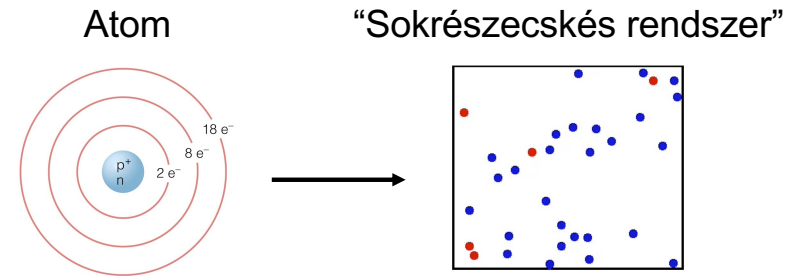


SOKATOMOS RENDSZEREK, BOLTZMANN-ELOSZLÁS

KELLERMAYER MIKLÓS

Az atomtól a sokrészecskés rendszerig



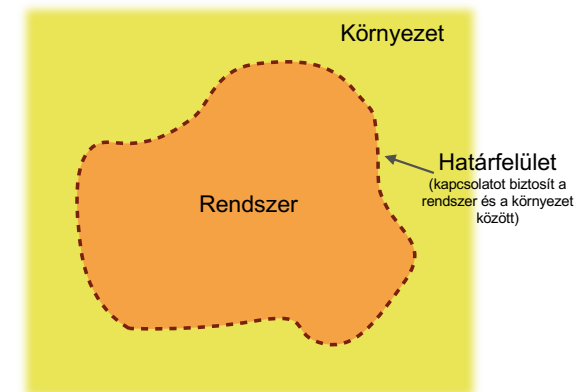
- Mi az a rendszer?
- Milyen sok a “sok”?
- Milyen a rendszer belső “szerkezete”?
- Hogy reagálnak a részecskék erőhatásra?

Mi az a rendszer?



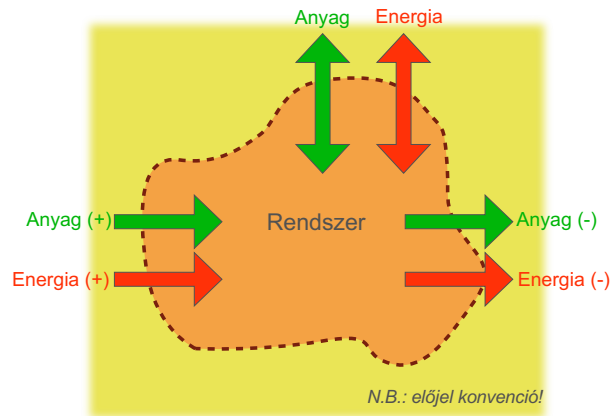
A rendszer egy absztrakció

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

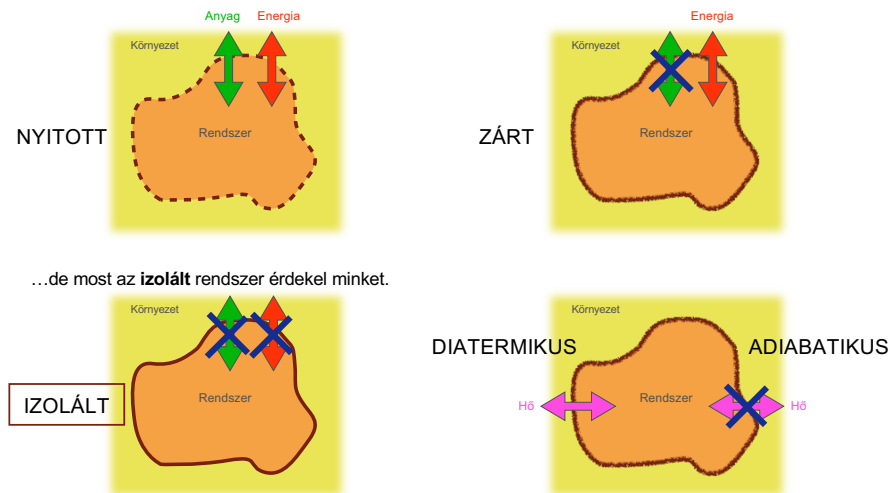


A rendszer kölcsönhat a környezettel

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



A rendszernek sok fajtája van

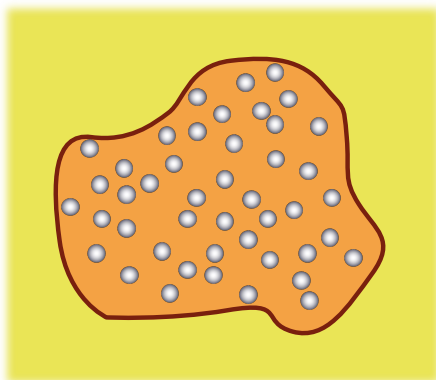


A rendszer leírható

...makroszkópikusan:

állapothatározókkal, amelyek egyértelműen meghatározzák a rendszer egészének állapotát.

