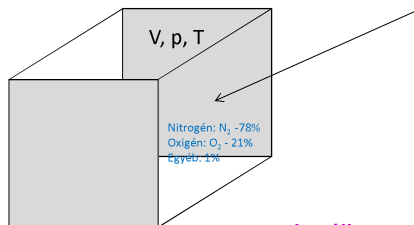


Sok részecskéből álló rendszerek leírása

Prof. Fidy Judit
2018 október 11

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.)

Ugyanazt a makroállapotot sokféle mikroállapot eredményezheti.

- részecske: - atom, atomcsoport
- molekula
- makromolekula

sok: 6×10^{23}



Ludwig Eduard Boltzmann
1844-1906, osztrák fizikus



$$\Omega \Leftrightarrow W$$

Termodinamika II. Főtétele: *Izolált* rendszerben *spontán* lejátszódó, *egyensúlyra vezető* folyamatokban az *entrópia mindig nő*.

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

Boltzmann definiálja az entrópia abszolút értékét
a mikroállapotok számával

Ω : egy állapot „termodinamikai” valószínűsége =
= az állapotot megvalósító 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

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

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

Entrópia abszolút értékének statisztikai értelmezése!

(Az entrópia *megváltozása* reverzibilis folyamatokban mérhető mennyiség! $\Delta S_{rev} = \frac{Q}{T}$)

Termodinamika III. Főtétele

Egy komponensű (kémiailag tiszta) kristályos (rendezett szerkezetű) anyag entrópiája T=0 K-on zérussal egyenlő. (Az entrópia abszolút skálájának 0 pontja.)

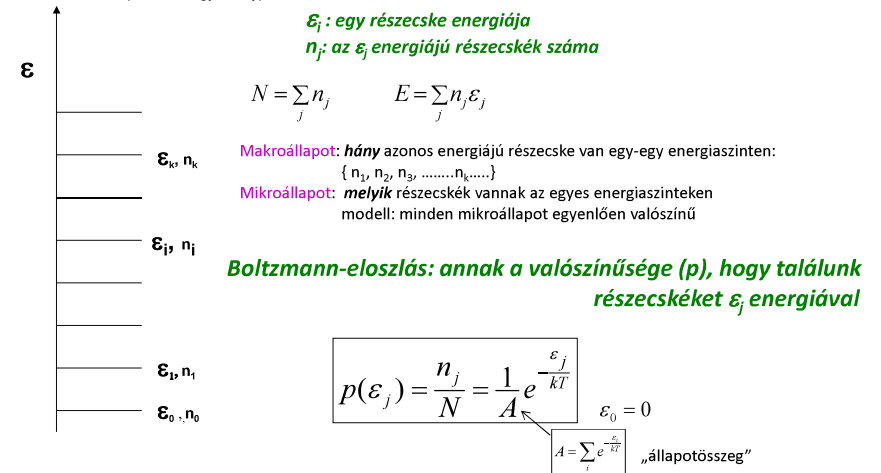
Ehhez a kitüntetett makroállapothoz egyetlen mikroállapot tartozik!

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

Boltzmann definíciója megfelel a III. Főtételnek.

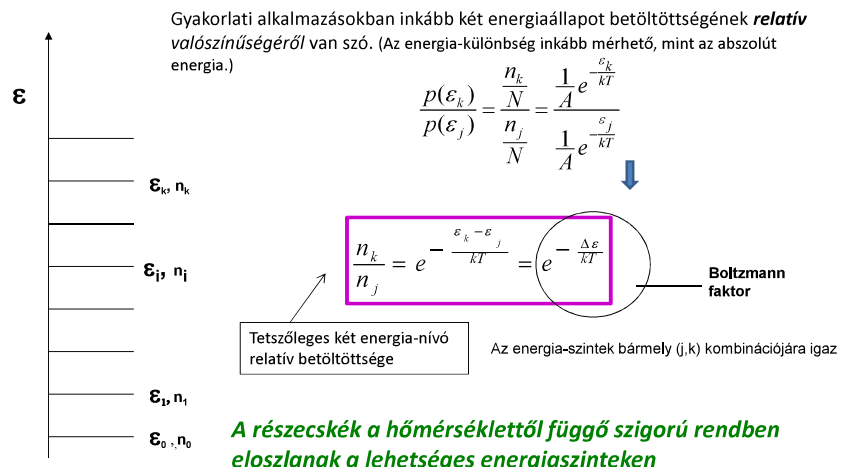
A Boltzmann-féle energia-eloszlás-függvény

Modell: N megkülönböztethető, független részecske, környezetével termikus egyensúlyban, nem zero abszolút hőmérsékleten, egy erőterben. A rendszer teljes energiája (helyzeti és mozgási) E állandó (termikus egyensúly).

