

36 Termokinetika

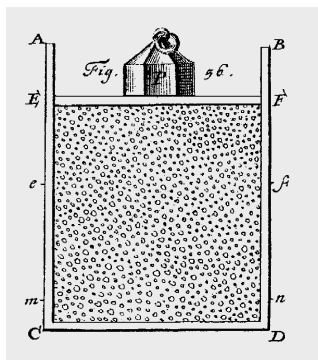
Idealni plin – Tlak in temperatura – Porazdelitev po legi – Porazdelitev po hitrosti – Makrostanja in mikrostanja – Porazdelitev po energiji – Fazni prostor stanj – Ekviparticija energije – Specifične toplote – Ravnovesni pojavi – Transportni pojavi – Difuzija primesi – Prevajanje toplote – Termično gibanje

36.1 Idealni plin

Toplotni pojavi in toplotne lastnosti teles (pritisk plina, temperatura snovi, notranja energija, specifična toplota, toplotna prevodnost itd.) so bili do zdaj obravnavani fenomenološko. Nismo se preveč vpraševali, zakaj so takšni, kot so. Ker pa je snov sestavljena iz delcev – atomov in molekul, bi se morale makroskopske lastnosti teles izraziti preko mikroskopskih lastnosti teh delcev, to je z njihovimi masami, legami, hitrostmi in medsebojnimi silami. Te naloge se hočemo zdaj lotiti.

Model plina

Najpreprostejša telesa so čisti plini. Tak plin si predstavljamo kot roj enakih molekul, ki se kaotično gibljejo v vse strani in pri tem trkajo med seboj in s stenami posode. Same molekule so lahko sestavljene iz enega ali iz več atomov. Kot vemo iz poskusa z oljnim madežem [23.6], imajo atomi velikost $\sim 0,1$ nm. Do nadaljnjega privzamemo, da so molekule majhne v primerjavi s potjo med dvema zaporednima trkoma in da so trki popolnoma elastični, to je, da se pri njih ohranja kinetična energija. Razen ob trkih naj molekule ne vplivajo druga na drugo. Rečemo, da je to *idealni plin* oziroma njegov *kinetični model* (BERNOULLI, D.).



Slika 36.1 Kinetični model plina. To je roj istovrstnih molekul, ki se nenehno gibljejo in elastično trkajo. (Bernoulli, D., 1738)

Maso posamične molekule označimo z m_1 in hitrost njenega težišča z v . Število molekul N na prostorninsko enoto V poimenujmo *številsko gostota*:

$$n = \frac{N}{V}. \quad (36.1)$$

Plinska enačba

V znani plinski enačbi $pV = (m/M)R^*T$ zapišimo maso plina kot $m = m_1N$ in molarno maso kot $M = m_1N_A$. Tako dobi enačba obliko

$$p = nkT \quad (36.2)$$

$$k = \frac{R^*}{N_A}.$$

Sorazmernostni koeficient k poimenujemo *termična konstanta*. Ta je popolnoma določena s plinsko konstanto in s kilomolom. Žal za slednjega poznamo (zaenkrat) le red velikosti, namreč $N_A \sim 10^{27}$, kar vodi na oceno $k \sim 10^{-23} \text{ J/K}$. Iz enačbe razberemo, da je tlak plina odvisen le od temperature plina in od številske gostote molekul. Očitno je, da imata dva plina, recimo kisik in vodik, zaprta vsak v svojo posodo z batom in izpostavljena enaki zunanji temperaturi in pritisku, enako število molekul na prostorninsko enoto. In koliko jih je? Pri $p = 1 \text{ atm}$ in $T = 300 \text{ K}$ izračunamo ogromnih $n = p/kT \sim 10^{26}/\text{m}^3$.

S številsko gostoto molekul je določena tudi njihova povprečna medsebojna razdalja: $l^3 = V/N = 1/n$. V zraku pri standardnih pogojih znaša $l \sim 1 \text{ nm}$, torej desetkrat toliko, kot so molekule velike.

36.2 Tlak in temperatura

Kinetični tlak

Ko plinska molekula s komponento hitrosti v_x zadene ob steno, se od nje odbije z nasprotno enako hitrostjo. Sprememba gibalne količine pri tem znaša $2m_1v_x$. V času t trčijo ob steno vse molekule, ki so oddaljene od nje za največ v_xt . Na ploskovno enoto S torej zadene nv_xtS molekul, kar pomeni spremembo gibalne količine za $nv_xtS \cdot 2m_1v_x$. Ta sprememba, deljena s časom in ploskvijo, je tlak na steno: $p = 2nm_1v_x^2$.

Upoštevati moramo še dvoje. Prvič, nimajo vse molekule enake hitrosti: v_x^2 so različni. Zato moramo vzeti povprečje kvadratov hitrosti vzdolž smeri x . Ker pa pri tem povprečujemo kvadrate tako pozitivnih kot negativnih hitrosti, moramo od tega povprečja vzeti le polovico: $p = nm_1\langle v_x^2 \rangle$. Drugič, molekule se ne gibljejo le v smeri x , ampak tudi v smereh y in z . Povprečja kvadratov hitrosti v teh smereh so enaka. Zato velja $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$. Tako dobimo

$$p = \frac{1}{3} nm_1\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n\langle m_1v^2/2 \rangle. \quad (36.3)$$

Translacijska energija

Pritisk plina je torej sorazmeren s številsko gostoto molekul in z njihovo povprečno translacijsko energijo. Enačbo lahko zapišemo tudi v obliki $p = \frac{1}{3}\rho\langle v^2 \rangle$. Iz nje določimo *standardno hitrost* $v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ molekul pri znanem tlaku in gostoti. Kisik v posodi z batom pri standardnih pogojih ima gostoto $\rho = 1,3 \text{ kg/m}^3$, zato imajo molekule $v_{\text{rms}} \approx 500 \text{ m/s}$. Vodikove molekule so 16-krat lažje od kisikovih, zato je njihova hitrost $\sqrt{16} = 4$ -krat večja, torej okrog 2000 m/s . Mimogrede opazimo, da je izračunana hitrost molekul nekoliko večja od hitrosti zvoka v zraku. To je razumljivo, saj

razredčine in zgoščine ne morejo potovati hitreje, kot se v povprečju gibljejo molekule.

Njeno izenačevanje Kaj pa, če je plin mešanica iz dveh vrst molekul z maso m_1 in m_2 ? Tedaj se zdi očitno, in do morebitnega preklica privzamemo kot resnično, da medsebojni trki poskrbijo, da je povprečna translacijska energija vsake vrste molekul enaka:

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle. \quad (36.4)$$

Seveda velja to tudi za več vrst molekul. In ne samo za molekule v plinu, med katerimi ni sil (razen ob trkih), ampak tudi za tiste, med katerimi vladajo sile, na primer v gosti tekočini ali trdnini. Prenos in izenačevanje kinetične energije med elastičnimi molekulami pač nista odvisna od sil, ki vladajo med njimi, ampak zgolj od njihovih mas in relativnih hitrosti. Po analogiji velja povedano tudi za atome v molekuli in za atome v kristalu. Vsak delec – atom ali molekula ali zrno snovi – ne glede na svojo maso in sestavo ima enako povprečno translacijsko energijo. Težji delci se gibljejo počasneje in lažji hitreje.

Temperatura snovi Primerjava plinske enačbe $p = nkT$ in enačbe za kinetični pritisk plina $p = (2/3)n\langle m_1 v^2/2 \rangle$ pove

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (36.5)$$

Povprečna translacijska energija molekul (take ali drugačne vrste) v plinu je torej sorazmerna z njegovo temperaturo, kakor smo jo definirali s plinskim termometrom. Drugače rečeno: tisto, kar imenujemo temperatura, je (preimenovana) povprečna translacijska energija molekul.

Na zapisano povezavo med temperaturo in translacijsko energijo lahko pogledamo tudi kot na definicijo temperature preko termičnega gibanja. Potem iz nje in iz enačbe za kinetični pritisk takoj sledi plinski zakon: $pV \propto T$. S tem je ta eksperimentalno ugotovljeni zakon povzdignjen v izrek, ki sledi iz izreka o gibalni količini, ta pa seveda iz osnovne enačbe gibanja.

Notranja energija molekul Translacijska energija molekule ni njena celotna kinetična energija. Slednja je, po definiciji, enaka vsoti kinetičnih energij vseh njenih atomov. To vsoto lahko vedno zapišemo kot vsoto translacijske energije težišča molekule ter kinetične energije relativnih gibanj atomov glede na težišče. Zadnjo pa lahko v posebnih primerih zapišemo kot vsoto rotacijske in nihajne energije molekule.

