

Pravděpodobnost, že molekulu nalezneme

● v krychličce o velikosti $dx dy dz$ se souřadnicemi v intervalech $[x, x + dx)$, $[y, y + dy)$ a $[z, z + dz)$ a zároveň

● s rychlostmi v intervalu $[v_x, v_x + dv_x)$, $[v_y, v_y + dv_y)$, $[v_z, v_z + dv_z)$,

je úměrná Boltzmannovu faktoru

$$\begin{aligned} & \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(\frac{-E_{\text{pot}}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_x^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_y^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_z^2}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Pravděpodobnost, že molekulu nalezneme s rychlostmi v intervalech $[v_x, v_x + dv_x)$, $[v_y, v_y + dv_y)$, $[v_z, v_z + dv_z)$ (bez ohledu na E_{pot}) je úměrná

$$\exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_x^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_y^2}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\frac{1}{2} m v_z^2}{k_B T}\right)$$

Maxwellovo rozdělení rychlostí jinak

● Předpoklady:

- π je izotropní
- π lze složit z nezávislých příspěvků souřadnic, tj.

$$\pi(v_x, v_y, v_z) = \pi(v_x)\pi(v_y)\pi(v_z)$$

- $\lim_{v \rightarrow \infty} \pi(v_x, v_y, v_z) = 0$

Jediná funkce, která tomu vyhovuje, je $\pi(v_x) = \text{const} \exp(-\text{const} \cdot v_x^2)$

Ukázky funkcí:

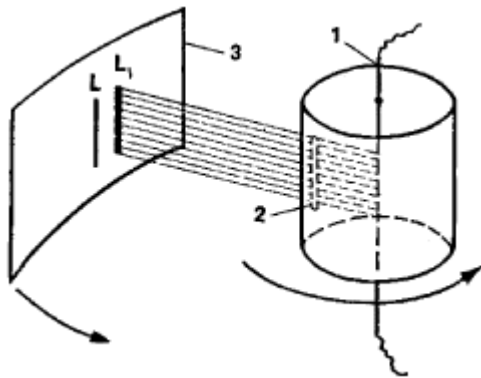
1. $x^2 + y^2$ – je izotropní, ale není součinem, má špatnou limitu
2. $x^2 y^2$ – je součinem, není izotropní, má špatnou limitu
3. $\frac{3}{(1+x^2)(1+y^2)}$ – je součinem, není izotropní
4. $3 \exp(-x^2/2 - y^2/2)$ – vyhovuje

● Předpoklad:

- rychlost je součtem mnoha malých náhodných „šťouchanců“
Centrální limitní věta \Rightarrow Gaussovo rozložení (rozdělení)

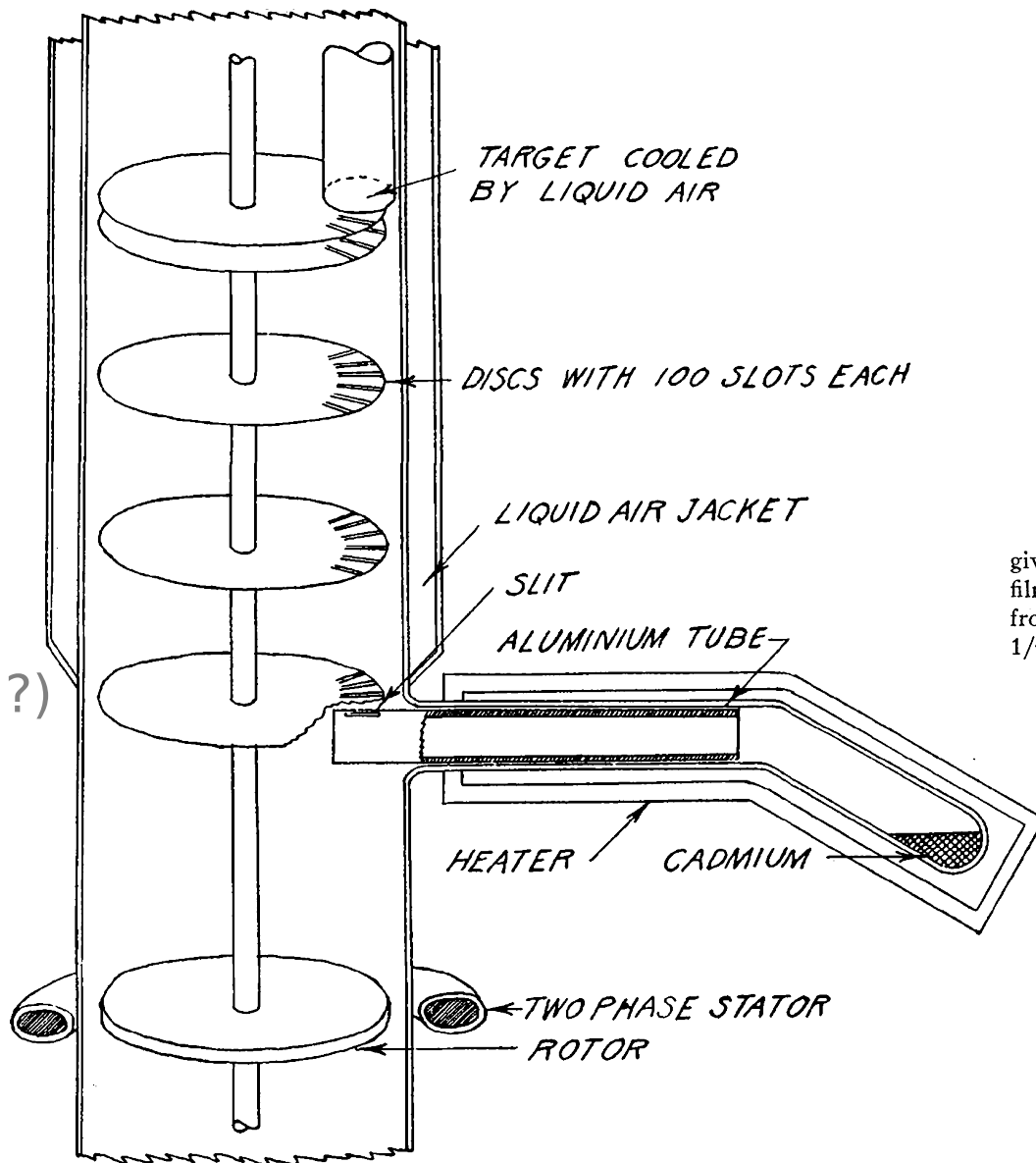
● rozšíření spektrálních čar Dopplerovým jevem (měření teploty v astronomii): $\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda} = \frac{v_x}{c}$

● molekulový paprsek:
↓ Stern, Zartman (1920)



- 1 = Pt drát pokrytý Ag (Sn ?)
- 2 = štěrba
- 3 = stínítko

credit: <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Stern-Zartman+Experiment>



✓ J.A. Eldridge (1927) ↓



Fig. 2. Photograph of film obtained in a typical run.

Fig. 2 shows the film obtained in a typical run² and the points in Fig. 3 give the measured densities as read with a microphotometer by measuring films of known density ratios. The abscissas of the curve and the distances from the base line to a point in the velocity spectrum are proportional to $1/v$ instead of to v .

