

# Transzportfolyamatok

/Utolsó módosítás: 2005/

## Tételek

1. A transzportfolyamatokról általában. Matematikai előismeretek.  
A hőmérő tehetetlensége. Mérlegegyenlet, állapotegyenlet, konstitutív egyenlet. Transzportegyenlet. Pontfüggvények, halmazfüggvények. Additív halmazfüggvény. Halmazfüggvény deriváltja.  
Terek. Stacionárius, homogén tér. Izotróp-anizotróp közeg. Skalártér, vektortér. Szintfelületek, vektorvonalak. Gradiens. Fluxus. Divergenciatétel és rotációtétel.
  2. Mérlegegyenlet.  
Extenzív mennyiség. Globális mérleg. Áramerősség, forraserősség. Megmaradó mennyiség.  
Sűrűség, fajlagos érték. Forrassűrűség. Áramsűrűség. Lokális mérleg.
  3. Tömegmérleg. Szubsztanciális mérleg.  
Tömegáramsűrűség. Lokális tömegmérleg.  
Szubsztanciális időderivált. Konvektív áramsűrűség. Szubsztanciális mérleg. Szubsztanciális tömegmérleg. Inkompesszibilis közeg.
  4. Hővezetés I.  
A belső energia mérlegegyenlete. Fourier törvény. Hővezetési differenciálegyenlet. Peremfeltételek típusai. Kiegyenlítődési tendencia, a Laplace-operátor szemléletes jelentése, maximum-elv, erős maximum elv.
  5. Hővezetés II. Okok és okozat a hővezetésben.  
Szimmetriaelv. Stacionárius hővezetés sík falon, hengeres falon. Analógia az Ohm-törvénnyel.  
Szuperpozíció elve. Az általános probléma redukciója az okok (forrás, kezdet, perem) szerint. Dirac-delta. Green-függvény.
  6. Hővezetés III. Fourier-megoldás.  
A változók szeparálásának módszere. Sajátfüggvény, sajátérték.
  7. Diffúzió. Termodiffúzió. Többkomponensű diffúzió. Reakció-diffúzió egyenlet. Térbeli struktúrák. Membránok.
  8. A hővezetés és diffúzió elméletének néhány alkalmazása. Forrásos és bomlásos diffúzió. Kritikus méret. Hőmérsékleti hullámok. A Föld koráról.
  9. Kémiai reakciók.  
Mechanizmus. Reakciósebesség. Sebességi állandók. Reakciókinetikai differenciálegyenletek. Lotka-Volterra rendszer.
  10. A statisztikus elmélet alapjai. Konzervatív mechanikai rendszer. Kanonikus változók. Hamilton függvény. Hamilton-egyenletek. Fázistér. Sűrűségfüggvény. Az áramsűrűség kinetikus értelmezése. Klasszikus és kvantumstatisztikák. Disszipációmentes transzport: szupravezetés, szuperfolyékonyság.
  11. A kinetikus elmélet alapjai.  
Elemi kinetikus gázelmélet. Ütközési gyakoriság, hatáskeresztmetszet, közepes szabad úthossz.
1. Hőmérő fluidumban.  $T(t)$  a hőmérő hőmérséklete,  $T_1$  (konstans) a fluidumé. Hőmérő

állapotegyenlete:  $U=f(T)$ . I. főtétel  $W=0$  (most nincs hőtágulás), tehát  $dU=dQ$ . Hőáram:  $I = dQ/dt = -CdT/dt$ .  $C$ : hőkapacitás,  $C=dQ/dT$ . Mérlegegyenlet: test által leadott hőáram = környezet által felvett.  $I_1=I_2$ . Vezetési (konstitutív) egyenlet: lineáris hőátadási törvény:

$I=\alpha A(T-T_1)$ ,  $\alpha$ : hőátadási tényező,  $A$ : felület.

Transzportegyenlet:  $-CdT/dt = \alpha A(T-T_1)$ . Új változó:  $y = T-T_1$   $-Cdy/dt = \alpha Ay$ . Általános megoldás:  $y=y_0 \exp(-t/\tau)$ . A hőmérsékletkülönbség exponenciálisan lecseng  $\tau=aA/C$  relaxációs idővel. Kiegyenlítődési tendencia, termikus egyensúly.

Transzportfolyamat: valamely extenzív mennyiség átmenetele egyik testről a másikra. Hajtóerő: különbség az intenzív változó értékében, folytonos eloszlásnál: gradiens. Hővezetés, diffúzió, elektromos áram, termodiffúzió, (általánosabb értelmezés: kémiai reakció). Lineáris vezetési törvény: áram arányos az erővel. Kereszteffektusok. Transzportegyenlet: a mérlegegyenletbe behelyettesítjük az állapotegyenletet és a vezetési törvényt; ily módon a jellemző intenzív változóra kapunk parciális differenciálegyenletet.

Pontfüggvény a helyvektorhoz, halmazfüggvény halmazhoz rendel értéket. Additív halmazfüggvény:  $E(H \cup K)=E(H)+E(K)$ , ha  $H \cap K=\emptyset$ . Matematikai terminológia: mérték; termodinamikában ez az extenzív mennyiség. Extenzív mennyiség sűrűsége:  $\rho_E=dE/dV$ , értelmezése: az átlagos sűrűség ( $\Delta E/\Delta V$ ) határértéke, amint  $\Delta V$  a vizsgált pontra zsugorodik (átmérője tart 0-hoz).  $E=\int \rho_E dV$ .

Térmennyiség: helytől és időtől függő mennyiség (tér vagy mező). Stacionárius vagy sztatikus: időben állandó. Homogén: térben állandó. Izotróp: iránytól nem függ.

Komplementerek: instacionárius, inhomogén, anizotróp.

A terekre vonatkozó ismeretek részletesebben lásd: Fizikai Alapismeretek 1.4. Terek c. fejezet valamint a készülő Mechanika jegyzet Függeléke, Vektorok 3. szakasz.

<http://newton.phy.bme.hu/%7Efarkas/oindex.html>

Az  $u(\mathbf{r})$  skalárteret szintfelületeivel szemléltetjük ( $u$ =konstans). Skalártér gradiense: a szintfelületre merőleges vektor, nagysága a legnagyobb iránymenti derivált ( $du/ds$ ), a növekedés irányába mutat.

Descartes-koordinátákban:  $(\text{grad } u)_x = \partial u / \partial x$ .

A  $\mathbf{v}(\mathbf{r})$  vektorteret vektorvonalakkal szemléltetjük. Érintő:  $\mathbf{v}$  iránya, felületi sűrűségük:  $\mathbf{v}$  nagysága. Számuk: fluxus, felületi integrál:  $\phi_v = \int \mathbf{v} \cdot d\mathbf{A} = \int v_n dA$ . Felületelem vektora:  $d\mathbf{A} = \mathbf{n} dA$ . Divergencia: vektorvonalak forrás-sűrűsége. Divergenciatétel. Descartes-koordinátákban:  $\text{div } \mathbf{v} = \sum \partial v_i / \partial x_i$ .

2. Extenzív mennyiség megváltozása két okra vezethető vissza: környezettel való csere és belső forrás.  $\Delta E = \Delta_k E + \Delta_b E$ .  $\Delta t$ -vel osztva és  $\Delta t \rightarrow 0$  határértékben kapjuk az  $E$  extenzív mennyiség globális mérlegegyenletét:  $dE/dt = -I_E + P_E$ .  $I_E$ : áramerősség,  $P_E$ : forráserősség.

Ha a forrás szükségszerűen zérus, akkor azt mondjuk:  $E$  megmaradó mennyiség. Ilyenek: tömeg, összenergia, elektromos töltés, bariontöltés; impulzus (zárt rendszerben), impulzusmomentum (centrális erőterben), mechanikai energia (konzervatív erőterben), entrópia (reverzibilis folyamatokban). Irreverzibilis folyamatoknál az entrópia nem megmaradó, hanem keletkező:  $P_S > 0$ .

A lokális mérleg levezetése.

A mérlegegyenlet minden tagját felírjuk pontfüggvények integráljaként. A forrásérősség extenzív, sűrűsége a  $\sigma_E = dP_E/dV$  forrás-sűrűség. Az áramerősség pedig az áramsűrűség fluxusa a test határfelületére vett felületi integrálja:  $I_E = \int \mathbf{J}_E \cdot d\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{J}_E$  : áramsűrűség. Ha a test határa áll, akkor  $dE/dt = \int \partial E / \partial t dV$ . A felületi integrált a divergenciatétellel térfogatív alakítva a globális mérlegből következik:  $\int (\partial E / \partial t + \text{div} \mathbf{J}_E - \sigma_E) dV = 0$ . Minden térfogatra ez csak akkor lehet igaz, ha az integrandus zérus: lokális mérlegegyenlet.