36.3 Porazdelitev po legi

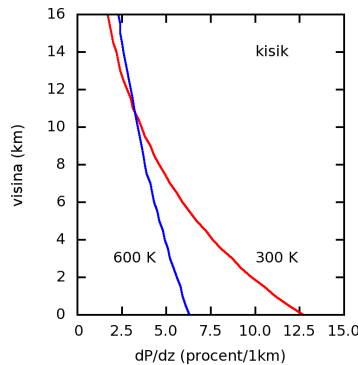
Zemeljsko ozračje Če na plin v posodi ne vpliva nobena zunanja sila ali je ta šibka in posoda majhna, so molekule porazdeljene po prostoru

enakomerno, to je, njihova številska gostota je povsod enaka. Tako je, na primer, z zrakom v sobi. Na molekule sicer deluje teža, vendar je termično gibanje dovolj močno, da preprečuje molekulam kopičenje pri tleh. Drugače je v zemeljskem ozračju. Privzemimo, da je ozračje izotermno, čeravno to ne drži povsem. Potem vemo (22.5), da pada pritisk z višino takole:

$p = p_0 \exp -Mgz/R^*T$. Pritisk izrazimo kot $p = nkT$ in kilomolsko maso kot $M = m_1N_A$, pa dobimo

$$n = n_0 e^{-m_1gz/kT}. \quad (36.6)$$

Številska gostota molekul se torej z višino zmanjšuje. Računali smo le za molekule ene vrste in za njihov delni tlak oziroma delno gostoto. Seveda velja enačba za katerokoli vrsto molekul v zračni mešanici. Lažje molekule (dušik) bi morale zato počasneje pojmati z višino kot težje (kisik). Zaradi konvektivnega mešanja zraka pa česa takega ne opazimo.



Slika 36.2 Porazdelitev molekul kisika v težnem polju Zemlje. Izračunane so vrednosti za dve temperaturi.

Nad izbrano talno ploskvijo S ima ozračje obliko stolpca, v katerem je N molekul. V plasti dz je delež $dN/N = dP$ molekul. Ker $n = NdP/Sdz \propto dP/dz$, lahko porazdelitev molekul po višini zapišemo tudi kot

$$\frac{dP}{dz} = A e^{-m_1gz/kT}. \quad (36.7)$$

Normirna konstanta A je določena s pogojem $\int (dP/dz)dz = 1$, torej

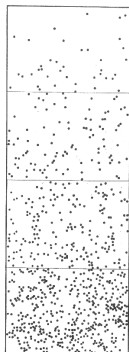
$$A = \frac{m_1g}{kT}. \quad (36.8)$$

Pri nizkih temperaturah ali močni težnosti je normirna konstanta velika: tedaj so prevladujoče zasedene spodnje plasti ozračja. Pri visokih temperaturah ali šibki težnosti pa postane konstanta majhna: tedaj je zasedenost približno enaka po vseh višinah.

Umetne molekule

Zapisana porazdelitev ne velja zgolj za molekule v ozračju, temveč tudi za drobne prašne delce v mirni sobi in za drobne kalne delce v stoječi vodi. Saj so ti delci nečistoč pravzaprav orjaške molekule in imajo enako povprečno translacijsko energijo kot okoliške prave molekule zraka ali vode.

To nas navede na naslednjo zamisel. Naredimo drobne kroglaste "molekule" znane velikosti in mase ter jih vrzimo v vodo. Potem preštejmo, z mikroskopom, njihovo številsko gostoto na dveh višinah. Iz razmerja teh dveh gostot nato izračunajmo termično konstanto, saj so vse ostale količine poznane oziroma merljive!



Slika 36.3 Porazdelitev gumijastih kroglic v vodi po višini. Kroglice imajo premer $0,6\ \mu\text{m}$. Navpični razmiki so zarisani na $10\ \mu\text{m}$. Prikazana je risba na podlagi fotografskih slik. (Perrin, 1913 / predelava Pohl, 1969)

Zamisel je odlična, izvedba pa, kot ponavadi, težka. Kot spretnemu eksperimentatorju nam vendarle uspe (PERRIN). Iz gumijeve smole z znano gostoto izdelamo kroglice premera $0,6\ \mu\text{m}$. (Gumo raztopimo v alkoholu. Raztopini primešamo vodo, da izpadejo drobne kroglice. Te so različnih velikosti. Ločimo jih s centrifugiranjem.) Z velikostjo kroglic je natančno določena tudi njihova masa (reda velikosti $10^{-10}\ \text{mg}$). Kroglice spustimo v vodo znane temperature, kjer se jim teža ustrezno zmanjša zaradi vzgona. Mikroskop naravnamo na različne globine, fotografiramo vidna polja in na fotografijah preštejemo ostro vidne delce. Številska gostota kroglic se prepolovi približno preko razdalje $10\ \mu\text{m}$. Tako uspemo določiti

$$k = 1,4 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}. \quad (36.9)$$

S tem so mnogo natančneje kot do sedaj določeni tudi kilomol $N_A = R^*/k$, atomska masna enota $u = 1\ \text{kg}/N_A$ in celo osnovni naboj $e_0 = F/N_A$:

$$\begin{aligned} N_A &= 6,0 \cdot 10^{26} \\ u &= 1,7 \cdot 10^{-27}\ \text{kg} \\ e_0 &= 1,6 \cdot 10^{-19}\ \text{As}. \end{aligned} \quad (36.10)$$

Tudi velikost plinskih molekul lahko na novo ocenimo iz njihove gostote v tekoči fazi: $\rho_{\text{liq}} = m_1/(2r)^3$. Za vodno molekulo, ki ima maso $m_1 = 18\ u$, izračunamo premer $0,3\ \text{nm}$.

36.4 Porazdelitev po hitrosti

Molekule v plinu se torej nenehno gibljejo. Kakšna pa je pravzaprav njihova porazdelitev po hitrosti? Opazujmo prostornino, v kateri je številska gostota molekul povsod enaka, recimo sobo ob morju. Delež molekul dP , ki imajo hitrost na intervalu $v_x \pm dv_x/2$, označimo z $f(v_x)dv_x$. Hitrosti v treh smereh so med seboj neodvisne, zato je delež molekul na hitrostnem

intervalu $v_x \pm dv_x/2$, $v_y \pm dv_y/2$, $v_z \pm dv_z/2$ enak produktu $f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$.

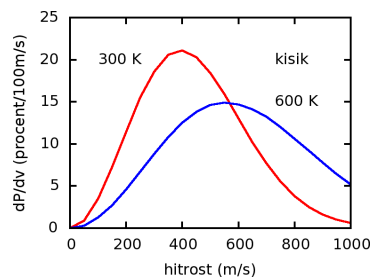
Velikost hitrosti

Ker so vse smeri enakovredne, mora biti porazdelitev odvisna zgolj od celotne hitrosti molekule, nič od njenih komponent: $f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Temu pogoju zadošča funkcija $f(v_x) = A \exp(-Bv_x^2)$ in podobno za preostali dve komponenti. Konstanti A in B bo treba še določiti. Predznak minus smo pritaknili zato, ker mora biti pri čedalje večjih hitrostih čedalje manj molekul. Delež molekul na majhnem hitrostnem intervalu je torej enak $A^3 \exp(-B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)) dv_x dv_y dv_z = A^3 \exp(-Bv^2) dv_x dv_y dv_z$. Upoštevamo $dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi$ in integriramo po obeh kotih, pa dobimo $f(v)dv = A^3 \exp(-Bv^2) 4\pi v^2 dv$.

Konstanti A in B določimo iz dveh pogojev: normiranosti $\int f(v_x)dv_x = 1$ in povprečne kinetične energije $\int \frac{1}{2} m_1 v_x^2 f(v_x)dv_x = kT/2$. Izračun integralov pove $B = m_1/2kT$ in $A = \sqrt{B/\pi}$, torej (MAXWELL)

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dv_x} &= A e^{-m_1 v_x^2 / 2kT} \\ \frac{dP}{dv} &= A^3 4\pi v^2 e^{-m_1 v^2 / 2kT} \\ A &= \left(\frac{m_1}{2\pi kT} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (36.11)$$

Porazdelitev plinskih molekul po hitrosti težišča ni nič odvisna od njihove številske gostote, ampak le od temperature. V sobi na vrhu izotermnega ozračja je zato prav taka kot v sobi na njenem dnu.



