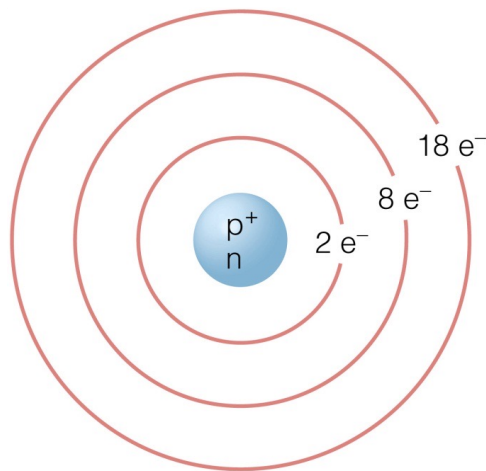


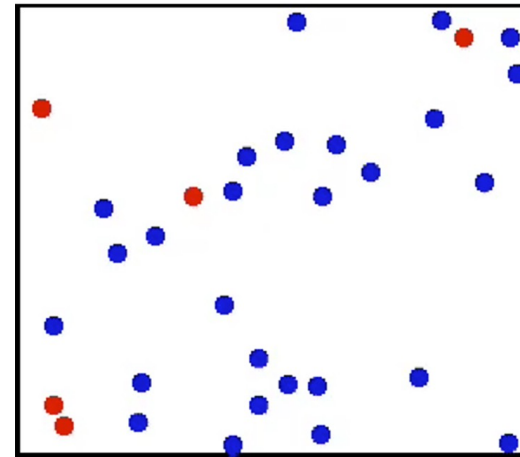
Boltzmann-eloszlás és alkalmazásai

Az atomtól a sokrészecskés rendszerig

Atom

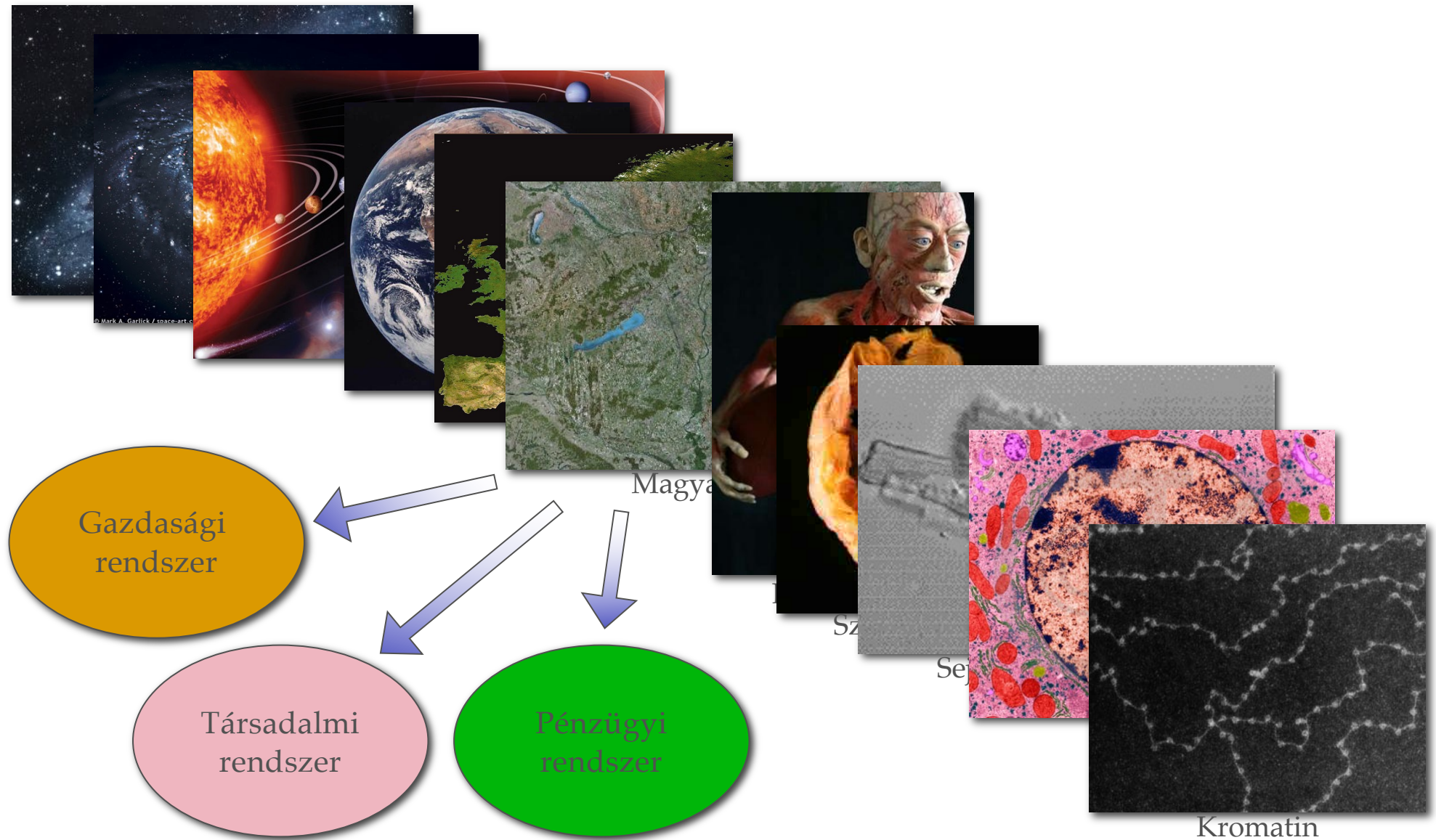


