

Sokrészecskés rendszerek, Boltzmann-eloszlás, gázok, folyadékok

Orvosi Biofizika I. 2024. október 8.

Kellermayer Miklós

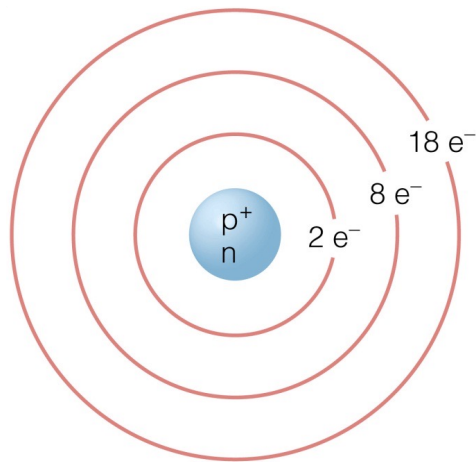
Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet



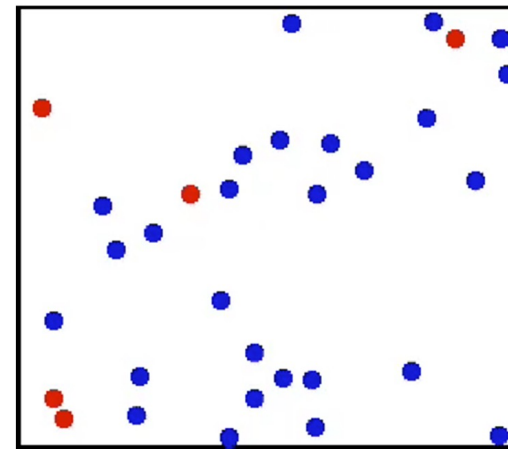
SEMMELWEIS
EGYETEM 1769

Az atomtól a sokrészecskés rendszerig

Atom



„Sokrészecskés rendszer”



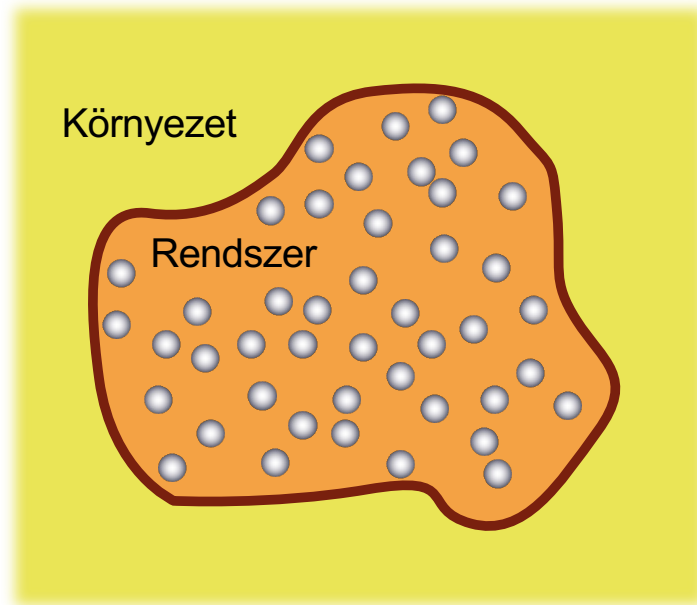
- Mi az a rendszer?
- Milyen sok a „sok”?
- Milyen a rendszer belső „szerkezete”?