3. Térfogatáramsűrűség:  $dV/dt = \mathbf{v}$ . Tömegáramsűrűség:  $dM/dt = \rho \mathbf{v}$ . Lokális tömegmérleg:  $\partial \rho / \partial t + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$ . Extenzív mennyiség fajlagos értéke:  $e = dE/dM$ . Kapcsolat a sűrűséggel:  $\rho_E = \rho e$ . Szubsztanciális időderivált: közeggel együttmozgó rendszerben, jele:  $d/dt$ . Kapcsolat a lokális időderiválttal:  $du(\mathbf{r}(t), t) = \partial u / \partial t + (\text{grad } u) \cdot \mathbf{v}$ . Szubsztanciális mérleg:  $\rho de/dt + \text{div} \mathbf{J}_E^{\text{kond}} = \sigma_E$ .

$\mathbf{J}_E = \mathbf{J}_E^{\text{kond}} + \mathbf{J}_E^{\text{konv}}$ , ahol  $\mathbf{J}_E^{\text{konv}} = \rho e \mathbf{v}$  (konvektív áramsűrűség).  $\mathbf{J}_E^{\text{kond}}$  pedig a konduktív/vezetési áramsűrűség. Tömegre a fenti mérleg trivialitás, a szubsztanciális tömegmérleg kivételesen más alakú:  $d\rho/dt + \rho \text{div} \mathbf{v} = 0$ . Inkompresszibilis közeg:  $d\rho/dt = 0$ , ilyen közeg áramlására tehát  $\text{div} \mathbf{v} = 0$ .

4. A belső energia lokális mérlege:  $\rho c \partial T / \partial t + \text{div} \mathbf{J} = \sigma$ . Itt:  $\rho$  a sűrűség,  $c$  a fajlagos hőkapacitás (fajhő),  $T$  a hőmérséklet,  $\mathbf{J}$  a hőáramsűrűség,  $\sigma$  a belső energia forrás-sűrűsége. Utóbbira akkor van szükség, ha a belső energia más energiafajtából keletkezik (pl: Joule-hő), vagy például lemezek hővezetésénél a közegnek történő hőátadás is forrásként kezelhető.

Fourier-törvény:  $\mathbf{J} = -\lambda \text{grad} T$ ,  $\lambda$ : hővezetési tényező. Behelyettesítve a mérlegbe:  $\partial T / \partial t - D \Delta T = f$  ( $= \sigma / (\rho c)$ ). Itt  $D = \lambda / (\rho c)$ : hődiffuzivitás,  $\Delta$  a Laplace operátor, Descartesban a második deriváltak összege. Szemléletes jelentés: második derivált, mint a konvexitás mértéke (a környezeti átlaghőmérséklet és a vizsgált pontbeli hőmérséklet közötti különbség). Gömbszimmetrikus esetre:  $\Delta = d^2/dr^2 + ((n-1)/r) d/dr$ , ahol  $n$  a tér dimenziója.

A hővezetési differenciálegyenlethez tartozó általános lineáris peremfeltétel:  $aT + b \partial T / \partial n = c$  a test határfelületének (peremének) pontjaiban,  $\partial T / \partial n$  a grad  $T$  normális irányú komponense,  $a, b, c$  pedig előírt  $(\mathbf{r}, t)$  függvények, ahol  $\mathbf{r} \in \partial V$ ,  $t > 0$ . E peremfeltétel használható pl. akkor, ha a test és a környezete között lineáris hőátadás van.

Az általános lineáris peremfeltétel speciális esetként magában foglal egyszerű, fontos peremfeltételeket. A peremfeltételek típusainak szokásos elnevezése:

I. típus: a hőmérséklet előírt ( $a=1, b=0$  spec. eset)

II. típus: a hőáramsűrűség előírt ( $a=0, b=\lambda$ , speciális eset),

III. típus: a fenti általános lineáris peremfeltétel.

A hővezetési differenciálegyenlet megoldása megfelelő kezdeti és peremfeltétel esetén egyértelmű. A legegyszerűbb és leggyakoribb kezdeti feltétel:  $T(\mathbf{r},0)=T_k(\mathbf{r})$ , ahol  $T_k$  előírt függvény,  $\mathbf{r} \in V$ .

A hőmérsékleteloszlást az  $f$  forrás, a  $T_k$  kezdeti függvény és a  $c$  peremfüggvény határozza meg. Ha ezek mindegyike zérus, akkor a megoldás:  $T(\mathbf{r},t)=0$ .

Forrásmentes eset.  $T$  időben nő minden olyan helyen, ahol  $\Delta T > 0$ . Maximum-elv: a hőmérséklet maximumát (minimumát) kezdetben vagy a peremen éri el. Erős maximum-elv: ha a hőmérséklet-eloszlásnak egy belső pontban maximuma (minimuma) van, akkor ott  $\partial T / \partial t < 0$  ( $\partial T / \partial t > 0$ ).

Kiegyenlítődési tendencia.

5. Feketedoboz szemlélet: input (forrás, kezdet, perem), output ( $T$  hőmérsékleteloszlás). Okok és okozat. Szimmetriaelv: ha az ok (feladat) szimmetrikus, akkor az okozat (megoldás) ugyanolyan értelemben szimmetrikus. Eltérés ettől csak akkor lehet, ha több megoldás is van, ilyenkor a megoldások halmaza rendelkezik a szimmetriával. Példa szimmetriasértésre: Bénard instabilitás: vízszintes folyadék réteget alul melegítünk, a szimmetrikus megoldás -növelve a hőmérsékletgradienst, egy kritikus értéknél elveszíti stabilitását, disszipatív struktúra keletkezik. Példák szimmetriákra: időeltolás, téreltolás, időtükrözés, tértükrözés centrumra, tengelyre, síkra, forgásszimmetria. Szimmetriaelv alkalmazása: síkfal, hengeres fal stacionárius hővezetése.

Sík fal. Peremfeltételek:  $T(0)=T_1$ ,  $T(L)=T_2$ . Szimmetriaelv alapján:  $T(x)$ . A megoldás:  $T(x)=ax+b$ , ahol  $b=T_1$ ,  $a=(T_2-T_1)/L$ . Analógia az Ohm törvénnyel:  $-\Delta T = R_q I$ ,  $R_q = (1/\lambda)L/A$ . Ellenállások soros, párhuzamos kapcsolása.

Hengeres falnál  $T(r)$ . Itt  $I$  nem függ  $r$ -től  $= rdT/dr = \text{konstans} = T = a \ln r + b$ . Peremfeltételek:  $T(r_i)=T_i$ ,  $i=1$  belső,  $i=2$  külső felület,  $h$  a henger hossza.  $a = (\Delta T) / \ln(r_2/r_1)$ ,  $b = T_1 - a \ln r_1$ .  $I = 2\pi\lambda h r dT/dr = 2\pi\lambda h a$

$$R_q = (1/\lambda)(\ln(r_2/r_1))/(2\pi h).$$

Szuperpozíció elve: lineáris rendszer esetén az egyes bemenetekhez (okokhoz) tartozó kimenetek (okozatok) lineáris kombinációja egyenlő a bemenetek ugyanazon együtthatókkal előállított lineáris kombinációjához tartozó kimenettel. A  $T(\mathbf{r},t)$  hőmérséklet-eloszlást három tényező ("ok") generálja: a forrás, a kezdeti eloszlás és a peremfeltétel. A szuperpozíció elvének alkalmazásával  $T$  három eloszlás összegeként áll elő:  $T=T^f+T^k+T^p$ , ahol  $T$  kielégíti a hővezetési

differenciálegyenletet  $f$  forrástaggal, valamint a  $T(\mathbf{r},0)=T_k(\mathbf{r})$  kezdeti és az általános lineáris peremfeltételt  $c$  jobboldallal. Röviden fogalmazva a  $(f,T_k,c)$  generáló függvényekhez tartozik.  $T^f(\mathbf{r},t), T^k(\mathbf{r},t), T^p(\mathbf{r},t)$  pedig olyan eloszlások, amelyekhez a generáló függvények rendre:  $(f,0,0), (0,T_k,0), (0,0,c)$ .

A szuperpozíció elvét tovább alkalmazva a probléma tovább egyszerűsíthető, ha a generáló függvényeket egyszerűbb függvényekből szuperponáljuk. Pl. a  $T^f$  meghatározásánál a forrást szuperponálhatjuk pillanatszerű pontforrásokból, tehát elegendő meghatározni a pillanatszerű pontforráshoz tartozó eloszlást, ez a probléma Green-függvénye. A pillanatszerű pontforrás matematikai megfogalmazása: Dirac-féle  $\delta$ -függvény. Ez mindenütt zérus, kivéve az origót, ott "végtelen", integrálja pedig 1. Egy dimenzióban szemléltetés:  $e$  szélességű és  $1/e$  magasságú téglalap határértéke, amint  $e$  tart  $0$ -hoz.