“Sokrészecskés rendszer”



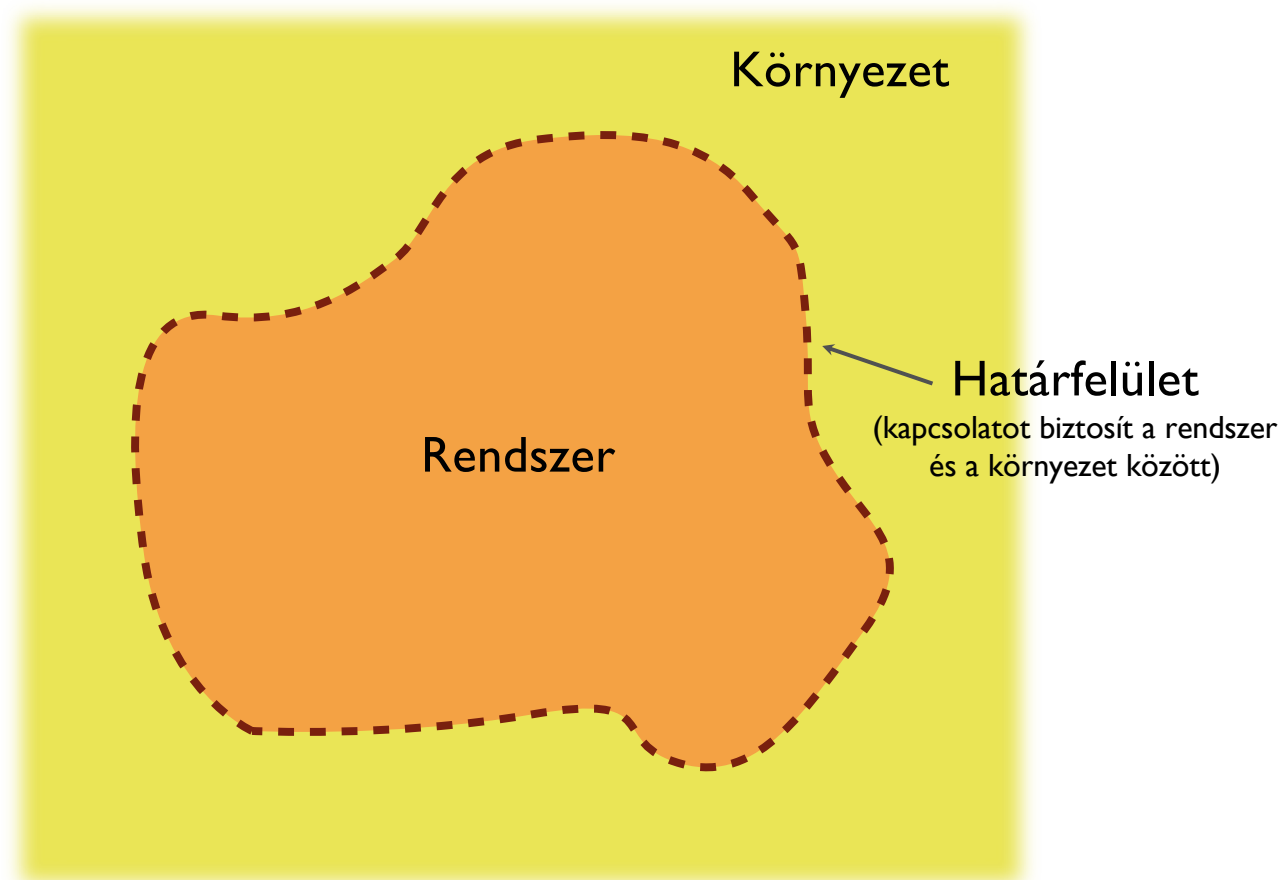
- Mi az a rendszer?
- Milyen sok a “sok”?
- Milyen a rendszer belső “szerkezete”?
- Hogy reagálnak a részecskék erőhatásra?

