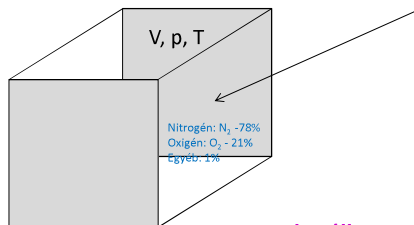


Sok részecskéből álló rendszerek leírása

Prof. Fidy Judit
2017 október 19

Egyszerű példa



Levegő egy szobában....
Hogyan teljesítik a gáz részecskéi
a makroszkópikus jellemzőket?

Makroállapot:

A rendszer egészére jellemző makroszkópikus paraméterek által meghatározott (p, V, T, N)

Mikroállapot:

A rendszer összes részecskéjének egy paraméter-kombinációja, (egyenként megadva a helyük, sebességük stb.)

Egy adott makroállapotot sokféle mikroállapot eredményezhet.

- részecske: - atom, atomcsoport
- molekula
- makromolekula

sok: 6×10^{23}



Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906, osztrák fizikus



$\Omega \Leftrightarrow W$

Termodinamika II. Főtétele Izolált rendszerben lejátszódó spontán kiegyenlítődési folyamatokban az **Entrópia mindig nő**.

Izolált rendszer egyensúlyi állapota az a makroállapot lesz, amelyhez a legnagyobb számú mikroállapot tartozik -- ez a „legvalószínűbb”.

Boltzmann definiálja az entrópia abszolút értékét a mikroállapotok számával

Ω : „termodinamikai” valószínűség = mikroállapotok száma

$$S = k \ln \Omega$$

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Boltzmann állandó

logaritmus naturalis – e-alapú logaritmus

$$e^{\ln \Omega} = \Omega$$

$$\ln x = \frac{\log x}{\log e}$$

„e” természetes alapszám: Euler-szám v. Napier állandó

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n \rightarrow e$$

$e = 2,718\ 281\ 828\ 459\ 045\ 235\ 360\ 287\ 471\ 35...$

Entrópia abszolút értékének statisztikai értelmezése!

Termodinamika III. Főtétele

Egy komponensű (kémiaiilag tiszta) kristályos (rendezett szerkezetű) anyag entrópiája T=0 K-on zérussal egyenlő.

Ehhez a kitüntetett makroállapothoz egyetlen mikroállapot tartozik!

$$\Omega = 1 \rightarrow S = 0$$

Boltzmann definíciója megfelel a III. Főtételnek.

Az egyensúlyi makroállapot és mikroállapotok kapcsolatának leírása ideális gázban: Kinetikus gázelmélet – Maxwell – Boltzmann sebességeloszlás

Maxwell (1859) és Boltzmann (1868) egymástól függetlenül írták le
A kinetikus gázelmélet teljes statisztikus fizikai kidolgozása: Gibbs 1902

$f(v)$ valószínűség sűrűségi függvény a gáz részecskéinek sebességeloszlására

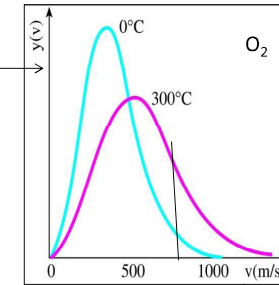
$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^3 v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

A nyomás és hőmérséklet értelmezése a mikroállapotokkal

$$E_{total} = N \frac{1}{2} m \overline{(v^2)}_{average} \quad \varepsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

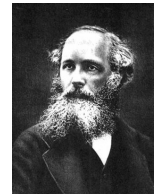
$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$pV = NkT = nRT$$

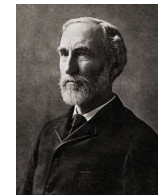


ε_i – egy részecske energiája
 m – egy részecske tömege
 n – mólok száma
 N – teljes részecskeszám

A sebesség abszolút értéke



James Clerk Maxwell
1831 – 1879



Josiah Willard Gibbs
1839 – 1903

Az ideális gáz, mint sok-részecskés rendszer tulajdonságai. Ezt írja le a M.-B. féle kinetikus gázelmélet