A rendszer leírható

1. 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)



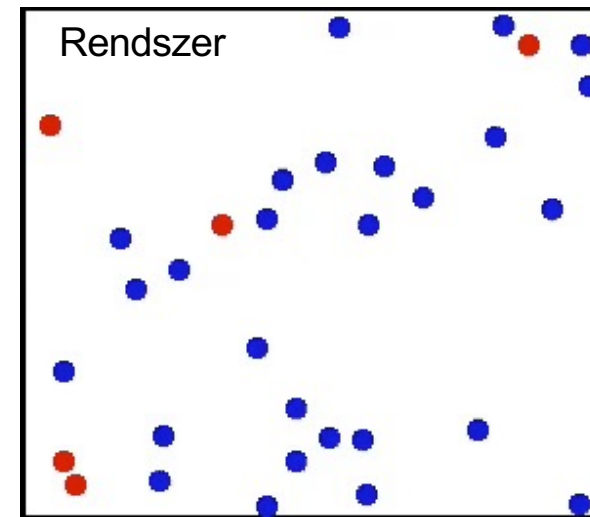
N.B.: egyesített gáztörvény:

$$pV = NkT \quad k: \text{Boltzmann állandó}$$

2. Mikroszkópicusan:

minden egyes konkrét részecske jellemzésével (pl. energia)

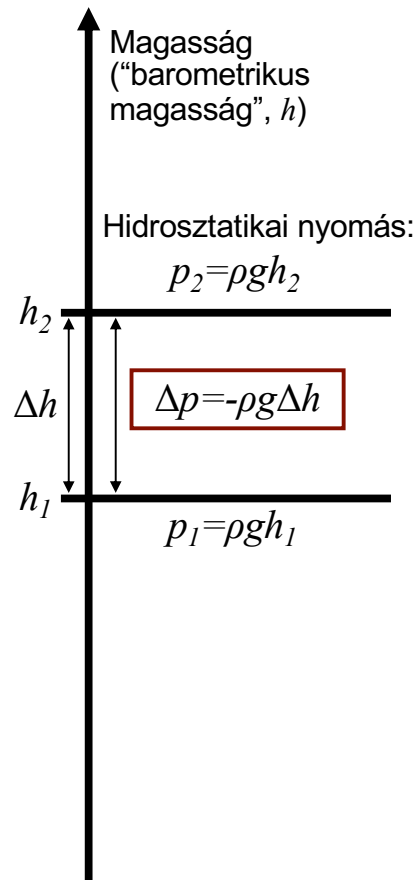
Az izolált rendszer minden egyes részecskéjének energiája más és más, de minden részecske egy szabadsági fokra eső *átlagos* energiája $1/2kT$ („ekvipartíció tétele”).



Egy **makroállapot** (pl. energianívók betöltöttsége) több **mikroállapottal** (adott részecskék elrendeződése) is megvalósulhat.

Makroszkópos leírás egyetemes törvénnyel

Légköri nyomás (gázkoncentráció) eloszlása



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

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

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

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

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

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:

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

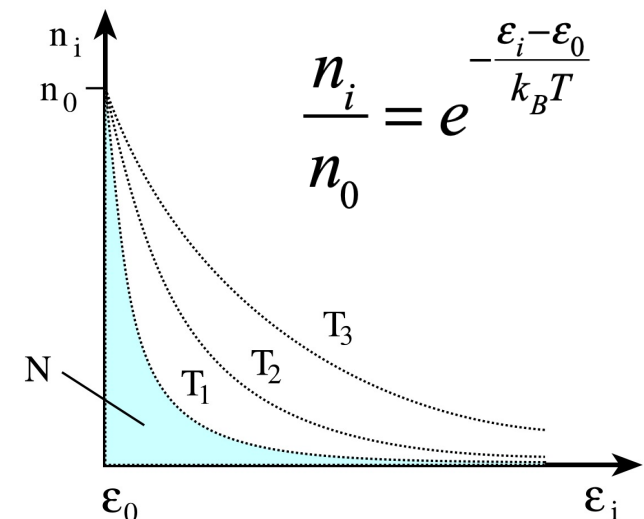
g : nehézségi gyorsulás

m : gázmolekula tömege

N : részecskék (gázmolekulák) száma

Boltzmann-eloszlás

- 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

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

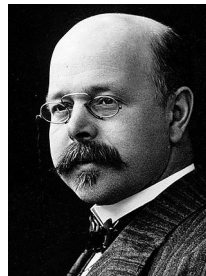
3. Nernst egyenlet

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:

$$\frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{qU}{k_B T}} \quad \boxed{U = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{n_B}{n_A}}$$