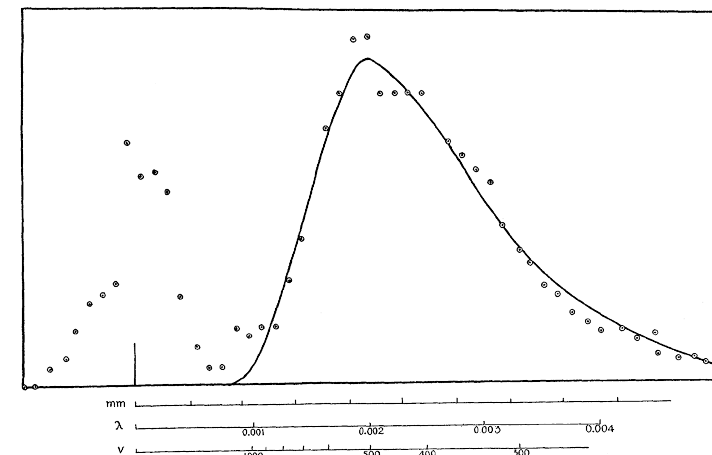


Fig. 3. Densities of the film as measured with a microphotometer.

Pseudoexperimentální ověření a důsledky

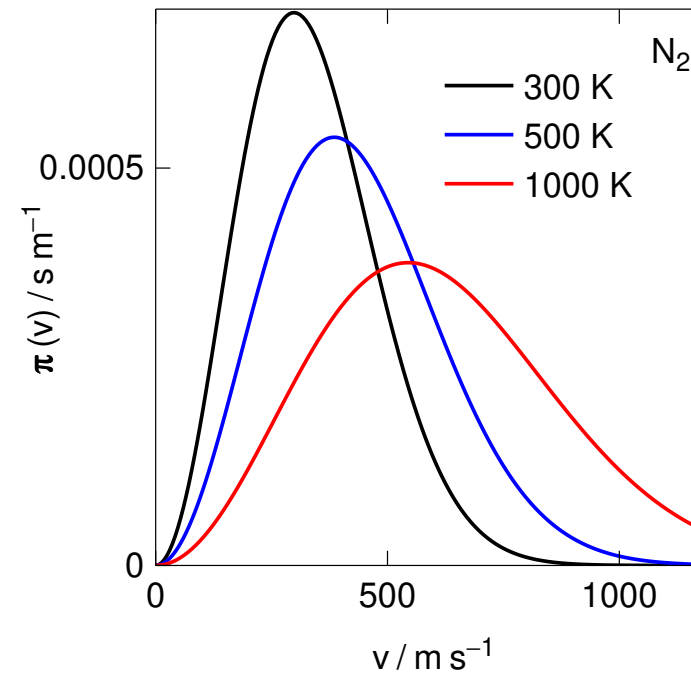
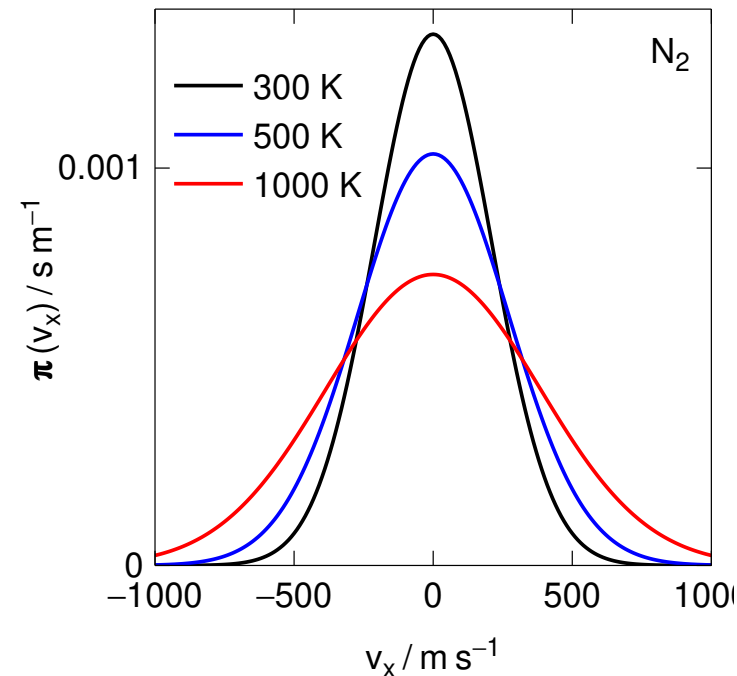
Normalizované rozdělení v jedné souřadnici:

$$\pi(v_x) = \frac{1}{\sigma_v \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-v_x^2}{2\sigma_v^2}\right), \quad \sigma_v^2 = \langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} = \frac{RT}{M}$$

Rozdělení rychlostí, tj. hustota pravděpodobnosti, že naleznou částici s rychlostí $v = |\vec{v}|$ v intervalu $[v, v + dv)$:

$$\pi(v) = 4\pi v^2 \pi(v_x) \pi(v_y) \pi(v_z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{v^2}{\sigma_v^3} \exp\left(\frac{-v^2}{2\sigma_v^2}\right)$$

tchem/MBexp.sh:
 - přepni na NVE: e
 - záznam trajektorie: F
 - konec záznamu: F
 - konec: ESC ESC



Důsledky

Střední rychlost

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \pi(v) dv = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sigma_v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Střední kvadratická rychlost

$$\bar{v}_q = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \pi(v) dv} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

Nejpravděpodobnější rychlost

$$\frac{d\pi}{dv} = 0 \Rightarrow v_{\max} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

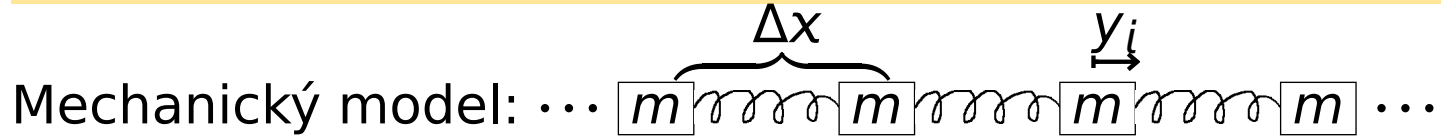
Souvislost: rychlost zvuku ($\kappa = C_p/C_V$)

$$v_{\text{zvuk}} = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}} = \sqrt{\frac{\kappa k_B T}{m}}$$

```

> restart;
> assume(sigma>0);
> p := vx -> 1/sigma/sqrt(2*Pi)*exp(-vx^2/sigma^2/2);
      p := vx ↦  $\frac{e^{-\frac{vx^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ 
> int(p(vx),vx=-infinity..infinity);
      1
> ppp := v -> sqrt(2/Pi)*v^2/sigma^3*exp(-v^2/sigma^2/2);
      ppp := v ↦  $\frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}}}{\sigma^3}$ 
> simplify(int(ppp(v),v=0..infinity));
      1
střední rychlost
> int(v*ppp(v),v=0..infinity);
       $\frac{2\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{\pi}}$ 
střední kvadratická rychlost
> sqrt(simplify(int(v^2*ppp(v),v=0..infinity)));
       $\sqrt{3}\sigma$ 
nejpravděpodobnější rychlost
> eq:=diff(ppp(v),v)=0;
      eq :=  $\frac{2\sqrt{2} v e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{\pi} \sigma^3} - \frac{\sqrt{2} v^3 e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{\pi} \sigma^5} = 0$ 
solve({eq,v>0},v);
      {v =  $\sqrt{2}\sigma$ }

```



$$\begin{aligned} y(x + \Delta x) &= y(x) + y'(x)\Delta x + y''(x)\Delta x^2/2 + \dots \\ y(x) &= y(x) \\ y(x - \Delta x) &= y(x) - y'(x)\Delta x + y''(x)\Delta x^2/2 + \dots \end{aligned}$$

