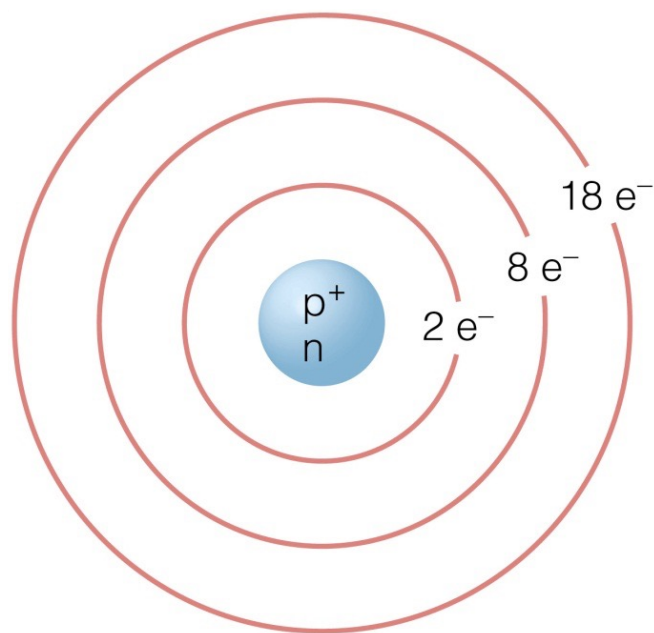


BOLTZMANN-ELOSZLÁS ÉS ALKALMAZÁSAI

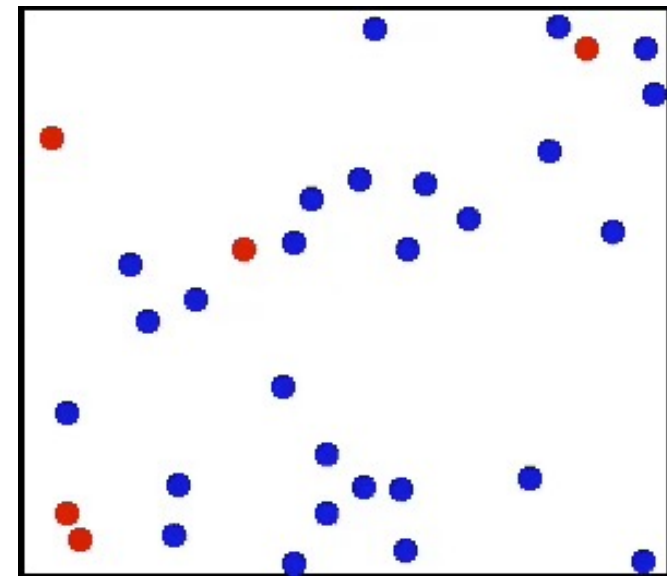
KELLERMAYER MIKLÓS

Az atomtól a sokrészecskés rendszerig

Atom

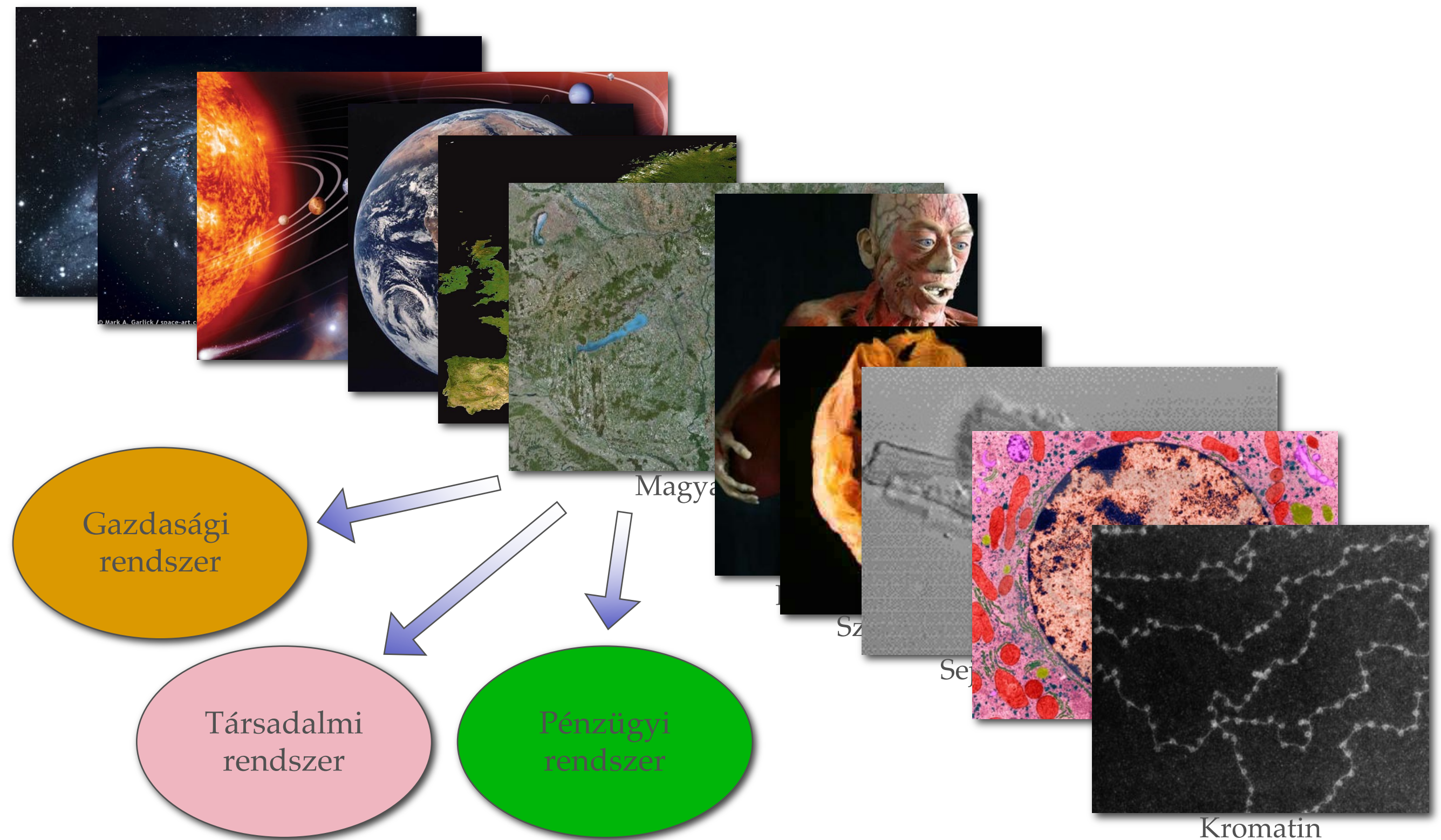


“Sokrészecskés rendszer”



