

# BOLTZMANN-ELOSZLÁS KÖVETKEZMÉNYEI; GÁZOK, SZILÁRD ANYAGOK

KELLERMAYER MIKLÓS

## A Boltzmann-eloszlás következményei

- Termikus egyensúlyban levő rendszerben az energiaszintek betöltöttsége **exponenciális eloszlást** követ.
- A relatív betöltöttséget a nivók **energiakülönbsége** és a **termikus energia** aránya szabályozza.

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{k_B T}}$$

### I. Barometrikus magasságformula

A levegő a Föld felületétől távolodva ritkul: koncentráció (egységnyi térfogatban levő molekulák száma,  $n$ ) csökken

$$\frac{n_h}{n_0} = e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

$n_h$  : koncentráció  $h$  magasságban  
 $n_0$  : koncentráció a referenciamagasságban  
 $mgh$  : helyzeti energia

### 2. Fémek termikus emissziója

Hőhatásra a fémrácsból elektronok lépnek ki (pl. röntgencső, fotoelektron-sokszorozó)

$$\frac{N_l}{N} = e^{-\frac{W_a}{k_B T}}$$

$N_l$  : emittált elektronok száma  
 $W_a$  : kilépési munka

## A Boltzmann-eloszlás következményei

### 3. Nernst egyenlet

Ha két különböző helyen ( $A$ ,  $B$ ) levő töltött részecskék koncentrációja ( $n_A$ ,  $n_B$ ) különböző, akkor a két hely között elektromos feszültség ( $U$ ) lép fel:

$$\frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{qU}{k_B T}} \quad U = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{n_A}{n_B}$$

$q$  : elemi töltés  
 $U$  : elektromos feszültség  $A$  és  $B$  között



Walther Nernst (1864-1941)  
Nobel-díj (1920)

### 4. Reakcióegyensúly, sebesség

Egy reakció egyensúlyát (állapotok közötti eloszlást) és sebességét (állapotok közötti átmenetek gyorsaságát) a relatív energiakülönbségek határozzák meg.

Reakció:  $A \rightleftharpoons B$

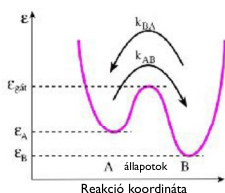
Egyensúlyi állandó:  $K = \frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{k_B T}}$

Sebességi állandók:

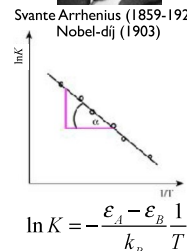
$$k_{AB} = \omega e^{-\frac{\varepsilon_{gA} - \varepsilon_A}{k_B T}} \quad k_{BA} = \omega e^{-\frac{\varepsilon_{gB} - \varepsilon_B}{k_B T}} \quad \omega : \text{konstans (s}^{-1}\text{)}$$

Sebességi állandók aránya = egyensúlyi állandó:

$$k_{BA} / k_{AB} = e^{-\frac{\varepsilon_{gA} - \varepsilon_B}{k_B T} + \frac{\varepsilon_{gB} - \varepsilon_A}{k_B T}} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{k_B T}} = K$$

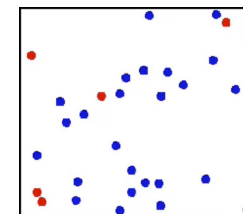


Svante Arrhenius (1859-1927)  
Nobel-díj (1903)



## Az ideális (tökéletes) gáz

- Nagyszámú részecskéből áll (Avogadro-szám)
- A részecskék gömb alakúak, térfogatuk elhanyagolható
- A részecskék között nincs kölcsönhatás
- Az ütközések rugalmasak (összenergia konstans)
- Határesetben (pontoszerű részecskék) ütközések csak az edény falával
- A részecskék mozgása a klasszikus mechanika törvényeit követi.