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

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

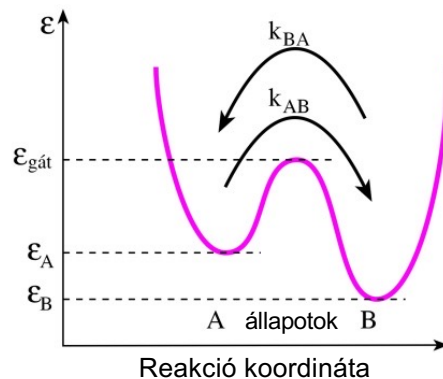


Walther Nernst (1864-1941)
Nobel-díj (1920)

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: $A \rightleftharpoons B$

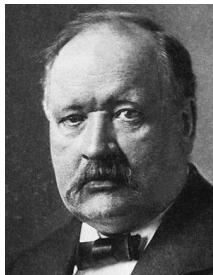
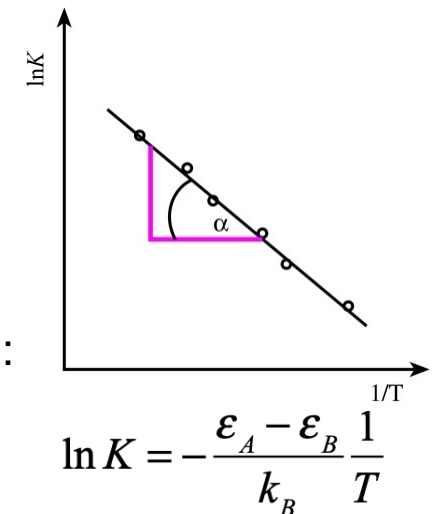
Egyensúlyi állandó: $K = \frac{n_A}{n_B} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{k_B T}}$

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:

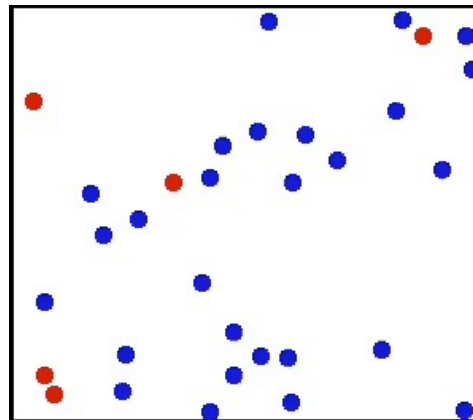
$$k_{BA}/k_{AB} = e^{-\frac{\varepsilon_{gát} - \varepsilon_B}{k_B T} + \frac{\varepsilon_{gát} - \varepsilon_A}{k_B T}} = e^{-\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_B}{k_B T}} = K$$



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.

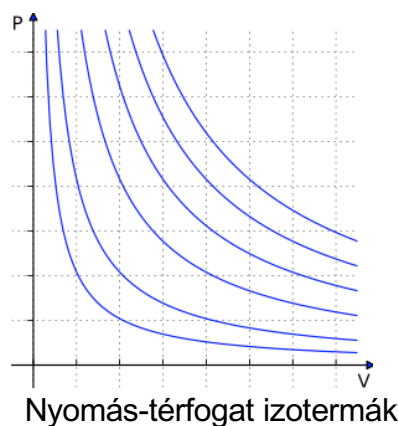
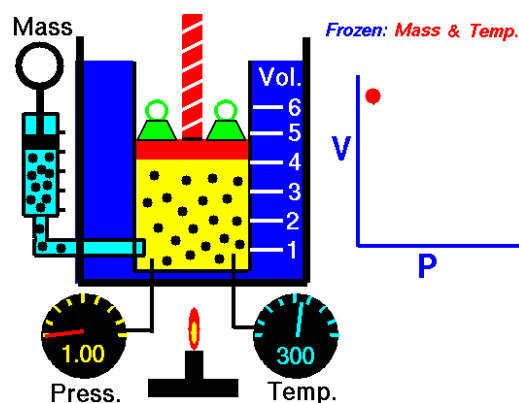


Ideális gázt leíró összefüggések

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).