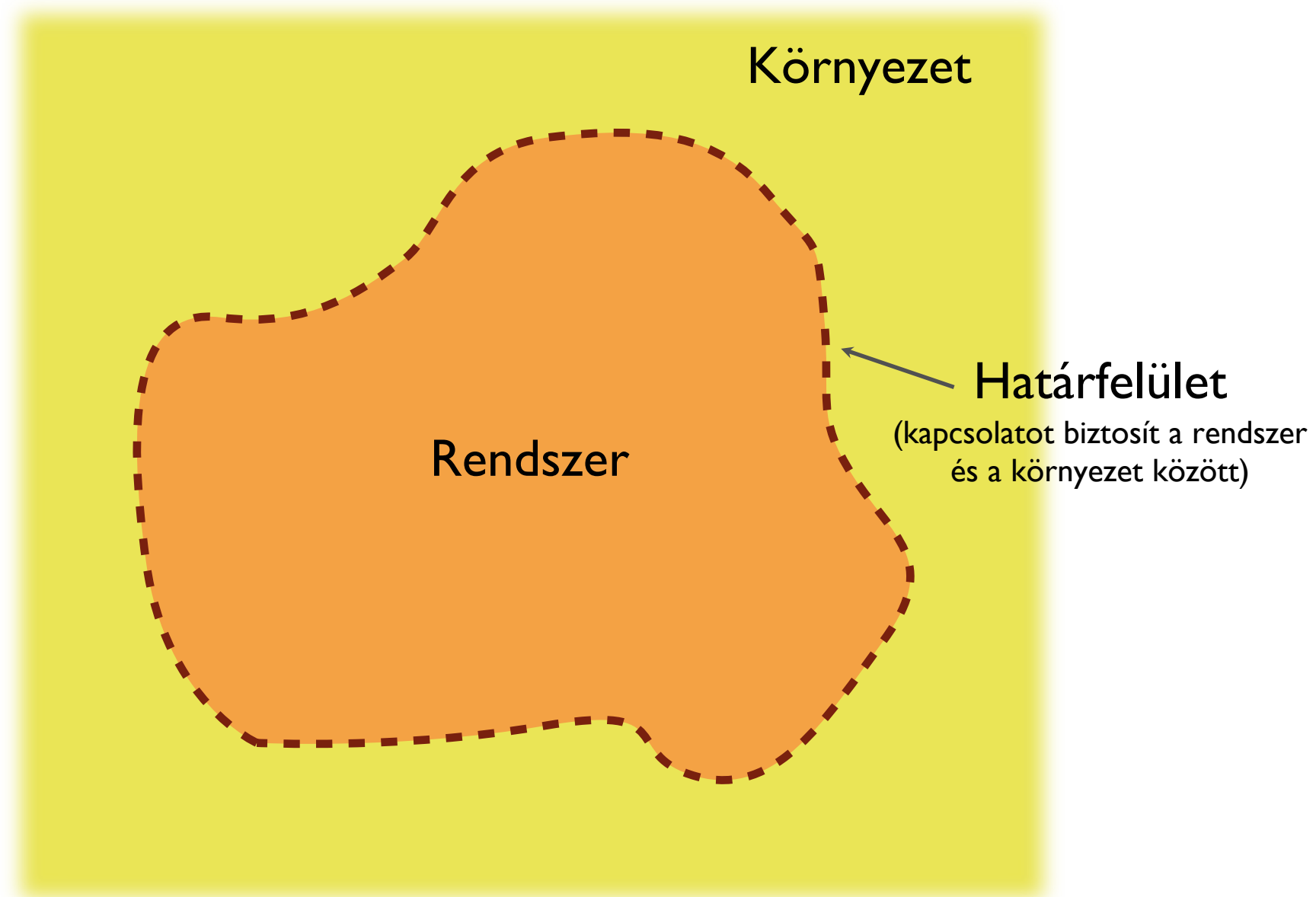
- Mi az a rendszer?
- Milyen sok a “sok”?
- Milyen a rendszer belső “szerkezete”?
- Hogy reagálnak a részecskék erőhatásra?

Mi az a rendszer?



A rendszer egy absztrakció

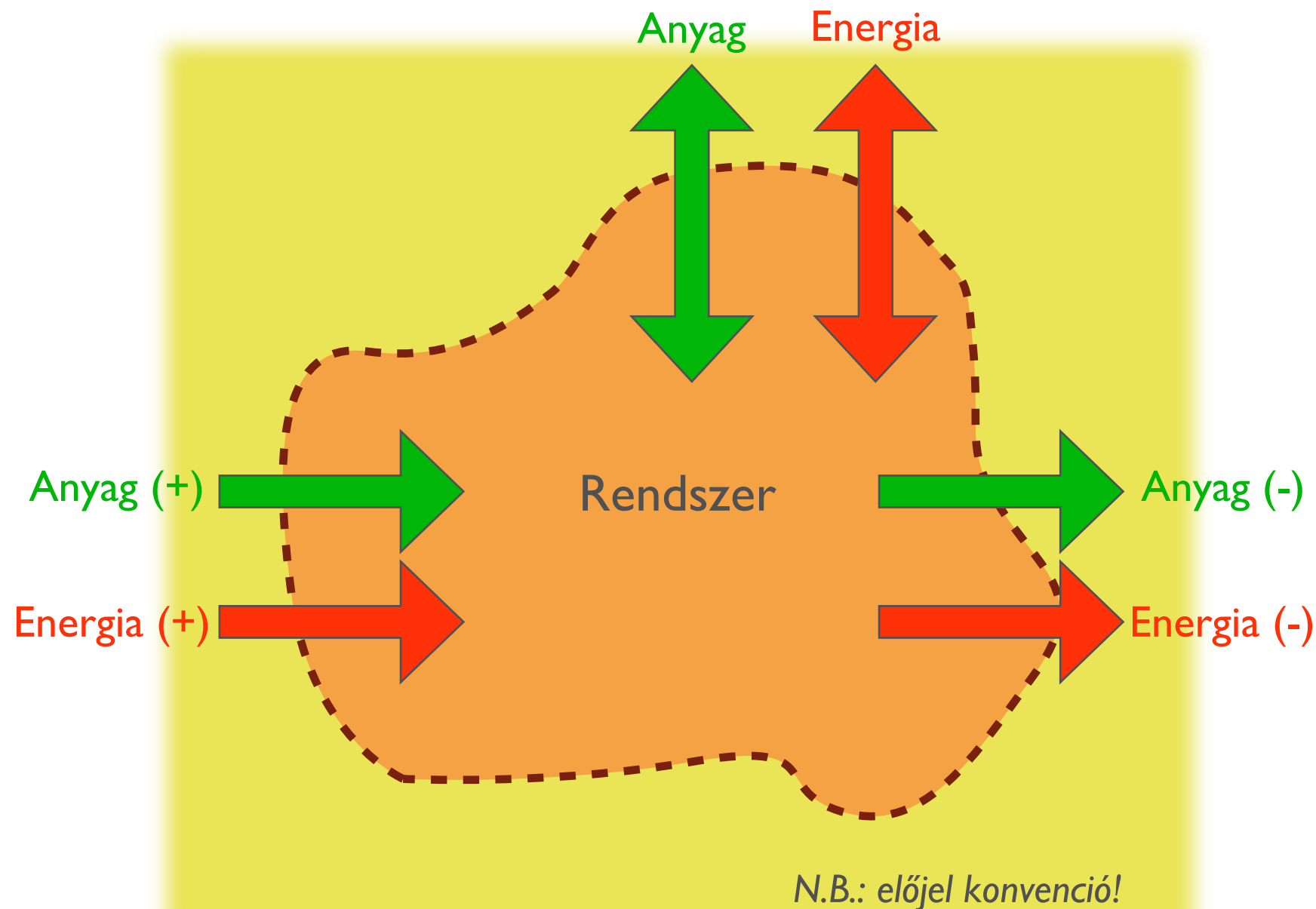
Definíció: a rendszer a természet azon makroszkópikus része, amelyet vizsgálni kívánunk.