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



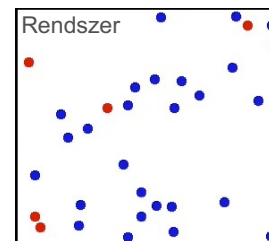
N.B.: egyesített gáztörvény:
 $pV = NkT$
 k : Boltzmann állandó

A rendszer leírható

...mikroszkópikusan:

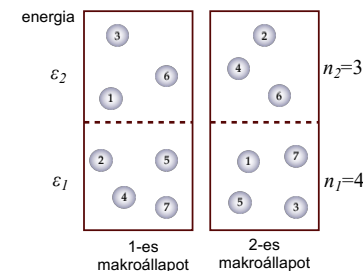
minden egyes konkrét részecske jellemzésével (pl. energia)

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

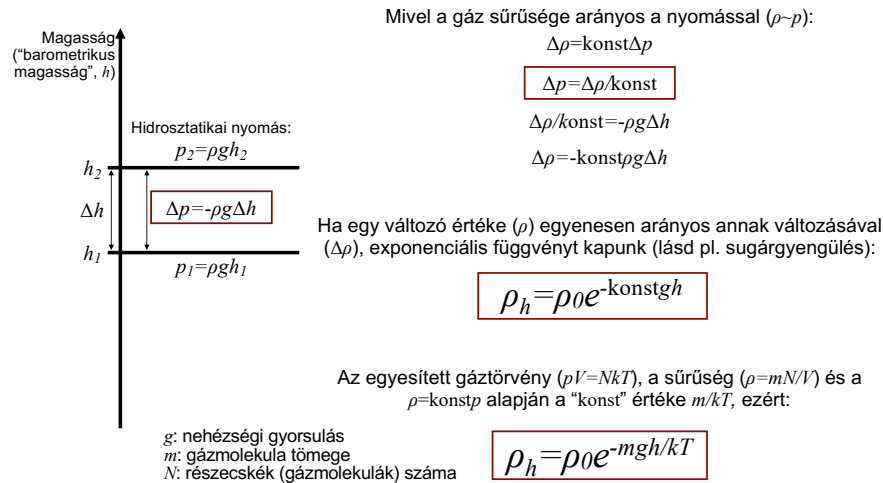


...de minden részecske egy szabadsági fokra eső átlagos energiája $1/2kT$ ("ekvipartíció tétele").

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



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

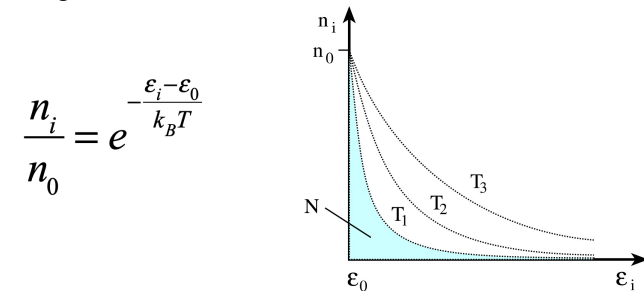
Hőhatásra a fémrácsból elektronok lépnek ki (pl. röntgencső, fotoelektron-sokszorozó)

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

N_l : emittált elektronok száma
 W_a : kilépési munka (lásd még: fotoelektromos hatás)

A Boltzmann eloszlás 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.



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:

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

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

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

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

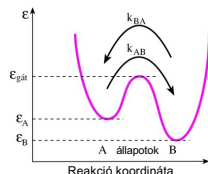


Walther Nernst (1864-1941)
Nobel-díj (1920)

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.