- A részecskék pontszerűek és azonosak
- Nincs a részecskék között kölcsönhatás
- Csak kinetikus energia, aminek eloszlása a sebesség-eloszlásból származtatható
- Az átlagos kinetikus energia egyértelmű kapcsolatban van a hőmérséklettel
- A részecskék egyenes vonalú transzlációs mozgást végeznek
- A részecskék rugalmasan ütköznek egymással és a fallal, ebből származik a nyomás

A Boltzmann-féle energia-eloszlás-függvény

N megkülönböztethető, független részecske, környezetével termikus egyensúlyban, nem zero abszolút hőmérsékleten. A rendszer teljes energiája E állandó (termikus egyensúly).

Általánosítás: ε_i egy részecske-energia nemcsak kinetikus hanem helyzeti/kölcsönhatási energia is lehet

ε

$$N = \sum_j n_j \quad E = \sum_j n_j \varepsilon_j$$

ε_i egy részecske energiája
- potenciális energia
- kinetikai energia
 n_i az ε_i energiával bíró részecskék száma

Makroállapot: hány azonos energiájú részecske van egy-egy energiaszinten:

$$\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_k, \dots\}$$

Mikroállapot: melyik részecskék vannak az egyes energiaszinten

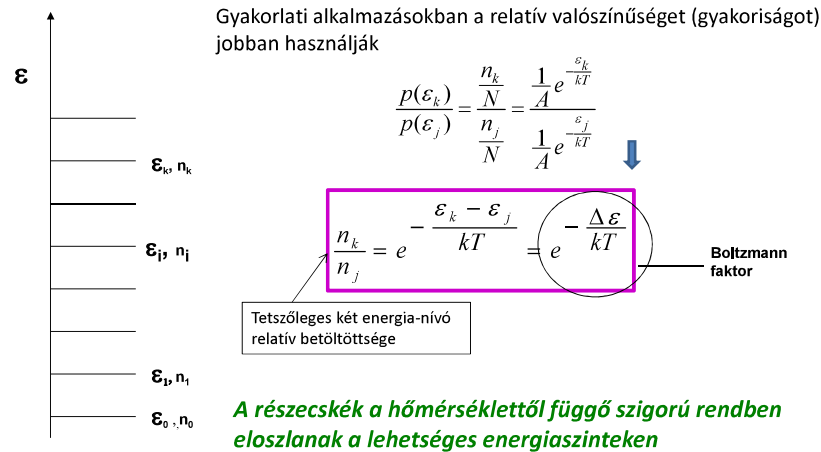
Boltzmann-eloszlás: annak a valószínűsége (p), hogy találunk részecskéket ε_i energiával

$$p(\varepsilon_j) = \frac{n_j}{N} = \frac{1}{A} e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

konstans

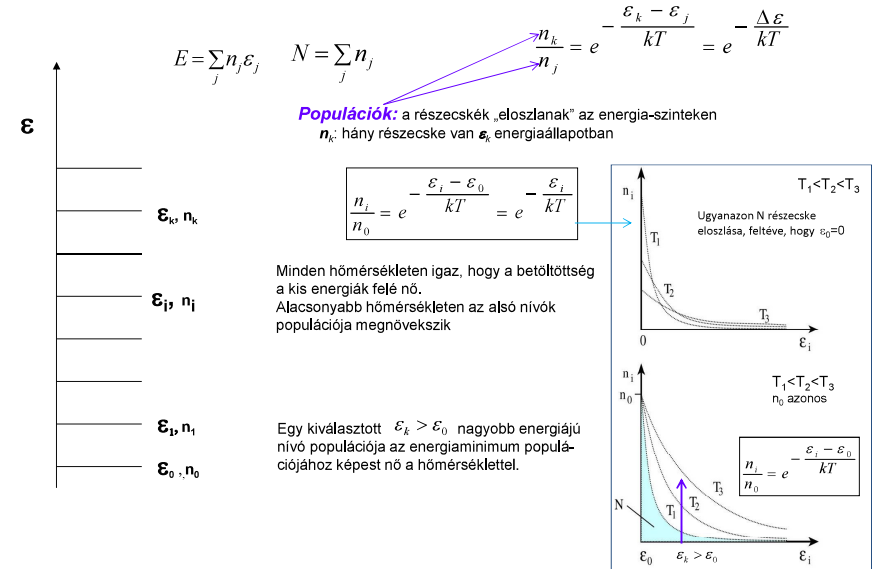
Az energia-szintek bármely (j,k) kombinációjára igaz

