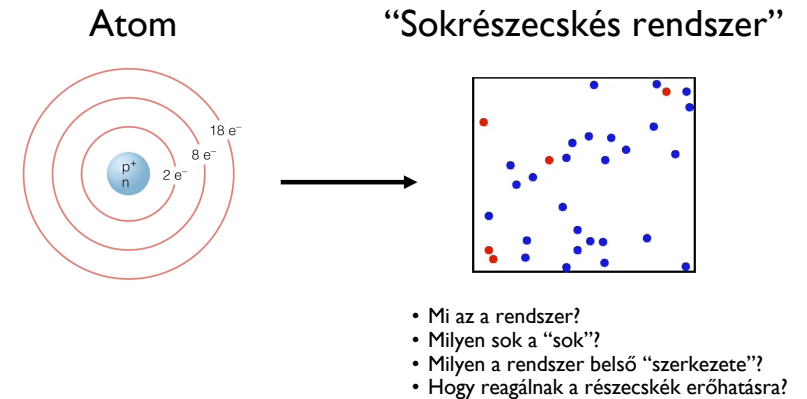


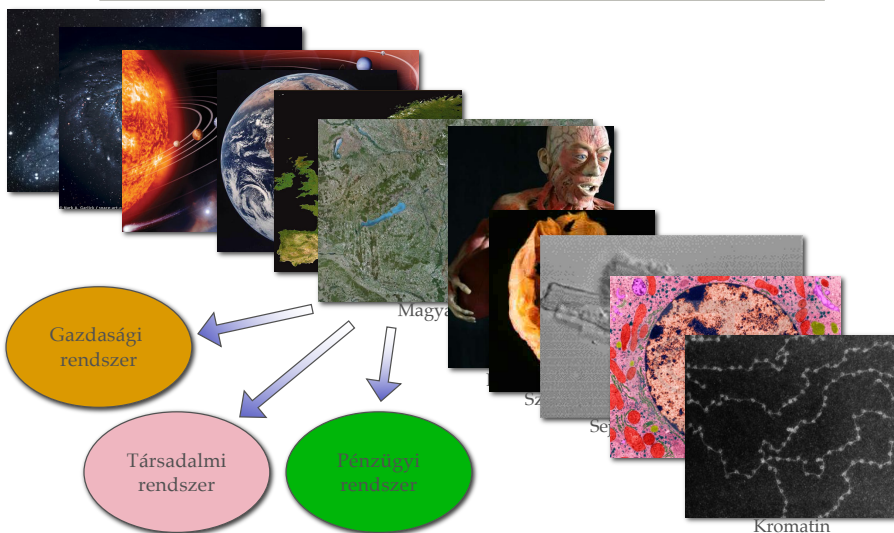
BOLTZMANN-ELOSZLÁS ÉS ALKALMAZÁSAI

KELLERMAYER MIKLÓS

Az atomtól a sokrészecskés rendszerig

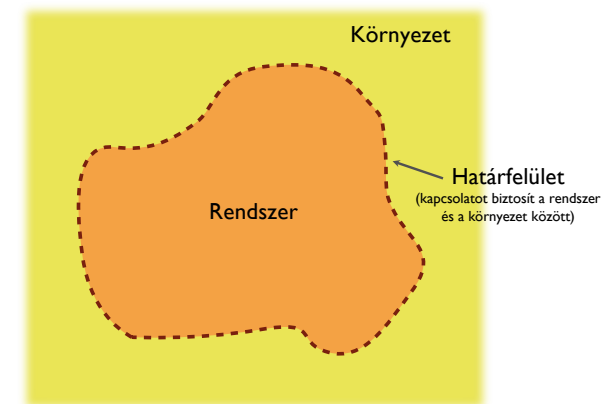


Mi az a rendszer?