Mi az a rendszer?



A rendszer egy absztrakció

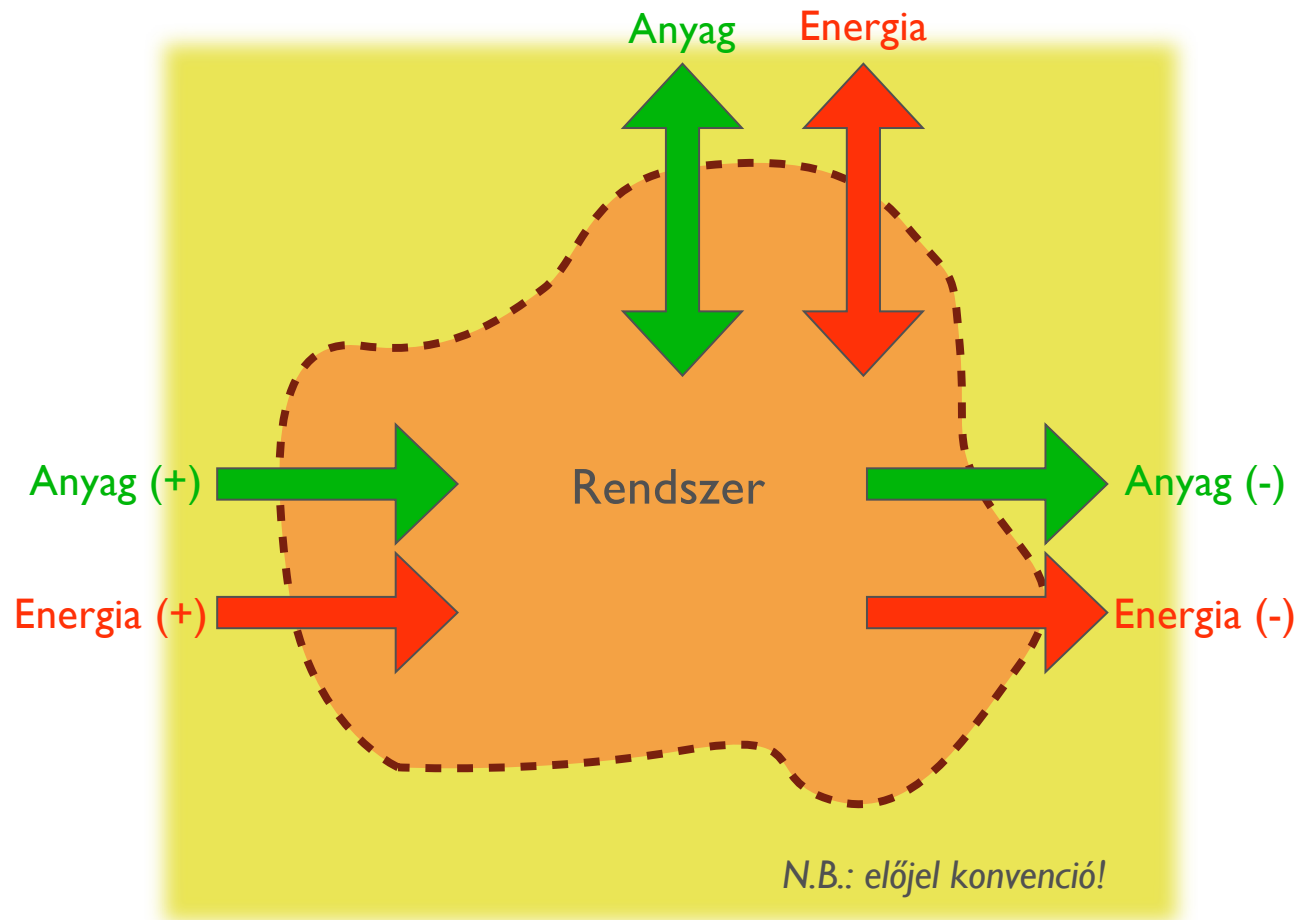
Definíció: a rendszer a természet azon makroszkópikus része, amelyet vizsgálni kívánunk.