A rendszer kölcsönhat a környezettel

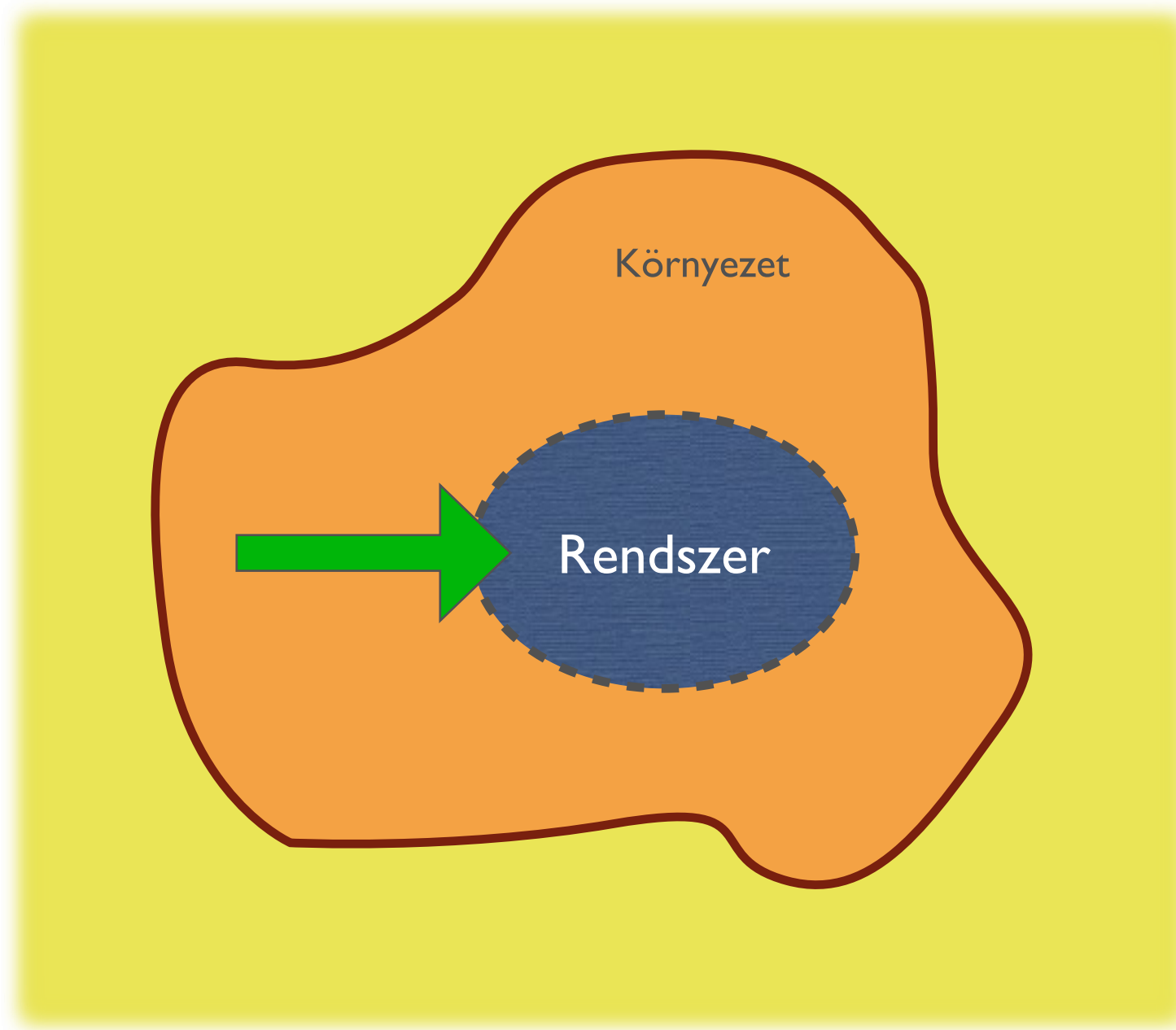
(...de ezt egyelőre figyelmen kívül hagyjuk - lásd termodinamika)

A határfelületen anyag és energia cserélődhet a rendszer és a környezet között.