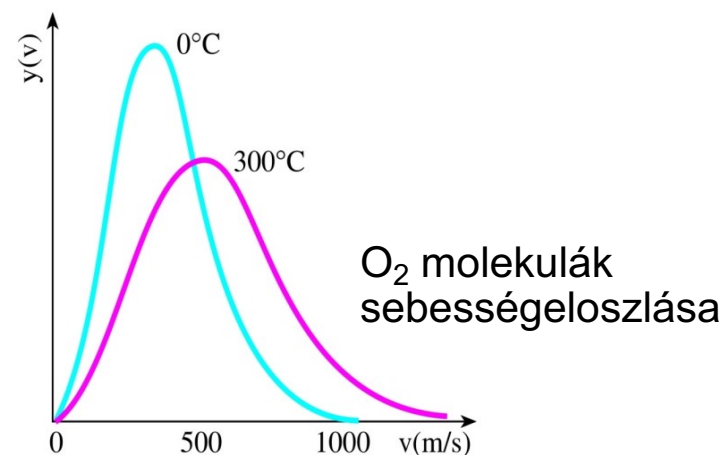
$$PV = nRT$$
$$PV = Nk_B T$$

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

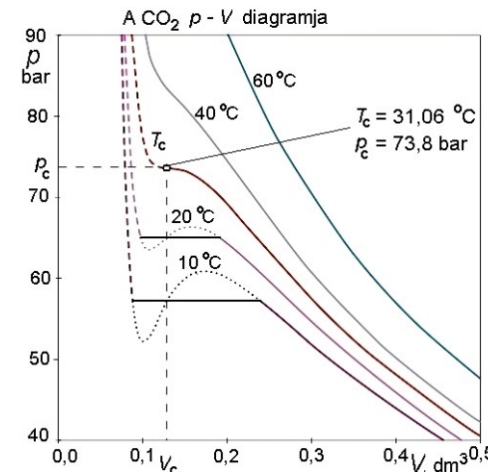
$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - an^2$$