Síla působící na hmotnost m v bodě i :

$$F_i = (y_{i+1} - y_i)K + (y_{i-1} - y_i)K = (y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1})K \approx \Delta x^2 \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} K$$

Newtonova pohybová rovnice: $m \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2} = F_i \Rightarrow \Delta x^2 \frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} K = m \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2}$

Vlnová rovnice: $\frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} \frac{K \Delta x^2}{m} = \frac{\partial^2 y_i}{\partial t^2} \Rightarrow y = y(x \pm ct), c = \sqrt{\frac{K \Delta x^2}{m}}$

Kolik je K ? Odečteme sílu v klidu ($m \text{---} m = \Delta x$) a při výchylce ($\Delta x + dy$) na plochu \mathcal{A} ($p(x)$ je funkce výchylky, pozor na znaménko):

$$F_i = -\mathcal{A}[p(\Delta x + dy) - p(\Delta x)] = -\mathcal{A} \frac{\partial p}{\partial y} dy = -\mathcal{A} \frac{\partial p}{\partial V} \frac{dV}{dy} dy \stackrel{!}{=} K dy$$

Ted' použijeme $V = \mathcal{A}\Delta x$, $d\Delta x/dy = 1 \Rightarrow dV/dy = \mathcal{A}$:

$$K = -\mathcal{A} \frac{\partial p}{\partial V} \frac{dV}{dy} = -\mathcal{A}^2 \frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{V^2}{\Delta x^2} \frac{\partial p}{\partial V} \quad \frac{K \Delta x^2}{m} = c^2 = -\frac{V^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{V\rho} = \frac{1}{\kappa_S \rho} = \frac{B_S}{\rho}$$

κ_S = adiabatická kompresibilita (koef. stlačitelnosti), $B_S = 1/\kappa_S$ = adiabatický modul pružnosti

Hledáme $\partial p/\partial V$ pro adiabatický vratný děj, tedy za konstantní entropie.

Pro entropii jako funkci (T, V) máme:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$$

použili jsme Maxwellův vztah. Pro entropii jako funkci (T, p) máme:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}$$

Podělením a z derivace implicitní funkce $f(p, V, T)$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S} = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V C_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{C_p}{C_V} \quad \text{jinak: } \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{B_S}{B_T} = \frac{C_p}{C_V} = \kappa$$

Pro **ideální plyn** $(\partial p/\partial V)_T = -p/V$ resp. $B_T = p$, a proto

$$\frac{B_S}{\rho} = \frac{\kappa RT}{M}, \quad c = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}}$$

Příklad

Vypočtete nejpravděpodobnější rychlost molekuly N_2 za teploty 300 K.

422 m s⁻¹

Příklad

lidovky.cz (14.10.2012; foto ČTK):

ROSWELL – Rakušan Felix Baumgartner vystoupal do stratosféry a vyskočil ze svého heliového balonu ve výšce 39 kilometrů.

...

Baumgartner jako první člověk na světě ve volném pádu překonal rychlost zvuku 1127,6 kilometru v hodině.

Jaká byla teplota ve výšce, kde bylo rekordu dosaženo?

Předpokládejte pro jednoduchost, že vzduch se skládá z 20 % kyslíku a 80 % dusíku. Adiabatický poměr vypočtete z ekvipartičního teorému.

−30 °C



Předpoklady:

- Mezi jednotlivými srážkami (vzájemnými i se stěnou nádoby) se molekuly pohybují přímočaře a nepůsobí na sebe žádnými odpuzivými ani přitažlivými silami.
- Plyn je natolik řídký, že se molekuly srazí jen občas. Proto jsou srážky více než dvou částic vzácné.
- Další zjednodušení: modelové částice budou tuhé a dokonale pružné (tuhé koule) – hrubá aproximace zvláště za nižších teplot (vliv přitažlivých interakcí) a pro nekulaté molekuly.

Již umíte: stavovou rovnici ideálního plynu

Lze počítat: transportní vlastnosti (difuzivita, viskozita, tepelná vodivost), (alespoň částečně) rychlostní konstantu

Střední rychlost:

$$\bar{v} = \int |\vec{v}| \pi(v_x) \pi(v_y) \pi(v_z) dv_x dv_y dv_z = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

kde

$$\pi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_B T}\right)$$

$$\bar{v}_{\text{rel}} = \int |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \pi(v_{1x}) \pi(v_{1y}) \pi(v_{1z}) \pi(v_{2x}) \pi(v_{2y}) \pi(v_{2z}) dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} dv_{2x} dv_{2y} dv_{2z}$$

Výsledek

$$\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{2} \bar{v}$$

Nebo úvahou: 2 × Gauss = Gauss s dvojnásobným rozptylem, tedy směrodatnou odchylkou $\sqrt{2} \times$ tak velkou ... stejně jako Brownův pohyb za dvojnásobný čas je $\sqrt{2} \times$ delší

- d = srážkový (kolizní) průměr (též σ)
- účinný průřez = $\sigma = \pi d^2$
- číselná hustota = $\mathcal{N} = N/V = N_{AC}$ (též ρ, ρ_1, n)
ideální plyn: $p = \frac{n}{V}RT = cRT = \frac{N}{V}k_B T = \mathcal{N}k_B T$
- Střední počet srážek jedné molekuly
(z N v objemu V) za jednotku času

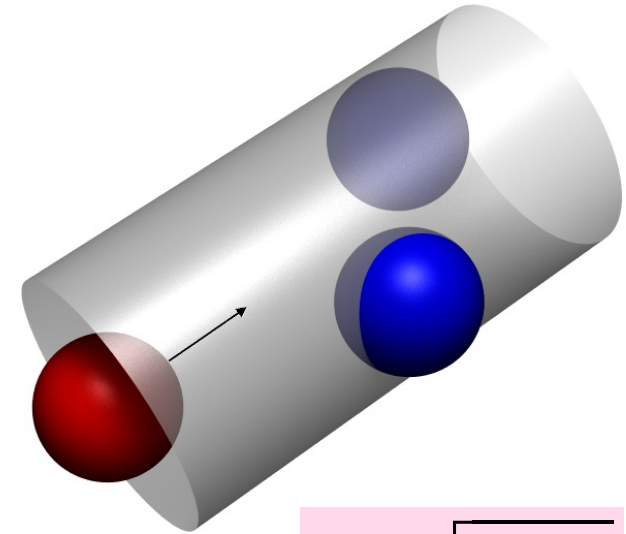
$$r_1 = \mathcal{N} \sigma \bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{2} \mathcal{N} \sigma \bar{v}$$

- Střední doba mezi srážkami

$$\tau_1 = \frac{1}{r_1}$$

- **Střední volná dráha** \bar{L} (též λ) = střední vzdálenost, kterou molekula urazí mezi dvěma srážkami ($V_1 = 1/\mathcal{N}$ = objem na molekulu)

$$\bar{L} = \frac{\bar{v}}{r_1} = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2} \mathcal{N} \sigma \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{2} \mathcal{N} \sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \sigma p} = \frac{V_1}{\sqrt{2} \sigma}$$



$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}$$

Příklad. Jaká je střední volná dráha molekul ve vzduchu za běžných podmínek (25 °C, 1 bar)?