A végtelen, homogén, izotróp testhez és az origóban  $t=0$ -kor alkalmazott egységnyi pillanatszerű pontforráshoz tartozó válasz, a Green-függvény:  $(2\pi\sigma^2)^{-n/2} \exp(-r^2/2\sigma^2)$ , ahol  $n$  a dimenziószám. Az eloszlás térben a Gauss-féle eloszlás (haranggörbe), az idővel arányos  $\sigma^2=2Dt$  szórásnégyzettel. A hő diffúziója, végtelen terjedési sebesség.

6. Változók szeparálása.  $T(\mathbf{r},t)=R(\mathbf{r})\theta(t)$  alakban keressük a megoldást. Szorítkozzunk forrásmentes és homogén peremfeltétel esetére:  $f=0, b=c=0$ . Ekkor  $R=0$  a határon. Behelyettesítve, a differenciálegyenlet úgy rendezhető, hogy a baloldal ne függjön  $\mathbf{r}$ -től, a jobboldal pedig ne függjön  $t$ -től. Mivel egyenlők, ekkor az egyenlet mindkét oldala konstans, sem  $\mathbf{r}$ -től, sem  $t$ -től nem függ, így két egyenlet adódik:  $\Delta R/R = \mu = (d\theta/dt)/(D\theta)$ ,  $\mu$  konstans. Tehát  $R$  a Laplace operátornak a homogén peremfeltételhez ( $R=0$ ) tartozó sajátfüggvénye,  $\mu$  pedig a sajátértéke. A Laplace operátor sajátértékeinek tulajdonságai:

-megszámlálhatóan végtelen sok sajátérték létezik,

-mindegyikük negatív,

-sorbarendeve:  $0 > \mu_1 > \mu_2 > \dots$  és  $\mu_n$ -tart mínusz végtelenhez, amint  $n$  tart végtelenhez.

-hasonló alakú testeknél a sajátértékek sorozata is hasonló,  $\mu_i \propto (1/d)^2$ , ahol  $d$  a test átmérője.

A sajátfüggvényeknek pedig a következő sajátságai vannak:

- a sajátfüggvények teljes rendszert alkotnak, lineáris kombinációval minden, a határon eltűnő folytonos függvény előállítható,

- a különböző sajátértékekhez tartozó sajátfüggvények ortogonálisak,

- az egy sajátértékhez tartozó sajátfüggvények lineáris kombinációja is ugyanezen sajátértékhez tartozó sajátfüggvény.

Egy adott sajátérték esetén az időfüggést leíró egyenlet:  $\mu=(d\theta/dt)/(D\theta)$ . Ennek megoldása:  $\theta=\exp(-t/\tau)$ , ahol a  $\tau$  relaxációs idő:  $\tau=-1/(\mu D)$ . Tehát a  $\mu_n$  sajátértékhez tartozik egy  $T_n=R_n(\mathbf{r})\exp(-t/\tau_n)$

normál módus, a  $\tau_n$  relaxációs idővel lecsengő sajátfüggvény.

A hővezetési kezdetiérték-probléma megoldását a sajátértékekhez tartozó "állóhullámok" (normál módusok) lineáris kombinációjaként kapjuk:  $T(\mathbf{r},t)=\sum a_n T_n$ , ahol az  $a_n$  együtthatókat a kezdeti feltételnek a sajátfüggvények szerinti sorbafejtéséből kapjuk meg:  $T(\mathbf{r},0)=\sum a_n R_n(\mathbf{r})$ .

A T sorában minden tag "lecseng" (tart 0-hoz, amint az idő tart végtelenhez), legtovább a legnagyobb relaxációs idejű marad meg, tehát a  $\mu_1$ -hez tartozó  $\tau_1=-1/(\mu_1 D)$ .

7. Diffúzióegyenlet:  $\partial c/\partial t-D\Delta c=f$ . D: diffúziós együttható, c: koncentráció, f: forrástag (ha van). Diffúziós áramsűrűség, Fick első törvénye:  $\mathbf{J}=-D\text{grad}c$ .

Termodiffúzió:  $\mathbf{J}=-D\text{grad}c-L_{cq}\text{grad}T$ , tehát az anyagáramot nemcsak a koncentráció gradiense, hanem a hőmérséklet gradiense is befolyásolja,  $L_{cq}$  ennek a keresztteffektusnak a vezetési tényezője. Ugyanekkor a hőáram:  $\mathbf{J}=-L_{qc}\text{grad}c-\lambda\text{grad}T$ . Reciprocitás:  $L_{cq}=L_{qc}$ .

Reagáló-diffundáló rendszerek. Reakció-diffúzió egyenlet:  $\partial c/\partial t=J(c)+D\Delta c$ .  $c=(c_1,\dots,c_k)$ ,  $J=(J_1,\dots,J_k)$ , D:  $k \times k$ -s matrix.

Turing szerkezetek. Egyensúlytól távol tartott rendszerek két környezettel. Bénard és multikomponenses konvekció, kettős diffúzió.

### **Membrán-transzport folyamatok.**

A membrán rövid definíciója: Két fázist egymástól elválasztó harmadik fázis.

Bővebb definíció: Két (általában homogénnek tekinthető) fluid (gáz v. folyadék) fázist elválasztó olyan harmadik fázis vagy összetett szerkezet, amelyen keresztül szelektív transzport lehetséges.

(A bővebb definíció indoklása: ha az elválasztás teljesen átmeresztő (impermeábilis), akkor inkább „fal”-nak nevezzük, a szelektivitást nem mutató, tehát minden kémiai komponenst egyformán átmeresztő átmenet pedig tulajdonképpen egy nyílás vagy cső.)

Elnevezések: impermeábilis: átmeresztő, szemipermeábilis: féligáteresztő, permeábilis: átmeresztő

Membránok osztályozása többféle szempont szerint **Természetes** (pl. sejtfal, sejten belüli biológiai membránok) -**mesterséges** (bár ez sem mindig teljesen szintetikus alapanyagú pl. regenerált cellulóz, celofán, nitrocellulóz).

**Szervetlen** (pl. üvegszűrőpapír, alumíniumoxidból készült pórusos szűrő: Anopore) – **szerves** (természetes és szintetikus polimerek: polikarbonát, poliszulfon).

**Pórusos** (pl. szűréshez használt cellulóz-észterekből készült membránok) – **pórusmentes** (pl. gázpermeációhoz használt szilikongumi membránok).

**Töltött** (ioncserélő, fixált töltést tartalmazó) – **semleges** (fixált töltést nem tartalmazó).

**Szimmetrikus** (a membrán mindkét felülete azonos szerkezetű) - **aszimmetrikus** (a membrán két oldala különböző, egyik fele pl. pórusos, a másik pórusmentes, ilyeneket alkalmaznak fordított ozmózis esetén).

**Egyszerű – összetett** (pl. réteges v. laminált)

További osztályozások:

- a polimer membránok anyaga szerint (pl. cellulóz acetát, Teflon),
- a membránkészítés módja szerint (pl. fázis inverziós membrán)
- a felhasználás módja szerint (pl. ultraszűrő membrán).

### A membrán-transzport jelenségek rövid áttekintése

Ha a membrán által elválasztott két fázis között nincs egyensúly, akkor létrejöhet a membrán-transzport. A membrán-transzport jelenségeket, illetve szeparációs folyamatokat több szempont szerint lehet osztályozni, csoportosítani. A különböző felosztások általában a gyakorlati felhasználásokat, illetve a gyakorlatban fontos jelenségeket tekintik, és ezt veszik alapul. Ennek megfelelően a membrán-szeparációs eljárásokat illetve membrán-transzport jelenségeket az alábbi nagyobb fejezetekben szokták tárgyalni:

- 1) ozmózis, fordított ozmózis ( $\Delta p$ ),
- 2) hiperszűrés, ultraszűrés, mikroszűrés és „közönséges” szűrés ( $\Delta p$ ),
- 3) dialízis ( $\Delta c$ ),
- 4) gáz-permeáció ( $\Delta c$ , vagy parciális nyomás különbség),
- 5) pervaporáció ( $\Delta c$ , vagy parciális nyomás különbség),
- 6) folyadék-membrán műveletek ( $\Delta c$ ),
- 7) elektrodialízis ( $\Delta \phi$ ),
- 8) membrán- (Donnan-) potenciál,
- 9) biológiai membránok és aktív transzport.

