon.$$

Ezek behelyettesítésével kapjuk;

$$d\Omega = \frac{2\pi V}{\tau}(2m)^{3/2}\,\varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$ (F1.10. egyenlet)

Mivel az (F 1.7) és (F 1.10) ugyanazt az állapotszámot adja meg, a kettő összehasonlításából következik, hogy az elemi fáziscella térfogata

$$\tau = h^3.$$ (F1.11. egyenlet)

A harmadik fejezet bevezető részének (3.1) és (3.1′) képleteivel összevetve adódik, hogy az ott bevezetett $s = \delta q \delta p$ mennyiség a Planck-állandóval egyenlő: $s = h$.

Az *n*-dimenziós gömb „térfogata” és „felülete”

Gondoljunk n-dimenziós térre. A tér pontjainak helyzetét az $x_1, x_2, \ldots, x_n$ derékszögű koordinátákkal adjuk meg. A térfogatelemet a háromdimenziós tér mintájára a

$$dV_n = \prod_{i=1}^{n} dx_i$$ (F2.1. egyenlet)

szorzattal definiáljuk. Az R sugarú gömb térfogata az n-dimenziós térben:

$$V_n(R) = \int\limits_{0 \le \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \le R^2} \cdots \int \prod_{i=1} dx_i.$$ (F2.2. egyenlet)

A $V_n(R)$ arányos lesz a sugár n-edik hatványával; ezért az a következő alakba írható:

$$V_n(R) = C_n R^n.$$ (F2.3. egyenlet)

A C_n állandó együttható csak a tér dimenziójától függ.

Ha $S_n(R)$ jelöli az n-dimenziós, R sugarú gömb felületét, akkor nyilvánvaló, hogy

$$dV_n = S_n(R)\,dR = nC_n R^{n-1} dR.$$ (F2.4. egyenlet)

Ebből a gömb felületére adódik:

$$S_n(R) = nC_n R^{n-1}.$$ (F2.5. egyenlet)

Látható, hogy mind a térfogat, mind a felület kifejezése a gömb sugarán kívül tartalmazza az ismeretlen C_n állandót, ezért ezt kell először meghatároznunk.

Kiindulunk a matematikai analízisből ismert

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

képletből. Vegyük n darab ilyen integrál szorzatát!

$$\pi^{n/2} = \int\limits_{x_i = -\infty}^{+\infty} \cdots \int \exp\left(-\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right) \prod_{i=1}^{n} dx_i = \int\limits_0^{\infty} e^{-R^2} nC_n R^{n-1} dR.$$ (F2.6. egyenlet)

Az integrál kiszámításához szükségünk van a gamma-függvényre és annak néhány tulajdonságára. A $\Gamma(n+1)$ függvény definíciója:

$$\Gamma(n+1) \equiv n! = \int\limits_0^{\infty} e^{-x} x^n dx; \qquad n > -1.$$ (F2.7. egyenlet)

Ebből következik, hogy

$$\Gamma(1) \equiv 0! = 1,$$ (F2.8. egyenlet)

másrészt parciális integrálással adódik:

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n),$$ (F2.9. egyenlet)

amiből

$$\Gamma(n+1) = n(n-1)\ldots(1+p)p\Gamma(p), \quad 1 \geqq p > 0$$ (F2.10. egyenlet)

ahol *p* az *n*-nek tört része. Egész *n* számokra:

$$\Gamma(n+1) \equiv n! = n(n-1)\ldots 2 \cdot 1,$$

feles *n*-ekre (mondjuk $n = m - \frac{1}{2}$-re):

$$\Gamma\left(m+\frac{1}{2}\right) \equiv \left(m-\frac{1}{2}\right)! = \left(m-\frac{1}{2}\right)\left(m-\frac{3}{2}\right)\ldots\frac{3}{2}\cdot\frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right).$$ (F2.11. egyenlet)

Belátható, hogy $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \equiv \left(-\frac{1}{2}\right)! = \sqrt{\pi}$.

A gamma-függvényre az (F 2.7) mellett egy másik integrál-előállítás is adható. Helyettesítsük az *x*-et y^2-tel, *n*-et (*n* − l)-gyel az (F 2.7)-ben! Így a következőt kapjuk:

$$\Gamma(n) = 2\int_0^\infty e^{-y^2} y 2n-1\, dy, \qquad n > 0.$$ (F2.12. egyenlet)

Ennek felhasználásával, az (F 2.6)-ból adódik:

$$\pi^{n/2} = nC_n \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = \left(\frac{n}{2}\right)! C_n,$$

amiből

$$C_n = \pi^{n/2} \Big/ \left(\frac{n}{2}\right)!.$$ (F2.13. egyenlet)

Az (F 2.4)-be és az (F 2.5)-be behelyettesítve megkapjuk az *n*-dimenziós gömb keresett térfogatát és felületét.

$$V_n(R) = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!} R^n,$$ (F2.14. egyenlet)

$$S_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!} R^{n-1}.$$ (F2.15. egyenlet)

Az $n = 3$ helyettesítéssel a háromdimenziós térben jól ismert képleteket kapjuk a gömb térfogatára és felületére: $V_3 = 4\pi R^2/3$; $S_3 = 4\pi R^2$. A kétdimenziós esetben $V_2 = \pi R^2$, $S_2 = 2\pi R$, ami a kör területe, illetve kerülete. Érdekes még az egydimenziós eset is $V_1 = 2R$, $S_1 = 2$. Ez megfelel a $-R$ pontból a $+R$-ig terjedő egyenes szakasznak, amelynek megfelelő V_1 a szakasz hossza, míg az S_1 a végpontok száma.