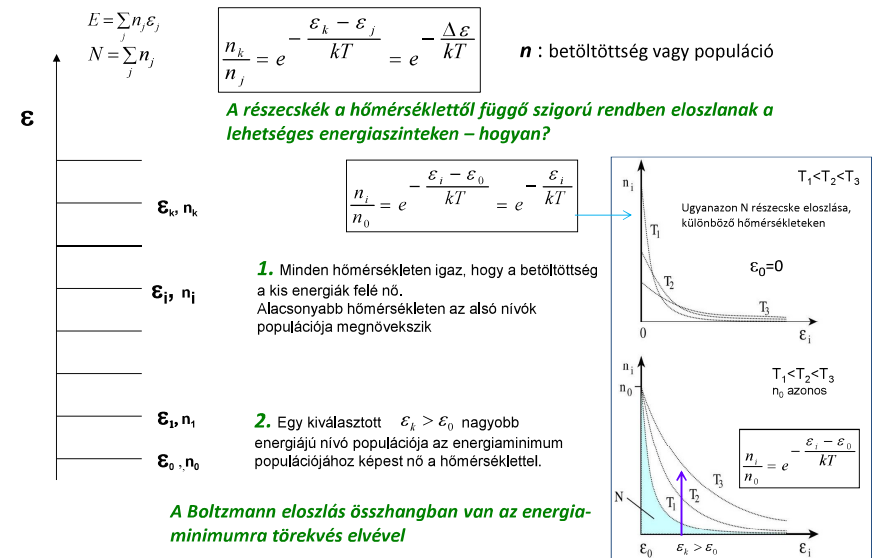


Tankönyv : 52 - 57

A Boltzmann-féle energia-eloszlás-függvény - folytatás



A Boltzmann-féle energia-eloszlás-függvény – folytatás - értelmezés

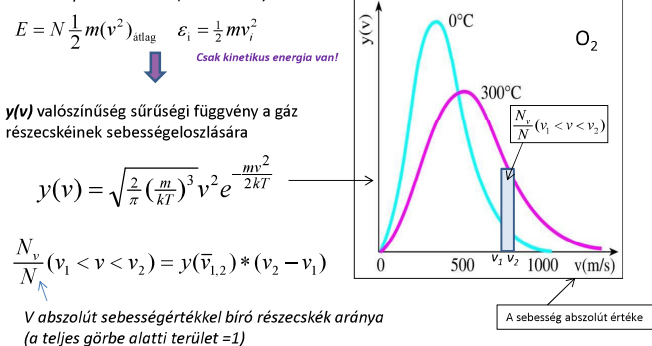


Az egyensúlyi makroállapot és mikroállapotok kapcsolatának leírása ideális gázban:

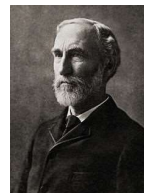
Kinetikus gázelmélet – Maxwell – féle sebességeloszlás

Maxwell (1859) és Boltzmann (1868) egymástól függetlenül írják le a kinetikus gázelméletet. Teljes statisztikus fizikai kidolgozása: Gibbs 1902

Az ideális gáz sebességeloszlása származtatható a Boltzmann eloszlásból, mint speciális eset (tk. 59 old.):



James Clerk Maxwell
1831 – 1879



Josiah Willard Gibbs
1839 – 1903

Reális gázok

A kinetikus gázelmélet lehetséges korrekciója kis eltérések esetén:

- a részecskék térfogata (b) nem elhanyagolható
- van kölcsönhatás -> 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 $V \rightarrow V - Nb \rightarrow \text{gáztörvény} \rightarrow p(V - Nb) = NkT \rightarrow$

Nyomás $p \rightarrow p = NkT/(V - Nb)$? (gáztörvényből?)
de: 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