(Zárójelben a transzport hajtóerejét tüntettük fel:  $\Delta p$  a nyomáskülönbség,  $\Delta c$  a koncentrációkülönbség,  $\Delta \phi$  az elektromos potenciálkülönbség. Általánosan a hajtóerő egy jellemző intenzív változó értékének különbsége a membrán két oldalán:  $\Delta \mu$ ).

### A fenti műveletek/jelenségek magyarázata néhány egyszerű példán keresztül

- 1) Ozmózis: a vízbe tett szőlőszem kireped. (Magyarázzuk el, hogy miért?)  
Fordított ozmózis: víztisztítás. (Miért áramlik a víz a nyomás hatására a sós vízből a tiszta víz felé?)  
A víz kémiai potenciálja

$$\mu_{\text{víz}} = \mu_0 + RT \ln(a_{\text{víz}}) + V_{\text{víz}} \cdot p$$

ahol  $\mu_{\text{víz}}$  a víz kémiai potenciálja,  $a_{\text{víz}}$  az aktivitása,  $V_{\text{víz}}$  pedig a moláris térfogata. Ha  $x$  az oldott anyag móltörtje, és híg az oldat, vagyis  $x \ll 1$ , akkor a Raoult törvény szerint

$$a_{\text{víz}} \approx x_{\text{víz}} = 1 - x,$$

és ha  $x$  jóval kisebb mint 1, akkor jó közelítéssel érvényes az is, hogy

$$\ln(1 - x) = -x.$$

Így amennyiben tiszta víz érintkezik egy oldattal egy ozmotikus membránon keresztül, és a két oldalon a víz kémiai potenciálja megegyezik (vagyis a vízre nézve egyensúly van), akkor a  $\pi$  nyomáskülönbség

$$\pi = RTx/V_{\text{víz}} = RTc,$$

ahol  $c = x/V \approx x/V_{\text{víz}}$ , ahol  $V$  az oldat moláris térfogata (az a térfogat, amiben összesen 1 mol anyag van) nagyjából megegyezik a víz moláris térfogatával.

Szám példa: 3 súlyszázalékos oldat  $\pi$  (NaCl mólsúly: 58.45, 2 ion) = 25.4 bar

$\pi$  (albumin mólsúly: 65000) = 0.01 bar,  $\pi$  (szuszpenzió 1 ng-os részecskékkel) =  $10^{-12}$  bar.

- 2) A mikroszűrés csak a szilárd részecskéket tartja vissza, az ultraszűrés már a makromolekulákat is (oldott polimerek), míg a hiperszűrés (ez a fordított ozmózis!) az oldószeren kívül a kis molekulású oldott komponenseket is (pl. NaCl). Részecskeméret szerint: hiper: 0.1- 1

nm, ultra: 1-100 nm, mikro: 0.1- 10  $\mu\text{m}$ . Az oldószer áramlás hajtóereje a nyomáskülönbség. A szelektivitás forrása a membrán pórusmérete a mikro és ultraszűrés esetén. A fordított ozmózisnál oldhatóság és diffúzió differencia van (a vékony „bőr”-ben csak az oldószer oldódik, ide az oldott anyag nem tud beoldódni és diffundálni).

- 3) Dialízis: a koncentrációgradiens a hajtóerő. A membránon a kismolekulájú anyagok át tudnak menni diffúzióval, a nagymolekulájú anyagok azonban nem. Pl. egy fehérjeoldatot, amit konyhasó szennyez, meg tudunk tisztítani, ha az oldatot egy celofán tasakba zárva, azt tiszta vízbe lógtatjuk. Vesedialízis: a vért tisztítja meg a kismolekulájú anyagcseretermékektől.
- 4) Gázpermeáció: oldódás + diffúzió. Pl. Trinitrotoluol 1000-szer gyorsabban megy át szilikongumi membránon, mint a hidrogén. Így pl. a tömegspektrométer nagy vákumába szelektíven (a levegő sok oxigénjétől és nitrogénjétől nagyjából elválasztva) juttatható be a robbanóanyag gőze. A lényeg:

### **Permeabilitás = Oldhatóság x Diffúzió**

De oxigénsátrakat is csinálnak így, amikor a levegő oxigénje jobban megy át egy membránon, mint a nitrogén, és ezt használják dúsításra.

- 5) Pervaporáció: a gázpermeáció és párologtatás kombinációja. Pl. alkohol-víz elegyből egy vízáteresztő membránon keresztül szelektíven párologtatják el a vizet. (Így az azeotróp probléma megkerülhető.)
- 6) Folyadék-membrán műveletek. Pl. két vizes fázis között szelektíven átengedő szerves oldószer fázis. Először „víz az olajban” emulziót készítenek, majd ezt emulgeálják vízben. Esetleg „szállítómolekulát” adnak a szerves oldószerhez: ilyenek pl. a koronaéterek. Ezek fémionokat komplexálva szállítanak át a szerves fázison keresztül az egyik vizes fázisból a másikba.
- 7) Elektrodialízis. Ioncserélő membránokon folyik át az áram. Pl. konyhasó oldatát vezetjük be egy olyan szerkezetbe, ahol váltakozva vannak anioncserélő és kationcserélő membránok. Ha az áram balról jobbra folyik (a pozitív ionok mozgásiránya), akkor mondjuk egy olyan kompartmentből, amit balról anioncserélő, jobbról pedig kationcserélő membrán határol, az ionok távoznak, mert innen kilépni tudnak, de belépni nem. Tehát egy ilyen kompartmentben csökken a só koncentrációja, míg a szomszédos két kompartmentben nő. Elsősorban sóoldat töményítésére használják. Bipoláris membránokkal a sónak a savra és lúgra bontása is lehetséges. (Szerkezet: anioncserélő m. , kationcserélő m. bipoláris m . majd imét anioncserélő kationcserélő és bipoláris membrán. stb.)
- 8) Membrán- (Donnan-) potenciál. Töltött membrán határán a koncentráció-gradiens és a potenciálgradiens egymással egyensúlyt tart. A Nernst-Planck egyenletek pl. egy egyértékű kationra:

$$J_K = D_K \{-\text{grad}c_K - c_K \text{grad}\phi\},$$

ahol  $J_K$  a kation (pl. kálium ion) áramsűrűsége,  $D_K$  a diffúziós állandója,  $c_K$  a koncentrációja,  $\phi$  pedig a dimenziómentes elektromos potenciál

$\phi = \phi / \phi(\text{skála})$ .  $\phi(\text{skála}) = RT/zF$ . (T= 298 °C-on z=1 esetén

$\phi(\text{skála}) = 25,7 \text{ mV}$  .) Hasonlóképpen egy anionra (pl. klorid)

$$J_{Cl} = D_{Cl} \{-\text{grad}c_{Cl} + c_{Cl} \text{grad}\phi\}.$$

A fenti két egyenletből, és abból a feltételből, hogy mindkét áram nulla, valamint az elektroneutralitás feltételéből kapható a Donnan potenciál.

Ha  $c_0$  a KCl koncentrációja a vizes oldatban, amely egy olyan kationcserélő membránnal érintkezik, amelyben a fixált anionok koncentrációja a, akkor a következő egyenletek írhatók fel egy dimenzióban:

$$-j_K/D_K = dc_K/dx + c_K d\phi/dx = 0,$$

amely egyenletet  $c_K$ -val végigosztva (feltételezve hogy  $c_K \neq 0$ ) azt kapjuk, hogy

$$d[\ln(c_K) + \phi] = 0,$$

vagyis

$$\ln(c_K) + \phi = \text{állandó (a helytől független)}.$$

Ha ugyanezt az egyenletet a klorid ionokra írjuk fel, akkor hasonló egyenletet kapunk, csak most a potenciál ellentétes előjellel jelenik meg:

$$\ln(c_{Cl}) - \phi = \text{állandó}.$$

A két egyenlet összegéből pedig a potenciál kiesik, és azt kapjuk, hogy

$$\ln(c_K) + \ln(c_{Cl}) = \text{állandó},$$

vagyis

$$c_K \cdot c_{Cl} = \text{helytől független állandó}.$$

Tehát ha a vékony határreteg egyik oldalán az elektrolit belsejében 1-es indexszel jelöljük a koncentrációkat és a potenciált, a gél belsejében pedig 2-es indexszel, akkor egyrészt

$$c_{Cl1} \cdot c_{K1} = c_{Cl2} \cdot c_{K2}.$$

másrészt például a kálium ionra

$$\ln(c_{K1}) + \phi_1 = \ln(c_{K2}) + \phi_2,$$

vagyis a  $\Delta\phi_D = \phi_2 - \phi_1$  Donnan potenciálra az alábbi relációt írhatjuk fel:

$$\Delta\phi_D = -\ln(c_{K2}/c_{K1}).$$

Ha még az elektroneutralitást is figyelembe vesszük, akkor

$$c_{Cl1} = c_{K1} = c_0, \text{ vagyis } c_{Cl1} \cdot c_{K1} = c_0^2$$

és

$$c_{Cl2} = c_{K2} - a.$$

Ezekből az egyenletekből a kálium ion koncentráció a gél belsejében kifejezhető, mint a külső  $c_0$  elektrolit-koncentráció és a fixált anion koncentráció függvénye:

$$c_{K2} = (a/2)\{1 + \sqrt{1 + 4(c_0/a)^2}\}.$$

Ha a kicsi  $c_0$ -hoz képest, akkor jó közelítéssel igaz, hogy

$$c_{K2} = (a/2)\{1 + \sqrt{1 + 4(c_0/a)^2}\} \approx (a/2)[1 + 2(c_0/a)] = c_0 + a/2.$$