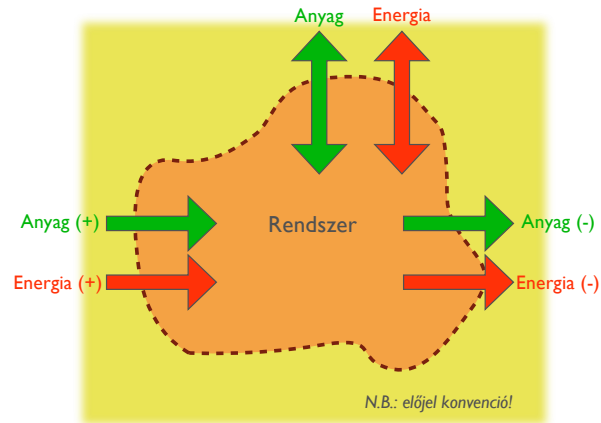
A rendszer egy absztrakció

Definíció: a rendszer a természet azon makroszkópikus része, amelyet vizsgálni kívánunk.



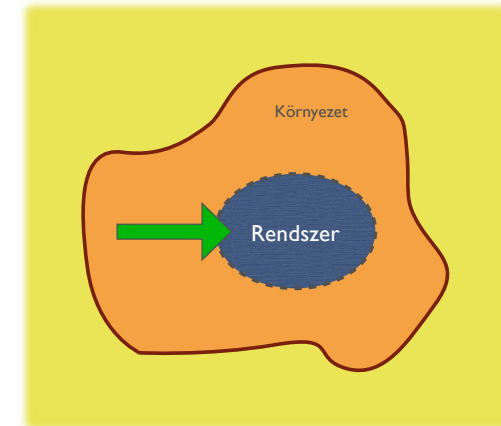
A rendszer kölcsönhat a környezettel

(...de ezt egyelőre figyelmen kívül hagyjuk - lásd termodinamika)
A határfelületen anyag és energia cserélődhet a rendszer és a környezet között.

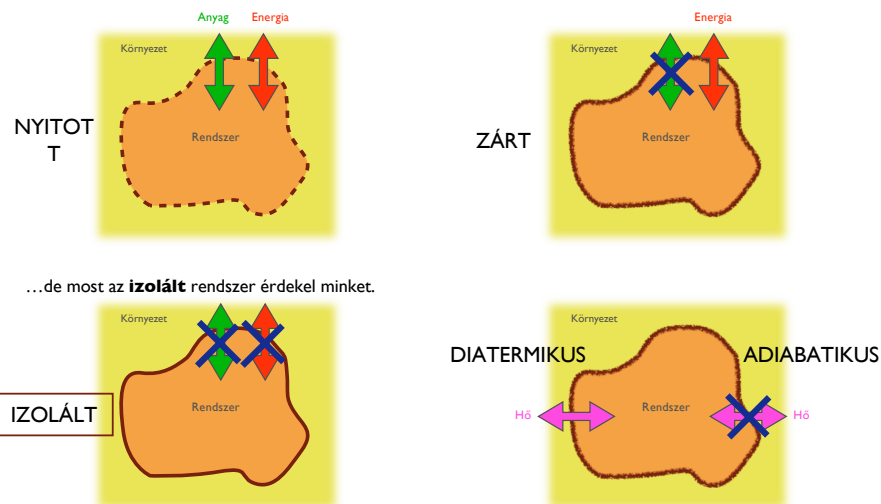


A rendszer definiálása következményekkel jár

...a termodinamikai folyamatokra nézve (lásd később)



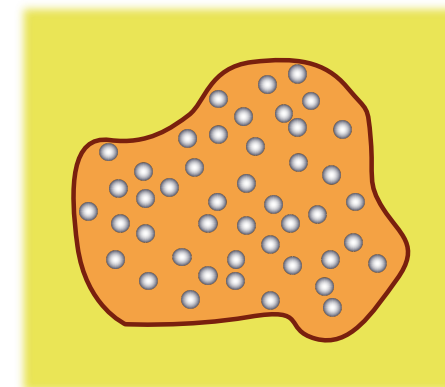
A rendszernek sok fajtája van



A rendszer leírható

...makroszkópiusan:
állapothatározókkal, amelyek egyértelműen meghatározzák a rendszer egészének állapotát.