A Boltzmann-féle energia-eloszlás-függvény



M.-B. sebességeloszlás levezethető a B.-eloszlásból mint az $\varepsilon_i = 1/2 m v_i^2$ speciális eset
Textbook p. 52 - 57

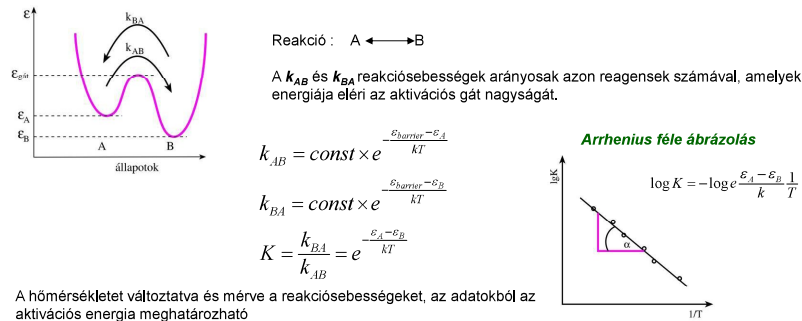
A Boltzmann-eloszlás jelentése



Gyakorlati példák a Boltzmann eloszlásra

Tankönyvből: 54 – 57 old.
Fémek termikus emissziója
Nernst egyenlet

1. Kémiai reakciók reakciósebességének függése a hőmérséklettől



2. Barometrikus magasságformula

A levegő sűrűsége az atmoszférában a tengerszinttől mért magassággal (h) csökken:

$$\frac{\rho(h)}{\rho(0)} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

m a levegő részecskéinek átlagos tömege
g gravitációs gyorsulás

Boltzmann eloszlás – a természet egyik általános törvénye

3. Szerkezeti következmények az anyagcsaládokban.

1. Rendezettséggel bíró rendszerek

Rendezettség elsődleges kötéseken alapul	<ul style="list-style-type: none"> - szilárd, kristályos anyagok - ideális kristály → tökéletes, hosszú távú rend - reális kristály
Rendezettség másodlagos kötéseken alapul	<ul style="list-style-type: none"> - folyadék-kristály → „átlagos”, hosszú távú rend - folyadékok → rövid távú rendezettség

2. Gázok

-ideális gáz
-reális gáz

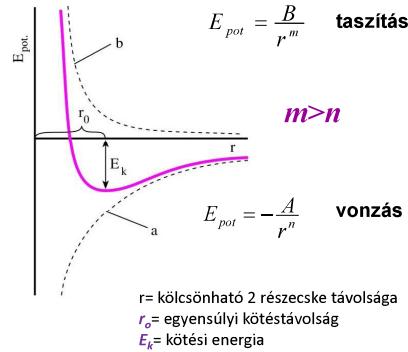
→ rendezetlen szerkezet

↑
rendezettségi fok

1. Rendezettséggel bíró anyagcsaládok

1.1. A rendezett szerkezet a részecskék közötti kötéseken alapul

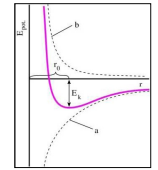
Általános elv



A kötéstávolság (r_0) és kötési energia E_k a kölcsönhatási energiafüggvények konkrét függvény-alakjától függ (A,B,n,m)

Két részecske közötti kötés kialakulásának általános energetikai modellje.