A Donnan potenciál pedig

$$\Delta\phi_D = -\ln(c_{K2}/c_{K1}) = -\ln\{(a/2c_0)\{1 + \sqrt{1 + 4(c_0/a)^2}\}\}.$$

Amennyiben  $a \ll c_0$ , akkor jó közelítéssel igaz, hogy

$$\Delta\phi_D \approx -\ln(1 + a/2c_0) \approx -a/2c_0.$$

A negatív előjel arra utal, hogy a gél potenciálja az oldathoz képest negatív. Ez a potenciálkülönbség okozza, hogy a gélben lévő magasabb káliumion koncentráció dacára sem áramlanak ki a káliumionok a külső elektrolitba, illetve, hogy onnan nem lépnek be klorid ionok, annak dacára, hogy a gélben kisebb a klorid ionok koncentrációja, mint a külső elektrolitban. Az eredményt dimenziómentes potenciálban kaptuk, ha tehát millivoltban akarjuk kifejezni, akkor be kell szorozni 25.7mV-al.

Szám példa:  $c_0 = 0.01$  M  $a = 0.001$  M, ekkor alkalmazható a közelítő formula és a Donnan potenciál aránylag kicsi -1.3 mV. Ha viszont fordított a helyzet, vagyis  $c_0 = 0.001$  M  $a = 0.01$  M, akkor

$$\Delta\phi_D = -\ln\{5[1 + \sqrt{1 + 0.04}]\} = 2.3,$$

$$\Delta\phi_D = -59 \text{ mV}.$$

Látható tehát, ha  $a \gg c_0$ , akkor a közelítő formula

$$\Delta\phi_D \approx -\ln(a/c_0).$$

- 9) Biológiai membránok és aktív transzport. Ioncsatornák (Roderick MacKinnon, Nobel díj 2003: The Atomic Basis of Selective Ion Conduction in Potassium Channels), ionpumpák (Peter Mitchell, Nobel díj 1978) kemiozmotikus ATP szintézis: a hidrogén-ion pumpát a metabolizmus vagy a fotoredox lánc hajtja, a hidrogénion gradienst pedig az ATP szintézis használja. A transzport és a metabolizmus csatolása: „vektoriális metabolizmus”. Na-K pumpa.

### Membránok előállítás

Fázis inverzió (cellulóz észterek, poliszulfon), „track etching” (polikarbonát), „stretching” (teflon, polietilén, polipropilén), szinterezés (üvegszál, polimerszálak, illetve porok), anódos oxidáció (aluminium oxid márkánév: Anotek, Anopore). Membránmodulok: tekercs, üreges szál stb.

8. Diffúzió koncentrációval arányos forrástaggal:  $\partial c/\partial t - D\Delta c = kc$ , ahol  $k$  konstans. Változók szeparálása:  $c(\mathbf{r},t) = R(\mathbf{r})\Theta(t)$ , peremfeltétel:  $c=0$ .  $\Delta R/R = (d\Theta/dt)/(D\Theta) - k/D = \mu$ . A megoldás ugyanolyan alakú, mint a 6. tételben ( $c(\mathbf{r},t) = \sum R_i(\mathbf{r})\exp(-t/t_i)$ ), eltérés csak a karakterisztikus időkben van:  $t_i = -1/(\mu D + k)$ . Ha  $k < 0$  (diffúzió bomlással), akkor a megoldások jellege ugyanaz, csak a lecsengés gyorsabb. Ha  $k > 0$  (diffúzió forrással), akkor a karakterisztikus idők megnövekednek. Robbanás következik be, ha valamelyik  $t_i$  értéke negatív lesz (először a  $t_1$ , hiszen az a legnagyobb, ekkor a  $c=0$  stacionárius megoldás instabil lesz, és legalább az első tag exponenciálisan növekszik. Stabilitásvesztés feltétele:  $k + \mu_1 D = 0$ . Atomenergia: uránatom hasadása, neutron diffúzió, kritikus méret. Atombomba és atomreaktor.

Napi és évi hőmérsékletingadozások modellezése: szinuszos peremfeltétel:  $T(0,t) = A_0 \cos \omega t$ , egydimenziós hővezetés:  $\partial T/\partial t - D \partial^2 T/\partial x^2 = 0$ . Aszimptotikus megoldás hosszú idő után:  $T(x,t) = A \cos \omega(t - \tau)$ , ahol  $A = A_0 \exp(-ax)$ ,  $\tau = ax$ ,  $a = \text{SQRT}(\omega/2D)$ .

Csillapodó, haladó hullámokat kaptunk, a csillapodás és az időkéésés is függ az  $\omega$ -tól, tehát napi ingadozásra a csillapodás és a fáziskésés is kb  $\text{SQRT}(365)$ -szöröse, azaz kb 19-szerese az évinek. Az évi ingadozás fázissebessége nagyságrendben 1m/hónap.

Kb 20 m-nél mélyebben már az évi ingadozás sem észlelhető. Viszont befelé melegebb van, geotermikus gradiens: 1/30-1/50 K/m. Ennek egyik kézenfekvő magyarázata: talán még nem hűlt ki a Föld. Ezen alapult egy korbecslés. Modell: kőzetek valamikor olvadt állapotban, gömbalak lehűlése ettől számítva, a mostani felszíni geotermikus gradiens mért értékéből 24 millió év adódott a Föld korára – Kelvin számítása. Geológiai becslésekből, radioaktív kormeghatározásból viszont milliárd évek jönnek. A paradoxon feloldása: hőforrások vannak a Földben, pl. radioaktív kőzetek miatt.

9. Kémiai egyenlet: baloldalán a reagensek, jobban termékek. Mechanizmus: a reakciók kémiai egyenletei. Ha  $K$  komponens van és  $r$  reakció, akkor a mechanizmus általában:

$$\sum v_{ij} X_j = \sum v_{ij}^* X_j, \text{ ahol } v_{ij}, v_{ij}^* : \text{ sztöchiometriai együtthatók, } i=1,2,\dots,r, j=1,2,\dots,K.$$

A  $j$ -edik komponens koncentrációjának változási sebessége, a mérlegegyenlet:  $dx_j/dt = \sum (v_{ij}^* - v_{ij}) J_i$ , ahol  $J_i$  az  $i$ -edik reakció reakciósebessége.

Sebességi egyenlet: hogyan függ a reakciósebesség a koncentrációktól. Valószínűségi okoskodás kis koncentrációkra: tömeghatáskinetika,  $J$  a reagensek koncentrációinak szorzata:

$J_i = k_i \prod (x_j^{v_{ij}})$ ,  $k$ : sebességi együttható.

Példa. A Lotka-Volterra rendszer mechanizmusa:  $X \rightarrow 2X$ ,  $X+Y \rightarrow 2Y$ ,  $Y \rightarrow \cdot$ . Az első reakcióban  $X$  szaporodik, a másodikban  $X$   $Y$ -ná alakul ( $X$ : zsákmány,  $Y$ : ragadozó), a harmadikban  $Y$  bomlik. Kinetikai differenciálegyenletek: a sebességi egyenleteket behelyettesítjük a komponensek anyagmérlegébe. A Lotka-Volterra rendszer differenciálegyenletei:  $\dot{x} = k_1 x - k_2 xy$ ,  $\dot{y} = k_2 xy - k_3 y$ . Skálázás: a változók transzformációjával (konstanssal való szorzás) ez egyszerűbb alakra hozható, az egyik ilyen legegyszerűbb alak:  $dX/dT = X - Y$ ,  $dY/dT = C(XY - Y)$ . Megoldás: a második egyenletet osztjuk az elsővel, majd szeparálunk, és integrálással kapjuk a rendszer első integrálját:  $E(X, Y) = (X - \ln X) + (Y - \ln Y)/C$ .