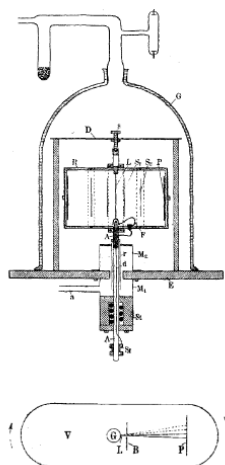
Slika 36.4 Porazdelitev kisikovih molekul po hitrosti. Izračunane vrednosti za dve temperaturi.

Iz pogoja $df/dv = 0$ določimo hitrost v maksimumu porazdelitve, to je, najverjetnejšo oziroma *modalno hitrost*: $v_{\text{mod}} = \sqrt{(2/3)}v_{\text{rms}}$. Iz porazdelitvene funkcije izračunamo *povprečno hitrost* $v_{\text{ave}} = \int v f dv = \sqrt{(8/3\pi)}v_{\text{rms}}$. Modalna in povprečna hitrost sta obe manjši od standardne, prva za 20 % in druga za 10 %. Pri takšni natančnosti je vseeno, katero izmed treh proglasimo za "povprečno" in jo označimo z $\bar{v}$.

Meritve hitrosti

Napovedane hitrosti molekul hočemo preveriti s poskusom. Platinasto žico, prevlečeno s srebrom, segrevamo s tokom. Iz nje izletajo atomi srebra. Žico namestimo v os navpičnega valja z

navpično režo v plašču. Iztekajoče srebrove atome ujame na zaslon. Ko valj miruje, se naredi na zaslonu tanka srebrna črta. Valj zavrtimo in črta na zaslonu se razširi. Debelina plasti srebra na izbranem mestu črte pove relativno število atomov, ki so tja prileteli. Z mikroskopom najdemo lego maksimalne debeline. Tja je priletelo največ atomov. Iz razsežnosti valja in hitrosti vrtenja (okrog 2000 obratov na minuto) določimo, kakšne so bile hitrosti teh atomov. S tem smo določili najverjetnejšo hitrost. Dobro se ujema z napovedano hitrostjo pri temperaturi žice.



Slika 36.5 Meritev hitrosti molekul. Iz vroče žice izletavajo atomi srebra skozi režo vrtečega se valja in padajo na zaslon. Debelina srebra na zaslonu v odvisnosti od zasuka kaže hitrostno porazdelitev. (Stern, 1920)

Poskus lahko še izboljšamo. Nitko vzamemo iz valja in njene iztekajoče atome z zaporednimi zasloni z luknjicami oblikujemo v snop. Valj se vrti kot prej in srebro se nabira na njegovi notranji strani nasproti reže. Relativno debelino srebrnega sloja določimo z njegovo svetlobno prepustnostjo.

Pobeg plinov

Dovolj hitre molekule na vrhu ozračja lahko pobegnejo v vesolje. Za to morajo imeti ubežno hitrost preko 11 km/s [19.11]. Pri težnosti in temperaturah, kakršne vladajo na Zemlji, je delež takih molekul neznamen. Zemlja ne izgublja ozračja. Drugače je z Mesecem. Opazovanja zvezd ob njegovem robu kažejo, da nima ozračja. Morda ga je nekoč imel, vendar je njegova težnost premajhna, da bi ga bil obdržal. Okrog majhnih lun v Osončju nasploh ne pričakujemo ozračij, zlasti ne iz lahkih plinov.

36.5 Makrostanja in mikrostanja

Porazdelitev molekul ozračja po višini opisuje funkcija $\exp(-m_1gz/kT)$, porazdelitev po hitrosti pa, na primer, funkcija $\exp(-m_1v_x^2/2kT)$. Obe porazdelitvi imata obliko $\exp(-\text{energija}/kT)$. To nas navaja na misel, da se molekule plina pravzaprav razporejajo po njim dostopnih energijah, potencialnih in kinetičnih, na določen način, namreč eksponentno. Porazdelitev po legi in hitrosti pa je zgolj drugotna posledica. Kaj neki bi bil temu vzrok?

Energijska stanja Zamislimo si plin delcev (atomov ali molekul). Predpostavimo, da so vsakemu delcu na razpolago energijska stanja E_i . Zaradi lažjega razmišljanja naj bodo ta stanja diskretna. Predstavljajmo si jih kot navpično lestev s klini. Vsak klin označuje eno energijsko stanje. Delci se lahko porazdelijo po klinih na različne načine. Nekaj jih gre na prvega, nekaj na drugega itd. Odkriti hočemo vzrok, zakaj jih najdemo na vsakem klinu ravno toliko, kot je treba, in ne več ali manj.

Makrostanja Recimo, da imamo štiri delce A, B, C in D ter lestev s klini 0, 1, 2, 3 ... energijskih enot. Delce hočemo razporediti po klinih tako, da bo njihova skupna energija 3 energijske enote. To lahko naredimo takole: (1) 1 delec gre na klin 3, 3 delci na klin 0; ali (2) 1 na 2, 1 na 1 in 2 na 0; ali (3) 3 na 1 in 1 na 0. Rečemo, da so to tri *makrostanja* za predpisano energijo 3 enote.

Tabela 36.1. Porazdelitev štirih delcev A, B, C, D po energijskih nivojih 0, 1, 2 ... enot tako, da je energija vsake porazdelitve enaka 3 enote. Možna so tri makrostanja (1), (2) in (3) s pripadajočimi mikrostanji. Največ mikrostanj ima makrostanje (2), zato je najbolj verjetno. Z malo domišljije v njem že vidimo eksponentno ozračje.

(1)													
3	*	A	B	C	D								
2	–	–	–	–	–								
1	–	–	–	–	–								
0	***	BCD	ACD	ABD	ABC								
(2)													
3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2	*	A	A	A	B	B	B	C	C	C	D	D	D
1	*	B	C	D	A	C	D	A	B	D	A	B	C
0	**	CD	BD	BC	CD	AD	AC	BD	AD	AB	BC	AC	AB
(3)													
3	–	–	–	–	–								
2	–	–	–	–	–								
1	***	BCD	ACD	ABD	ABC								
0	*	A	B	C	D								

Mikrostanja Makrostanje (1) je lahko doseženo tako, da gre na klin 3 bodisi delec A, B, C ali D, trije preostali pa na klin 0. Očitno so to 4 načini za tvorjenje tega makrostanja. Rečemo, da je makrostanje doseženo preko 4 *mikrostanj*.

Makrostanje (2) dosežemo takole: na 2 gre bodisi A, B, C ali D; vsakič gre na 1 eden izmed preostalih treh; in vsakič gresta preostala dva na 0. Očitno je to makrostanje doseženo preko $4 \cdot 3 = 12$ mikrostanj.

Makrostanje (3) pa dosežemo takole: na 1 gredo trije izmed A, B, C, D, preostali osamelec pa na 0. To so 4 mikrostanja.

Verjetnost mikrostanj
in makrostanj

Postulirajmo, da so vsa mikrostanja enako verjetna. To je, *izbrani delce* se v dovolj dolgem času enako mnogokrat znajde v vsakem od njih. Ne vidimo namreč razloga, da bi se v kakem mikrostanju znašel bolj pogosto kot v drugem. To pa pomeni, da se *sistem delcev* znajde v makrostanju (2) večkrat kot v drugih dveh makrostanjih. Naravno je postulirati: verjetnost, da se sistem znajde v nekem makrostanju, je enaka njegovemu deležu mikrostanj. Torej: verjetnost za makrostanje (1) je $4/(4+12+4) = 4/20 = 0,2$; za makrostanje (2) je $12/20 = 0,6$; in za makrostanje (3) je $0,2$.

Kakor stvari stojijo, bo v večini primerov, ko sistem pogledamo, ta v makrostanju (2), redkeje pa v preostalih dveh makrostanjih. Eno makrostanje, namreč (2), takorekoč štrli iz vseh makrostanj. Če je delcev več, je to štrljenje še mnogo bolj izrazito. Skoraj vedno potem najdemo sistem v tem makrostanju.

36.6 Porazdelitev po energiji

Število mikrostanj v
makrostanju

Kar smo povedali za sistem štirih delcev, posplošimo na množico N enakih delcev, zaprtih v prostornini V . Vsakemu delcu so na voljo energije $E_0, E_1, E_2 \dots$. Koliko je načinov, da na teh energijskih nivojih $E_0, E_1, E_2, \dots$ čepi $N_0, N_1, N_2 \dots$ delcev, pri čemer $\sum N_i = N$ in $\sum N_i E_i = E$? Drugače rečeno: dano je makrostanje $(N_0, N_1, N_2 \dots)$; preko koliko mikrostanj je lahko doseženo? Razmišljanje v primeru štirih delcev nas pouči:

$$B = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots} \quad (36.12)$$

V omenjenem primeru res velja $B(3,0,0,1) = 4!/3!0!0!1! = 4$, $B(2,1,1) = (4!/2!1!1!) = 12$ in $B(1,3) = 4!/1!3! = 4$. Izmed njih je največji $B(2,1,1)$.