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

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

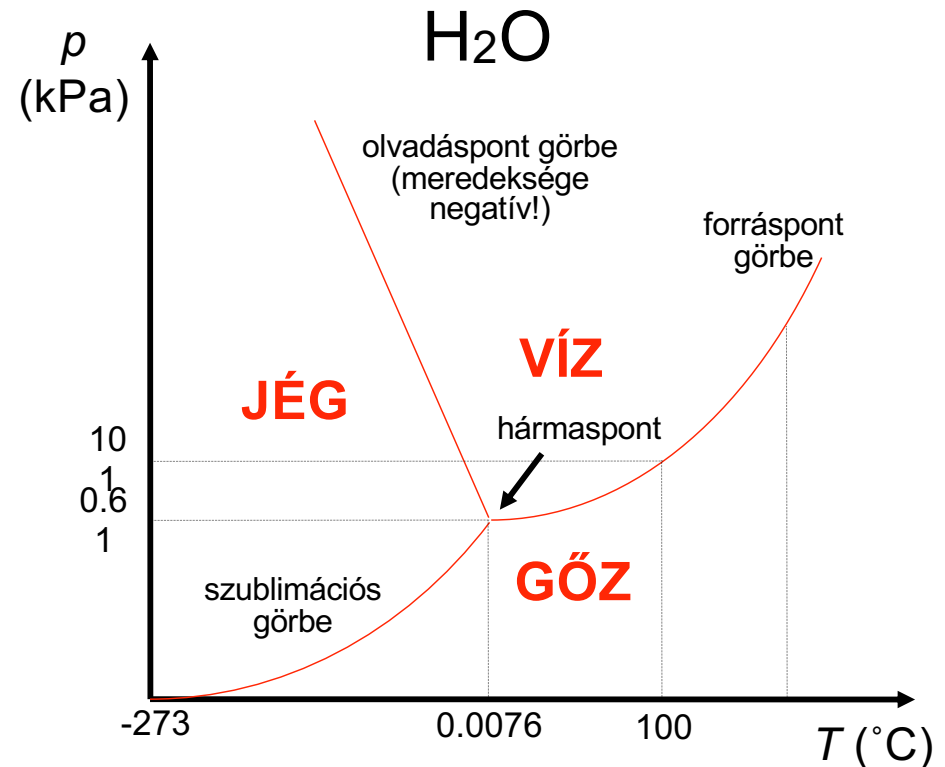
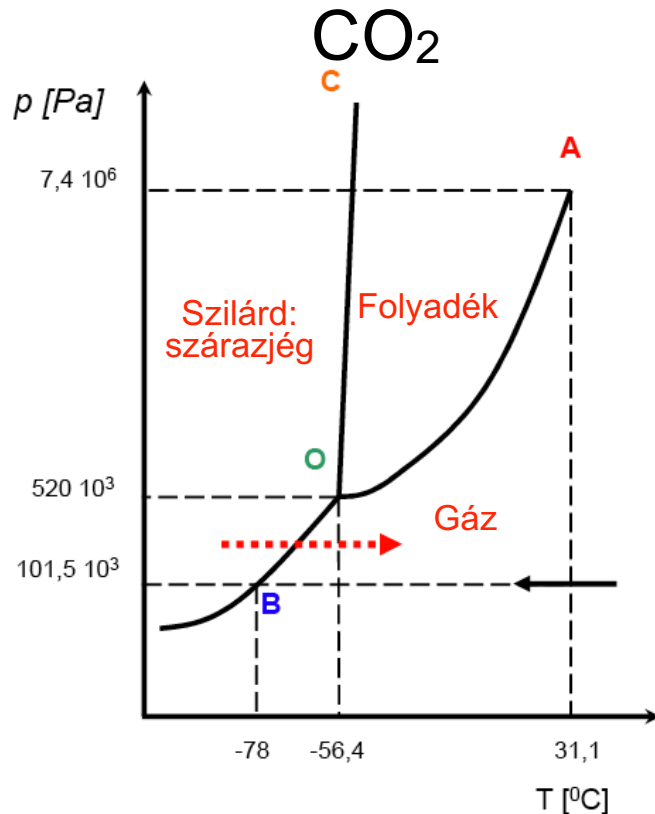
- Van der Waals izotermák:

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



Fázis, fázisátmenet

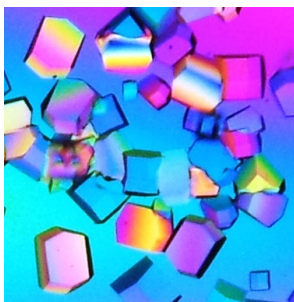
- Fázisok: az anyag kémiai tulajdonságaiban megegyező, de fizikai tulajdonságaiban különböző részei
- Fázisgörbe: két fázis egyensúlyban
- Fázisgörbék közötti terület: egyetlen fázis van jelen
- Metszéspont: hármaspont