ωu 89 = 7

d_η = kolizní průměr z viskozity

d_B = kolizní průměr z druhého viriálového koeficientu
(odchylky tlaku od ideálního plynu)

$d_\rho = (M/\rho N_A)^{1/3}$ (odhad z hustoty kapaliny, při bodu varu nebo 20 °C)

plyn	d_η /pm	d_B /pm	d_ρ /pm	plyn	d_η /pm	d_B /pm	d_ρ /pm
He	258	256	376	CH ₄	380	382	398
Ne	279	275	303	N ₂ O	388	459	390
H ₂	297	293	361	CO ₂	390	407	360*
Ar	342	340	362	C ₂ H ₄	423	452	435
O ₂	354	358	360	SO ₂	429		418
vzduch	370		380	Cl ₂	440		422
CO	371	376	389	C ₆ H ₆	527		529
N ₂	375	370	386	CHCl ₃	543		511

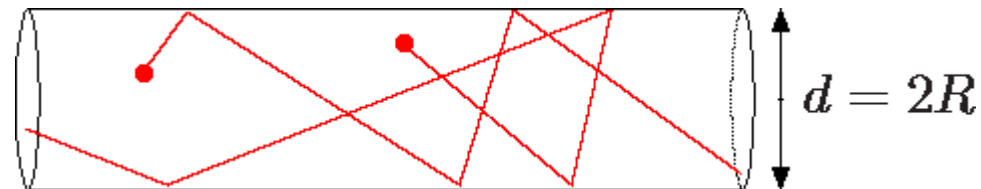
* ze suchého ledu; z kapaliny při 20 °C: $d_\rho = 456$ pm

$$\text{Kn} = \frac{\bar{L}}{d}$$

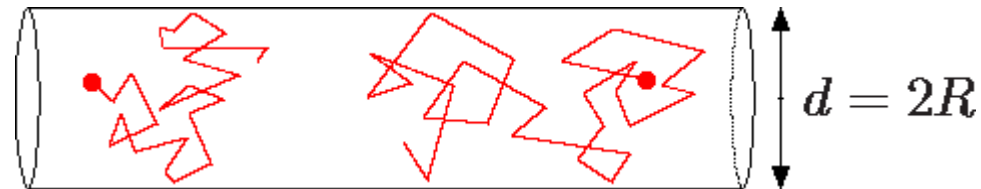
\bar{L} = střední volná dráha

d = typická velikost (lineární rozměr) otvoru/póru/předmětu

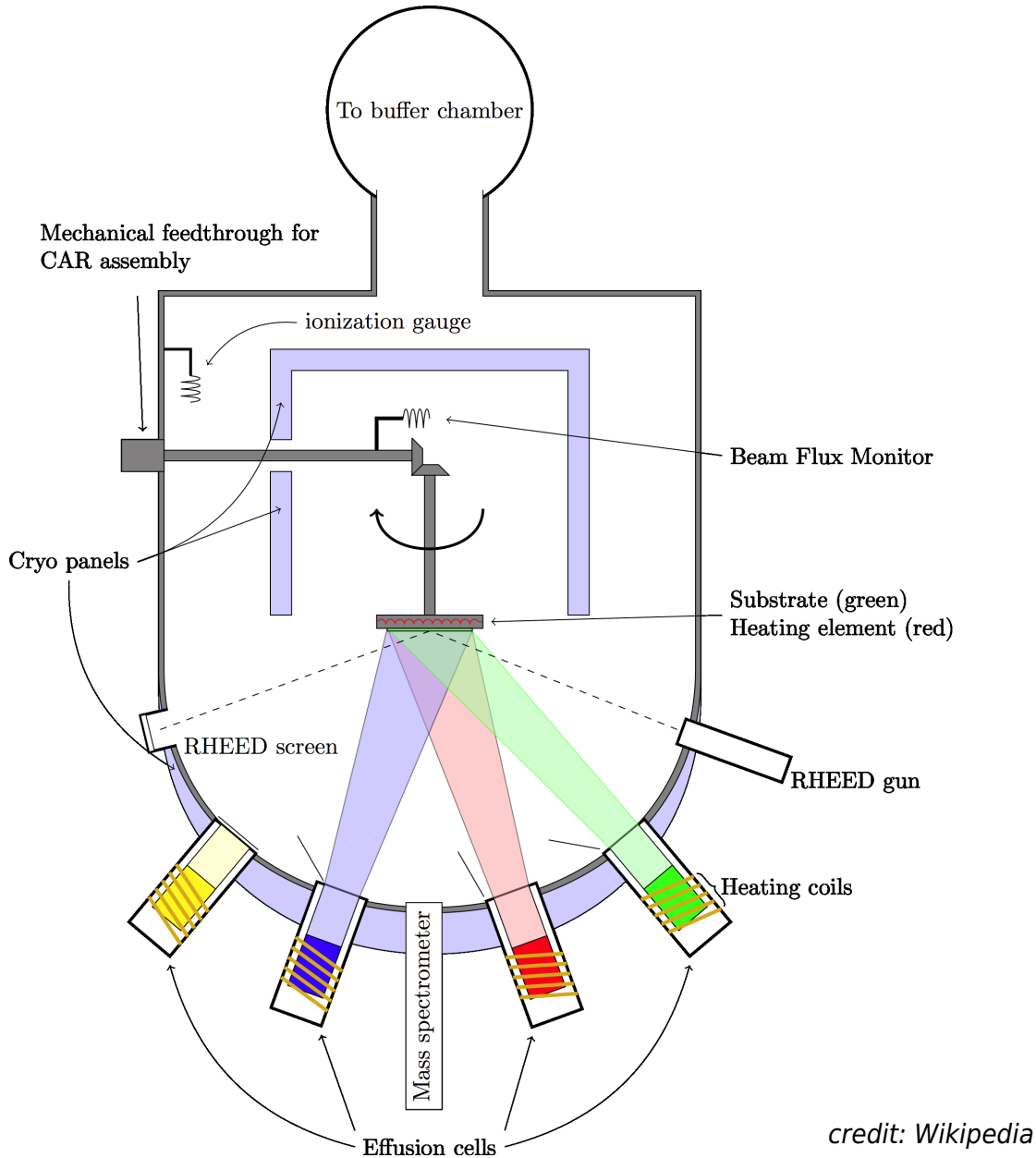
- Knudsenův (též balistický) režim: $\text{Kn} \gg 1$
molekuly se (téměř) navzájem nesrážejí



- Normální (difuzní) režim: $\text{Kn} \ll 1$
molekuly vykonávají Brownův pohyb



Knudsenova efuze do vakua



credit: Wikipedia

RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction

Proudění plynu malým otvorem, $Kn \gg 1$

Přibližně: $v \approx \bar{v}$, $J \approx \mathcal{N} \bar{v} \approx p / \sqrt{mk_B T}$

Přesněji (stačí uvažovat složku v_x):

$$J = \mathcal{N} \int_0^\infty v_x \pi(v_x) dv_x$$

tok J je v částicích /plochu/čas

$$= \mathcal{N} \int_0^\infty v_x \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{v_x^2 m}{2k_B T}\right) dv_x$$

$$= \mathcal{N} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} = \frac{\mathcal{N} \bar{v}}{4} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Graham: těžší molekuly unikají pomaleji

Použití:

- tlak sytých par málo těkavých látek
 - molekulové paprsky
- MBE (*Molecular Beam Epitaxy*)

Knudsenova efuze do vakua

Příklad. Při efuzi do vakua klesne tlak kyslíku v nádobě na polovinu za 10 minut. Za jak dlouho klesne tlak za jinak stejných podmínek, naplníme-li nádobu vodíkem? Jev probíhá izotermicky.

2.5 min

Příklad. Knudsenova cela s arsenem je zahřáta na 220 °C, průměr výstupního otvoru je $D = 4$ mm. V parách je As_4 .

- Jsou splněny předpoklady Knudsenovy efuze?
- Kolik atomů emituje cela za sekundu?
- Za jak dlouho se deponuje monomolekulární vrstva As_4 na terčiku ve vzdálenosti 10 cm?