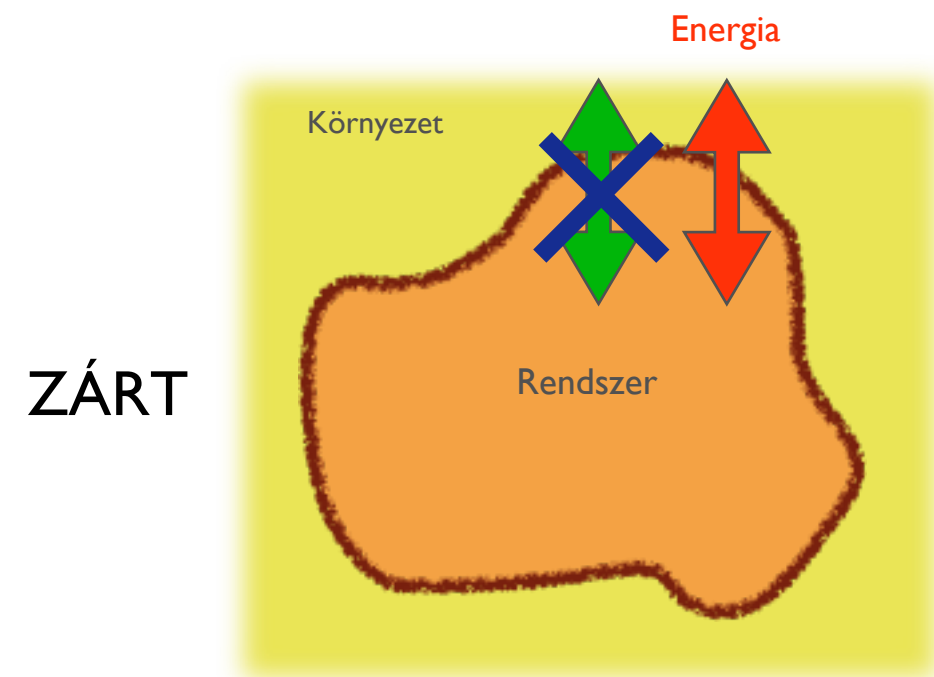
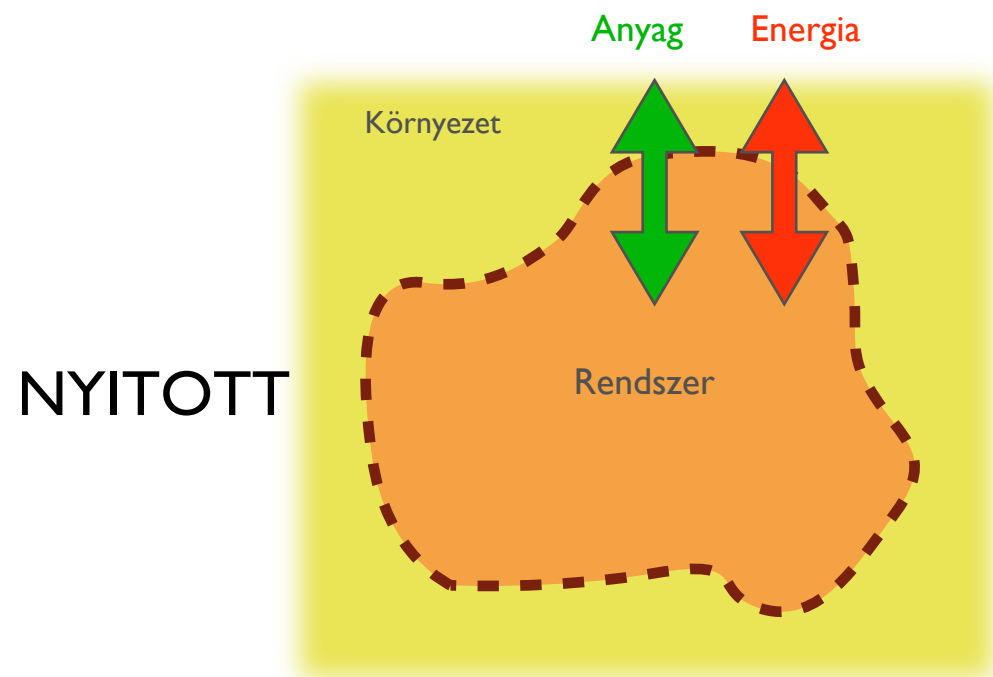


A rendszer definiálása következményekkel jár

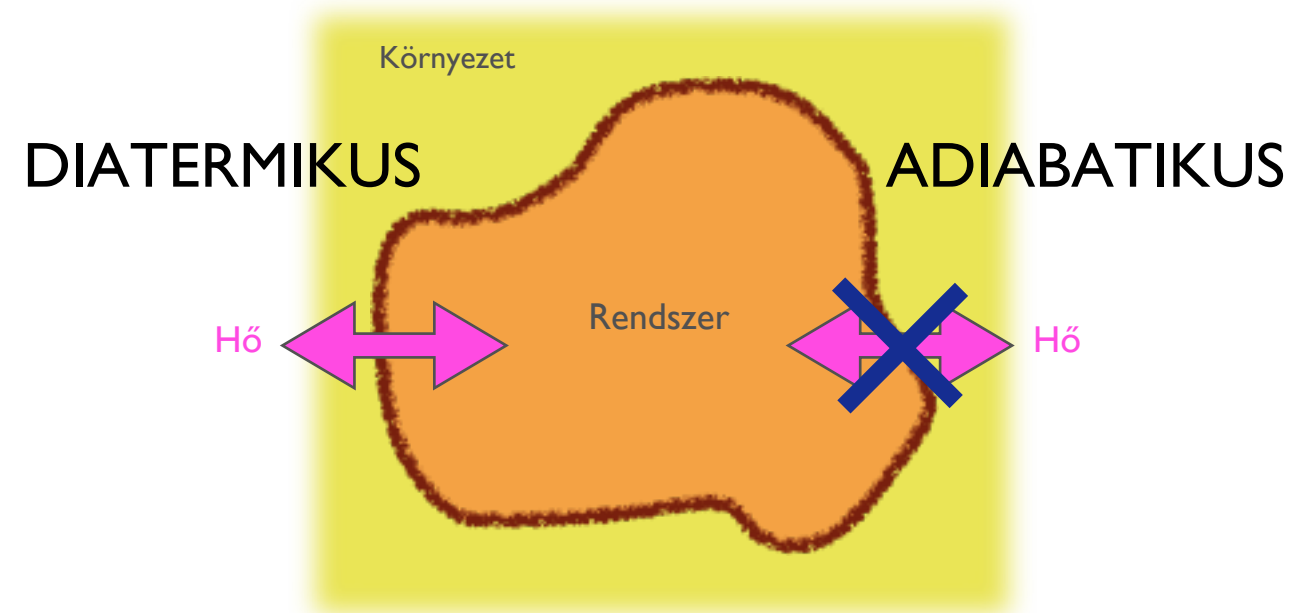
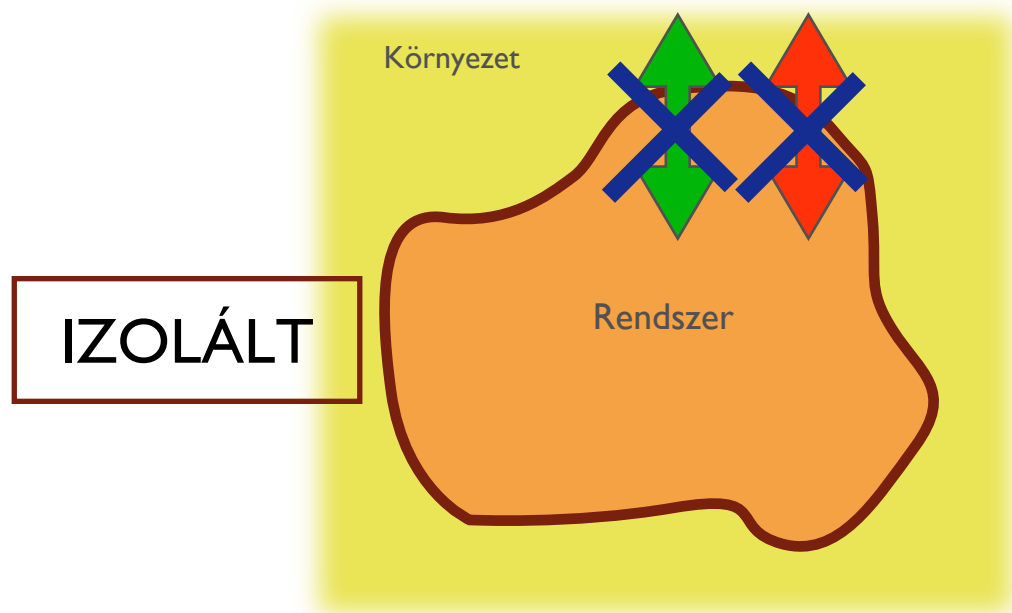
...a termodinamikai folyamatokra nézve (lásd később)



A rendszernek sok fajtája van



...de most az **izolált** rendszer érdekel minket.