Makrostanje z največ
mikrostanji

Izmed vseh možnih makrostanj hočemo zdaj najti tistega, ki ima največ mikrostanj, to je, najti hočemo takšen nabor $(N_0, N_1, N_2 \dots)$, da bo $B(N_0, N_1, N_2 \dots)$ maksimalen, pri čemer smo omejeni z zahtevama $\sum N_i = N$ in $\sum E_i N_i = E$.

Ker je N zelo velik, uporabimo znano aproksimacijo iz [33.6], namreč $\ln N! = N \ln N - N$, in sicer tako za $N!$ kot za posamične $N_i!$, pa dobimo $\ln B = N \ln N - \sum (N_i \ln N_i - N_i)$.

Ker je $\ln B$ naraščajoča funkcija B , je maksimiranje prve enako maksimiranju druge. V maksimumu mora veljati $d \ln B = 0$, torej (ker je N konstanten) $\sum \ln N_i dN_i = 0$. Pri variiranju dN_i mora za oba pogoja veljati $dN = \sum dN_i = 0$ in $dE = \sum E_i dN_i = 0$.

Vsem trem enačbam hkrati zadostimo, kakor vemo iz vezanih ekstremov [30.9], če postavimo $\sum (\ln N_i + \alpha + \beta E_i) dN_i = 0$ z neznanima parametroma α in β . Spremembe dN_i so zdaj poljubne. Da bo zapisana enačba veljala za vse dN_i , mora biti

$\ln N_i + \alpha + \beta E_i = 0$ za vsak i . Torej je najbolj verjetna porazdelitev, tista z največ mikrostanki, naslednja: $N_i = \exp(-\alpha) \exp(-\beta E_i)$.

Da bo porazdelitev v skladu z že znanima porazdelitvama molekul po legi in hitrosti, moramo postaviti $\beta = 1/kT$. Drugo konstanto dobimo iz normirnega pogoja. Ker

$\sum N_i = \sum \exp(-\alpha) \exp(-E_i/kT) = N$, imamo

$\exp(-\alpha) = N / \sum \exp(-E_i/kT)$, torej ob upoštevanju $N_i/N = P_i$:

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT} \quad (36.13)$$

$$Z = \sum e^{-E_i/kT}.$$

Sorazmernostno konstanto smo zapisali kot $1/Z$. To je iskana najverjetnejša porazdelitev plinskih delcev (atomov, molekul) po svojih (privzeto) diskretnih nivojih energije. Porazdelitev pove, kolikšen procent delcev P_i ima energijo E_i . Poimenujemo jo *kanonična porazdelitev* (BOLTZMANN).

Zvezna energijska stanja

Za zvezna energijska stanja – in taka smo doslej spoznali pri težni in kinetični energiji – si predstavljamo, da so nivoji zelo gosti. Tedaj preide diskretna porazdelitev v zvezno in normalizacijska vsota v integral:

$$dP = \frac{1}{Z} e^{-E/kT} dE \quad (36.14)$$

$$Z = \int e^{-E/kT} dE.$$

Zasedenost delčnih energijskih stanj, diskretnih ali zveznih, pojema eksponentno z naraščajočo energijo. Ali drugače rečeno: procent delcev, ki zasedajo kakšno svoje energijsko stanje, pojema z naraščajočo energijo.

Povprečna energija

Povprečna energija znaša $\langle E \rangle = \int E dP = (1/Z) \int E \exp(-\beta E) dE$. Opazimo $E \exp(-\beta E) = -d/d\beta \exp(-\beta E)$. Odvod izpostavimo iz integrala in dobimo $\langle E \rangle = -(1/Z) d/d\beta \int \exp(-\beta E) dE$, torej

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}. \quad (36.15)$$

To je povprečna energija enega delca. Notranja energija pa je vsota povprečnih energij vseh delcev, torej $E = N\langle E \rangle$. Zapisna relacija velja seveda tudi za diskretna stanja.

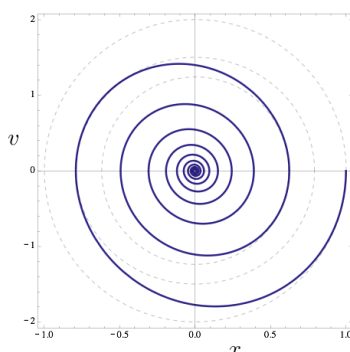
36.7 Fazni prostor stanj

Energija vsakega delca – atoma ali molekule – je odvisna od njegove lege in gibanja težišča; če je delec sestavljen, pa še dodatno od relativne lege in relativnega gibanja njegovih sestavnih delov glede na težišče. V posebnih primerih je to gibanje možno opisati kot vrtenje ali nihanje.

Fazne koordinate

Poglejmo najpreprostejši primer, ko je stanje posamičnega delca opisano le z lego $\mathbf{r}$ in s hitrostjo $\mathbf{v}$ njegovega težišča. Šesterico

$(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ poimenujemo *fazne koordinate* delca. Stanje izbranega delca v nekem trenutku si potem predstavljamo kot točko v *faznem prostoru* s šestimi medsebojno "pravokotnimi" koordinatnimi osmi.



Slika 36.6 Pot delca v dvodimenzionalnem faznem prostoru. Lega (abscisa) in hitrost (ordinata) sta izračunani za dušeno nihanje. (Gilchrist, A.)

Ko se delec giblje, njegova točka zarisuje krivuljo. V dolgem času obiše krivulja vse razpoložljive koticke faznega prostora. Tudi drugi delci imajo svoje točke, ki se gibljejo. Vse točke skupaj tvorijo nekakšen oblak. Gostota oblaka na mestu $(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ pove, kakšen delež točk, torej delcev, je v *faznem intervalu* $dx dy dz dv_x dv_y dv_z = d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$. V ravnovesnem stanju se gostota oblaka nikjer ne spreminja. Kolikor točk priteče v fazni element v povprečju, toliko jih tudi odteče. Majhne fluktuacije nas zaenkrat ne zanimajo. Primerjava sedimentne porazdelitve (36.7) in hitrostne porazdelitve (36.11) s kanonično porazdelitvijo (36.14) pove, da $dE \propto d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$ oziroma

$$dP = \frac{1}{Z} e^{-E(\mathbf{r}, \mathbf{v})/kT} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} \quad (36.16)$$

$$Z = \int e^{-E(\mathbf{r}, \mathbf{v})/kT} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}.$$

To je zvezna porazdelitev delcev po energiji v obravnavanem šestdimenzionalnem faznem prostoru. Z njo opišemo atomarne pline, recimo helij ali živosrebrno paro, pa tudi atomarne kristale, recimo baker ali oglje.

Atomarni sistemi

V atomarnem plinu ima vsak atom zgolj kinetično energijo $E = \frac{1}{2} m_1 v^2 = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2$. Ustrezajoča porazdelitev po faznem prostoru je že znana hitrostna porazdelitev, preračunana na prostorninsko enoto: $dP/dV \propto \exp(-m_1 v^2/2kT) d^3\mathbf{v}$.

V atomarnem kristalu niha vsak atom okoli svoje ravnovesne lege. Odmike v treh smereh označimo x , y in z . Pri majhnih odmikih je sila sorazmerna z odmikom $F_x = -\alpha x$ in enako za ostali dve smeri. Kristal naj bo torej izotropen. To pomeni, da ima atom v kristalu kinetično in potencialno energijo $K + W = \frac{1}{2} m_1 v_x^2 + \frac{1}{2} m_1 v_y^2 + \frac{1}{2} m_1 v_z^2 + \frac{1}{2} \alpha x^2 + \frac{1}{2} \alpha y^2 + \frac{1}{2} \alpha z^2$. Porazdelitev atomov po legi in hitrosti razpade na dva faktorja: $dP \propto \exp(-m_1 v^2/2kT) d^3\mathbf{v} \times \exp(-\alpha r^2/2kT) d^3\mathbf{r}$. Prvi faktor opisuje

hitrostno porazdelitev in je prav tak kot pri plinu. To pomeni, da je hitrostna porazdelitev atomov neodvisna od tega, kakšne sile jih vežejo na okolico. Enaka je v plinu, tekočini in kristalu. Drugi faktor opisuje prostorsko porazdelitev. Ta je identična porazdelitvi po hitrosti, če preimenujemo $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{v}$ in $\alpha \rightarrow m_1$. To pomeni, da so identični tudi izrazi za standardni, modalni in povprečni odmik od ravnovesne lege, na primer $\langle r^2 \rangle = 3kT/\alpha$.