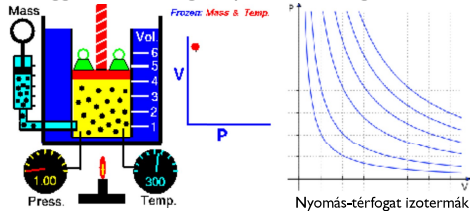


# Ideális gázt leíró összefüggések

Egy részecske átlagos energiája (ekvipartíció tétele alapján):  $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

$N$  részecskét tartalmazó rendszer belső energiája:  $E_b = \frac{3}{2} N k_B T$

**Egyetemes gáztörvény** (Clausius-Clapeyron, Boyle-Mariotte, Charles törvények alapján): összefüggés az ideális gáz nyomása, térfogata, hőmérséklete és mennyisége között (állapotegyenlet).



$$PV = nRT$$

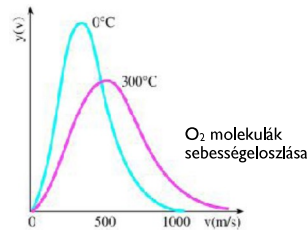
$$PV = Nk_B T$$

$P$  = nyomás (Pa)  
 $V$  = térfogat (m<sup>3</sup>)  
 $n$  = anyagmennyiség (mol)  
 $R$  = gázállandó (8.314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)  
 $T$  = abszolút hőmérséklet (K)  
 $N$  = részecskeszám  
 $k_B$  = Boltzmann állandó

## Sebességeloszlás - Maxwell-féle sebességeloszlás

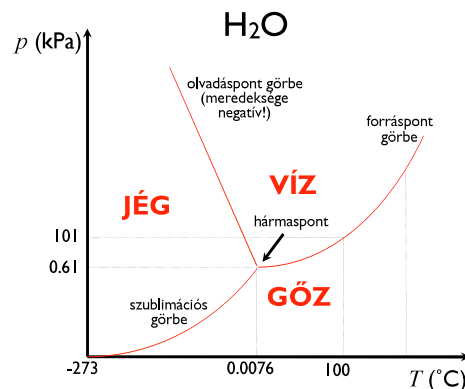
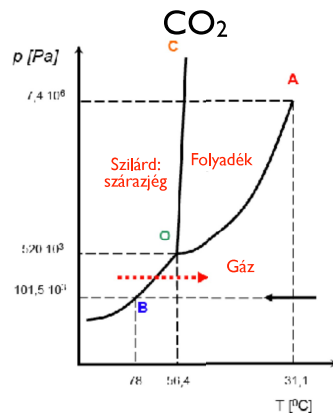
Hőmérséklet növekedésével:

- nő a molekulasebesség abszolút értékének átlaga (lásd ekvipartíció)
- nő az eloszlás szélessége



# Fázis, fázisátmenet

- Fázisok: az anyag kémiai tulajdonságaiban megegyező, de fizikai tulajdonságaiban különböző részei
- Fázisgörbe: két fázis egyensúlyban
- Fázisgörbék közötti terület: egyetlen fázis van jelen
- Metszéspont: hármaspont



# A reális gáz

- A részecskék nem pontszerűek, térfogatuk ( $b$ ) nem elhanyagolható.

Következmény: a mozgásra rendelkezésre álló térfogat =  $V - Nb$   $N$  = részecskeszám

- A részecskék között kölcsönhatások ( $a$ ) lépnek fel.

Következmény: a nyomás csökken

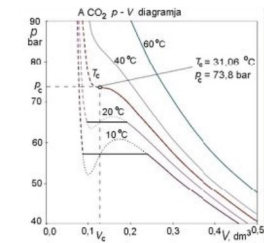
$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - an^2$$

$n$  = egységnyi térfogatban levő részecskék száma ( $N/V$ )

- Van der Waals-féle állapotegyenlet:  $\left( p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T$

- Van der Waals izotermák:

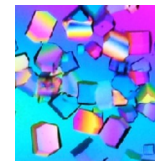
Kritikus hőmérséklet ( $T_c$ ) alatt, alacsony nyomáson fázisátmenet (pl. kondenzáció)