Példa a vonzó kölcsönhatások függvényformáira Elektrosztatikus kölcsönhatások



Kölcsönhatás	Energia-függvény távolság-függése	Átlagos kölcsönhatási energia (kJ/mól)
ion-ion	r^{-1}	200 - 300
ion - álló dipólus	r^{-2}	10 - 20
álló dipólus - álló dipólus	r^{-3}	1 - 2
dipólus - dipólus hőmozgás mellett	r^{-6}	0.3
diszperziós kölcsönhatás	r^{-6}	2

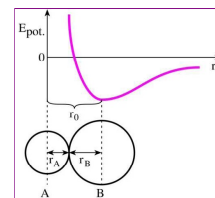
sokféleség

A kötések jellemző kötéstávolságai

Elem	Rendszám	Van der Waals sugár (nm)	Kovalens sugár (nm)	Ionsugár (nm)	Ion
H	1	0,120	0,037	-	H ⁺
C	6	0,170	0,077	0,029	C ⁺
N	7	0,155	0,075	0,025	N ⁺
O	8	0,152	0,073	0,140	O ²⁺
F	9	0,147	0,071	0,117	F ⁻
P	15	0,180	0,106	0,058	P ³⁺
S	16	0,180	0,102	0,184	S ²⁺

„atomi rádiusz”

Gyengébb kölcsönhatás \longleftrightarrow nagyobb kötéstávolság

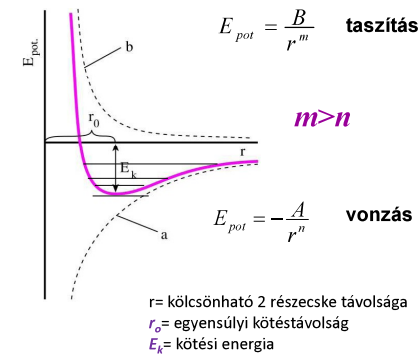


A rádiuszok értelmezése:

$$r_0 = r_A + r_B$$

1.2. A kötéserősségek és a Boltzmann eloszlás

Általános elv



Kérdés: minden kötéstávolság állandóan = r_0 ?

$$\frac{n_{felszakadt}}{n_{ep}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}}$$

$$\Delta \epsilon = E_{kötési}$$

$kT \sim 0.027$ eV $T=310$ K,
 $k=1.38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹ Boltzmann állandó

$$\Delta \epsilon \longleftrightarrow kT$$

Válasz: ez a kötési energia kT -hez mért nagyságától függ

elektronvolt
 1 eV = 23 kcal/mole ~
 ~ 100 kJ/mól

Boltzmann eloszlás világképe....

A rendezett szerkezeteket meghatározó kötések energiái

elektronvolt
1 eV = 23 kcal/mole ~
~ 100 kJ/mól

$E_k \sim$ **elsődleges kötések**: kovalens
ionos
(fémek)

2 – 6 eV/kötés ~ 150- 600 kJ/mól

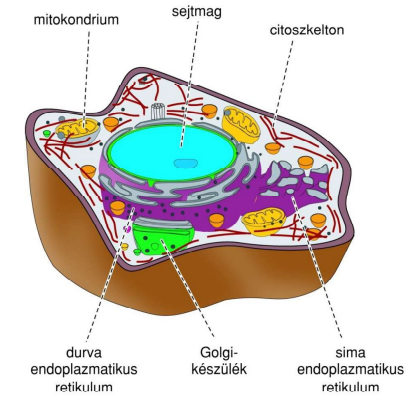
$E_k \sim$ **másodlagos kötések**

H-híd **0.1 – 1 (víz: 0.2 eV)**
Hidrofób kölcsönhatás **~ 0.1**

dipól – ponttöltés **~ 0.1-0.2**
van der Waals dipól – dipól **~ 0.02**
dipól– indukált dipól **~ 0.01**
időleges dipól (diszperziós) **~ 0.02**

A kötési energiában 100x-os különbségek lehetnek!