Trajektóriák a fázistérben zárt görbék; konzervatív oszcillációk.

Anyagtranszport szempontjából nyitott rendszereknél az egyes komponensek be- illetve kiáramolhatnak, a mérlegegyenletben ezt beáramlásnál pl. konstans pozitív, kiáramlásnál a koncentrációval arányos negatív tag írhatja le.

## 10. Hamiltoni mechanika.

Mechanikai rendszer helyzetének megadása: általános koordináták:  $q_i$  ( $i = 1, \dots, f$ ;  $f$ : szabadsági fok.) Kinetikus energia:  $T = \sum a_{ik}(q)(dq_i/dt)(dq_k/dt)$ , az általános sebességek homogén kvadratikus alakja. Minden  $q_i$  általános koordinátához definiálunk egy hozzárendelt, úgymond kanonikusan konjugált általános impulzust:  $p_i = \partial T / \partial (dq_i/dt)$ .

Kanonikus változók: az általános koordináták és az általános impulzusok,  $(q, p)$ , ezek tere a  $2f$  dimenziós fázistér:  $(q, p)$ . A fázis felel meg a mechanikai állapotnak, ami magában foglalja a helyet és az impulzust is.

Konzervatív rendszer: létezik potenciális energia, ez csak a koordinátáktól függ:  $V(q)$ . Mechanikai energia:  $T+V$ . Hamilton függvény: a mechanikai energia a kanonikus változók függvényeként kifejezve:  $H(q, p)$ . A kanonikus mozgásegyenletek (Hamilton-egyenletek):  $dq_i/dt = \partial H / \partial p_i$ ,  $dp_i/dt = -\partial H / \partial q_i$ . Az első egyenlet az impulzus és a sebesség kapcsolatát adja meg, a második az impulzustétel.

Fázisfüggvény időderiváltja:

$dF/dt = \sum((\partial F/\partial q_i) dq_i/dt + (\partial F/\partial p_i) dp_i/dt) = \sum[(\partial F/\partial q_i)(\partial H/\partial p_i) - (\partial F/\partial p_i)(\partial H/\partial q_i)]$ . Az utóbbi szögletes zárójeles kifejezés a Poisson-zárójel, ami két fázisfüggvényhez rendel egy újabb fázisfüggvényt a

$$[A, B] = \sum[(\partial A/\partial q_i)(\partial B/\partial p_i) - (\partial A/\partial p_i)(\partial B/\partial q_i)].$$

A Poisson-zárójel a vektori szorzathoz hasonlóan bilineáris, antiszimmetrikus művelet:  
 $[A, B] = -[B, A]$ .

Ha az F fázisfüggvény még explicite is függ az időtől, akkor

$$dF(q, p, t)/dt = \partial F/\partial t + [F, H]$$

A H időderiváltja a Poisson-zárójel antiszimmetrikus voltából következően zérus:

$$dH/dt = [H, H] = 0.$$

Ez a mechanikai energia megmaradásának tétele.

Statisztikai sokaság. A statisztikus fizika lényege: a rendszert nagyon sok példányban képzeljük el, és az így kapott statisztikus sokaságból szűrünk le valószínűségi kijelentéseket pl. a fizikai mennyiségek átlagértékére és szórására.

A statisztikus sokaság leírásához a fázisteret "fázisfolyadékkal" töltjük ki, valamilyen  $\rho(q, p, t)$  sűrűségfüggvény szerint. A sokaság stacionárius, ha  $\rho$  expliciten nem függ az időtől, csak a fázisváltozókon keresztül:  $\rho(q, p)$ . A rendszer legyen hamiltoni, tehát a fázistérben a q és p változók változását, azaz az állapot időbeli fejlődését a Hamilton-egyenletek írják le, ez a fázistér természetes mozgása.

A statisztikus sokaságot tehát úgy tekinthetjük, mint egy  $\rho$  sűrűségű fázisfolyadékot, ami a fázistér természetes mozgásával együtt áramlik. Feltételezzük, hogy a fázisfolyadék mennyisége (virtuális "tömege") egyszer s mindenkorra adott, rendszerint 1-nek vesszük, azaz a sűrűségnek a teljes fázistérre vett integrálja 1:  $\int \rho d\Omega = 1$  (normálási feltétel), ahol  $d\Omega$  a fázistérfogatelem:  $d\Omega = dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$ . Azt is feltételezzük, hogy a fázisfolyadék áramlása forrásmentes: azaz csak a természetes mozgás révén változik a sokaság eloszlása a fázistérben, nincsenek forrásai és nyelői. Ekkor tehát a fázisfolyadék lokális

mérlegegyenlete:  $\partial\rho/\partial t + \text{div}\mathbf{J}=0$ , ahol  $\mathbf{J}$  a fázisfolyadék áramlássebessége, ami ugyanúgy, mint a tömegáramnál:  $\mathbf{J}=\rho\mathbf{v}$ , ahol  $\mathbf{v}$  az áramlás sebessége. A szubsztanciális (tömeg)mérleg pedig:  $d\rho/dt + \rho\text{div}\mathbf{v}=0$ . Könnyen látható, hogy  $\text{div}\mathbf{v}=\Sigma((\partial(dq_i/dt)/\partial q_i) + (\partial(dp_i/dt)/\partial p_i))=\Sigma((\partial((\partial H/\partial p_i)\partial q_i) - (\partial(\partial H/\partial q_i)/\partial p_i))=0$ , tehát a fázisfolyadék inkompresszibilis. Más szóval ha a fázistér egy részének térfogatát nézzük, ez a térfogat a fázistér természetes mozgása során megmarad – ezt nevezik Liouville tételének, és ez a konzervatív hamiltoni rendszerekre jellemző.

Azt kaptuk tehát, hogy a fázisfolyadék inkompresszibilis, azaz szubsztanciális időderiváltja zérus:  $d\rho/dt=0$ . A lokális időderiváltra  $d\rho/dt=\partial\rho/\partial t + [\rho, H]$  miatt az adódik, hogy  $\partial\rho/\partial t = -[\rho, H]$ .

Stacionárius sokaságot tehát akkor kaphatunk, ha  $[\rho, H]=0$ . Ez teljesül, ha  $\rho$  a  $H$  függvénye, mert ekkor  $[\rho, H]=d\rho/dH[H, H]=0$ . A legfontosabb statisztikus sokaságok sűrűségfüggvénye valóban a  $H$  függvénye, ezért ezek a sokaságok stacionáriusok, a fázisfolyadékuk inkompresszibilis és áramlása stacionárius.

Kanonikus sokaság. Kézenfekvő lenne feltételezni, hogy a sűrűség állandó. Ez azt jelentené, hogy a fázistérben nincsenek kitüntetett részek, csak a térfogattól függ annak valószínűsége, hogy a rendszer ott van. Ha azonban adott a hőmérséklet, akkor ez a feltétel már nem igaz: a rendszer a kisebb energiájú állapotokban nagyobb valószínűséggel található. Adott  $T$  hőmérsékletű rendszert ír le a kanonikus eloszlás, amelynek a sűrűségfüggvénye:  $\rho=\rho_0\exp(-H/kT)$ , ahol  $\rho_0$  a normálási feltételből adódik,  $k$  pedig a Boltzmann-állandó.

A kanonikus eloszlás alkalmazásaként tekintsünk két egyszerű problémát: ideális gáz sebességeloszlását, valamint a barometrikus formulát. Ezekben az esetekben és sok más fontos alkalmazásban lényegileg a statisztikus sokaság elemeinek az energia szerinti eloszlása érdekel bennünket. Általánosságban elmondható, hogy ilyenkor a fázistert  $E$  és  $E+dE$  közti energiahéjakra bontjuk. Jelöljük a fázistér  $e$  részének térfogatát, (ami mivel vékony elemi héjról van szó, ezért arányos  $dE$ -vel) így:  $d\Omega=g(E)dE$ . Ekkor tehát ebben a héjban  $Kg(E)\exp(-E/kT)dE$  fázisfolyadék lesz, ahol a  $K$  a normálásból adódik.