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

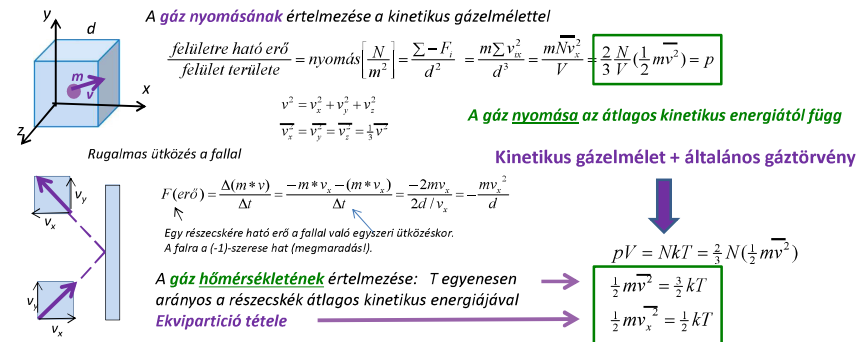
Magas hőmérsékleten az ideális gáz közelítés általában alkalmazható ($T > T_{\text{krit}}$).

Tankönyv 59 – 60 old.

Kitekintés - ismétlés

A kinetikus gázelmélet modellrendszere: **ideális gáz**

1. Nagy számú részecske, egymástól dimenziójukhoz képest nagy átlagos távolságban (pontoszerű részecskék, függetlenek)
2. Követik egyenként Newton II. –t, de a mozgásuk irány és sebesség szerint véletlenszerű
3. Egymással és a fallal állandóan rugalmasan ütköznek (pontoszerűek) az energia- és momentum (lendület)-megmaradás törvényei által szabályozva
4. Egymásra csak rövid távú erővel hatnak az ütközések ideje alatt. Egyébként nincs közöttük kölcsönhatás.
5. Kémiailag tiszta a gáz: minden részecske egyforma



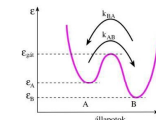
Gyakorlati példák a Boltzmann eloszlásra

Tankönyvből: 54 – 57 old.

3. Fémek termikus emissziója

4. Nernst egyenlet

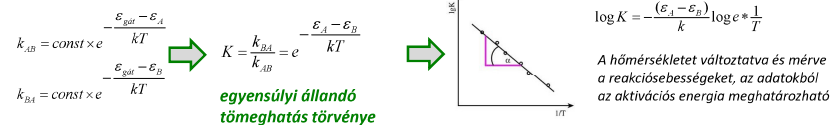
1. Kémiai reakciók reakciósebességének függése a hőmérséklettől



Reakció: $A \rightleftharpoons B$

A k_{AB} és k_{BA} reakciósebességek arányosak azon reagensek számával, amelyek energiája eléri az aktivációs gát nagyságát.

Arrhenius féle ábrázolás



2. Barometrikus magasságformula

A levegő sűrűsége az atmoszférában a tengerszinttől ($h=0$) mért magassággal (h) csökken:

$$\frac{\rho(h)}{\rho(0)} = e^{-\frac{mgh}{kT}} \iff \frac{n_h}{n_0} = e^{-\frac{\varepsilon_h - \varepsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

$\rho = \frac{n}{V}$; $\varepsilon = \varepsilon_{pot} + < \varepsilon_{kin} >$; $< \varepsilon_{kin}(h) > = < \varepsilon_{kin}(h=0) >$

m a levegő részecskéinek átlagos tömege
g gravitációs gyorsulás

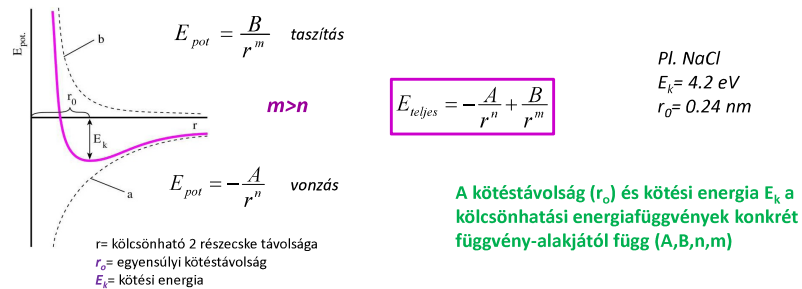
Elhanyagolás: ε_{kin} függ T-től és valójában T változik a magassággal