Tipikus példa a kötéserősségek sokféleségére: élő anyag



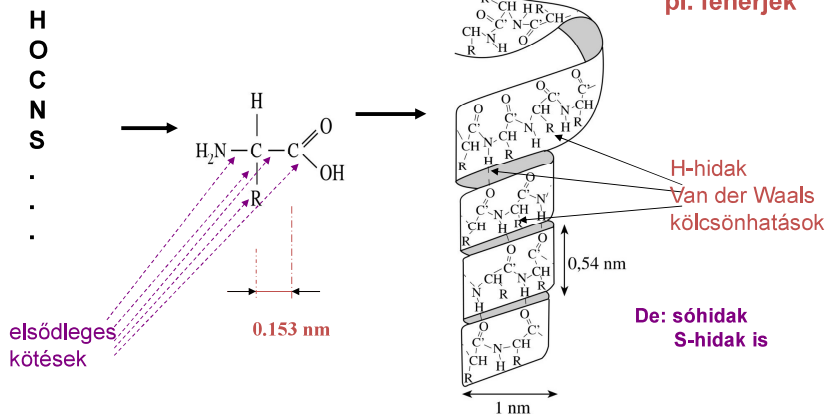
Hierarchikus rendező elvek

- Kötéserősségek
- Kötéstávolságok
- Kölcsönható csoportok energiájának lecsengése a távolsággal
- rendezett vízmolekulák kötése
- ionok és proszterikus csoportok kötése

Atomok

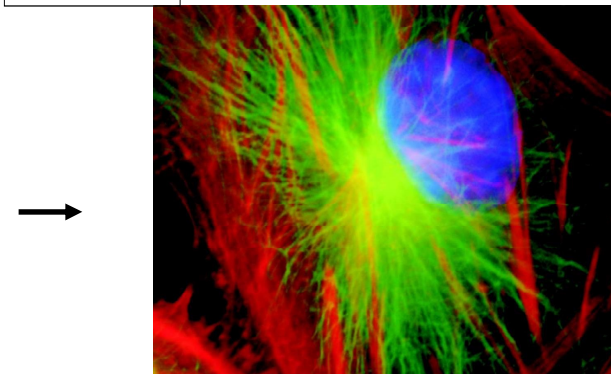
Molekulák

Makromolekulák:
pl. fehérjék



Kék: sejtmag

Piros: aktin filamentum



Zöld: mikrotubulusok

szövetek

Felszakadhatnak-e a molekulaszerkezeteket stabilizáló kötések – elsődleges kötések - testhőmérsékleten?

$$\frac{n_{\text{felszakadt}}}{n_{\text{ep}}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

$$\Delta\varepsilon = E_{\text{kötési}}$$

$$\text{ha } n_f \ll n_{\text{ep}} \Rightarrow \frac{n_f}{n_{\text{ep}}} \cong \frac{n_f}{N}$$

$$\frac{n_f}{N} \cong e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{E_{\text{kötési}}}{kT}}$$

$$kT \sim 0.027 \text{ eV} \quad T=310 \text{ K},$$

$$k=1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \text{ Boltzmann állandó}$$

például $E_{\text{kötési}} = 2.7 \text{ eV} \rightarrow \frac{n_f}{N} \cong e^{-\frac{E_{\text{kötési}}}{kT}} = e^{-100} = 3.72 \times 10^{-44}$

valószínűség Igen kis szám = 0

Az elsődleges kötések termikus fluktuáció miatt nem szakadnak fel

Felszakadhatnak-e a makromolekula-szerkezeteket stabilizáló – másodlagos - kötések testhőmérsékleten?

Pl. vannak-e felszakadt H-kötések a T7 bakteriofág dsDNS-ében $T=300\text{K}$ -en?

$$\frac{n_{\text{felszakadt}}}{n_{\text{ep}}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}$$

$$\Delta\varepsilon = E_{\text{kötési}}$$

$$\text{ha } n_f \ll n_{\text{ep}} \Rightarrow \frac{n_f}{n_{\text{ep}}} \cong \frac{n_f}{N}$$

$$\frac{n_f}{n_{\text{ep}}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = e^{-\frac{0.2}{0.026}} = 0.00046 \cong \frac{n_f}{N}$$

$$\Delta\varepsilon = E_{\text{kötési}} = 0.2 \text{ eV}$$

A T7 fág DNS-e kb. 40000 bázispárból áll \rightarrow
H – kötések száma kb. 100 000 $\rightarrow N = 100\,000$

$$n_{\text{felszakadt}} \sim 46/\text{DNS}$$

\uparrow
idő-átlag!