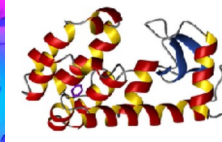
# Szilárd anyagok

## A. Kristályos anyagok

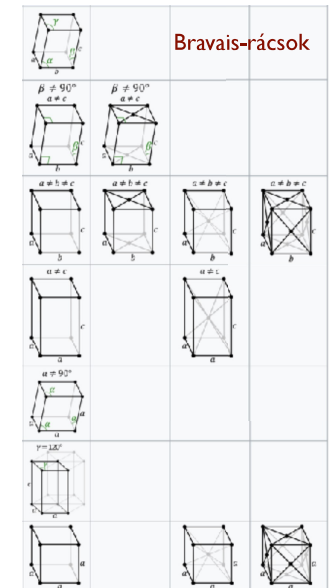
- Periodikus hosszútávú rendezettség
- Térrács - elemi cella (a természetben 14-féle, "Bravais-rácsok")
- Összetartó kölcsönhatások alapján
  - kovalens kötés: atomrács
  - ionos kötés: ionrács
  - fémes kötés: fémkristály
  - másodlagos kötések: molekularács



Lizozim fehérjekristályok polarizált fényben (anizotrópia)



Lizozim fehérjemolekula



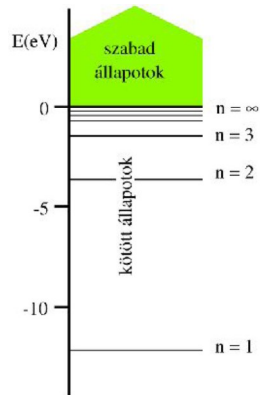
## B. Amorfi anyagok

üvegszerű, viszkózus "folyadékok"

# Energianívók kristályokban

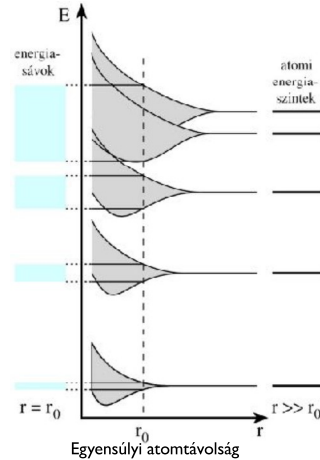
## Izolált hidrogén atom

- Diszkrét energianívók
- Pauli-elv



## Kristály

- Atomok kölcsönhatnak
- Pauli-elv: kölcsönható elektronok nívói felhasadnak
- Közeli nívók folytonos **energiasávokba** olvadnak

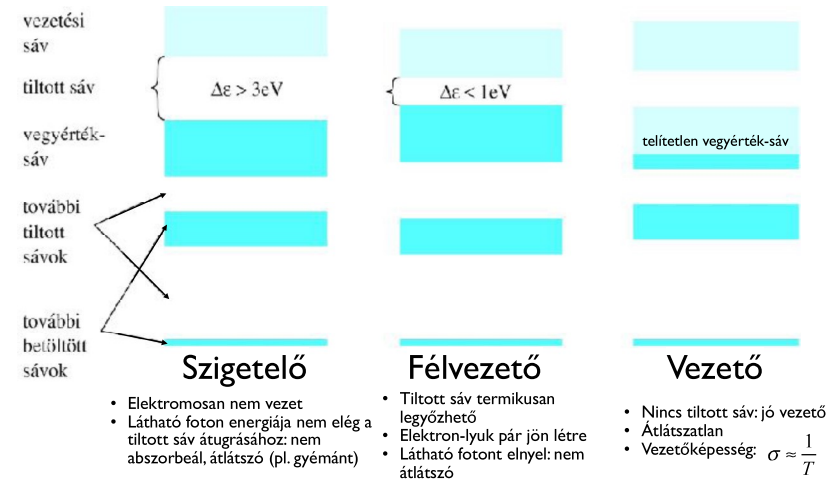


# Eltérő sávszerkezetű kristályos anyagok

A tiltott sáv termikus energiához ( $k_B T$ ) viszonyított szélessége ( $\Delta \epsilon$ ) dönti el, hogy a vegyérték-sávból milyen valószínűséggel lépnek elektronok a vezetési sávba (Boltzmann-eloszlás alapján):