**A Boltzmann eloszlás szerkezeti következményei az anyagcsaládokban:
gáz-folyadék-szilárd fázisú anyagok.**

„Rendezettség” fogalma : a részecskék közötti kölcsönhatások meghatározzák a részecskék egymáshoz viszonyított helyzet/távolságát/orientációját

- Kölcsönhatás hiánya → **rendezetlen** szerkezet: ideális gáz
- A kölcsönhatás csak kevés részecskét kapcsol össze → **rövid távú** rendezettség
- A kölcsönhatás sok részecskére kiterjed → **hosszú távú** rendezettség

A kölcsönhatások rendező hatása → **kötések** kialakulása

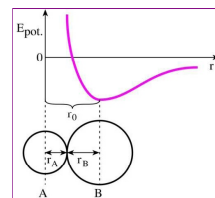


A kötések jellemző kötéstávolságai

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⁺

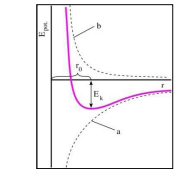
„atomi rádiusz”

Gyengébb kölcsönhatás ↔ nagyobb kötéstávolság



**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 rendezett szerkezeteket meghatározó kötések energiái

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

2 – 10 eV/kötés ~ 150- 1000 kJ/mól

$E_k \sim$ **másodlagos kötések**

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

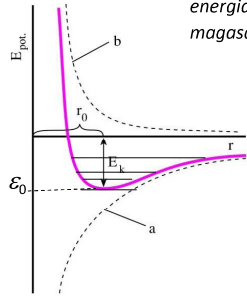
van der Waals
 dipól – ponttöltés
 dipól – dipól
 dipól – indukált dipól
 időleges dipól (diszperziós)
**~ 0.1-0.2
 ~ 0.02
 ~ 0.01
 ~ 0.02**

A kötési energiában 100x-os különbségek lehetnek!

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

Boltzmann eloszlás és a rendezettség

Boltzmann eloszlás → nem mindegyik kölcsönható részecske-pár van az energiaminimum állapotában („kötésben”), hanem elosznak a magasabb energiaállapotokon is → **lehetnek felszakadt kötések**



r = kölcsönható 2 részecske távolsága
 r_0 = egyensúlyi kötéstávolság
 E_k = kötési energia

Számuk becslése:

$$\mathcal{E}_0 = -E_{\text{kötési}}$$

$$\frac{n_{\text{felszakadt}}}{n_{\text{ép}}} = e^{-\frac{\Delta \mathcal{E}}{kT}} = e^{-\frac{E_{\text{kötési}}}{kT}}$$

A felszakadt kötések száma a kötési energia kT -hez viszonyított nagyságától függ

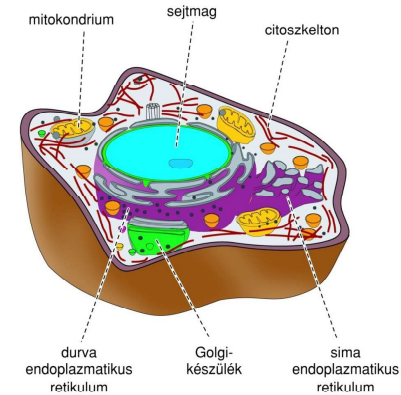
$$\Delta \mathcal{E} = E_{\text{kötési}} \longleftrightarrow kT$$

$kT \sim 0.027$ eV

pl. $T=310$ K, testhőmérséklet
 $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ Boltzmann állandó

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

Az élő anyag funkciói szigorú szerkezeti feltételeket követelnek meg



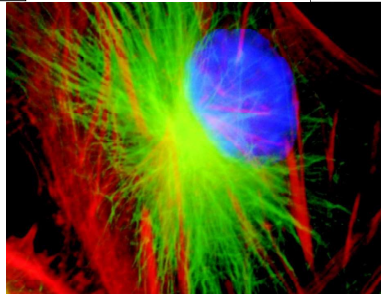
Hierarchia a rendező elvekben

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

Jelentős számban felszakadt kötések?

Piros: aktin filamentum

Kék: sejtmag



Zöld: mikrotubulusok

szövetek
 extracelluláris mátrix

Köszönöm a figyelmet!



Az anyagcsere folyamatok szigorúan előírt **szerkezeti feltételek** között zajlanak.



Kötések felszakadása!

?