A másodlagos kötések jelentős számban felszakadhatnak \rightarrow
 \rightarrow flexibilitás komplexképzésnél
 \rightarrow lehetőség ligandumok kötésére és kémiai reakciókra
szerkezeti dinamika

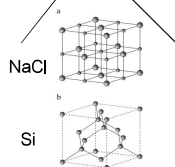
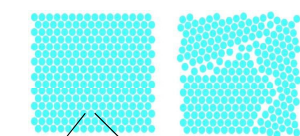
1.3. Szilárd testek – kristályos: ideális rendezett

(amorf szerkezetet nem tárgyaljuk – nagy belső sűrűdésű folyadékok)

Részecskék: - **atomok/ionok** - **elsődleges kötések** \rightarrow **rendezett szerkezet** :
 (- **molekulák** – másodlagos kötések is – rendezettség csökken)

Ideális: „egykristály”

mikrokristályos



Kristály-állapot tulajdonságai:

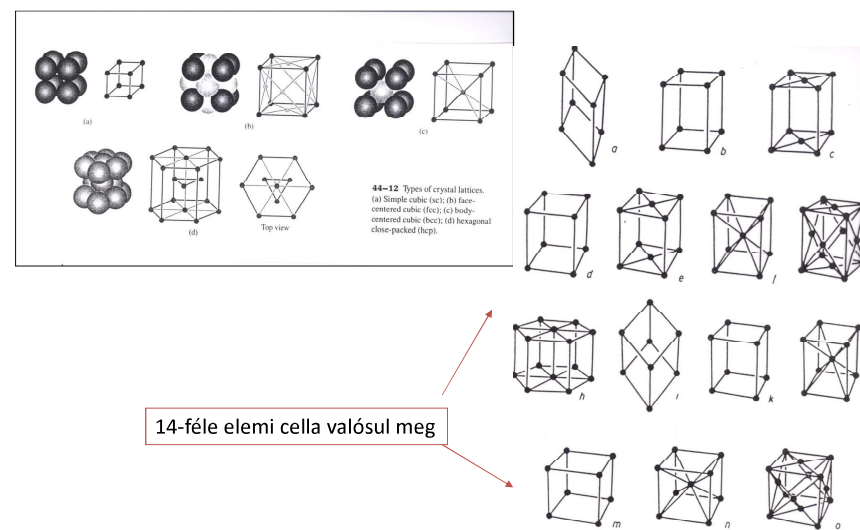
- anizotrópia**: tulajdonságai a mérés irányától függnek
- mechanikai szilárdság
- határozott térfogat
- határozott alak
- hosszú távú rendezettség

Elemi cellák periodikus rendben: „kristály rács”

Hosszú távú rendezettség:

Ismétlődési távolság \gg 100xkötéstávolság
 ($r_0 \sim 0.15 \text{ nm}$)

természetben 14-féle elemi cella: Bravais rácsok



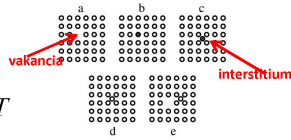
Boltzmann eloszlás szerepe kristályokban:

- tökéletes rendezettség csak T=0 hőmérsékleten lehetséges
- kristályhibák

- pont hibák : rácspont hiány (vakancia)
- rácspont többlet (interstitium)

$$n_{\text{ponthiba}} (\text{Frenkel pár}) \cong Ne^{-\frac{\Delta\epsilon}{2kT}} \quad \Delta\epsilon \gg kT$$

- pont hibák diffúziójával vonal-menti vagy felületi hibák (szemcsehatár) az anyagszerkezet „öregedése” : kristályhibák lassú diffúziója



Pl. rideg törés szemcsehatárokon

Eltört vonatsín



Vörösiszap-tartály fala

Szilárd testek fizikai tulajdonságait a kristályhibák jellege és diffúziója jelentősen befolyásolja