Reakció: $A \rightleftharpoons B$

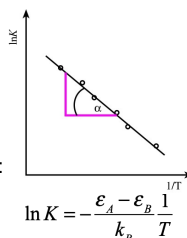
Egyensúlyi állandó: $K = \frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{k_B T}}$

Sebességi állandók:

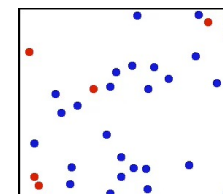
$$k_{AB} = \omega e^{-\frac{\epsilon_{gát} - \epsilon_A}{k_B T}} \quad k_{BA} = \omega e^{-\frac{\epsilon_{gát} - \epsilon_B}{k_B T}} \quad \omega : \text{konstans (s}^{-1}\text{)}$$

Sebességi állandók aránya = egyensúlyi állandó:

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



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

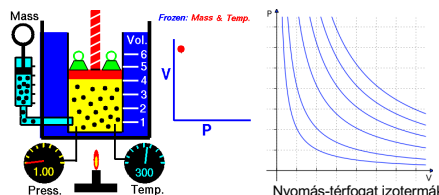


Ideális gázt leíró összefüggések

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

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).



$$PV = nRT$$

$$PV = Nk_B T$$

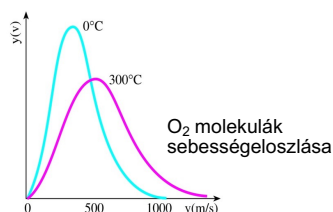
P = nyomás (Pa)
 V = térfogat (m³)
 n = anyagmennyiség (mol)
 R = gázállandó (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)
 T = abszolút hőmérséklet (K)
 N = részecskeszám
 k_B = Boltzmann állandó

Nyomás-térfogat izotermák

Sebességeloszlás - Maxwell-féle sebességeloszlás

Hőmérséklet növekedésével:

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



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 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

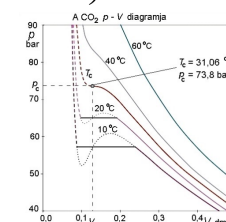
$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - an^2$$

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

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

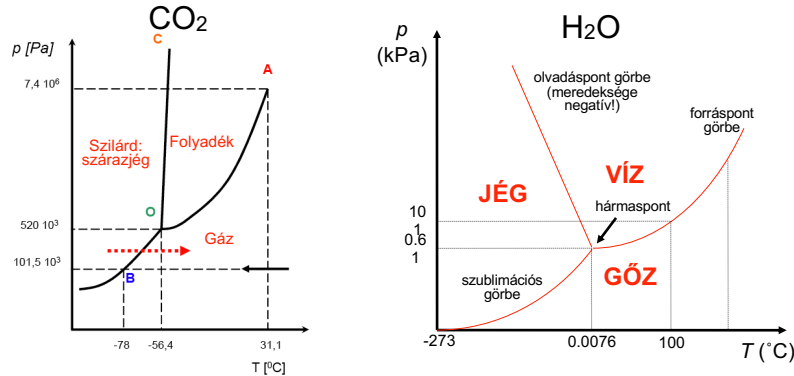
- Van der Waals izotermák:

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



Amorf anyagok

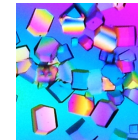
University of Queensland kátránycsepp kísérlet: 1927 óta 9 csepp



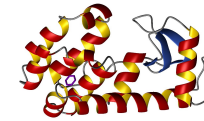
Szilárd anyagok

A. Kristályos anyagok

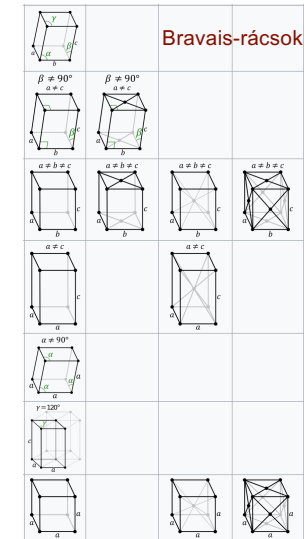
- Periodikus hosszútávú rendezettség
- Térrács - elemi cella (a természetben 14-féle, "Bravais-rácsok")
- Összetartó kölcsönhatások alapján
 - kovalens kötés: atomrács
 - ionos kötés: ionrács
 - fémes kötés: fémkristály
 - másodlagos kötések: molekularács



Lizozim fehérjekristályok polarizált fényben (anizotrópia)



Lizozim fehérjemolekula



B. Amorf anyagok

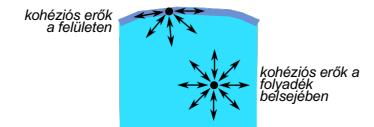
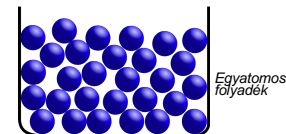
üvegszerű, viszkózus "folyadékok"