A rendszer kölcsönhat a környezettel

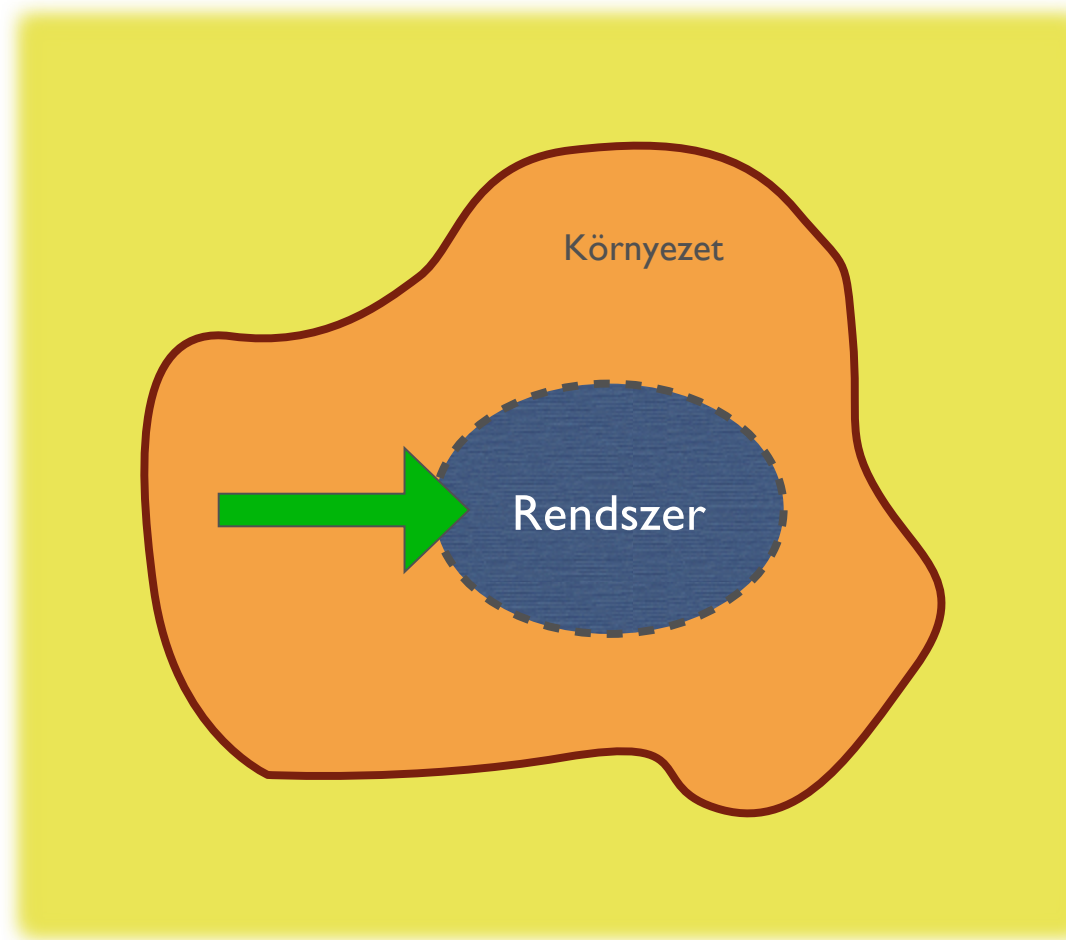
(...de ezt egyelőre figyelmen kívül hagyjuk - lásd termodinamika)

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

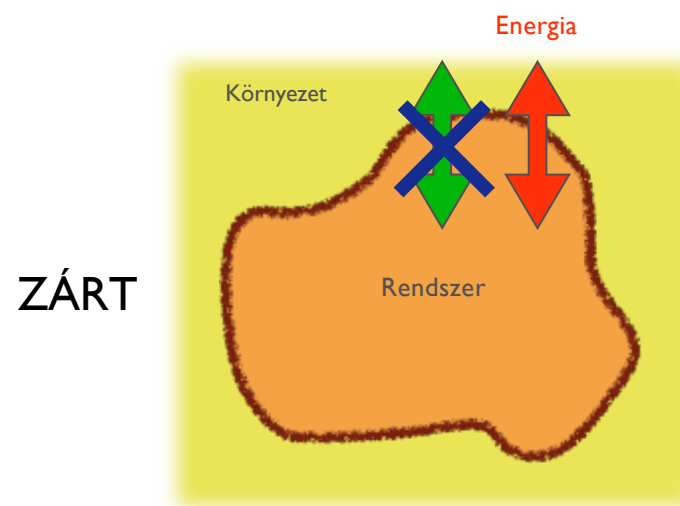
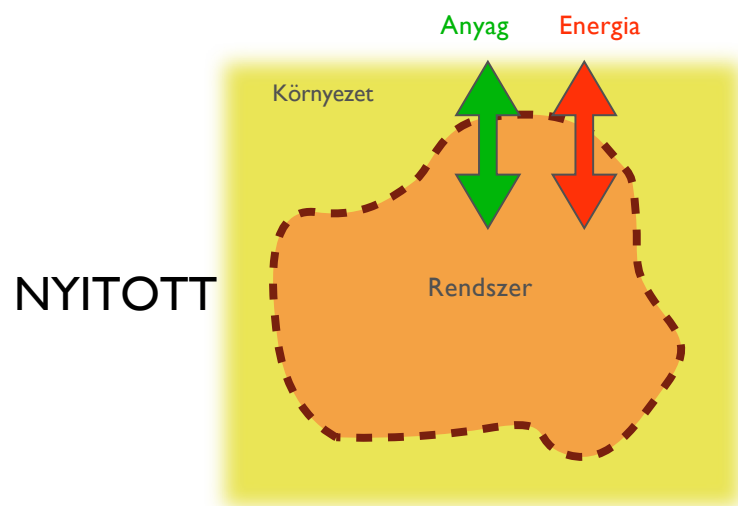