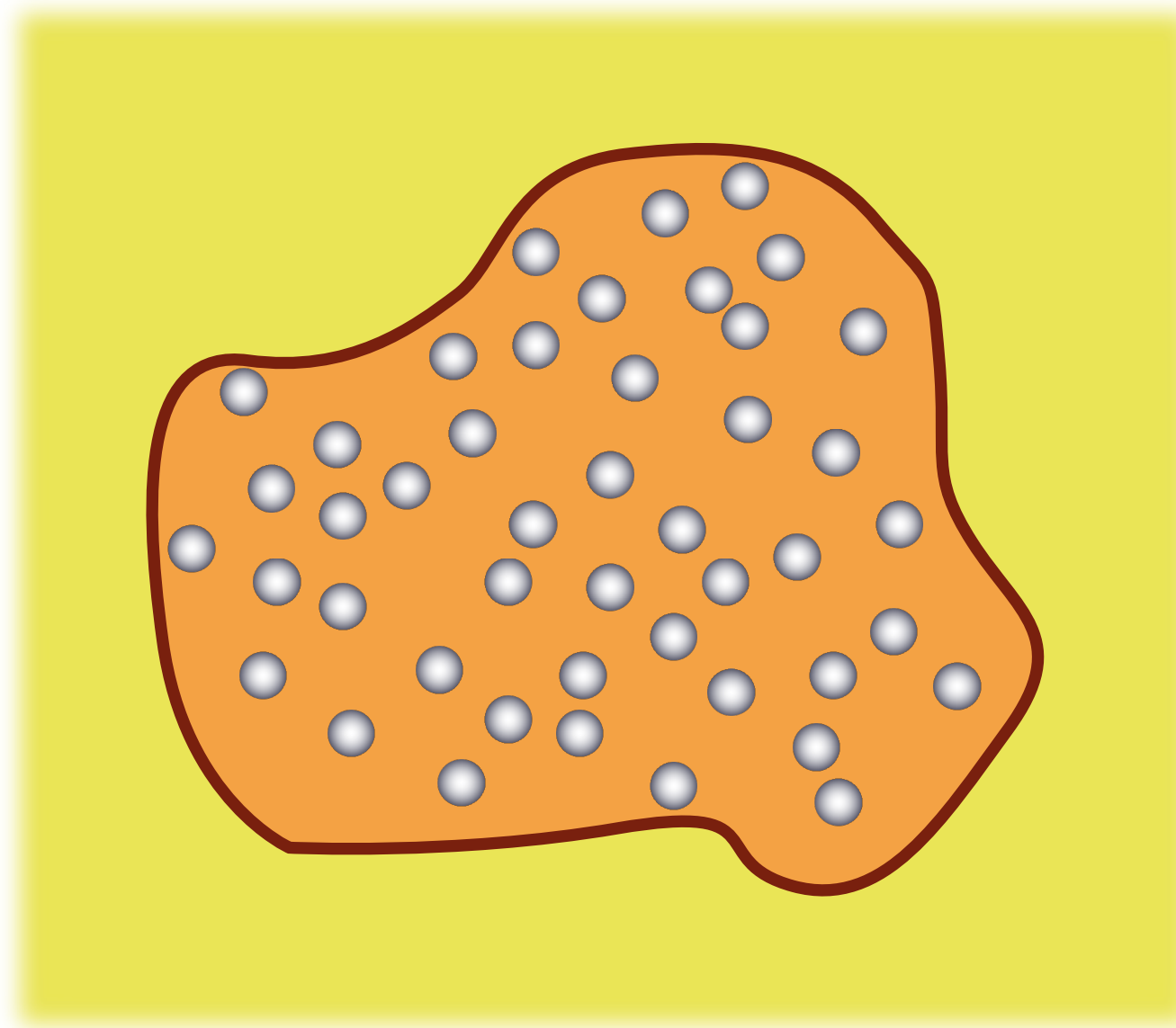


A rendszer leírható

...makroszkópicusan:

állapothatározókkal, amelyek egyértelműen meghatározzák a rendszer egészének állapotát.