Barometrikus magasságformula. Tekintsünk egyetlen  $m$  tömegű molekulát egy függőleges, végtelen magas hengerben. A falat most nem merev falnak tételezzük fel, hanem molekuláris szerkezetű  $T$  hőmérsékletű falnak, amivel a molekula ütközik, energiát vesz fel vagy ad le a faltól, így áll be a termikus egyensúly a fallal. Mi a valószínűsége, hogy  $z$  és  $z+dz$  közötti magasságban legyen a molekula? Mivel most az impulzustérrel nem kell

törődnünk, a fázistér szóbanforgó térfogata  $dz$ -vel arányos, s így a keresett eloszlás egyszerűen adódik a kanonikus eloszlásból:

$f(z) = K \exp(-mgz/kT)$ , ahol  $K$  normálási konstans. Ha az ideális gáz molekulái eloszlását nézzük a függőleges hengerben, ebből azt kapjuk, hogy a gáz  $\rho$  sűrűsége exponenciálisan csökken a magassággal:

$\rho(z) = \rho_0 \exp(-mgz/kT) = \rho_0 \exp(-Mgz/RT)$ , ahol  $M$  a moláris tömeg,  $R$  a gázállandó,  $\rho_0$  pedig a gáz sűrűsége a  $z=0$  szinten. Izoterm  $T$  hőmérsékletű gázzal lévén szó, a nyomás ugyanígy változik:  $p(z) = p_0 \exp(-mgz/kT) = p_0 \exp(-Mgz/RT)$ ,

Maxwell-Boltzmann sebességeloszlás. Rendszerünk álljon egyetlen  $m$  tömegű tömegpontból, ami egy  $V$  térfogatú edénybe van bezárva. Nézzük meg, mennyi a valószínűsége annak, hogy a pont sebességének nagysága a  $v, v+dv$  intervallumba essen! A sűrűségfüggvénnyel kifejezve ez a valószínűség a szóban forgó fázistérfogatban lévő fázisfolyadék relatív mennyisége. Mivel a  $v$  és  $v+dv$  közötti rész a fázistérfogat impulzustérbeli részében egy  $mv$  sugarú,  $mdv$  vastagságú gömbhéj, ezért ez a valószínűség:  $\rho 4\pi m^3 v^2 dv V$ , feltéve, hogy  $\rho$  1-re normált, azaz a teljes fázistérben egységnyi fázisfolyadék van:  $\int \rho 4\pi m^3 v^2 dv V = 1$

A kanonikus eloszlás sűrűségfüggvényét használva azt kapjuk, hogy a keresett sebességeloszlás:

$f(v) = K v^2 \exp(-(1/2)mv^2/kT)$ , ahol a  $K$  konstans értéke a normálási feltételből határozható meg.

A kanonikus eloszlásból kijön az energia ekvipartíciójának tétele: Ha valamelyik koordináta vagy impulzus a  $H$  függvény egy különálló tagjában és kvadratikusan fordul elő, akkor erre a szabadsági fokra jutó energia átlaga:  $(1/2)kT$ .

## 11. A kinetikus elmélet alapjai

### Ideális gáz, klasszikus és kvantumstatisztikák.

A gázok kinetikus elmélete már jóval a statisztikus mechanika előtt megvolt. A statisztikus mechanikában a rendszert képzeljük el sok példányban, míg a gázok kinetikus elméletében a sokaság ténylegesen a gázt alkotó molekulák sokasága. A kinetikus elmélet eredményei egzaktul megkaphatók a statisztikus mechanikából, de egyszerűbb, kevesebb elméleti

megfontolást igénylő, bár kevésbé egzakt megfontolásokból is megkaphatók.

Az ideális gáz egyforma részecskékből (tömegpontokból, molekulákból) álló rendszer. A most ismertetendő egyszerű gondolatmenet akkor is alkalmazható, ha a gáz "molekulái" a kvantummechanika törvényszerűségeit követő részecskék, pl. elemi részek.

A kvantumrendszerek egyik legfontosabb sajátága, hogy a fizikai mennyiségek nem vehetnek fel minden értéket, hanem kvantáltak, így pl. az energia megengedett értékei az  $E_i$   $i=1,2,\dots$  energiaszintek. Az összes részecskék számát jelöljük  $N$ -nel, az  $i$ -edik energiaszinten lévő részecskék számát jelöljük  $N_i$ -vel. A makroállapot megadása azt jelenti, hogy megmondjuk: melyik szinten hány részecske van, tehát a makroállapot az  $\{N_1, N_2, N_3, \dots\}$  sorozattal jellemezhető (szintek közötti eloszlás).

Az adott makroállapoton belül még általában nagyon sok lehetőség van. A mikroállapot a lehető legrészletesebb leírást adja meg.

Jelöljük az  $i$ -edik energiaszinten lévő állapotok (cellák) számát  $g(E_i)$ -vel. A kvantummechanikában ez a szám a stacionárius Schrödinger-egyenlet megoldásával adódik, pl. a H atom esetén a főkvantumszám adja meg az energiát, míg az adott főkvantumszámhoz tartozó állapotokat a mellék-, mágneses és spinkvantumszámok adják meg. Klasszikus részecskékre az adott energiahéj térfogatával arányosnak vesszük az állapotok számát, mégpedig úgy, hogy a fázistérfogatot  $h^3$  térfogatú cellákra osztjuk, minden cella egy állapotnak felel meg. Ez az eljárás azt a szemléletet tükrözi, hogy bár a részecskék mindenképpen kvantumviselkedést mutatnak, bizonyos közelítésben klasszikusként is felfoghatók, de beépítjük a Heisenberg-féle határozatlansági relációt: a  $h^3$  nagyságú térfogaton belül már a szükségszerű mérési hibák miatt további felbontásnak nincs fizikai jelentősége.

Ilyen megfontolással a klasszikus és kvantum ideális gáz együtt tárgyalható.

A feladat a makroállapot meghatározása termodinamikai egyensúlyban,  $T$  hőmérsékleten. Jelöljük  $W$ -vel az adott makroállapothoz tartozó mikroállapotok számát, ez a makroállapot statisztikus súlya (termodinamikai valószínűsége). Az adott energiaszinten belül tehát egyformán valószínűnek tekintjük a különböző állapotokat.

A különböző makroállapotokhoz különböző  $W$  tartozik. Keressük a legvalószínűbb makroállapotot, azaz azt, amire  $W$  maximális. Két mellékfeltételt azonban figyelembe kell vennünk:

$\sum N_i = N$  (az összes molekula száma adott)

$\sum N_i E_i = E$  (a rendszer összenergiája adott).

Vezessük be a betöltési számot:  $f(E_i) = N_i/g(E_i)$ . A  $W =$  maximum követelményből a fenti mellékfeltételekkel meghatározhatjuk a legvalószínűbb eloszlást, az ehhez tartozó betöltési szám adja meg termodinamikai egyensúlyi állapotban az adott szinten a cellák betöltöttségét: átlagosan hány részecske jut egy cellára.

A  $W$  kiszámítási módjánál térnek el az egyes statisztikák. A klasszikus (Maxwell-Boltzmann) statisztikában a részecskék megkülönböztethetők, és így két részecske felcserélése más mikroállapothoz vezet. A kvantummechanikai részecskék elvileg megkülönböztethetetlenek: a részecskék cseréje nem vezet más mikroállapothoz. A klasszikus mikroállapot: melyik részecske melyik cellában van? A kvantum mikroállapot: hány részecske van az egyes cellákban?

A kvantummechanikai részecskék a spin szerint két osztályba tartoznak. A fermionok feles (más szóval páratlan) spinűek, a bozonok egész (más szóval páros) spinűek. A spin tulajdonképpen a részecske belső impulzusmomentuma, amelynek értéke a redukált Planck állandó felének ( $h/4\pi$ -nek) egész számú többszöröse lehet. Az elektronok, protonok, neutronok fermionok, spinjük  $h/4\pi$ , a foton pedig bozon, spinje  $h/2\pi$ ... Páratlan számú fermionból álló részecske is fermion, míg páros számú fermionból álló részecske bozon.

A fermionokra érvényes a Pauli-féle kizárási elv: egy állapotban legfeljebb egy részecske lehet, tehát a fermionoknál a mikroállapot megadása: megadjuk, mely cellák vannak betöltve. Bozonokra nincs ilyen korlát: egy állapotban akárhány bozon lehet. A háromféle statisztikában más a makroállapot statisztikus súlya, s így a maximális  $W$ -hez tartozó betöltési szám is. Összefoglalva a végeredményt, a betöltési szám általános alakja:

$$f(E) = 1/(a \exp(-E/kT) + b)$$

Maxwell-Boltzmann statisztika: megkülönböztethető részecskék,  $b=0$ .

Bose-Einstein statisztika: megkülönböztethetetlen részecskék,  $b=-1$ .

Fermi-Dirac statisztika: megkülönböztethetetlen részecskék, egy cellában nem lehet több részecske,  $b=1$ .

Az a paraméter a normálási feltételből jön ki. A fotonstatisztikának a jellegzetessége, hogy a fotonok összdarabszáma,  $N$  nincs megadva, a fotonok keletkezhetnek és elnyelődhetnek az üreg falában, s ekkor  $a=1$ .