Nyomás: p
Térfogat: V
Hőmérséklet: T
Koncentráció: c
(egységnyi V térfogatra eső N részecske: N/V)

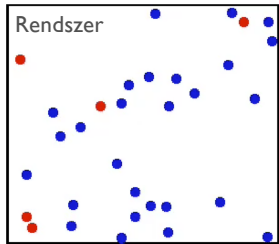


N.B.: egyesített gáztörvény:
 $pV = NkT$
 k : Boltzmann állandó

A rendszer leírható

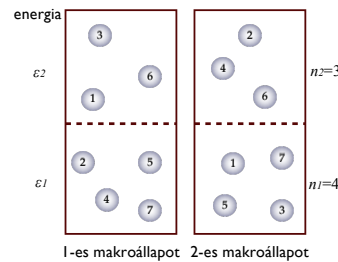
...mikroszkópicusan:
minden egyes konkrét részecske jellemzésével (pl. energia)

Az izolált rendszer minden egyes részecskéjének energiája más és más...

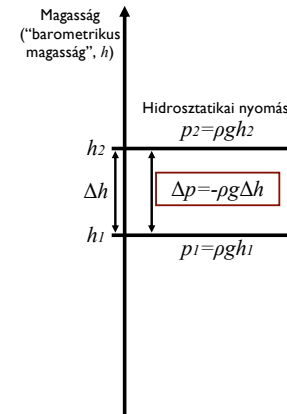


...de minden részecske egy szabadsági fokra eső átlagos energiája $1/2kT$ ("ekvipartíció tétele").

N.B.: a **makroállapotok** (1 és 2) azonosak (adott energianívóhoz tartozó részecskék száma ugyanaz), de a **mikroállapotok** (az adott részecskék elrendeződése) különböznek:



A rendszer makroszkópos leírása: légköri nyomás (gázkoncentráció) eloszlása



Mivel a gáz sűrűsége arányos a nyomással ($\rho \sim p$):

$$\Delta p = \text{konst} \Delta \rho$$

$$\Delta p = \Delta \rho / \text{konst}$$

$$\Delta \rho / \text{konst} = -\rho g \Delta h$$

$$\Delta \rho / \Delta h = -\text{konst} \rho g$$

Ha egy változó értéke (ρ) egyenesen arányos annak változásával ($\Delta \rho$), exponenciális függvényt kapunk (lásd pl. sugárgyengülés):

$$\rho h = \rho_0 e^{-\text{konst} g h}$$

Az egyesített gáztörvény ($pV = NkT$), a sűrűség ($\rho = mN/V$) és a $\rho = \text{const}$ alapján a "konst" értéke m/kT , ezért:

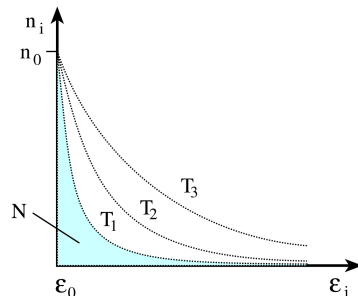
$$\rho h = \rho_0 e^{-mgh/kT}$$

g : nehézségi gyorsulás
 m : gázmolekula tömege
 N : részecskék (gázmolekulák) száma

A Boltzmann eloszlás egyetemes törvény

- Termikus (termodinamikai) egyensúlyban levő rendszerben az energiaszintek betöltöttsége **exponenciális eloszlást** követ.
- A relatív betöltöttséget a nívók **energiakülönbsége** és a **termikus energia** aránya szabályozza.
- A hőmérséklet növelésével nő a magasabb energianívók betöltöttsége.

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{k_B T}}$$



A Boltzmann-eloszlás következményei és alkalmazásai

1. 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 (lásd még: fotoelektromos hatás)

A Boltzmann-eloszlás következményei és alkalmazásai

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:

$$\frac{n_A}{n_B} = e^{\frac{-qU}{k_B T}} \quad \boxed{U = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{n_A}{n_B}} \quad \begin{array}{l} q : \text{elemi töltés} \\ U : \text{elektromos feszültség } A \text{ és } B \text{ között} \end{array}$$

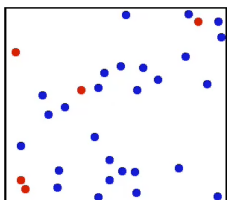
A koncentrációs elemek és a nyugalmi potenciál leírását megadó alapvető fontosságú egyenlet.