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



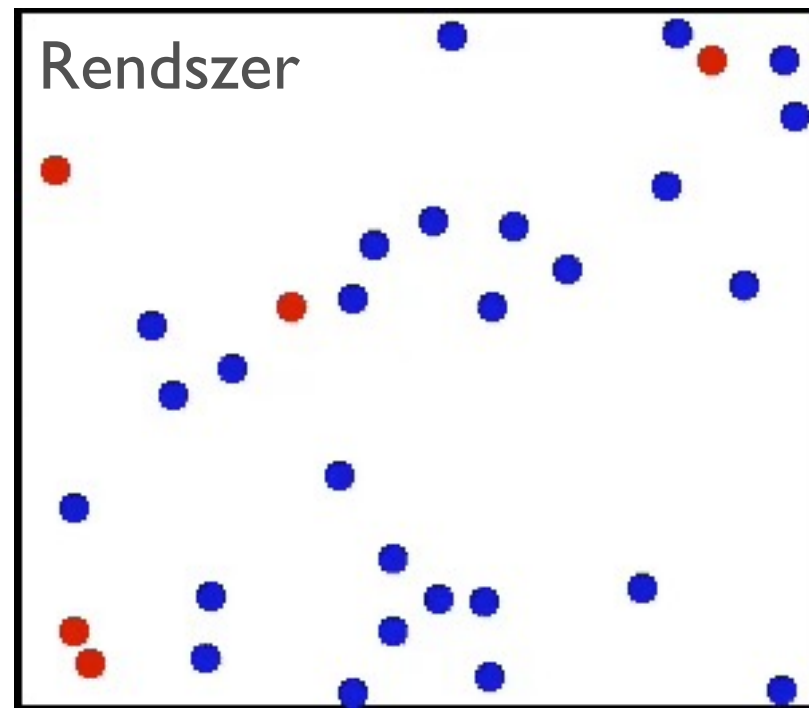
N.B.: egyesített
gáztörvény:
 $pV=NkT$

k : Boltzmann állandó

A rendszer leírható

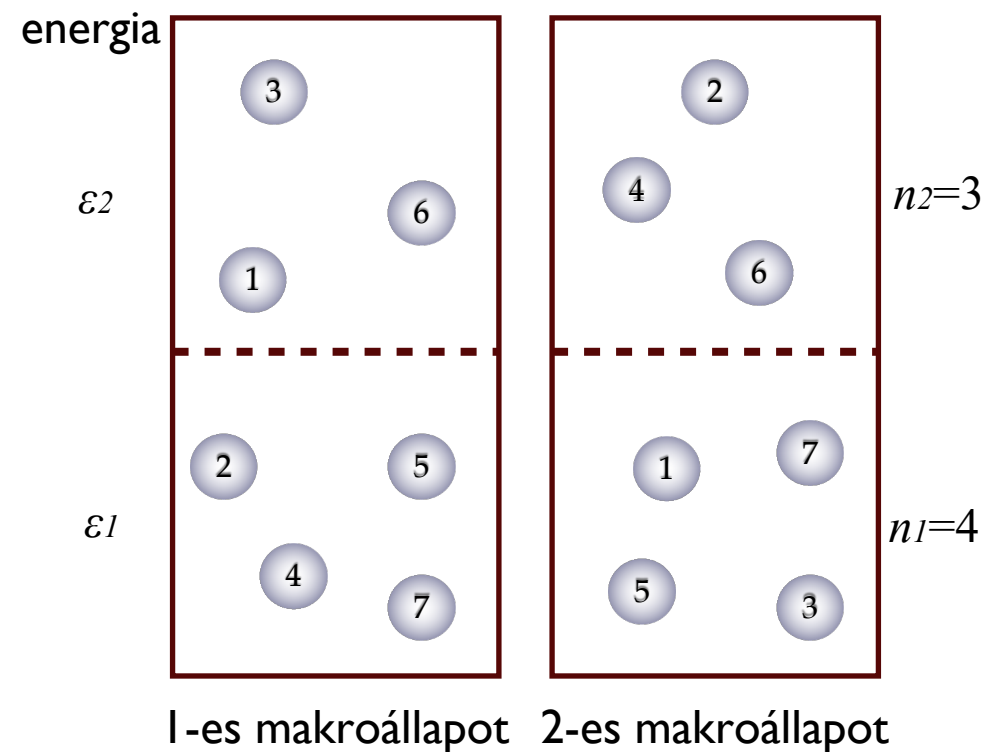
...mikroszkópicusan:
minden egyes konkrét részecske jellemzésével (pl. energia)

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

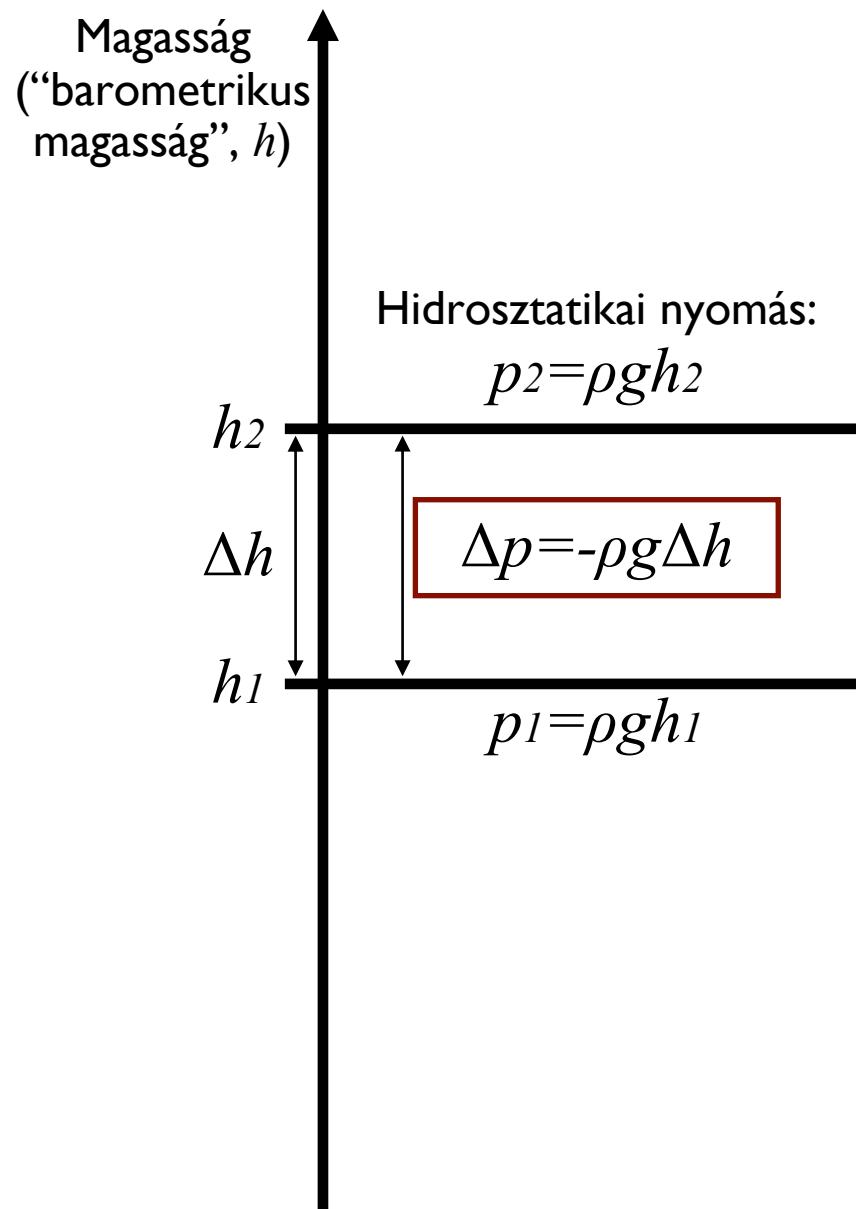


...de minden részecske egy szabadsági fokra eső átlagos energiája $\frac{1}{2}kT$ ("ekvipartíció tétele").