$$\frac{n_{\text{vezetési}}}{n_{\text{vegyérték}}} = e^{\frac{\Delta \epsilon}{k_B T}}$$

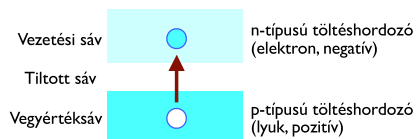
@T=300 K,  $k_B T \sim 0.023$  eV



## Félvezetők

### A. Tiszta félvezetők

- Tiltott sáv ( $\Delta \epsilon$ ) termikusan legyőzhető
- Tiltott sáv  $< 1$  eV
- Kétféle töltéshordozó (n, p):



- Vezetőképesség hőmérsékletfüggő

$$\sigma = \text{konst} \cdot e^{\frac{\Delta \epsilon}{2 k_B T}}$$

- Tiltott sáv átugrása látható fény abszorpciójával is előidézhető:

$$h f_{\text{vis}} > \Delta \epsilon$$

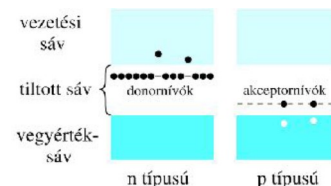
- Átlátszatlan

### B. Szennyezett félvezetők

- Szennyezés ("dopant"): gazdarács atomjai között elhelyezett kis mennyiségű idegen atom

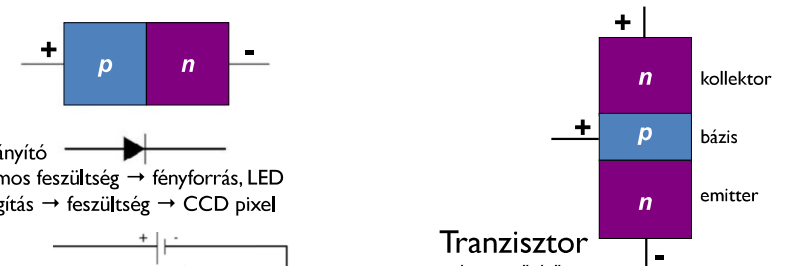
$$\frac{N_{\text{gazda}}}{N_{\text{dopant}}} \approx 10^6$$

- 4-értékű gazdarácsban (Si, Ge) 5-értékű dopant (P, As, Bi): e-donor, n-vezető
- 4-értékű gazdarácsban (Si, Ge) 3-értékű dopant (Al, Ga, In): e-akceptor, p-vezető



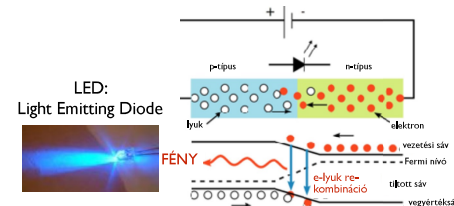
## Félvezető dióda és tranzisztor

Megfelelően szennyezett, p- és n-típusú félvezetők összeillesztéséből kialakított mikroelektronikai eszközök



### Dióda

- egyenirányító
- elektromos feszültség  $\rightarrow$  fényforrás, LED
- megvilágítás  $\rightarrow$  feszültség  $\rightarrow$  CCD pixel



### Tranzisztor

- áramerősítő
- digitális memória elemek
- számlálók, multivibrátorok



John Bardeen, William Shockley, Walter Brattain, Nobel-díj 1956



Isamu Akasaki, Shuji Nakamura, Hiroshi Amano, Nobel-díj 2014