A rendszer definiálása következményekkel jár

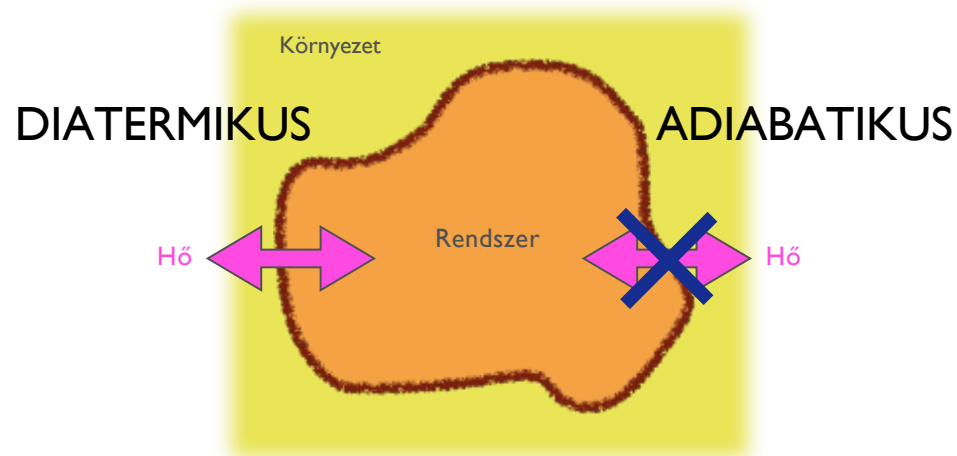
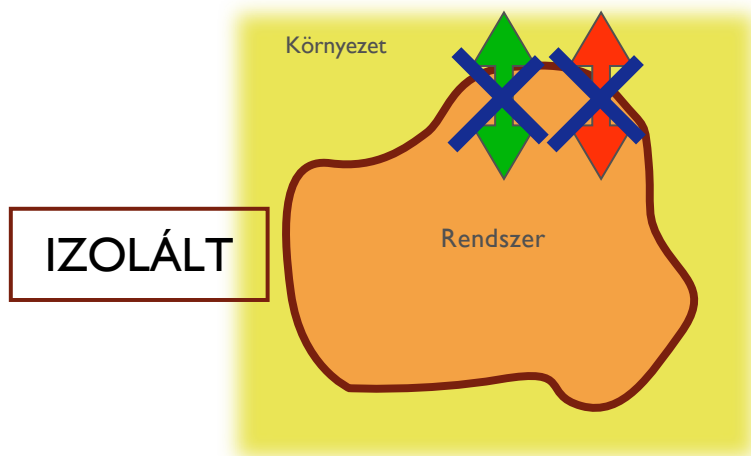
...a termodinamikai folyamatokra nézve (lásd később)