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



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

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

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

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

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

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

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

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

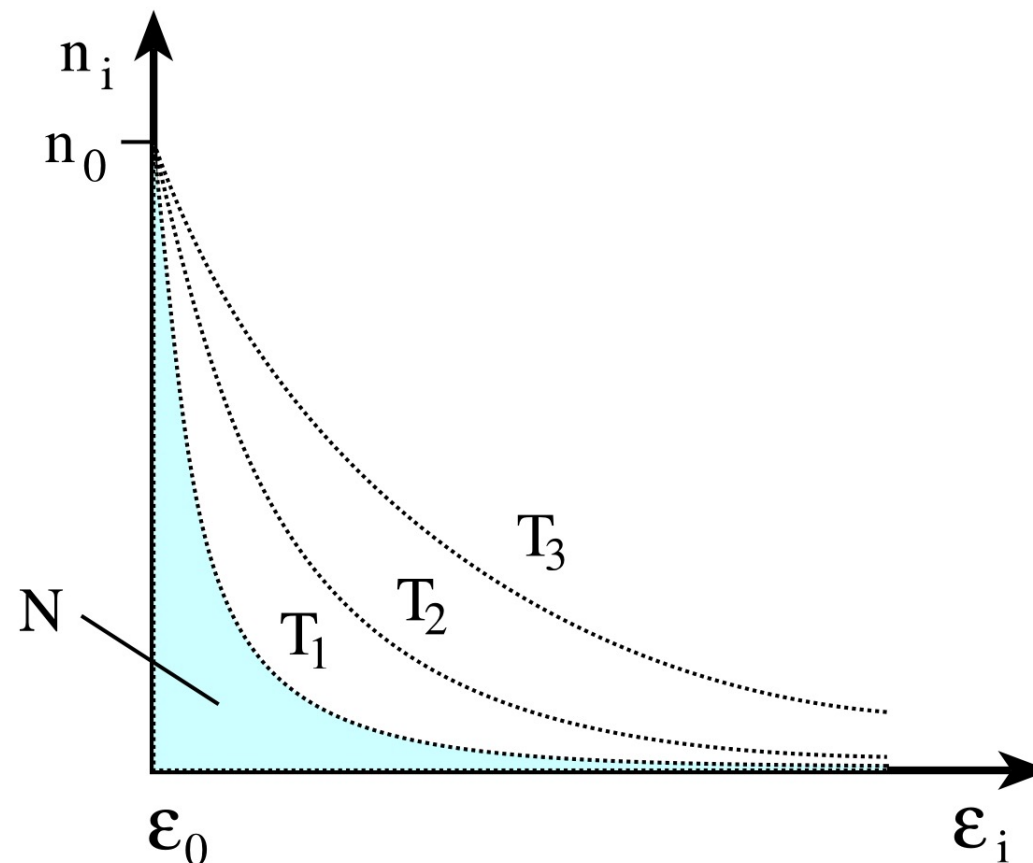
Az egyesített gáztörvény ($pV = NkT$), a sűrűség ($\rho = mN/V$) és a $\rho = \text{konst} p$ alapján a “konst” értéke m/kT , ezért:

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

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

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 (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:

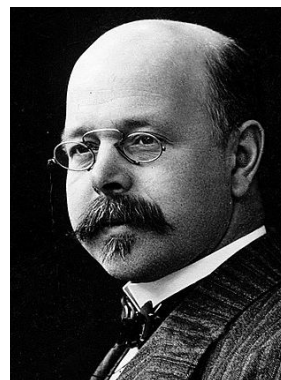
$$\frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{qU}{k_B T}}$$

$$U = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{n_A}{n_B}$$

q : elemi töltés

U : elektromos feszültség A és B között

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

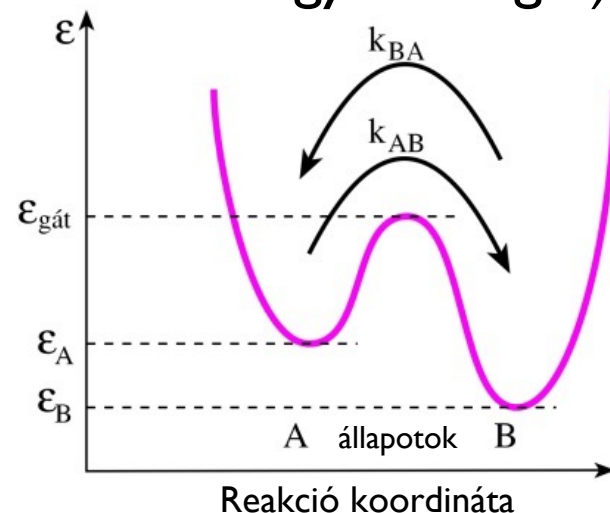


Walther Nernst (1864-1941)
Nobel-díj (1920)

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: $A \rightleftharpoons B$

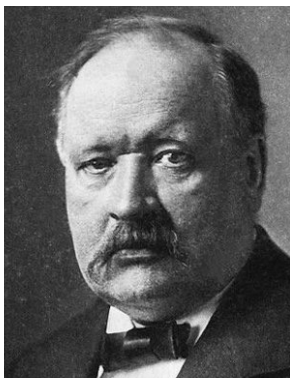
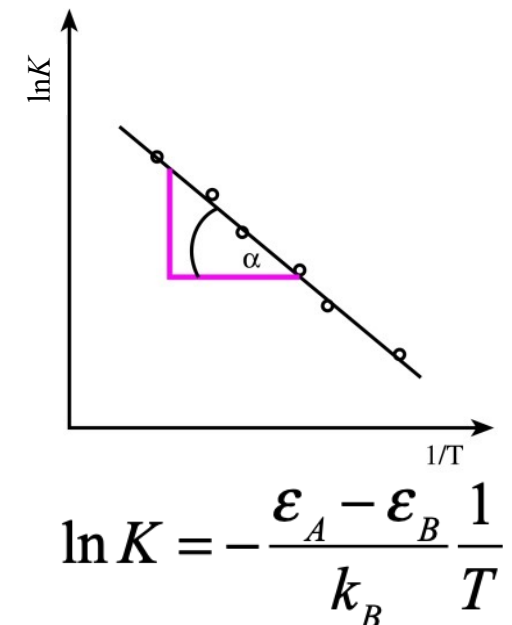
Egyensúlyi állandó: $K = \frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{k_B T}}$

Sebességi állandók:

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

Sebességi állandók aránya = egyensúlyi állandó:

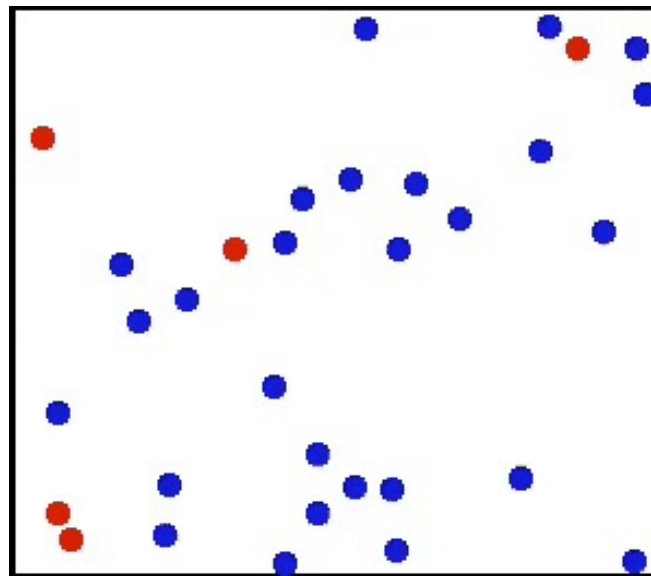
$$k_{BA}/k_{AB} = e^{-\frac{\varepsilon_{gát} - \varepsilon_B}{k_B T} + \frac{\varepsilon_{gát} - \varepsilon_A}{k_B T}} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{k_B T}} = K$$



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 (**pontszerű** részecskék) ütközések csak az edény falával
- A részecskék mozgása a klasszikus (newtoni) mechanika törvényeit követi.