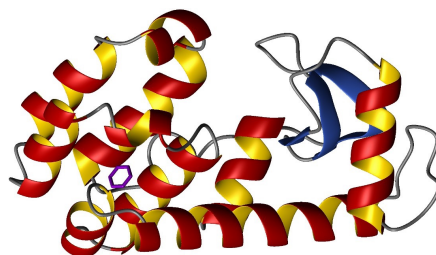
Szilárd anyagok

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



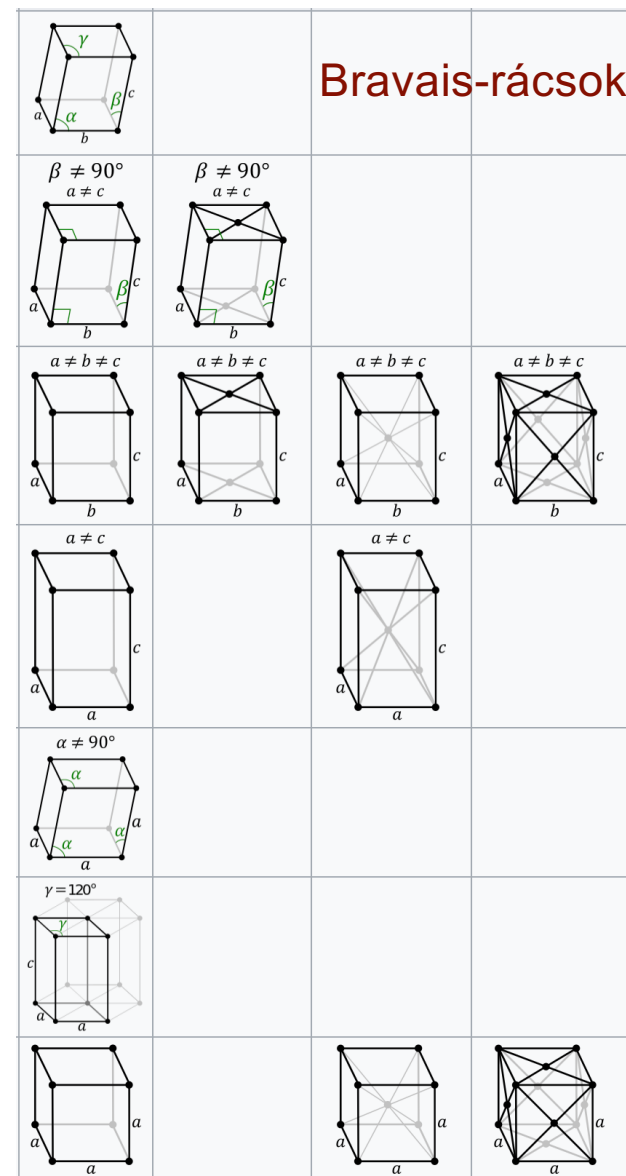
Lizozim fehérjekristályok
polarizált fényben (anizotrópia)



Lizozim
fehérjemolekula

B. Amorf anyagok

üvegszerű, viszkózus "folyadékok"



Amorf anyagok

University of Queensland kátránycsepp kísérlet: 1927 óta 9 csepp



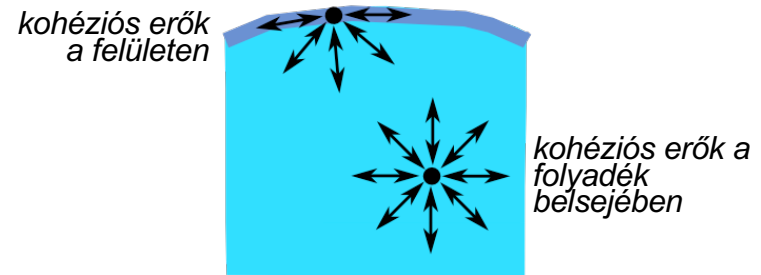
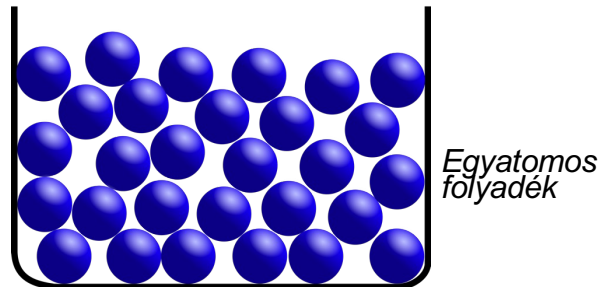
<http://www.thetenthwatch.com/feed/>

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 súrlódása („viszkozitás”, η) a hőmérséklettel csökken:

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

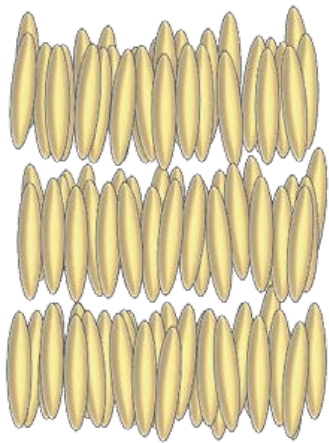
A részecskék közötti „lyukak” („vakanciák”) relatív koncentrációjával csökken a viszkozitás.