Kolizní průměr As_4 odhadněte z hustoty:

$$\rho = 5.73 \text{ g cm}^{-3}, M(\text{As}) = 74.92 \text{ g mol}^{-1}.$$

Konstanty Antoineovy rovnice, $\log_{10}(p^s/\text{Pa}) = A - B/(T + C)$, pro arsen jsou:

$$A = 12.84, B = 6460 \text{ K}, C = -50.1 \text{ K}.$$

- a) ano ($p^s = 0.018 \text{ Pa}$, $d = 4.43 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\sigma = 6.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, $\bar{L} = 0.43 \text{ m}$)
 b) $1.6 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ($\bar{v} = 1.25 \times 10^{20} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)
 c) 30 s (přibližně předpokládáme výstupní úhel 1 rad, tedy molekuly dopadají na plochu $A = 100 \text{ cm}^2$, ta obsahuje $N = A/d^2 = 5.1 \times 10^{16}$ molekul, $t = N/\bar{v}$)

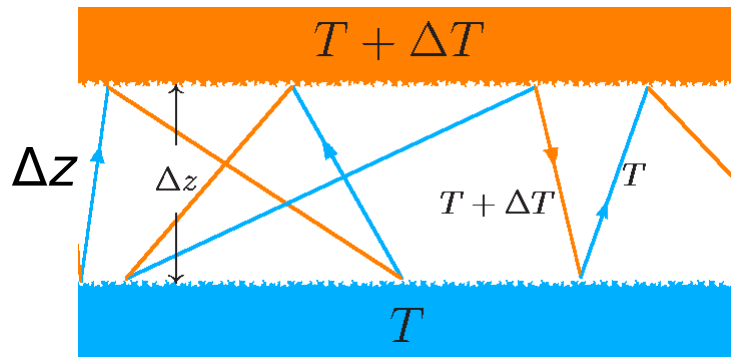
V Knudsenově (balistickém) režimu platí

$$\text{Kn} = \frac{\bar{L}}{\Delta z} \gg 1$$

molekuly se nesrážejí \Rightarrow tok tepla **nezávisí na tloušťce štěrbině** (vzdálenosti mezi deskami) Δz

Předpoklad: deska = ideální Knudsenova stěna

Knudsenova stěna: částice po odrazu má náhodnou rychlost dle Maxwelllova-Boltzmannova rozdělení



$$\uparrow J = \frac{\mathcal{N} \bar{v}}{4}, \quad \downarrow J = \frac{\mathcal{N} \bar{v}}{4}, \quad J_Q = 2J C_{V,1} \Delta T$$

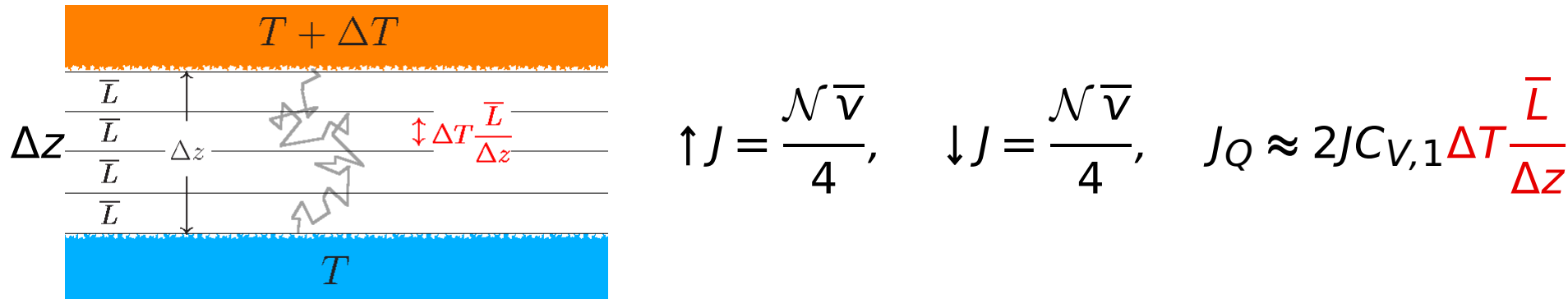
kde $C_{V,1} = C_{V,m}/N_A =$ izochorická tepelná kapacita jedné molekuly.

Po dosazení (a s formálním znaménkem):

$$J_Q = -2J C_{V,1} \Delta T = -\frac{1}{2} \mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \Delta T = -\frac{1}{2} \bar{v} C_{V,\text{obj}} \Delta T = -\mathcal{N} C_{V,1} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}} \Delta T$$

Pozn.: $\mathcal{N} C_{V,1} = c C_{V,m} = C_{V,\text{obj}} =$ objemová tepelná kapacita

Kvalitativně: pro $\text{Kn} \ll 1$ rozdělíme štěrbinu na vrstvy tloušťky \bar{L} a aplikujeme Knudsenův výsledek:



Gradient teploty: $\vec{\nabla}T = \frac{\Delta T}{\Delta z}$

Množství tepla, které projde jednotkovou plochou $\perp \vec{J}_Q$ za jednotku času:

$$\vec{J}_Q = -\lambda \vec{\nabla}T \Rightarrow \lambda = \frac{-J_Q}{\Delta T/\Delta z} = \frac{1}{2}\mathcal{N}\bar{v}C_{V,1}\bar{L} = \frac{1}{2}\bar{v}C_{V,\text{obj}}\bar{L} = \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m} \frac{C_{V,1}}{\sigma}}$$

$\lambda =$ **tepelná vodivost**. $[J_Q] = \text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} = \text{W m}^{-2}$, $[\lambda] = \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

Přesný výsledek (Chapman–Enskog) pro tuhé koule v limitě $\mathcal{N} \rightarrow 0$:

$$\lambda = \frac{25\pi}{64}\mathcal{N}\bar{v}C_{V,1}\bar{L} = \frac{25}{32}\sqrt{\frac{\pi k_B T}{m} \frac{C_{V,1}}{\sigma}}$$

Přesný výsledek (Chapman–Enskog) pro tuhé koule v limitě $\mathcal{N} \rightarrow 0$:

$$\lambda = \frac{25\pi}{64} \mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \bar{L} = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}} \frac{C_{V,1}}{\sigma}$$

všichni znají Ångström:
 $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$

Příklad. (a) Vypočtete tepelnou vodivost vzduchu (kolizní průměr $d = 3.7 \text{ Å}$) při 25 °C a srovnajte s experimentální hodnotou $0.026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Tepelnou kapacitu vypočtete z ekvipartičního principu. (b) Opakujte výpočet pouze s translační částí tepelné kapacity.

$$C_{V,1} = \frac{5}{2} k_B, \quad C_{V,1} = \frac{3}{2} k_B \text{ (jen translační)}, \quad M = 29 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow m = \frac{0.029 \text{ kg mol}^{-1}}{N_A}, \quad \sigma = \pi d^2$$