Molekularni sistemi

Niso vsi plini atomarni; večina jih je sestavljena iz molekul, to je iz skupkov atomov. Za opis stanja take molekule ni dovolj šest koordinat za lego in hitrost težišča. Potrebne so dodatne koordinate: za usmeritev glavnih osi; za vrtenje okoli njih; za medsebojne razdalje atomov; in za spremembe teh razdalj. Čim bolj zapletena je molekula, tem več dodatnih koordinat je potrebnih. Podobno je s kristali. Njihovi gradniki niso vedno atomi. Vodni led, na primer, je sestavljen iz molekul. Tudi stanje molekule v kristalu je zato treba opisati z dodatnimi koordinatami. Obravnava molekularnih sistemov je očitno mnogo bolj zapletena kot obravnava atomarnih sistemov.

36.8 Ekviparticija energije

Razčlenitev energije

Energijo enoatomne molekule v plinu brez zunanega polja zapišemo kot vsoto $E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$. Vprašamo se: koliko energije pripada, v povprečju, vsakemu členu? Povprečna energija

$$\langle E \rangle = \frac{\int E \exp(-E/kT) d^3\mathbf{v}}{\int \exp(-E/kT) d^3\mathbf{v}} \quad (36.17)$$

razpade v vsoto treh enakih integralov, od katerih se prvi – po krajšanju podintegralov dv_y in dv_z – glasi

$$\langle E_x \rangle = \frac{\int \frac{1}{2}mv_x^2 \exp(-\frac{1}{2}mv_x^2/kT) dv_x}{\int \exp(-\frac{1}{2}mv_x^2/kT) dv_x}. \quad (36.18)$$

S prilagoditvijo diferenciala predelamo enačbo v obliko $\langle E_x \rangle = kT \int t^2 \exp(-t^2) dt / \int \exp(-t^2) dt$. Spodnji integral že poznamo: to je normalni integral in znaša $\sqrt{\pi}$. Zgornji integral izračunamo takole: $\int t^2 \exp(-\lambda t^2) dt = \int -\partial/\partial\lambda \exp(-\lambda t^2) dt = -\partial/\partial\lambda \int \exp(-\lambda t^2) dt$. Prilagodimo diferencial v obliko $d(t\sqrt{\lambda})/\sqrt{\lambda}$ in dobimo normalni integral ter po odvajanju $\frac{1}{2}\lambda^{-3/2}\sqrt{\pi}$. Za $\lambda = 1$ je torej iskani integral enak $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$. Tako ugotovimo

$$\langle E_x \rangle = \frac{1}{2}kT. \quad (36.19)$$

Podobno velja za $\langle E_y \rangle$ in $\langle E_z \rangle$. Na vsak kvadratni člen v kinetični energiji translacije torej pride $\frac{1}{2}kT$ energije.

Enak rezultat velja tudi za energijo rotacije, ki vsebuje tri kvadratne člene oblike $\frac{1}{2}J_i\omega_i^2$, pri čemer integriramo po faznih intervalih $d^3\boldsymbol{\omega}$. In prav tako za energijo nihanja, ki vsebuje tri

člene za kinetično energijo $\frac{1}{2}mv_i^2$ ter tri člene za potencialno energijo $\frac{1}{2}ar_i^2$, pri čemer integriramo po faznih intervalih $d^3v d^3r$. Morebitno zunanje polje na rezultat nič ne vpliva. Na vsak kvadratni člen v izrazu za energijo torej pride $\frac{1}{2}kT$ energije. To je *ekviparticijski izrek*.

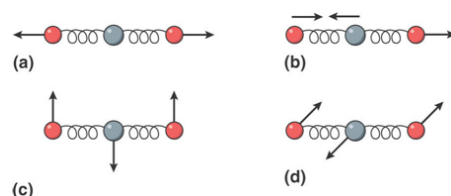
Molekule in kristali

Težišče vsakršne plinske molekule se lahko giblje v treh smereh. Rečemo, da ima tri prostostne stopnje. Translacijska energija za vsako prostostno stopnjo je podana s kvadratom ustrezne komponente hitrosti. Na vsako prostostno stopnjo torej pride $\frac{1}{2}kT$ energije, skupaj $\frac{3}{2}kT$, kakor tudi mora biti. Za enoatomno molekulo je to tudi celotna energija, ki jo nosi.

Toga dvoatomna molekula se dodatno vrti okrog dveh pravokotnih osi. Ima še dve prostostni stopnji. Rotacijske energija za vsako os je opisana s kvadratom ustrezne kotne hitrosti. Molekula ima torej skupaj $\frac{5}{2}kT$ energije.

Če dvoatomna molekula ni toga, ampak niha, ima še eno prostostno stopnjo več za kinetično energijo nihanja (sorazmerno s kvadratom hitrosti) in eno stopnjo za potencialno energijo nihanja (sorazmerno s kvadratom odmika). Skupaj torej nosi $\frac{7}{2}kT$ energije.

Nelinearna triatomna molekula ima poleg treh translacijskih prostostnih stopenj še tri prostostne stopnje za vrtenje, tri za kinetično energijo nihanja in tri za potencialno energijo nihanja, torej skupaj $\frac{9}{2}kT$. Če je molekula linearna, pa odpadejo na translacijo tri, na rotacijo dve in na nihanje štiri stopnje, skupaj tudi $\frac{9}{2}kT$.



Slika 36.7 Nihanje molekule CO_2 na štiri različne načine. (American Chemical Society)

Nasploh ima molekula iz r atomov največ $3r$ prostostnih stopenj (vsak atom tri) za kinetično energijo; od tega odpade na translacijo $\frac{3}{2}kT$ in na notranje gibanje največ $\frac{3}{2}(r-1)kT$ kinetične energije. Poleg tega ima še primerno število prostostnih stopenj za potencialne energije nihanj.

Atom v kristalu ima šest prostostnih stopenj: po tri za kinetično in potencialno energijo nihanja, skupaj torej $\frac{6}{2}kT$.

Vse te trditve o prostostnih stopnjah in o porazdelitvi energije po njih bi bilo seveda zanimivo preveriti z meritvami. Za to potrebujemo povezavo do ustreznih makroskopskih količin – notranje energije in specifičnih toplot.

36.9 Specifične toplote

Notranja energija Notranja energija plina je enaka vsoti energij posamičnih molekul: translacijskih, rotacijskih in nihajnih. Če imajo torej molekule f prostostnih stopenj, znaša notranja energija plina

$$U = N \frac{f}{2} kT. \quad (36.20)$$

Toplotna kapaciteta Toplotna kapaciteta plina pri stalni prostornini je sprememba njegove notranje energije na enoto temperature: $C_V = (dU/dT)_V$, zato

$$C_V = N \frac{f}{2} k. \quad (36.21)$$

Specifične toplote Specifična toplota plina pri stalni prostornini je toplotna kapaciteta na masno enoto: $c_V = C_V/Nm_1$, to je

$$c_V = \frac{f}{2} \frac{k}{m_1} = \frac{f}{2} \frac{R^*}{M}. \quad (36.22)$$

Specifična toplota plina pri konstantnem tlaku je $c_p = c_V + R^*/M$, torej

$$c_p = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) \frac{R^*}{M}. \quad (36.23)$$

In slednjič – razmerje specifičnih toplot

$$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{2}{f} \quad (36.24)$$

opisuje, kakšna je adiabatna stisljivost plina: $TV^{\kappa-1} = \text{const.}$

Kristalna snov Notranja energija kristala je enaka vsoti nihajnih energij (treh kinetičnih in treh potencialnih) posamičnih atomov. Notranja energija kristala in njegova specifična toplota sta zato

$$\begin{aligned} U &= 3NkT \\ c_V &= 3R^*/M. \end{aligned} \quad (36.25)$$

To je že znana, eksperimentalno ugotovljena povezava med specifično toploto in molarno maso kristalnih snovi (23.5). Zanimivo je, da notranja energija ni odvisna niti od mase atomov niti od jakosti medatomnih sil. Kristal je zato lahko sestavljen iz več vrst atomov in elastične sile med njimi so lahko v različnih smereh različne.