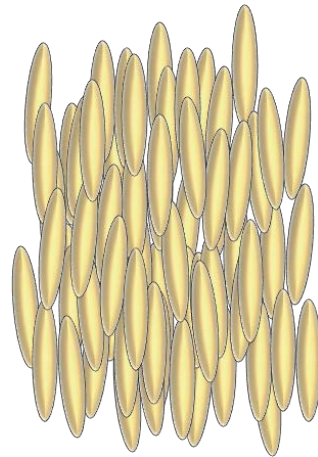
- Mikroszkópikus szerkezet: részecskéit (atomok, molekulák) rövid távú kölcsönhatások, kohéziós erők tartják össze (nincs hosszútávú rendezettség)
- A kohéziós erők közötti egyenlőtlenség (folyadék felülete vs belseje) felületi feszültség kialakulásához vezet (kontrakciós tendencia, gömb alak felvétele)

Folyadékkristályok

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



Szmeztikus állapot
(orientációs és
transzlációs
rendezettség)



Nematikus állapot
(csak orientációs
rendezettség, nincs
transzlációs
rendezettség)



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



Diszkotikus állapot
(korongszerű,
transzlációs
rendezettség)

Folyadékkristályok

Termotróp

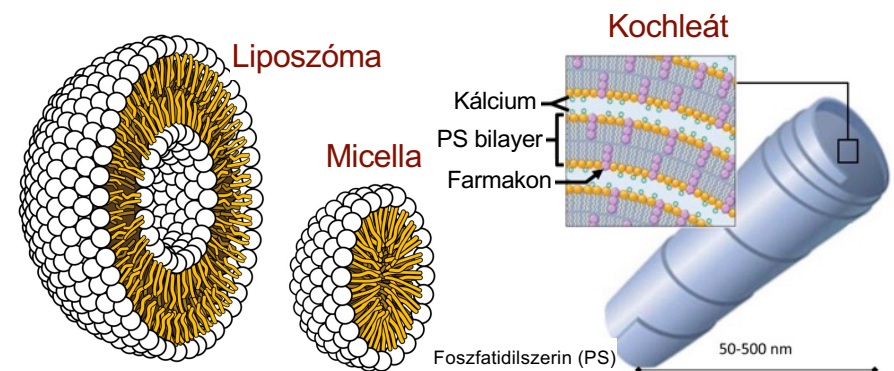
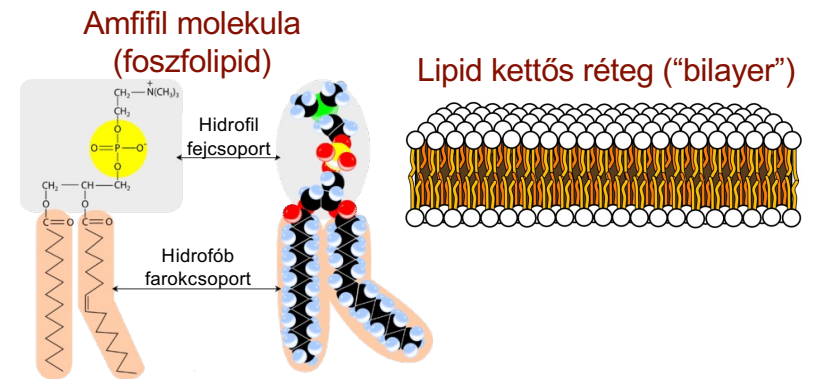
(hőmérsékletfüggő rendezettség)

- 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.