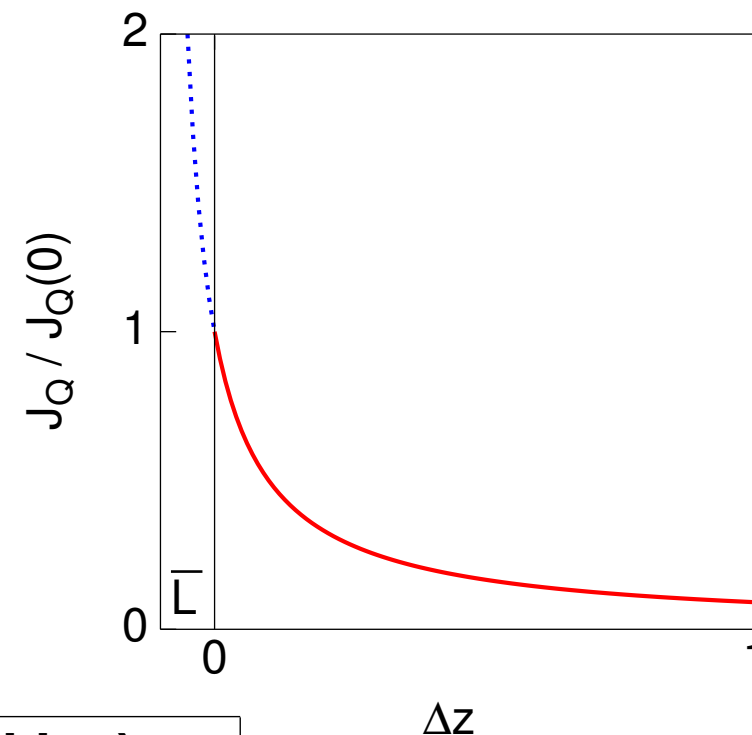
verze	$\lambda \text{ [W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
(a)	0.0325
experiment	0.026
(b)	0.0195

Při srážce molekul se přenáší je část rotační energie

Tlustá štěrba: $J_Q = -\frac{\lambda \Delta T}{\Delta z} \propto -\mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \bar{L} \frac{-\Delta T}{\Delta z}$

Tenká štěrba: $J_Q \propto -\mathcal{N} \bar{v} C_{V,1} \Delta T = -\frac{\lambda \Delta T}{\bar{L}}$

Dohromady: $J_Q \approx -\frac{\lambda \Delta T}{\Delta z + \bar{L}}$



objemová fáze (tlustá štěrba)	Knudsenův režim (úzká štěrba)
λ nezávisí na hustotě resp. tlaku (pro měkké molekuly poněkud závisí)	tok tepla úměrný hustotě plynu
$\lambda \propto 1/\sqrt{m}$ (těžší molekuly letí pomaleji)	tok $\propto 1/\sqrt{m}$
$\lambda \propto 1/\sigma$ (protože $\bar{L} \propto 1/\sigma$)	tok nezávisí na σ, \bar{L}
$\lambda \propto C_{V,m}$ (ale vibrační a rotační část méně)	tok $\propto C_{V,m}$ (závisí na vlastnostech stěny)
$\lambda \propto \sqrt{T}$ (exponent bývá vyšší než 1/2 z důvodu měkkosti potenciálu a závislosti $C_V(T)$)	tok $\propto \sqrt{T}$

- lepší okna se plní Ar, Kr, SF₆ apod.:

$$\lambda(\text{Ar})/\lambda(\text{vzduch}) = 0.67$$

(o něco větší m a σ i nižší $C_{V,m}$ snižují vodivost)

$$\lambda(\text{SF}_6)/\lambda(\text{vzduch}) = 0.5$$

větší m a σ snižují vodivost, větší $C_{V,m}$ (částečně) zvyšuje vodivost
ale je to skleníkový plyn – dnes zakázán

- Izolační schopnosti skelné vaty, pěnového polystyrenu ap. jsou dány především plynem (vzduchem).
- Vzhledem k závislosti na T je koeficient prostupu tepla za vyšších teplot vyšší.
- Mikropórezní látky (SiO₂ aerogel) s dostatečně malými póry (ve srovnání se střední volnou dráhou) mohou mít tepelnou vodivost menší než vzduch (až 1/2).
- Radiační část tepelné vodivosti se sníží přidáním grafitu, protože tepelné záření se pohltí a znovu vyzáří (šedý pěnový polystyren).

$$\text{smyková síla } f = -\eta \mathcal{A} \frac{dv_x}{dy}$$

● \mathcal{A} = plocha

● $\frac{dv_x}{dy}$ = gradient tečné rychlosti

● η = dynamická viskozita, $[\eta] = \text{Pa s}$

Použijeme vzdálenost vrstev $dy = \bar{L}$.

Jedna molekula přenesse mezi vrstvami jedním směrem (↑) hybnost

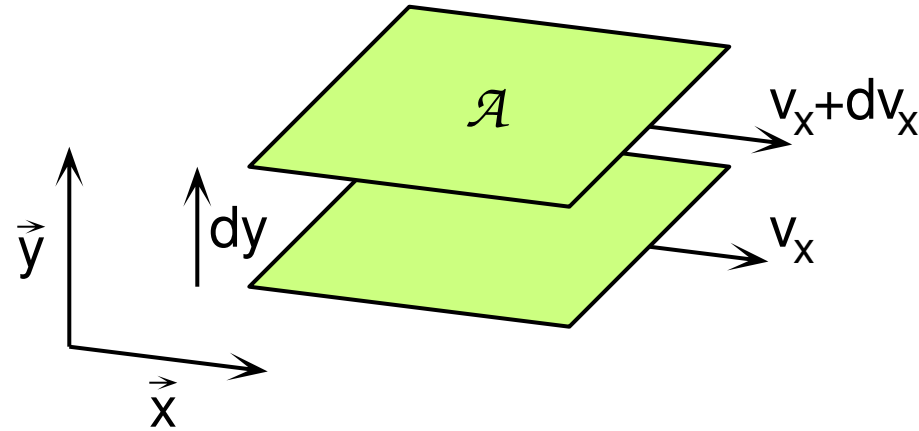
$$mdv_x = m \frac{dv_x}{dy} \bar{L}$$

Počet molekul, které protečou jednotkovou plochou jedním směrem je podle Knudsenova výsledku $\frac{1}{4} \mathcal{N} \bar{v}$.

(Nebo $\frac{1}{6} \mathcal{N} \bar{v}$ pokud uvažujeme pohyb molekul jen v 1 ze 6 směrů $\pm \hat{x}, \pm \hat{y}, \pm \hat{z}$.)

Oběma směry (↑↓) se za jednotku času přenesse hybnost

$$2 \cdot \frac{1}{4} \mathcal{N} \bar{v} \mathcal{A} \cdot m \frac{dv_x}{dy} \bar{L} \stackrel{!}{=} \eta \mathcal{A} \frac{dv_x}{dy}$$



$$\eta = \frac{1}{2} \mathcal{N} \bar{v} m \bar{L} = \frac{1}{2} \rho \bar{v} \bar{L}$$

kde ρ je hustota (hmotnost/objem)

Přesnějším postupem (Enskog) pro tuhé koule:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \rho \bar{v} \bar{L} = \frac{5\pi}{32} \mathcal{N} \bar{v} m \bar{L} = \frac{5\pi}{32} \mathcal{N} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M} \frac{M}{N_A} \frac{1}{\sqrt{2} \mathcal{N} \sigma}} = \frac{5\sqrt{\pi}}{16} \frac{\sqrt{MRT}}{N_A \sigma}$$

● $\propto T^{1/2}$

Sutherland: $\propto T^{3/2}/(T + C)$, $C = 120$ K (vzduch), $C = 240$ K (CO_2)

● nezávisí na tlaku

Boyleův experiment: tlumení kyvadla nezávisí na tlaku plynu

Příklad. Viskozita vzduchu za normálních podmínek je 1.74×10^{-5} Pa s. Vypočtete

- (střední) průměr molekuly,
- střední volnou dráhu,
- maximální možnou frekvenci ultrazvuku.

a) $d = 3.7 \text{ \AA}$; b) $\bar{L} = 61 \text{ nm} = 166 \text{ d}$; c) $\gg 5 \text{ GHz}$ (v praxi 1–2 MHz, dosah centimetry)

Částice v prostředí stejných částic (autodifuze, samodifuze, *self-diffusion*).