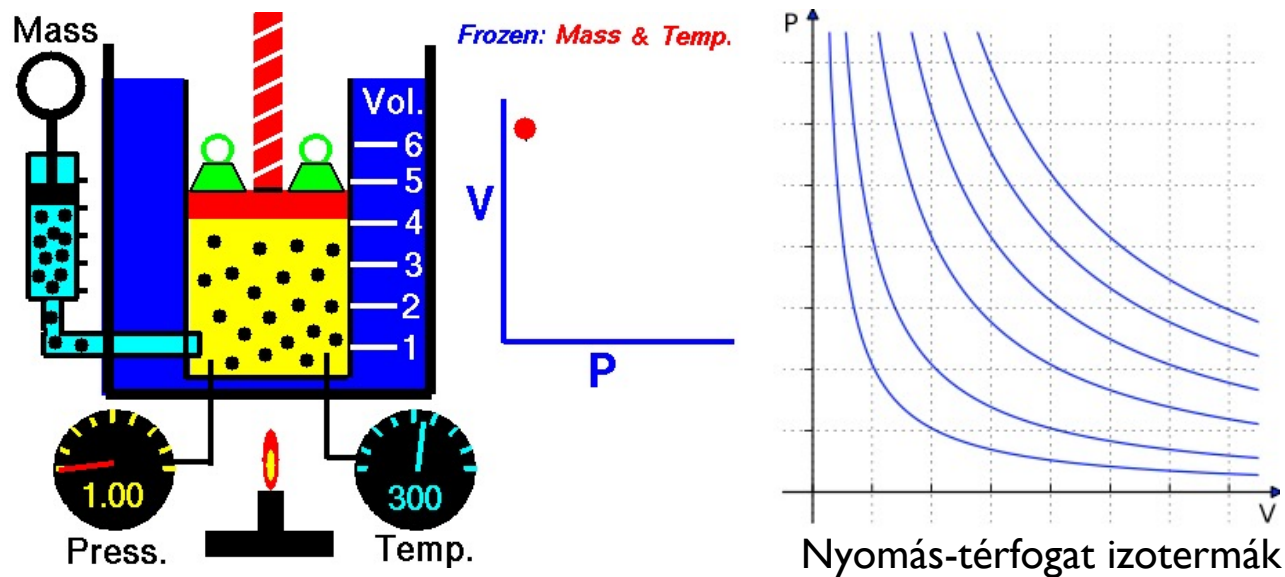


Ideális gázt leíró összefüggések

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: $E_b = \frac{3}{2}Nk_B T$

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



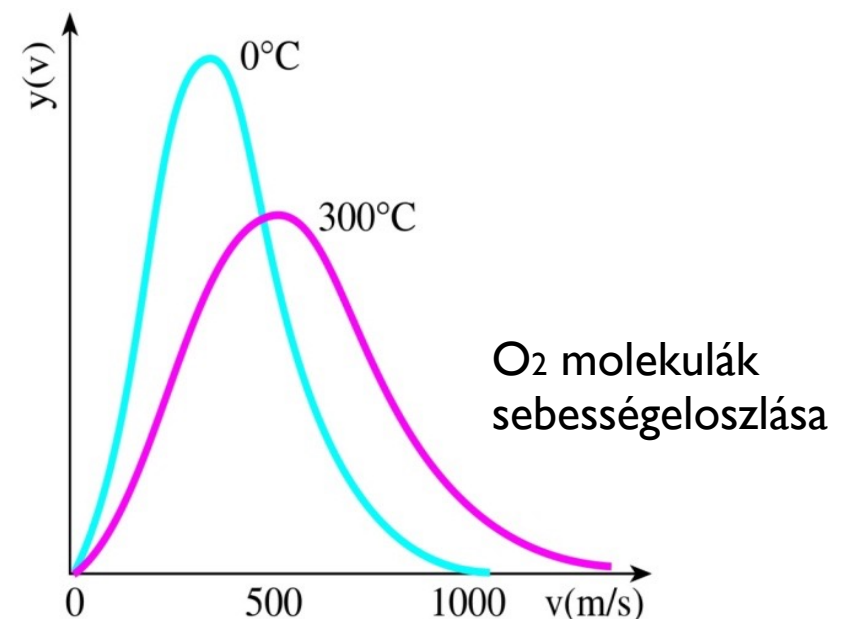
$$PV = nRT$$
$$PV = Nk_B T$$

P = nyomás (Pa)
 V = térfogat (m^3)
 n = anyagmennyiség (mol)
 R = gázállandó ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
 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

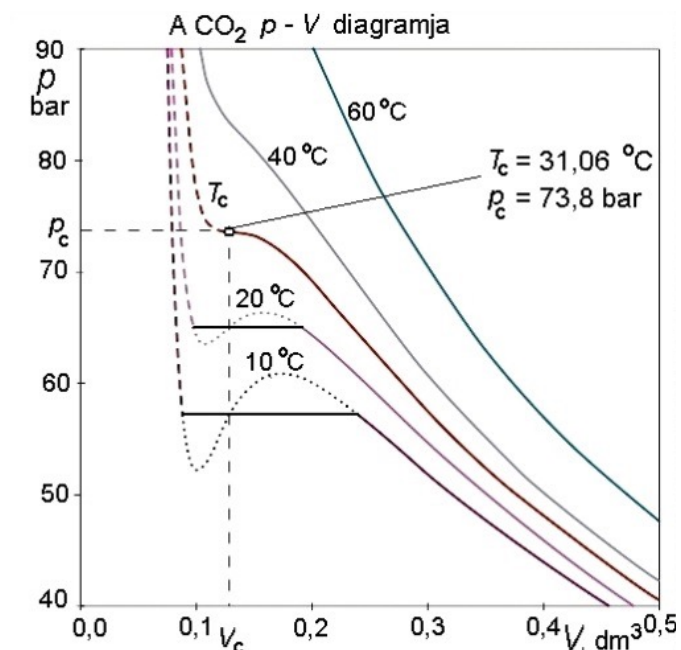
$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - an^2$$

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)



OMHV



<https://feedback.semmelweis.hu/feedback/pre-show-qr.php?type=feedback&qr=6CTU4NKHRRK0RRWHJ>