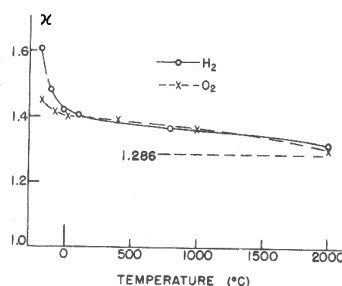
Težave na obzorju Razmerje specifičnih toplot plina znamo izmeriti (22.19). Za enoatomni helij, ki ima 3 prostostne stopnje za gibanje, bi moralo veljati $\kappa = 5/3 = 1,67$. Ujemanje s poskusom je odlično pri vseh temperaturah.

Dvoatomni vodik ima 7 prostostnih stopenj. Zanj bi moralo veljati $\kappa = 9/7 = 1,28$. Poskus pa pokaže pri sobnih temperaturah $1,40 = 7/5$. Zdi se torej, kot da bi imele molekule le 5 prostostnih

stopenj, to je, da bi ne nihale. To si lahko razlagamo takole. Molekula niha le pri dovolj visokih temperaturah; pri sobni temperaturi molekula ne niha, ampak se le togo vrtili okoli dveh osi; pri še nižjih temperaturah pa "zamrzne" tudi vrtenje in preostaja le translacija.

Triatomna vodna para ima pri sobni temperaturi razmerje toplot $1,33 = 8/6$, kar si razlagamo tako, da ima 6 prostostnih stopenj (tri za translacijo in tri za rotacijo). Iz tega sklepamo, da je molekula toga in ni linearna, saj bi takrat imela le 5 prostostnih stopenj oziroma razmerje toplot 1,40.

Druge dvoatomne in večatomne molekule se vedejo podobno. Vse prostostne stopnje pokažejo le pri visokih temperaturah. Z nižanjem temperature pa začnejo prostostne stopnje "izginjati", najprej nihajne in nato še vrtilne. Kaj bi bilo temu vzrok, zaenkrat niti ne slutimo.



Slika 36.8 Odvisnost razmerja specifičnih toplot $\kappa = c_p/c_v$ od temperature za dvoatomne molekule vodika in kisika. (Feynman, 1963)

Podobno je s specifično toploto kristalnih snovi. Ujemanje med napovedjo in meritvami je večinoma zelo dobro. Le pri nizkih temperaturah se začne toplotna kapaciteta nepričakovano manjšati. Zakaj, nam tudi ni jasno. Morda se vrtenja in nihanja v atomskem svetu le ne dogajajo tako preprosto, kakor pri velikih telesih.

36.10 Ravnovesni pojavi

Verjetnost, da najdemo delec v prostorninski enoti na različnih mestih, je določena s potencialno energijo delca na teh mestih. Ponuja se precej primerov.

Izhlapevanje tekočine

V zaprti posodi je voda in nad njo para. Povsod vlada ista temperatura. Molekule v pari so daleč narazen, tiste v vodi pa blizu skupaj. Koliko je molekul na prostorninsko enoto v pari v primerjavi s tistimi v vodi? Drugače rečeno: kako gosta je para pri dani temperaturi in kako je ta gostota odvisna od temperature?

Prostornina pare je V_2 in vode V_1 , ustrezni številske gostote molekul pa $n_2 = N_2/V_2$ in $n_1 = N_1/V_1$. Med molekulami v vodi vlada privlačna sila; drugače ne bi bile kondenzirane. Da molekula izleti iz vode, mora prejeti določeno delo. Molekula v pari ima zato za W večjo energijo od tiste v vodi. Razmerje številskih

gostot molekul v obeh fazah je $(N_2/V_2)/(N_1/V_1) = \exp(-W/kT)$. Ena molekula vode v prostornini V_1 tekoče faze zavzema prostornino $V_0 = V_1/N_1 = 1/n_1$, zato (če pišemo n_v namesto n_2)

$$n_v = \frac{1}{V_0} e^{-W/kT}. \quad (36.26)$$

To je že znana enačba za parni tlak (22.23), ki smo jo svoj čas našli eksperimentalno. Sedaj smo jo dvignili na raven izreka. Sorazmernostni faktor ni povsem konstanten: voda se, na primer, praviloma razteza pri segrevanju. Prav tako je izstopno delo W rahlo odvisno od temperature, saj so privlačne sile med molekulami odvisne od prostornin, ki jih zasedajo. Vendar pa k temperaturni odvisnosti prevladujoče prispeva faktor $1/T$ v eksponentu in spremembe preostalih faktorjev lahko ignoriramo.

Ionizacija plina

V zaprti posodi prostornine V je plin atomov, recimo živosrebrna para. Pri medsebojnih trkih nekateri atomi izgubijo elektron in postanejo ioni. Nekateri izbiti elektroni pa se spet združijo z razpoložljivimi ioni nazaj v nevtralne atome. Označimo številske gostote vseh treh vrst delcev n_a , n_i in n_e . Vprašanje je: kakšno je ravnovesno razmerje med temi gostotami pri različnih temperaturah?

Ker se atomi spreminjajo v ione in ti nazaj v atome, mora veljati $n_a + n_i = n$. Ker se ohranja naboj, pa mora veljati še $n_e = n_i$ (večkratne ionizacije ne upoštevamo). Privzamemo, da elektron potrebuje energijo W , da zapusti atom. Razmerje med prostimi elektroni (na prostorninsko enoto) "v pari" in vezanimi elektroni (na prostorninsko enoto) "v tekočini" podaja količnik $(N_e/V)/(N_a/V_{\text{avail}}) = \exp(-W/kT)$. Oznaka V_{avail} pomeni skupno prostornino, ki je na razpolago elektronom za vezanje. Elektroni se lahko vežejo na N_i ionov s prostorninami V_0 , torej $V_{\text{avail}} = N_i V_0$. Količnik delimo v števcu in imenovalcu z V in dobimo

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{1}{V_0} e^{-W/kT}. \quad (36.27)$$

S potrebnimi spremembami velja enačba tudi za višje stopnje ionizacije. Za ionizacijo iz stopnje i v stopnjo $i+1$ zapišemo količnik $n_e n_{i+1}/n_i$, ionizacijsko energijo $W_{i+1} - W_i$ in ionsko prostornino V_i .

Kemične reakcije

Termično ločevanje atomov na ione in elektrone ter njihova ponovna rekombinacija je natanko takšen proces kot ločevanje molekul na atome in njihovo ponovno združevanje. Ko se dva atoma A in B združita v molekulo AB, je A "elektron", B "ion" in AB "atom". Ravnovesno stanje zato kar prepišemo

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = K_0 e^{-W/kT} = K. \quad (36.28)$$

Sorazmernostna konstanta K_0 je odvisna od tega, koliko prostornine je na voljo za združevanje atomov in od drugih podrobnosti. S tem smo razložili konstanto kemične reakcije K iz [23.12] in izpeljali njeno odvisnost od temperature.

36.11 Transportni pojavi

Prosta pot Ko se molekula giblje v plinu, ji ostale molekule s svojimi preseki postavljajo zapore. Naj bodo molekule enoatomne, torej okrogle. Taka molekula trči ob drugo, če sta njuni središči bližje, kot znaša premer $2r$ posamične molekule. Med dvema zaporednima trkoma preleti molekula določeno pot l . Te poti so enkrat krajše in drugič daljše. *Povprečna prosta pot* $\bar{l}$ je določena s prostornino valja $\pi(2r)^2\bar{l}$, na katero odpade v povprečju ena molekula, torej

$$\bar{l} = \frac{1}{\pi(2r)^2 n} . \quad (36.29)$$

Čim večja je gostota molekul in čim večje so, tem krajša je njihova povprečna prosta pot. Če privzamemo $2r \sim 0,1 \text{ nm}$ in $n \sim 10^{26} / \text{m}^3$, znaša $\bar{l} \sim 10 \text{ nm}$, torej stokrat toliko, kot premer molekule. Povprečna pot ni enaka povprečni razdalji med molekulami, saj je prva odvisna od velikosti molekul, slednja pač ne.

Če molekule niso okrogle, še vedno predstavljajo ovire. Namesto geometričnega preseka $\pi(2r)^2$ vpeljemo trkalni presek dveh molekul σ kar z definicijo

$$\bar{l} = \frac{1}{\sigma n} . \quad (36.30)$$

S trkalnim presekom je potem definiran efektivni premer molekul: $\sigma = \pi(2\bar{r})^2$.