Za čas $\tau_1 = \bar{L}/\bar{v}$ urazí částice vzdálenost \bar{L} , pak změní směr (předpokládejme, že na zcela náhodný).

$$\langle r^2 \rangle = 6D\tau$$

$$\bar{L}^2 = 6D\tau_1 = 6D\bar{L}/\bar{v} \Rightarrow D = \frac{1}{6}\bar{L}\bar{v} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{(k_B T)^3}{\pi m}} \frac{1}{\rho\sigma}$$

Přesnější teorie (Chapman–Enskog) pro tuhé koule:

$$D = \frac{3\pi}{16}\bar{L}\bar{v}$$

$$\bar{L} = \frac{1}{\sqrt{2}\mathcal{N}\sigma}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

● klesá s rostoucí hustotou či tlakem

● klesá s rostoucí hmotností částic (separace izotopů v těžším plynu)

Pozn.: Difuze ve směsi (různých molekul) je trochu složitější

- difuzivita (koeficient autodifuze)

$$D = \frac{3\pi}{16} \bar{L} \bar{v} = 0.589 \bar{L} \bar{v}$$

kyslík ve vzduchu: $1.76 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

- kinematická viskozita plynu

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{5\pi}{32} \bar{L} \bar{v} = 0.491 \bar{L} \bar{v}$$

vzduch 25 °C: $\nu = 1.55 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

- tepelná difuzivita (též součinitel teplotní vodivosti), pak platí Fickovy zákony

$$\alpha_V = \frac{\lambda}{C_{V,\text{obj}}} = \frac{25\pi}{64} \bar{L} \bar{v} = 1.227 \bar{L} \bar{v}, \quad \text{častěji: } \alpha_p = \frac{\lambda}{C_{p,\text{obj}}} = \frac{\lambda}{C_{p,\text{hm}} \rho}$$

vzduch 25 °C: $\alpha_p = 2.23 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $\alpha_V = 3.13 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

konstanty přesně
pro plyn z tuhých
koulí pro $\rho \rightarrow 0$

Tlumená tepelná vlna pro okrajovou podmínku $\Delta T(t, 0) = A \cos(\omega t)$ v hornině v hloubce x :

$$\Delta T(t, x) = A \cos\left(\omega t + \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} x\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} x\right)$$

● rok: $\omega = 2\pi/1 \text{ a}$, horniny typicky: $\alpha \sim 1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1} \approx 30 \text{ m}^2 \text{ a}^{-1}$

1 a = 1 annus = 1 rok

● pro $x = \pi\sqrt{2\alpha/\omega} \sim 10 \text{ m}$ je teplota v protifázi a amplituda $Ae^{-\pi} \approx A/23$

Table 2. Thermophysical data from the sample sets used. Values for each property are mean, and standard deviation in parentheses. N is the number of samples. Conductivity, diffusivity and density were measured individually on each sample, and specific heat was calculated from those parameters.

Rock type	Conductivity (W/mK)	Diffusivity (mm ² /s)	Density (Mg/m ³)	Specific heat (J/kgK)	N
Granite	3.62 (0.30)	1.34 (0.21)	2.63 (0.03)	1060 (192)	171
Granodiorite	3.35 (0.35)	1.21 (0.25)	2.65 (0.03)	1070 (187)	59
Gneiss	2.29 (0.21)	0.87 (0.14)	2.79 (0.09)	796 (467)	22
Gabbro*	2.34 (0.39)	0.83 (0.22)	3.05 (0.08)	947 (100)	6
Basalt†	1.93 (0.19)	0.69 (0.08)	2.83 (0.17)	1010 (129)	47

*Insufficient data for modelling from mineral content.

†No mineralogical data.

Table 1. Values of diffusivity (mm²/s) assigned to minerals and groups of minerals. Data sources are: Goranson (1942), Clark (1962), Kanamori *et al.* (1968), Kieffer (1980), Johnson and Olhoeft (1984) and Sumino and Anderson (1984)

Mineral or group	Diffusivity (mm ² /s)
Quartz*	3.80
Plagioclase	0.95
Orthoclase	0.85
Biotite	0.87
Muscovite	1.03
Mica	1.07
Garnet*	1.10
Hornblende	1.15
Chlorite	2.25
Clinopyroxene	1.88
Pyroxene	1.76
Apatite	0.55
Actinolite	1.37
Epidote	0.98
Sillimanite	3.46
Zircon	1.08
Sulphide†	6.00
Opaques†	2.03
Mafics†	1.80
Unclassified‡	0.90

*Measured.

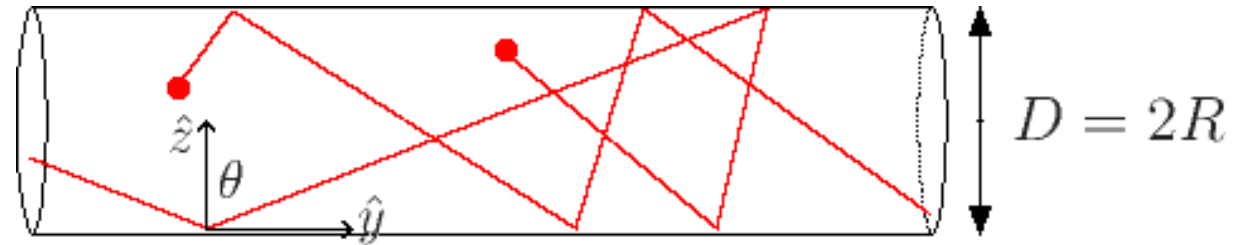
†Value for general group of minerals in this category.

‡Value assumed.

Difuze plynu pórzním materiálem za podmínky, že velikost pórů D (např. průměr válcového póru) je menší než střední volná dráha \bar{L} , tj. $Kn \gg 1$:

- částice se pohybuje přímočaře mezi odrazy
- při odrazu se:
 - termalizuje (Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení)
= Knudsenova stěna
 - odrazí jako pružná koule (vyšší difuzivita)
 - **něco mezi**

Použití: vlastnosti pórzního materiálu



Přibližně: průměrný úhel $\approx 45^\circ$, dráha $r \approx 2R\sqrt{2}$, čas mezi odrazy $\tau \approx r/\bar{v}$, $D = r^2/6\tau = \frac{2\sqrt{2}}{6}R\bar{v}$

Přesně: (výpočet viz dále)

$$D = R\sigma_v \frac{\sqrt{2}\pi}{3} = \frac{\pi}{6}R\bar{v} = \frac{\pi}{6}R \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

● $D \propto 1/\sqrt{m}$ (separace izotopů)

● $D \propto \sqrt{T}$

Přesný výpočet: Místo jednoho odrazu na Knudsenově stěně si představme dutinu, kde se částice mnohokrát odrazí a pak vyletí. Pravděpodobnost výletu ve směru $\Omega = (\theta, \phi)$ je úměrná průmětu plošky do směru kolmého k plošce

$$\pi(\Omega) \propto \cos \theta d\Omega, \quad d\Omega = d\phi \sin \theta d\theta$$

Válcový pór o poloměru R ve směru \hat{y} . Odraz ve směru $\vec{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ z bodu $(0, 0, -R)$ je dán parametrickou rovnicí přímky

$$\vec{l}(a) = (0, 0, -R) + a\vec{n}$$

a řešíme rovnici $|\vec{l}(a) - \hat{y}| = R$. Ta má dvě řešení,

$$a = 0 \text{ (= výchozí bod } (0, 0, -R)), \quad a = \frac{2R \cos \theta}{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos^2 \phi}$$

Dráha ve směru osy póru (\hat{y}) je $y = a \sin \theta \sin \phi$ za čas a/v , kde v má Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení,

$$\pi(v) = \frac{1}{(\pi/2)^{1/2} \sigma_v^3} \exp \left[-\frac{v^2}{2\sigma_v^2} \right], \quad \sigma_v = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Difuzivita je

$$D = \frac{1}{2} \frac{\langle y^2 \rangle}{\langle t \rangle}, \quad \text{kde } \langle \cdot \rangle = \int_0^\infty \pi(v) dv \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

(pozn.: $\langle y^2 \rangle$ nezávisí na v , takže výpočet je jednoduchý).