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

Az ideális (tökéletes) gáz

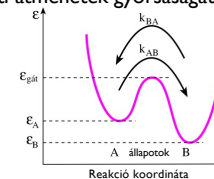
- **Nagyszámú** részecskéből áll (Avogadro-szám)
- A részecskék **gömb** alakúak, térfogatuk **elhanyagolható**
- A részecskék között **nincs kölcsönhatás**
- Az ütközések **rugalmasak** (összenergia konstans)
- Határesetben (**pontszerű** részecskék) ütközések csak az edény falával
- A részecskék mozgása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



A Boltzmann-eloszlás következményei és alkalmazásai

4. Reakcióegyensúly, sebesség

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



Reakció: $A \rightleftharpoons B$

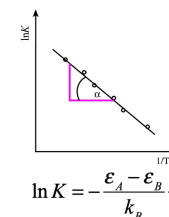
Egyensúlyi állandó: $K = \frac{n_A}{n_B} = e^{\frac{-\epsilon_A - \epsilon_B}{k_B T}}$

Sebességi állandók:

$$k_{AB} = \omega e^{\frac{-\epsilon_{gdt} - \epsilon_A}{k_B T}} \quad k_{BA} = \omega e^{\frac{-\epsilon_{gdt} - \epsilon_B}{k_B T}} \quad \omega : \text{konstans (s}^{-1}\text{)}$$

Sebességi állandók aránya = egyensúlyi állandó:

$$k_{BA}/k_{AB} = e^{\frac{-\epsilon_{gdt} - \epsilon_B}{k_B T} - \frac{-\epsilon_{gdt} - \epsilon_A}{k_B T}} = e^{\frac{-\epsilon_A - \epsilon_B}{k_B T}} = K$$



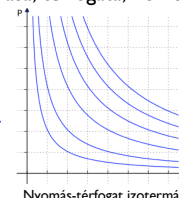
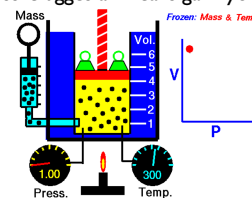
Svante Arrhenius (1859-1927)
Nobel-díj (1903)

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).



$$PV = nRT$$

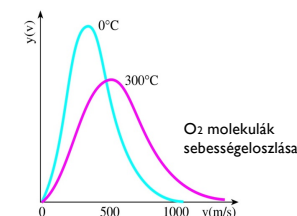
$$PV = Nk_B T$$

P = nyomás (Pa)
 V = térfogat (m³)
 n = anyagmennyiség (mol)
 R = gázállandó (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)
 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



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.

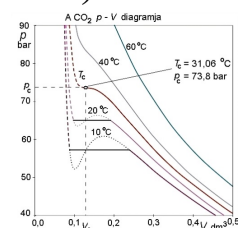
Következmény: a nyomás csökken

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - an^2$$
 n = egységnyi térfogatban levő részecskék száma (N/V)

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

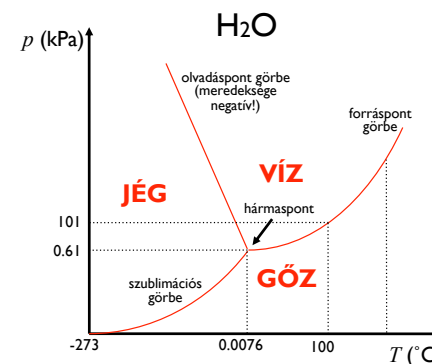
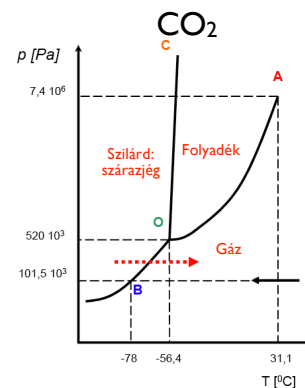
- Van der Waals izotermák:

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



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



OMHV



<http://report.semmelweis.hu/linkreport.php?qr=319B2PQK5M3GZSTO>

pin: QHA