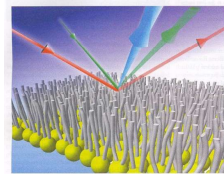
→ **szilárd test fizika** tudományág

1.3-1.4. Folyadékkristályok – mezomorf anyagok

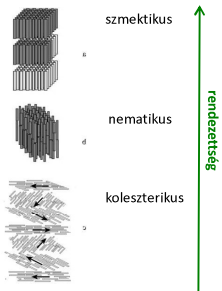
Mezomorf-állapot tulajdonságai:

- anizotrópia
- deformálhatóság
- speciális alakú (fonál, rúd, korong) molekulákból
- viszonylag merev molekulaszakasz
- amfifil vagy polarizálható molekulák
- hosszú távú rend másodlagos kötések alapján

transzlációs orientáció



Rendezettségi formák
fonalas molekulákból



Kis kölcsönhatási energia → a rendezettségi formák **érzékenyek külső perturbációkra**

- hőmérséklet
- oldószer kémiai összetétele, koncentráció, pH, nyomás
- elektromos tér → optikai tulajdonságok

termotróp

liotróp

családok

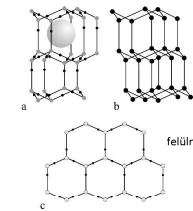
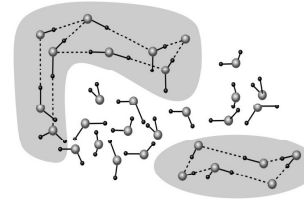
1.4. Folyadékok – részleges és időleges rendezettség

Részecskék: molekulák

Kölcsönhatás : gyengébb mint a kristályokban $E_k \sim$ **másodlagos kötések** (molekulák között)

rendezett és rendezetlen tartományok → átlagos E_k kicsi → **sok felszakadt kötés**

Víz molekulák folyadékban és kristályos állapotban



Hosszú távú rend

Folyadék-állapot tulajdonságai:

- izotrópia
- deformálhatóság
- felveszi a tartály alakját
- határozott térfogat
- időleges tartományokban rövid távú rend

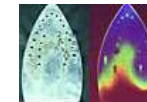
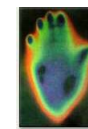
Időlegesen kialakuló és megszűnő rendezett tartományok ~ 5-10 molekula – és rendezetlen tartományok

rövid távú rend

Folyadékkristályok – gyakorlati példák

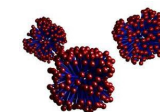
1. **Termotrópia** koleszterikus rendezettség esetén → T → koleszterikus rétegek távolsága → reflexióban interferencia → egy szín kioltása → komplementer szín függ a T-től

kontakt termográfia

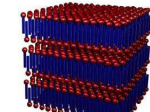


2. **Lirotropia**: amfifil szálcuk molekulák (pl. foszfolipidek) az oldószertől és a koncentrációtól függő szerkezetű rendezett kettős v. többszörös rétegeket alkotnak

lipidtartalom → 100% lipid



vezikula

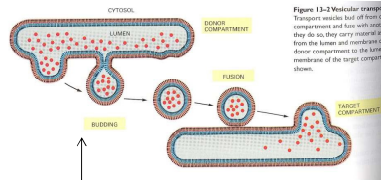


kristály

Folyadékkristályok – biológiai példák

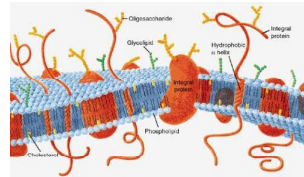
Liotrópia: amfifil szálszerű molekulák (pl. foszfolipidek) az oldószertől és a koncentrációtól függő szerkezetű rendezett kettős v. többszörös rétegeket alkotnak – pl. **lipid membránok**

Sejtek membránszerkezetei: **sejtmembrán**, vezikulák

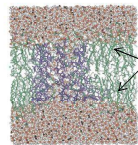


Sematikus ábrázolás

De: Boltzmann eloszlás!
valódi szerkezet ↔ szerkezeti sémák



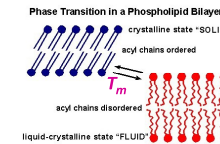
40 – 60 % lipid
50 – 30 % fehérje



Sejtmembrán (zöld) folyadékkristályos szerkezete a másodlagos kötések felszakadását figyelembe véve. Kék: transmembrane fehérje. Számítógépes modellezés eredménye.