A rendszernek sok fajtája van



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

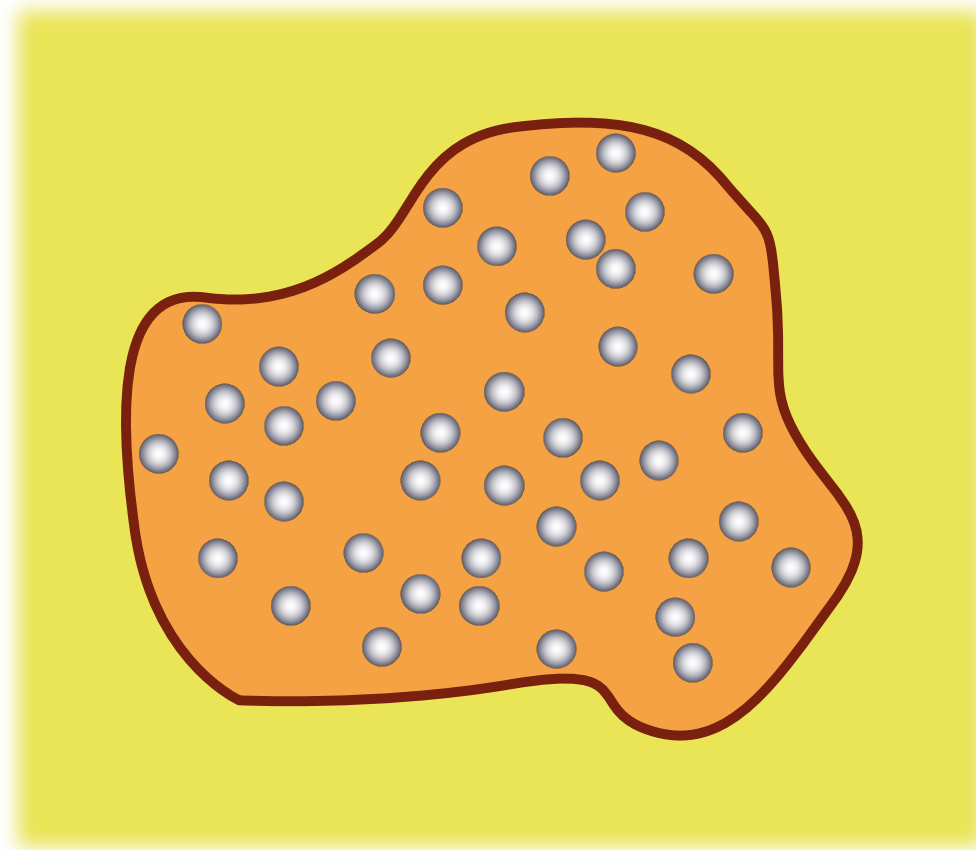


A rendszer leírható

...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:
 $pV=NkT$

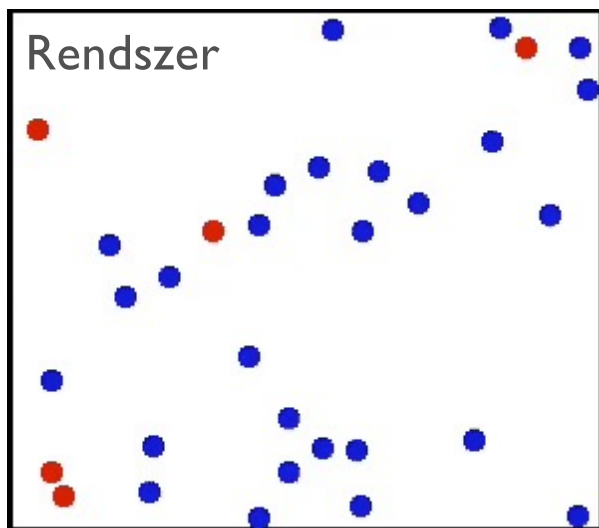
k : Boltzmann állandó

A rendszer leírható

...mikroszkópicusan:

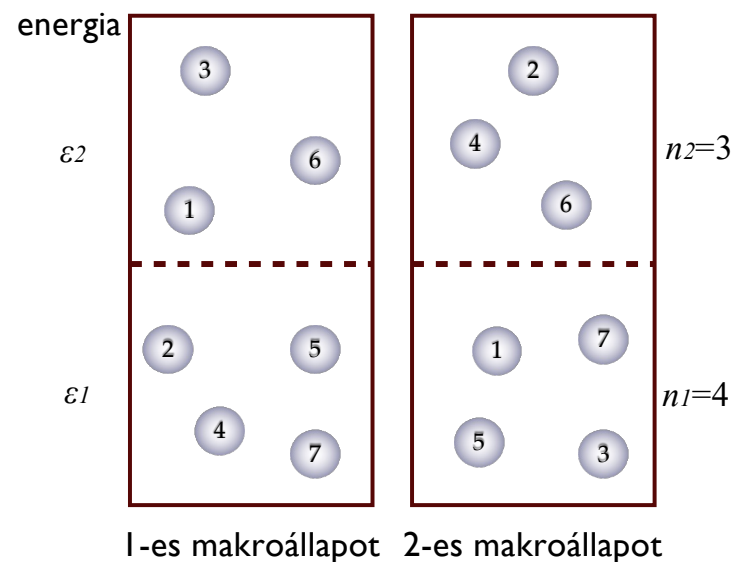
minden egyes konkrét részecske jellemzésével (pl. energia)