A Bose-Einstein statisztika alacsony hőmérsékleten különös eredményre vezet. Előfordulhat, hogy az adott  $N$  részecskeszámhoz nem találunk megfelelő a értéket, s ekkor úgy vehetjük, hogy a részecskék egy – makroszkópikus szempontból is jelentékeny – része, mondjuk  $N_0$  alapállapotban ( $E=0$ ) van, az alapállapotú cellában zsúfolódik össze, csak a többi,  $N-N_0$  követi a BE-eloszlást. Ezzel az ún. Bose-kondenzációval magyarázható két, alacsony hőmérsékleti jelenség: a szupravezetés és a szuperfolyékonyság. A jelenségeket már majd száz éve észlelték: pár kelvinen egyes fémek ellenállása zérus lett, illetve a szuperfolyékony hélium áramlása veszteségmentes, nincs viszkozitás. Az alapállapotban lévő részecskék veszteségek, sűrűlódás nélkül tudnak mozogni, ezért ezekben a kivételes, csak kvantumelmélettel magyarázható transzportfolyamatokban nem lép fel disszipáció. A szupravezetés elméletében a fermion elektronok párokba állnak össze, és ezek a párok már bozonok.

### A makroszkópikus fogalmak elemi kinetikus értelmezése klasszikus MB-gázra.

Az energia ekvipartíciójából a gáz egy molekulájára átlagosan  $(f/2)kT$  kinetikus energia jut, ahol  $f$  a molekula szabadsági foka. Ha a molekulát merev testnek vehetjük, akkor egyatomosnál  $f=3$ , kétatomosnál  $f=5$ , többatomosnál (tipikus esetben, amikor a molekula atomjai nem egy egyenesben vannak)  $f=6$ .

Vezessük be a gáz molekuláira vett átlag jelölésére a csúcsos zárójelet:

$\langle b \rangle = \sum b_i / N$ , ahol  $b_i$  jelöli egy tetszőleges  $b$  fizikai mennyiségnek az  $i$ -edik részecskére vonatkozó értékét.

Egyatomos molekula esetén tehát

$(1/2)kT = \langle (1/2)m_i v_x^2 \rangle$ , hasonlóan az  $y$  és  $z$  komponensekre,

$(3/2)kT = \langle (1/2)mv^2 \rangle$

Az ideális gáz belső energiáját a molekulák kinetikus energiája jelenti, ezért egy mól gáz belső energiája:  $U = (f/2)RT$ .

Az áramsűrűség kinetikus értelmezéséhez tekintsünk egy kis felületet,  $e$  felületen időegység alatt átmenő molekulák számából a részecskeáramsűrűség (időegység alatt felületegységen átment részecskék száma) abban az esetben, ha minden molekula sebessége  $\mathbf{v}$ :

$$\mathbf{J} = \rho_N \mathbf{v} \quad \rho_N: \text{részecskeszámsűrűség}$$

Az áramsűrűség vektorának iránya megegyezik a sebességvektor irányával.

Ha a  $Q$  extenzív fizikai mennyiség egy molekulára vonatkozó értéke  $q$ , akkor ezen  $Q$  mennyiség áramsűrűségének  $x$  komponense a véletlenszerű mozgású ideális gázban

$$J_{Qx} = \rho_N \langle q v_x \rangle.$$

A nyomás kinetikus értelmezésénél azt tesszük fel, hogy a gáz molekulái az edény falával rugalmasan ütközhetnek, és az ütközéseknél fellépő átlagos impulzusváltozásból számítjuk ki a nyomást. Az edény  $x$  tengelyre merőleges falánál a becsapódó részecskékből eredő impulzus-áramsűrűség  $x$  komponense:

$J_{px} = (\rho_N/2) \langle m v_x^2 \rangle$ . Itt azért osztottunk 2-vel, mert csak a molekulák fele megy a fal felé. Egyetlen ütközésnél a becsapódó részecske impulzusának  $x$  komponense a rugalmas ütközés miatt éppen előjelet vált, s így az impulzusváltozásnál meg szoroznunk kell 2-vel. Az impulzustételből kapjuk a gáznak a falra gyakorolt nyomására, hogy

$$p = 2J_{px} = \rho_N \langle m v_x^2 \rangle = (N_A/V) (m/M) kT$$

amiből adódik a gáztörvény:  $pV = nRT$ ,

ahol  $n$  a mólszám.

A transzportfolyamatok számításához a nemstacionárius (nemegyensúlyi) sokaságok statisztikus mechanikáját kell használni, ez az egzaktabb elmélet.

A transzportfolyamatok elemi kinetikus leírásához számos közelítő feltételt teszünk. Mindenekelőtt bevezetjük a  $\langle v \rangle$  átlagsebességet. Itt már nem tekinthetünk el a gázmolekulák közötti ütközésektől, sőt, ezek az ütközések végzik a transzportot, szállítják a megfelelő extenzív mennyiségeket. Az ütközések véletlenszerűen követik egymást, két ütközés közötti átlagos szabad időt  $\tau$ -val jelöljük, a két ütközés között megtett átlagos utat átlagos szabad úthossznak nevezzük, és  $l$ -lel jelöljük.

Ezek kiszámításához tételezzük fel, hogy a molekulák  $r$  sugarú gömbök, és csak egy molekulát nézzünk mozgásában, a többi állónak tételezzük fel. A molekula  $t$  idő alatt átlagosan  $\langle v \rangle t$  utat tesz meg. Közben annyszor ütközik, amennyi molekula van egy  $4r^2\pi$  alapterületű,  $\langle v \rangle t$  magasságú, az ütközéseknél zezugosan tört csőben. Az átlagos szabad idő tehát az ütközések között:  $\tau = t / (\rho_N 4r^2\pi \langle v \rangle t)$ . Azzal, hogy a többi molekulát állónak tételeztük fel, hibát követtünk el, a nevezőben e hiba korrigálásakor bejön még egy  $\sqrt{2}$ -es szorzó. Tehát  $\tau = 1 / (\rho_N 4\sqrt{2} \phi \langle v \rangle)$ , ahol  $\rho_N$  a részecskeszámsűrűség, ami a gáz állapotegyenletéből:  $\rho_N = p/kT$ ,  $\phi$  pedig a hatáskeresztmetszet. Az átlagos szabad úthossz ebből:  $l = \langle v \rangle \tau = 1 / (\rho_N 4\sqrt{2} \phi)$ .

### A lineáris hővezetési törvény kinetikus levezetése.

Hővezetésnél a belső energia transzportja történik. Tegyük fel, hogy a hőmérséklet csak  $x$ -től függ. A belső energia gázban a molekulák kinetikus energiájának összege. Jelöljük egy molekula kinetikus energiáját  $e$ -vel, és tegyük fel, hogy a transzportot a gárrészecskék ütközése hozza létre. A hőmérsékleteloszlás miatt most  $x$ -nél van egy átlagos  $e$ , ezt jelöljük  $e(x)$ -szel. Egy nagyon leegyszerűsített képben az történik, hogy az  $x$  irányban mozgó molekula az ütközésnél leadja a fölös (excess) energiáját, és felveszi az adott  $x$  értéknek megfelelő átlagos értéket, tehát úgy tekinthetjük, mintha a molekulák ezt a fölös energiát szállítanák csak. A fölös energia pedig abból adódik, hogy az előző ütközésnél felvette az ottani  $(x-l)$ -hez tartozó  $e$  értéket, tehát a fölös energia:  $e(x-l) - e(x) = -l \partial e / \partial x$ .

Következő közelítésként feltesszük, hogy a molekulák harmada mozog az  $x$  tengely irányában és átlagosan  $\langle v \rangle$  sebességgel. Ezért az általuk szállított belső energia, a belső energia áramsűrűsége ( $x$  irányban történik a hőtranszport):

$$J_x = -(1/3) \rho_N l \partial e / \partial x \langle v \rangle$$

Mivel az ekvipartíció tétele szerint  $e = f k T / 2$ , ahol  $f$  a molekula belső szabadsági foka, egyatomosra  $f = 3$ , kiadódik tehát a Fourier-féle hővezetési törvény:

$$J_x = -\lambda \partial T / \partial x,$$

$$\lambda = (1/3) k l \rho_N \langle v \rangle = (1 / (12\sqrt{2})) k \langle v \rangle / \phi,$$

ahol  $k$  a Boltzmann-konstans,  $l$  az átlagos szabad úthossz,  $\rho_N$  a részecskeszámsűrűség,  $\langle v \rangle$  az átlagsebesség,  $\phi$  pedig a molekula hatáskeresztmetszete.