Folyadékkristályok – biológiai példák

Lipid membránok: **termotrópia és liotrópia kombinációja**

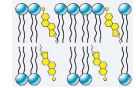


kristályos (nem funkcionális)
↔ folyadék-kristályos (funkcionális)

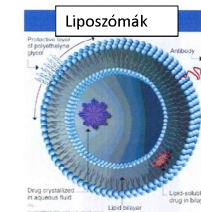
$T > T_m$ Pl. elfagyott végtagok érzéketlensége

Koleszterin a sejtmembránban

- $T < T_m$ rigiditás
- $T > T_m$ flexibilitás



Mesterséges foszfo-lipid membránok és orvosi alkalmazásai



Fontos modellrendszerek
Gyógyszer-“targeting”
eszközei

Boltzmann eloszlás világhépe

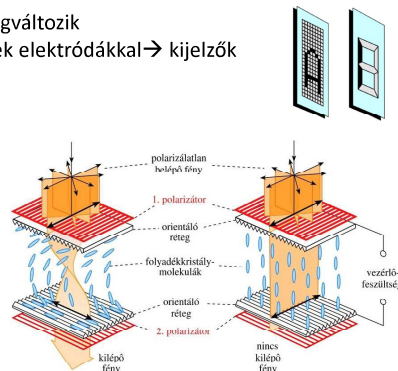
Elektrooptikai jelenségek – folyadékkristályok gyakorlati alkalmazásai

elektromos tér hatására a rendezettség megváltozik
- fényáteresztés megváltozik → Fk rétegek elektródákkal → kijelzők

- lineárisan poláros fény iránya változik

LCD monitor egy képeleme:

néhány μm vastag koleszterikus kristály polarizálható molekulákból: a polarizációs irány elfordul



2. Gázok

2.1. Ideális gáz

Ideális gáz-állapot jellemzése

- nincs kölcsönhatás $E_k=0 \rightarrow$ szerkezete rendezetlen
- Pontszerűek
- csak kinetikus energia : ütközések az edény falával
- részecskék azonosak
- izotróp: tulajdonságai függetlenek a mérés irányától
- deformálható
- térfogatát a tartály határozza meg

kinetikus gázelmélet - Maxwell-Boltzmann sebességeloszlás

- nyomás értelmezése
- hőmérséklet értelmezése
- állapotegyenlet

$$E_{teljes} = N \frac{1}{2} m \overline{v^2} \quad \varepsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$f = 3 \text{ pontszerű részecskékre}$$

$$pV = NkT$$

2. Gázok

2.2. Reális gázok

A kinetikus gázelmélet lehetséges korrekciója kis eltérések esetén:

- a részecskék térfogata (b) nem elhanyagolható
- van kölcsönhatás \rightarrow a nyomás csökken

Megmarad: a hőmérséklet definíciója az átlagos kinetikus energiával



Belső energia $E \rightarrow E_{\text{teljes}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{kölcsönhatási}}$

Térfogat $V \rightarrow V - Nb \rightarrow$ gáztörvény $\rightarrow p(V - Nb) = NkT \rightarrow$

Nyomás $p \rightarrow p = NkT/(V - Nb)$? (gáztörvényből?)
a nyomás nem maradhat változatlan, mert csökkenti a kölcsönhatás
 $p \rightarrow NkT/(V - Nb) - a(N/V)^2 = p$

a kölcsönhatás erőssége egy részecskére

Van der Waals – egyenlet:

Egy lehetséges megoldás

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT$$

Köszönöm a figyelmet!



Magas hőmérsékleten az ideális gáz közelítés általában alkalmazható