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 ($\rho \sim p$):

$$\Delta \rho = \text{const} \cdot \Delta p$$

$$\Delta p = \frac{\Delta \rho}{\text{const}}$$

$$\frac{\Delta \rho}{\text{const}} = -\rho g \Delta h$$

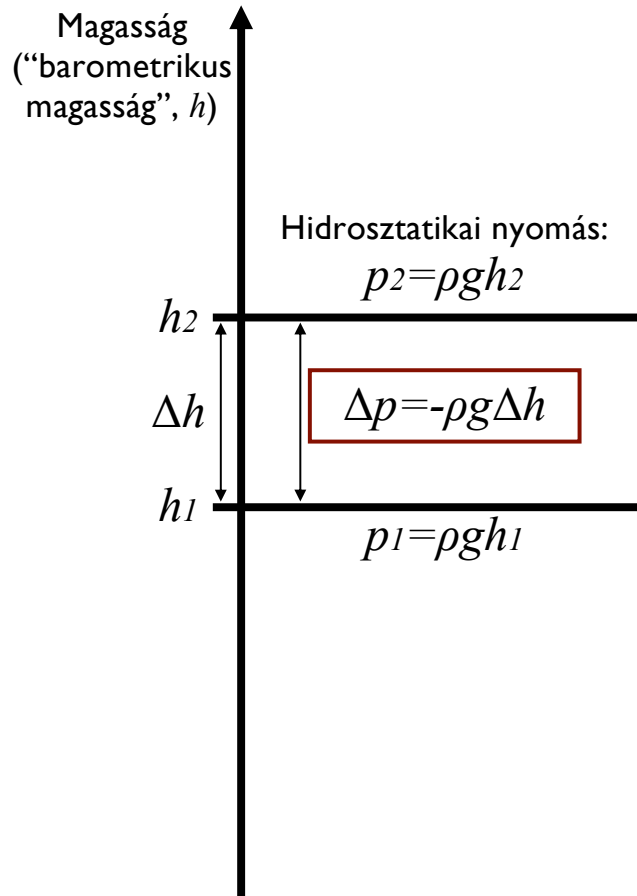
$$\frac{\Delta \rho}{\Delta h} = -\text{const} \cdot \rho \cdot g$$

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

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

Az egyesített gáztörvény ($p = \frac{Nk_B T}{V}$, (a sűrűség ($\rho = \frac{m \cdot N}{V}$) és a $\text{const} = \frac{\rho}{p}$ alapján a “konst” értéke $\frac{m}{k_B T}$, ezért:

$$\rho_h = \rho_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

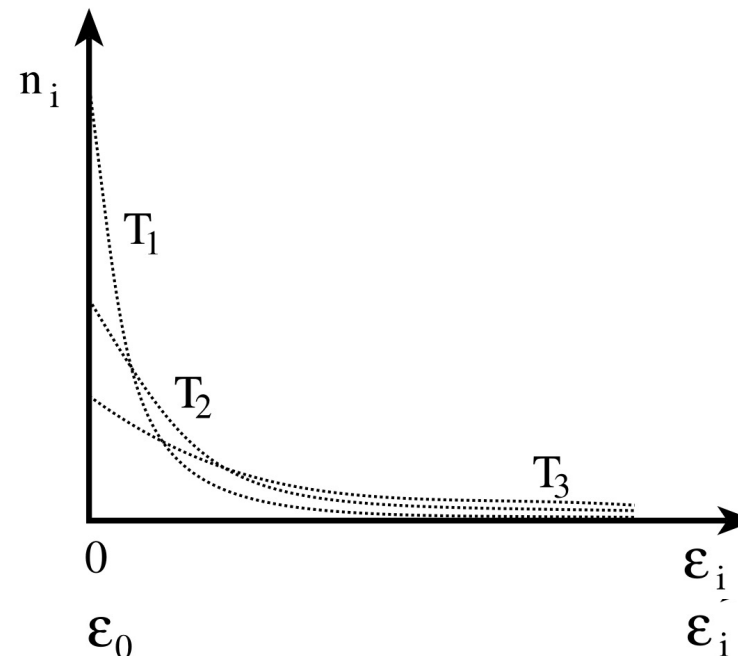


g : nehézségi gyorsulás
 m : gázmolekula tömege
 N : részecskék (gázmolekulák) száma

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

I. Barometrikus magasságformula

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

$$\left(\frac{p_h}{p_0} = \right) \frac{n_h}{n_0} = e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

n_h : részecskék száma h magasságban
 n_0 : részecskék száma a referenciamagasságban
 mgh : helyzeti energia

2. Fémek termikus emissziója

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

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{W_a}{k_B T}}$$

N_i : 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:

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

$$U = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{c_B}{c_A}$$

q : elemi töltés

U : elektromos feszültség A és B között

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

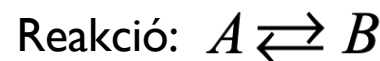
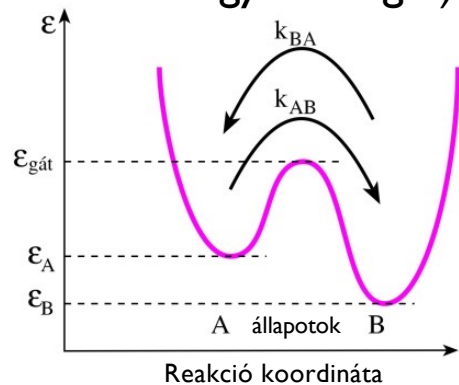


Walther Nernst (1864-1941)
Nobel-díj (1920)

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.