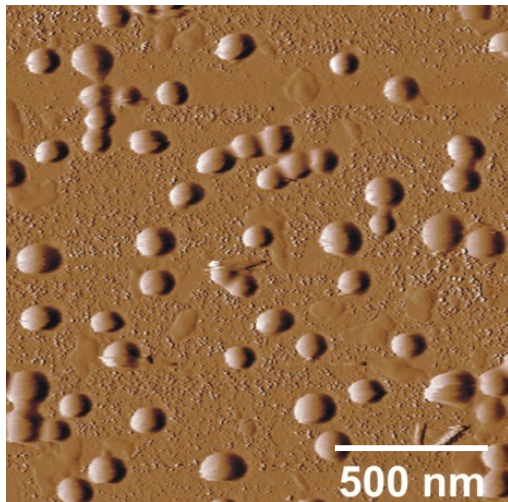
Liotróp

(koncentrációfüggő rendezettség)

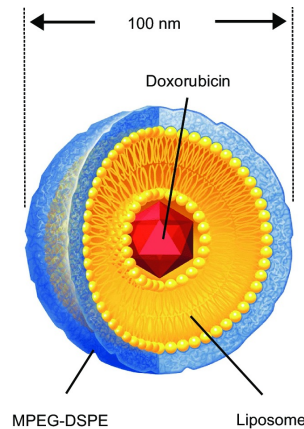


Liposzóma alkalmazások

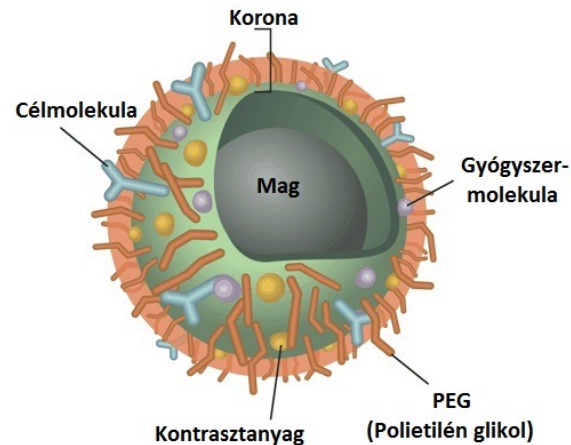
Felszín-adszorbeált liposzómák AFM képe



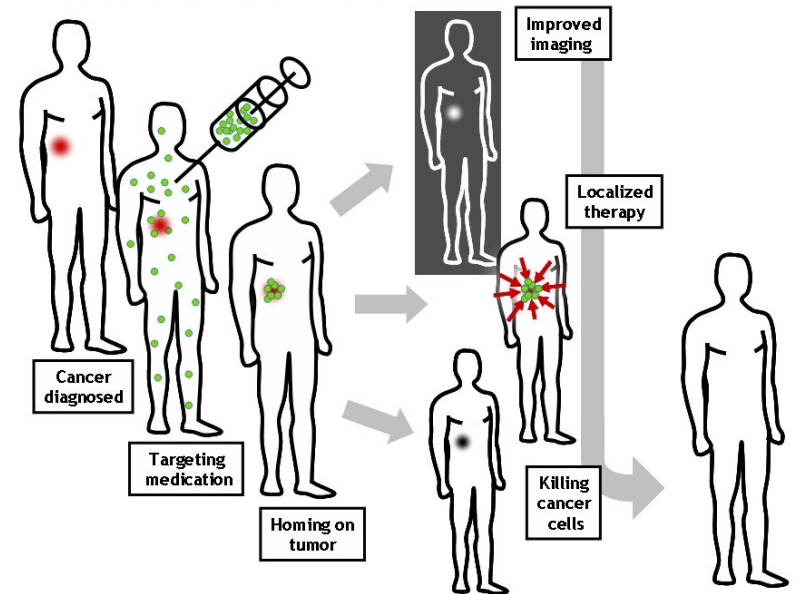
Toxikus
gyógyszermolekula
szállítása



“Intelligens” liposzóma



Teranosztika
(terápia + diagnosztika)



OMHV



<https://feedback.semmelweis.hu/feedback/pre-show-qr.php?type=feedback&qr=HC2W2HYVEDJQCSV7>