Gostota toka Vzdlž koordinatne osi x si mislimo kvadratno cev. Skozi njen presek S pri legi x letijo molekule z leve proti desni in z desne proti levi. Na vsaki strani tega preseka, pri $x - \bar{l}$ in pri $x + \bar{l}$, si mislimo še dva preseka. Pri teh presekih so doživele molekule svoje zadnje trke. S tem sta določeni gostoti n in povprečni hitrosti $\bar{v}$ v obeh prostorskih odsekih. V času dt prileti skozi osrednji presek z leve strani $dN^+ = S dt (1/6) (n\bar{v})_{x-\bar{l}}$ molekul in z desne $dN^- = S dt (1/6) (n\bar{v})_{x+\bar{l}}$ molekul. Faktor $1/6$ upošteva, da se molekule gibljejo enakopravno v šest smeri. Neto tok molekul torej znaša $dN/dt = (S/6) [(n\bar{v})_{x-\bar{l}} - (n\bar{v})_{x+\bar{l}}] = -(S/6) d(n\bar{v})/dx \cdot 2\bar{l}$, kar zapišemo v lepši obliki

$$\frac{dN}{dt} = -S \frac{\bar{l}}{3} \frac{d(n\bar{v})}{dx} . \quad (36.31)$$

Neto toka ni, če je gradient produkta $n\bar{v}$ enak nič. Če je na eni strani večja gostota molekul ali če imajo tam večje hitrosti (zaradi višje temperature), pa njihov tok prevlada.

Difuzija Naj bo na obeh straneh preseka enaka temperatura, kar pomeni, da je enaka tudi povprečna hitrost. Premaknemo jo ven iz diferenciala. Upoštevamo $m_1 dN = dm$ in $m_1 dn = d\rho$, pa dobimo gostoto masnega toka

$$j_m = -D \frac{d\rho}{dx} \quad (36.32)$$

$$D = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{l}.$$

To je *difuzijski zakon* - enačba za difuzijo molekul snovi v smeri padajočega gradienta gostote.

Viskoznost Prečno na smer toka imajo molekule hitrostno komponento $\bar{v}_\perp$ in zato komponento gibalne količine $\bar{G}_\perp$. Za tok prečne gibalne količine velja $dG_\perp/dt = -S(\bar{l}/3)d(n\bar{v}m_1\bar{v}_\perp)/dx$. Izpod diferenciala potegnemo m_1 , n in $\bar{v}$, to je, izključimo neto difuzijo molekul. Upoštevamo $dG/dt = F$ in preimenujemo $\bar{u}_\perp = u$, pa dobimo

$$\frac{F}{S} = -\eta \frac{du}{dx} \quad (36.33)$$

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{l} n m_1.$$

To je znana enačba za viskozno trenje tekočin (20.9). Dodatno vidimo, od česa je odvisna viskoznost η . Ker $\bar{l} \propto 1/n$, je viskoznost neodvisna od gostote plina. Faktor $\bar{v}$ pa pravi, da je viskoznost sorazmerna s korenem iz temperature.

Toplotna prevodnost Vsaka molekula z f prostostnimi stopnjami prenaša v toku energijo $fkT/2$. Za energijski tok velja $dQ/dt = -S(\bar{l}/3)d(nfkT/2)/dx$. Izpod diferenciala potegnemo n , f , k in $1/2$ ter dobimo

$$j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (36.34)$$

$$\lambda = \frac{1}{6} \bar{v} \bar{l} n f k.$$

To je znana enačba za prevajanje toplote (22.30). Dodatno vidimo, od česa je odvisna toplotna prevodnost λ pri plinih. Ker $\bar{l} \propto 1/n$, je tudi toplotna prevodnost neodvisna od gostote plina. Pri enaki temperaturi prenese majhno število molekul ravno toliko energije kot veliko število. Svojo maloštevilčnost pač kompenzirajo z daljšo prosto potjo. Je pa prevodnost, prav kot viskoznost, sorazmerna s korenem iz temperature.

Transportni koeficienti Transportni koeficienti D , η in λ so očitno med seboj povezani. Ob upoštevanju $\rho = nm_1$ in $c_V = fk/2m_1$ dobimo

$$\eta = \rho D \quad (36.35)$$

$$\eta = \lambda / c_V.$$

Če torej izmerimo gostoto in specifično toploto plina ter enega izmed transportnih koeficientov, zlahka izračunamo preostala dva.

Koeficienti so odvisni od "mikroskopskih" količin $m_1, f, n, \bar{v}$ in $\bar{l}$. Za dani plin pri danih pogojih znamo vse te količine izračunati in iz njih nato določiti koeficiente. Za kisik (ali zrak) pri standardnih pogojih tako dobimo $D \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$, $\eta \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ kp s/m}^2$ in $\lambda \sim 10 \cdot 10^{-3} \text{ W/Km}$. To se v okvirju faktorja 3 ujema z neposrednimi meritvami.

36.12 Difuzija primesi

Difuzijska enačba

Difuzijo oblaka primesi, recimo molekul vode v zraku, opišemo z masno gostoto oblaka $\rho(\mathbf{r}, t)$. Zanj vemo dvoje. Prvič, gradient gostote povzroča tok:

$$\mathbf{j} = -D \nabla \rho. \quad (36.36)$$

Drugič, masa se pri pretakanju ohranja. Sprememba mase znotraj zaprte ploskve je zato enaka neto toku skozi to ploskev: $dm/dt = I$ oziroma $d/dt \int \rho dV = - \oint \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS$. Na levi strani zamenjamo vrstni red odvajanja in integriranja, na desni strani pa izrazimo ploskovni integral s prostorninskim: $\int \partial \rho / \partial t \cdot dV = - \int \nabla \cdot \mathbf{j} dV$. To mora veljati za vsako prostornino, zato

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{j}. \quad (36.37)$$

Lokalna sprememba gostote je torej enaka divergenci masnega toka. Tok iz prve enačbe vstavimo v drugo enačbo in dobimo

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho. \quad (36.38)$$

Privzeli smo, da je difuzivnost D povsod po prostoru enaka. To je *difuzijska enačba*, konkreten primer *parcialne diferencialne enačbe*. Opisuje, kako se zaradi difuzije spreminja gostota oblaka na vsakem mestu v prostoru. V eni dimenziji se enačba glasi

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (36.39)$$

Normalna rešitev v neomejenem prostoru

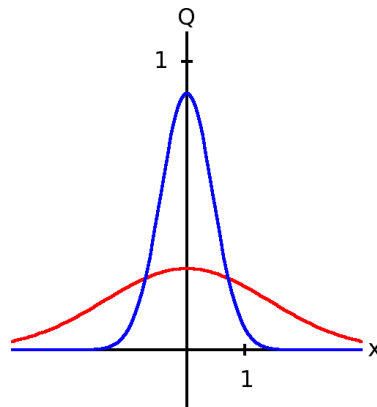
Naj bo prostor za difuzijo neomejen. Najpreprostejši začetni profil gostote je oster vrh pri $x = 0$. Gibanje delca primesi po ozadju molekul spominja na kotaljenje kroglice po ožlebljeni deski [33.6]. Porazdelitev kroglic po odmiku od središčne lege je normalna. Domnevamo, da je tako tudi pri difuziji delcev primesi: okrog začetne lege se bodo razpršili normalno in ta razpršitev se bo sčasoma širila in nižala. Zato izberemo nastavek $\rho = 1/\sqrt{(2\pi a)} \cdot \exp(-x^2/2a)$, pri čemer je a neznana funkcija časa. Vstavimo ga v difuzijsko enačbo in ugotovimo, da ji zadošča, ako $a = 2Dt$. To torej pomeni, da je rešitev

$$\rho(x,t) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp \frac{-x^2}{2\sigma_x^2} \quad (36.40)$$

$$\sigma_x^2 = 2Dt.$$

O pravilnosti se prepričamo tako, da rešitev vstavimo v difuzijsko enačbo.

Normalna rešitev v dveh dimenzijah je produkt normalnih rešitev v posamičnih dimenzijah. Dobimo jo, če nadomestimo $x^2 \rightarrow r^2$ (žal ne moremo pisati ρ , ker to oznako že uporabljamo za gostoto!) in $\sigma_x^2 \rightarrow \sigma_r^2 = 4Dt$. Podobno velja za tri dimenzije: $x^2 \rightarrow r^2$ in $\sigma_x^2 \rightarrow \sigma_r^2 = 6Dt$.



Slika 36.9 Difuzija točkastega izvora. Prikazana je enodimenzionalna difuzija za $D = 1$ in ob časovnih enotah 0.01 (modra) ter 1 (rdeča).