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



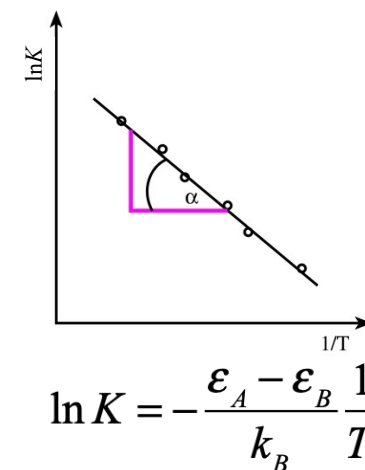
Svante Arrhenius (1859-1927)
Nobel-díj (1903)

Sebességi állandók:

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

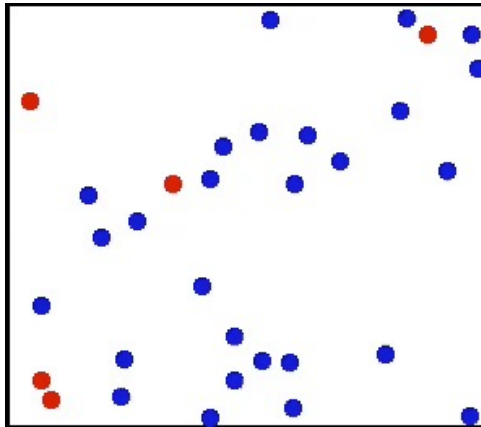
Sebességi állandók aránya = egyensúlyi állandó:

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



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 (newtoni) mechanika törvényeit követi.



Ideális gázt leíró összefüggések

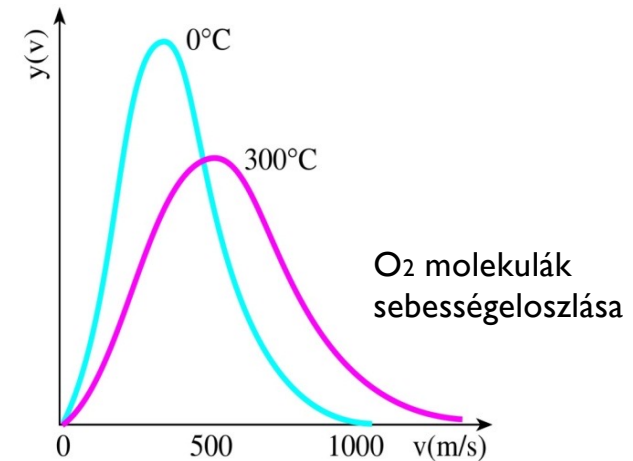
Egy részecske átlagos energiája (ekvipartíció tétele alapján): $\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

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

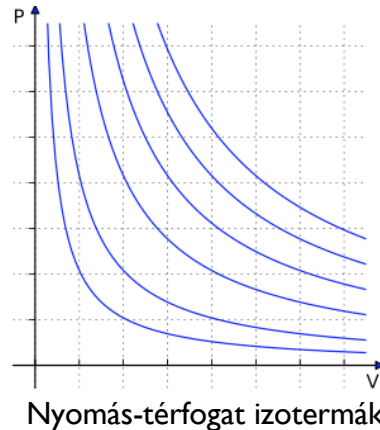
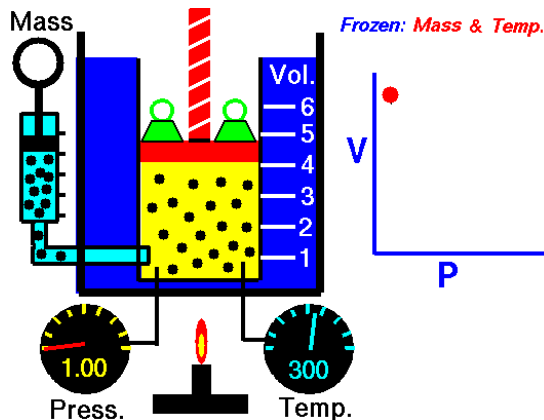
Sebességeloszlás - Maxwell-féle sebességeloszlás

Hőmérséklet növekedésével:

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



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

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)