Folyadékok

- Az anyag egyik halmazállapota (szilárd, gáz és plazma mellett).
- Összenyomhatatlan: nyomástól függetlenül közel állandó a térfogata.
- Sűrűsége hasonló a szilárdéhoz („condensed matter”).
- Folyékony (mint a gázok és a plazma); felveszi az edény alakját; belső sűrűsége („viszkózitás”, η) a hőmérséklettel csökken:

$$\eta \sim e^{E/k_B T}$$

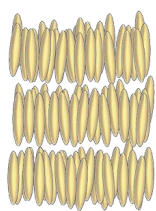
A részecskék közötti „lyukak” („vakanciák”) relatív koncentrációjával csökken a viszkózitás.



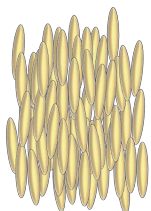
- Mikroszkópikus szerkezet: részecskéit (atomok, molekulák) rövid távú kölcsönhatások, kohéziós erők tartják össze (nincs hosszútávú rendezettség)
- A kohéziós erők közötti egyenlőtlenség (folyadék felülete vs belseje) felületi feszültség kialakulásához vezet (kontrakciós tendencia, gömb alak felvétele)

Folyadékkristályok

- Folyadék és szilárd tulajdonságokkal egyszerre rendelkeznek: folynak (gyenge intermolekuláris kölcsönhatások), de hosszútávú rendezettséget mutatnak.
- A molekulák nem gömbszimmetrikusak: kalamitikus (pálcika- vagy fonálszerű), diszkotikus (korongszerű)
- Rendezettség típusa: translációs, orientációs



Szmeztikus állapot
(orientációs és translációs rendezettség)



Nematikus állapot
(csak orientációs rendezettség, nincs translációs rendezettség)



Koleszterikus állapot
(nematikus rendezettség különböző síkokban; speciális eset: csavart nematikus állapot - meretemelkedés a szint befolyásolja)



Diszkotikus állapot
(korongszerű, translációs rendezettség)

Folyadékkristályok

Termotróp
(hőmérsékletfüggő rendezettség)

- Szín a hőmérsékletől függ (termooptikai tulajdonság); alkalmazás: kontakt termográfia
- Ha a molekulák elektromos dipólok, az optikai polarizáció, fényáteresztés elektromosan vezérelhető (elektrooptikai tulajdonság); alkalmazás: LCD kijelzők, monitorok, stb.

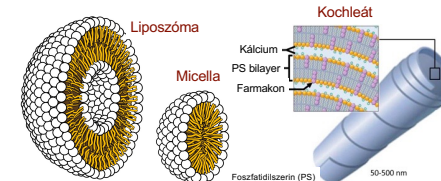
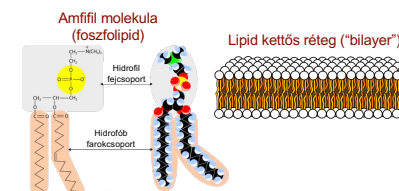


Kontakt termográfia



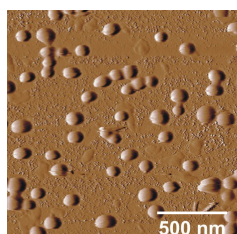
LCD kijelző

Liotróp
(koncentrációfüggő rendezettség)

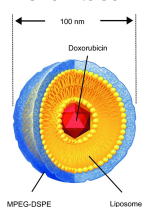


Liposzóma alkalmazások

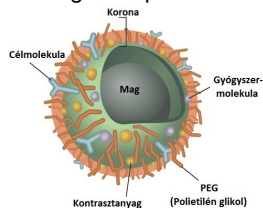
Felszín-adszorbeált liposzómák AFM képe



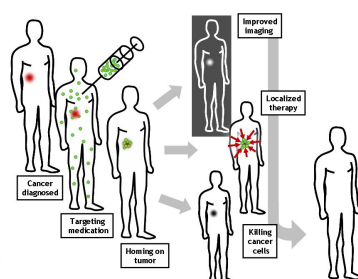
Toxikus gyógyszermolekula szállítása



“Intelligens” liposzóma



Teranosztika
(terápia + diagnosztika)



OMHV



<https://feedback.semmelweis.hu/feedback/index.php?feedback-qr=HB4J05YRY727PDRS>