Integrály lze spočítat snadno v Maple – viz další slajd

```

> restart;
> assume(R>0,sigma>0);
> a:=2*R*cos(theta)/(cos(theta)^2+sin(theta)^2*cos(phi)^2);

```

$$a := \frac{2 R \cos(\theta)}{\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2 \cos(\phi)^2}$$

```

> y:=a*sin(theta)*sin(phi);

```

$$y := \frac{2 R \cos(\theta) \sin(\theta) \sin(\phi)}{\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2 \cos(\phi)^2}$$

```

> t:=a/v;

```

$$t := \frac{2 R \cos(\theta)}{(\cos(\theta)^2 + \sin(\theta)^2 \cos(\phi)^2) v}$$

```

> PIV:=v^2/sqrt(Pi/2)/sigma^3*exp(-v^2/2/sigma^2);

```

$$PIV := \frac{v^2 \sqrt{2} e^{-\frac{1}{2} \frac{v^2}{\sigma^2}}}{\sqrt{\pi} \sigma^3}$$

```

> avyy:=int(PIV*int(cos(theta)*sin(theta)*int(y^2,phi=0..2*Pi),theta=0..Pi/2),v=0..infinity);

```

$$avyy := \frac{8}{3} \frac{\pi R^2}{\sigma^3 \left(\frac{1}{\sigma^2}\right)^{3/2}}$$

```

> avt:=int(PIV*int(cos(theta)*sin(theta)*int(t,phi=0..2*Pi),theta=0..Pi/2),v=0..infinity);

```

$$avt := \frac{2 \sqrt{2} \sqrt{\pi} R}{\sigma}$$

```

> simplify(avyy/avt/2);

```

$$\frac{1}{3} \sqrt{\pi} \sigma R \sqrt{2}$$

Uvažujme reakci v plynné fázi: $2A \rightarrow A_2$

Počet **vzájemných** srážek **všech** molekul v jednotce objemu za jednotku času

$$r_{\text{celk}} = \frac{\mathcal{N}}{2} r_1 = \frac{\mathcal{N}}{2} \mathcal{N} \sigma v_{\text{rel}} = \frac{\sigma \mathcal{N}^2 \bar{v}}{\sqrt{2}} = 2\sigma \left(\frac{p}{k_B T} \right)^2 \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}}$$

● počet vzájemných srážek $\propto p^2$, $\bar{L} \propto 1/p$

Předpoklad: molekuly zreagují vždy, jestliže k tomu mají při srážce dost kinetické energie – alespoň aktivační energii E^* .

Pravděpodobnostní rozložení **relativních** rychlostí (jako $T \rightarrow 2T$):

$$\pi_{\text{rel}}(v_{\text{rel}}) = 4\pi \left(\frac{m}{4\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m v_{\text{rel}}^2}{4k_B T} \right) v_{\text{rel}}^2$$

Molekula s $v = v_{\text{rel}}$ se bude srážet s ostatními s frekvencí (počet srážek za jednotku času)

$$r_1 = v_{\text{rel}} \sigma \mathcal{N}$$

Rychlost vzhledem k těžišti páru je $v_{\text{rel}}/2$ a energie je

$$E = 2 \frac{1}{2} m \left(\frac{v_{\text{rel}}}{2} \right)^2 = \frac{m v_{\text{rel}}^2}{4} \Rightarrow \text{minimální rychlost potřebná k reakci: } v_{\text{rel}}^* = \sqrt{4E^*/m}$$

Frekvence srážek vedoucích k reakci za jednotku času v jednotce objemu

$$r_{\text{reakce}} = \frac{\mathcal{N}}{2} \int_{v_{\text{rel}}^*}^{\infty} r_1 \pi_{\text{rel}}(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}} \quad r_1 = \mathcal{N} \sigma v_{\text{rel}}$$

Po substituci za E

$$\begin{aligned} r_{\text{reakce}} &= \frac{16\pi\sigma\mathcal{N}^2}{m^2} \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_{E^*}^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) E dE \\ &= \frac{16\pi\sigma\mathcal{N}^2}{m^2} \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E^*}{k_B T}\right) [k_B T E^* + (k_B T)^2] \end{aligned}$$

Pro $E^* = 0$, tj. každá srážka se počítá, dostaneme $r_{\text{reakce}} = r_{\text{celk}}$

Reakční rychlost v $[\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}]$ vyjádřená pomocí koncentrace $[A] = \mathcal{N}/N_A$ a $E_m^* = N_A E^*$ je:

$$r_{\text{reakce}} N_A = \frac{d[A_2]}{d\tau} = \frac{1}{-2} \frac{d[A]}{d\tau} = -k(T)[A]^2$$

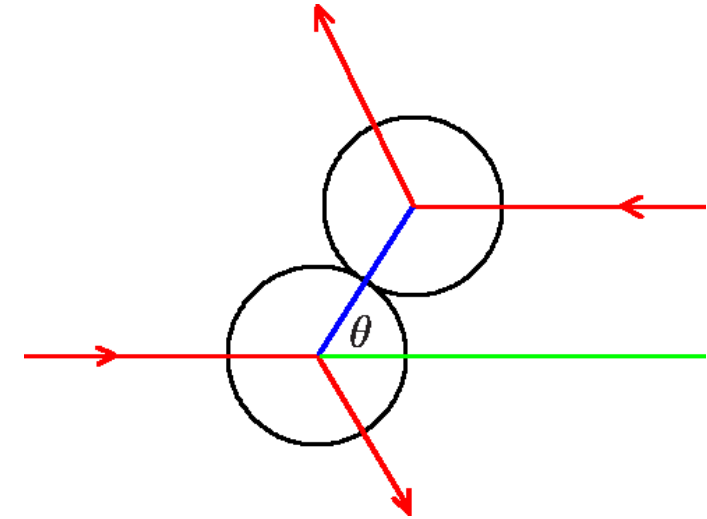
kde

$$k(t) = A(T) \exp\left(\frac{-E_m^*}{RT}\right), \quad A(T) = \frac{2\sigma(E_m^* + RT)}{\sqrt{\pi m k_B T}} \quad (\text{všechny srážky se berou jako centrální, zreaguje vždy})$$

Realističtější je uvažovat jen radiální složku rychlosti, (tangenciální složka způsobí roztočení produktu).

Pro molekuly tvaru koule po jisté námaze vyjde

$$A(T) = 2N_A\sigma\sqrt{\frac{k_B T}{\pi m}} \quad (\text{necentrální srážky, zreaguje vždy})$$



- reakce je druhého řádu
- hlavní teplotní závislost je v exponenciálním faktoru
- pro jen trochu složitější molekuly je skutečná reakční rychlost mnohokrát (i o několik řádů) menší, protože molekuly se musí trefit ve vhodné orientaci