Kaj pa, če začetni profil v neomejenem prostoru ni točkast, ampak je razmazan v oblak $\rho(r,0)$? Potem je gotovo težko – če sploh – najti analitično rešitev $\rho(r,t)$. S tem se ne bomo ukvarjali.

Rešitve v omejenem prostoru

Prostor, v katerem poteka difuzija, je lahko tudi omejen s stenami take ali drugačne vrste. Poleg začetnega profila po vsem prostoru so potem merodajni tudi robni pogoji, ob vseh časih, na teh stenah. V eni dimenziji na intervalu $[0,l]$, na primer, sta lahko podana pogoja $\rho(0,t) = A$ in $\partial/\partial x \rho(l,t) = 0$. V takih primerih je gotovo še težje karkoli izračunati, posebej še, če ima zamejeni prostor "čudno" obliko. Reševanje tovrstnih problemov zato raje prepustimo drugim.

36.13 Prevajanje toplote

Difuzijska enačba

Prevajanje toplote v snovi opišemo s temperaturnim poljem $T(\mathbf{r},t)$. Vemo tole. Prvič, gradient temperature povzroča toplotni tok:

$$\mathbf{j} = -\lambda \nabla T. \quad (36.41)$$

Drugič, energija se pri pretakanju ohranja, to je, lokalna sprememba notranje energije na prostorninsko enoto je enaka divergenci toplotnega toka:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}. \quad (36.42)$$

Tok iz prve enačbe vstavimo v drugo enačbo in dobimo

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D^* \nabla^2 T \quad (36.43)$$

$$D^* = \frac{\lambda}{c_p \rho}.$$

Privzeli smo, da je prevodnost λ povsod po prostoru enaka in da se gostota lokalno ne spreminja. Dobljena enačba ima enako obliko kot že spoznana difuzijska enačba in jo bomo zato tako tudi imenovali. Opisuje, kako se zaradi prevajanja toplote spreminja temperatura na vsakem mestu v snovi. V eni dimenziji se enačba glasi

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (36.44)$$

Stacionarne rešitve v omejenem prostoru

Ker imajo enake enačbe enake rešitve, velja vse, kar smo tozadevnega povedali za difuzijo snovi, tudi za prevajanje toplote. Formalno moramo samo upoštevati $T \rightarrow \rho$ in $D^* \rightarrow D$. Ker pa ima prevajanje toplote velik praktičen pomen, poskusimo najti še kakšno dodatno družino rešitev. Ponuja se sama: to so stacionarna stanja, ko se polje temperature v zamejenem prostoru ne spreminja več. Tedaj $\partial T / \partial t = 0$ in rešiti moramo enačbo $\nabla^2 T = 0$.

Najpreprostejši je zid $[0, l]$ s konstantnima temperaturama T_1 in T_2 na vsaki stani. Difuzijska enačba se v tem primeru glasi $d^2 T / dx^2 = 0$. Ker je drugi odvod nič, mora biti prvi odvod konstanten: $dT / dx = C$. Ločimo spremenljivki, integriramo $\int_1^T dT = C \int_0^x dx$ in dobimo $T - T_1 = Cx$. Konstanto C določimo iz pogoja $T(x = l) = T_2$, torej $C = (T_2 - T_1) / l$.

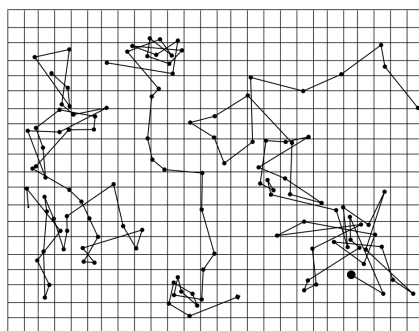
Stacionarni profil temperature v votlem valju $[\rho_1, \rho_2]$ pri notranji in zunanji temperaturi T_1 in T_2 opisuje enačba $(1/\rho) d/d(\rho dT/d\rho) = 0$. Faktorja $1/\rho$ se znebimo z množenjem z ρ . Ker je preostali odvod enak nič, mora biti $\rho dT/d\rho = C$. Ločimo spremenljivki in integriramo: $\int_1^T dT = C \int_{\rho_1}^{\rho_2} d\rho / \rho$. Dobimo $T - T_1 = C \ln(\rho / \rho_1)$. Konstanto C določimo iz pogoja $T(\rho = \rho_2) = T_2$, torej $C = (T_2 - T_1) / \ln(\rho_2 / \rho_1)$.

Podobno je z votlo kroglo. Merodajna difuzijska enačba se glasi $(1/r^2) d/d(r^2 dT/dr) = 0$. Na povsem enak način kot pri valju dobimo $T - T_1 = -C(1/r - 1/r_1)$ in konstanto $C = -(T_2 - T_1) / (1/r_2 - 1/r_1)$.

36.14 Termično gibanje

Pijana hoja

Namesto da gledamo difuzijo oblaka delcev, lahko pogledamo gibanje posameznega delca. Najbolj osupljivo tovrstno gibanje kažejo drobna rastlinska semena v vodi. Opazujemo jih pod mikroskopom.



Slika 36.10 Kaotično gibanje drobnih delcev v vodi. Gibanje povzročajo trki molekul. Delci so kroglice s premerom 1 mikrometra. Prikazane so lege treh delcev vsakih 30 sekund. Mrežni razmik znaša 3 mikrometre. (Perrin, 1909)

Ob času $t = 0$ naj bo delec v neki točki, ki jo proglasimo za začetno. Nato cikcaka v vse smeri. Verjetnost, da se bo po času t znašel na mestu $\mathbf{r} \pm d^3\mathbf{r}$ od začetne lokacije, je sorazmerna s tamkajšnjo gostoto "prirejenega" oblaka, ki se začne širiti iz iste začetne točke. Vemo, da je ta gostota normalna in ima (v treh dimenzijah) disperzijo $\sigma^2 = 6Dt$. Disperzija pa ni nič drugega kot povprečni kvadrat odmika od začetne točke. To pomeni, da tudi za delec velja

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt. \quad (36.45)$$

Tavajoči delec se torej v povprečju odmika od začetne lege sorazmerno s $\sqrt{t}$.

Prisilna hitrost

Če na tavajoči delec deluje kakšna dodatna sila razen vplivov okolišnjih molekul, recimo teža, opazimo, da se na njegovo slepo gibanje doda *prisilna hitrost* v smeri sile. Kakšna je v povprečju ta hitrost? Je kar pospešek F/m_1 krat povprečni čas $\bar{\tau}$ med dvema trkoma:

$$v_{\text{drift}} = \frac{\bar{\tau}}{m_1} F = \mu F. \quad (36.46)$$

Prisilna hitrost je sorazmerna sili. Sorazmernostni koeficient μ poimenujemo *giblјivost* delca. Giblјivost je tem večja, čim večji je čas med dvema trkoma (tedaj je manj trkov, ki pospeševanje ustavljajo) in čim lažji je delec (tedaj med dvema trkoma nabere več hitrosti).

Giblјivost in difuzivnost

Prisilno gibanje in difuzija delca morata biti povezana, saj sta obe vrsti gibanj posledica termičnega gibanja ozadnih molekul. V enačbo $D = \bar{l}\bar{v}/3$ vstavimo $\bar{l} = \bar{v}\bar{\tau}$ in $\bar{\tau} = \mu m_1$, upoštevamo ekvipartitijo $m_1\bar{v}^2/2 = 3kT/2$ in dobimo

$$D = \mu kT. \quad (36.47)$$

Hitrejša kot je difuzija delca (ali oblaka), večja bo tudi njegova prisilna hitrost, ko ga podvržemo zunanji sili. Enačba omogoča izračun enega koeficienta, če poznamo drugega.

Kroglice v vodi

Kakšna je mobilnost drobne kroglice v vodi? Zunanja sila je teža, zmanjšana za vzgon. Ko kroglica enakomerno pada, je ta sila

nasprotno enaka sili upora $F = 6\pi\eta r v_{\text{drift}}$. S tem je določena najprej mobilnost in preko nje difuzivnost:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (36.48)$$

Difuzivnost D kroglic v vodi lahko določimo z merjenjem povprečnega kvadrata odmika v odvisnosti od časa. Za delce reda velikosti $1\ \mu\text{m}$, plavajoče v vodi, znaša ta odmik $\sim 10\ \mu\text{m}$ v minuti. Enačba omogoča (vnovičen) izračun termične konstante, saj so vse ostale količine v njej znane. Meritve dajo podobne rezultate kot tiste s sedimentno porazdelitvijo kroglic. $\square$