Aalto University
School of Science

PHYS-C0220 Termodynamiikka ja statistinen fysiikka

Kevät 2022

Emppu Salonen
Leevi Viitanen
Erika Forss

Viikko 3: Kaasujen kineettistä teoriaa
ma 24.1. ja ke 26.1.

Aalto University
School of Science

Aiheet tällä viikolla

1. Kaasun molekyylien vauhtijakauma
2. Ideaalikaasun paine ja tilanyhtälö
3. Kaasuhiukkasten välisistä törmäyksistä
4. Kaasujen kuljetuskertoimia
5. *Ekvipartitioteoreema*

Osaamistavoitteet

1. Osaat johtaa Maxwellin ja Boltzmannin vauhtijakauman ideaalikaasulle ja laskea sen avulla erilaisia jakaumaa karakterisoivia arvoja (esim. $\langle v \rangle$, $\langle v^2 \rangle$, v_{rms}).

2. Osaat selittää miten kaasujen kineettinen teoria tuottaa paineen tarkastelun kautta ideaalikaasun tilanyhtälön.

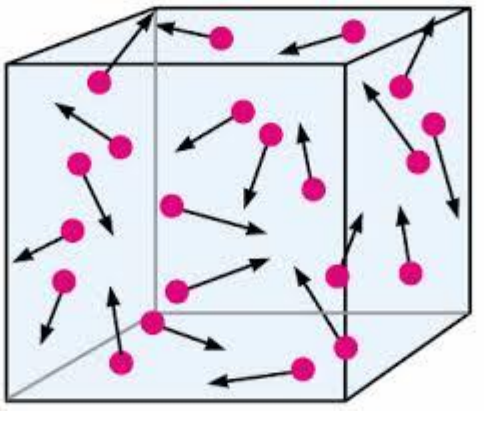
3. Osaat muotoilla yleisen lähestymistavan kuljetusilmiöille ideaalikaasussa.

4. *Osaat johtaa klassisten systeemien ekvipartitioteoreeman sekä selittää sen yleisen pätevyysalueen. (Tästä jatketaan viikolla 4.)*

Maxwellin ja Boltzmannin vauhtijakauma

Kaasumalli

- Molekyylejä on paljon (~ N_A)
- Liike satunnaisiin suuntiin eri vauhdeilla
- Molekyylit keskimäärin kaukana toisistaan
- Molekyyleillä vain elastisia törmäyksiä

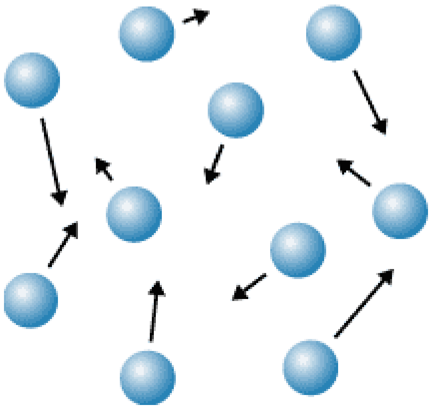


Molekyylien välinen etäisyys?

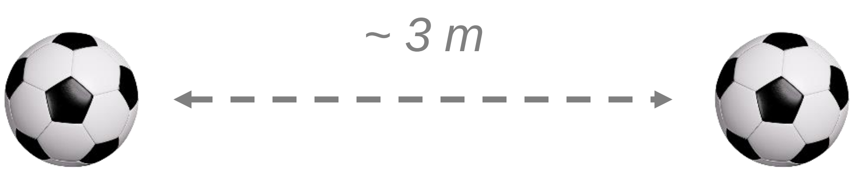
Mikä on tyypillinen ilmamolekyylien välinen etäisyys standardiolosuhteissa (p,T)?

~ 3 nm

Muistisääntö: kaasut ovat noin 1000 kertaa harvempaa ainetta kuin nestemäiset tai kiinteät aineet



Suhteuta tämä etäisyys kahden jalkapallon väliseen etäisyyteen



1D-nopeusjakauma

Aiemmin: todennäköisyys tilalle *i*

$$P(\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B}T}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{\varepsilon_j}{k_\mathrm{B}T}\right)}$$

Jatkumossa haluamme todennäköisyyden nopeudelle välillä (v_x, v_x+dv_x)

$$g(v_x)dv_x$$

Nyt siis

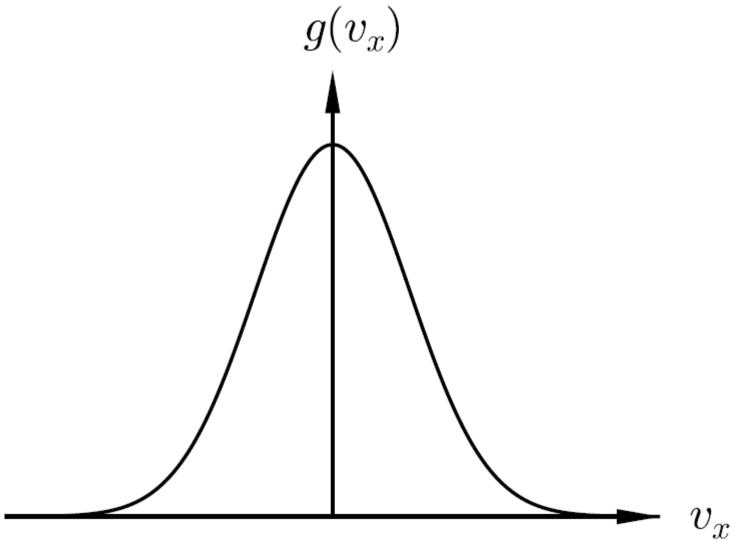
$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv_x^2$$

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = 1}$$

1D-nopeusjakauma

Nopeusjakauma verrannollinen
Boltzmannin tekijään

$$g(v_x) \propto \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)$$



Normitus:

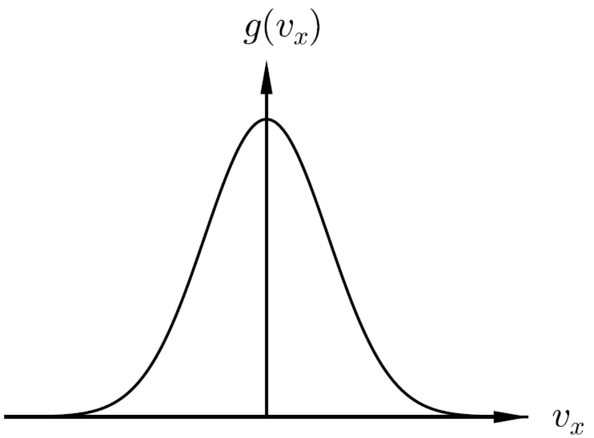
$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) dv_x = \sqrt{\frac{2\pi k_\mathrm{B}T}{m}}$$

1D-nopeusjakauma

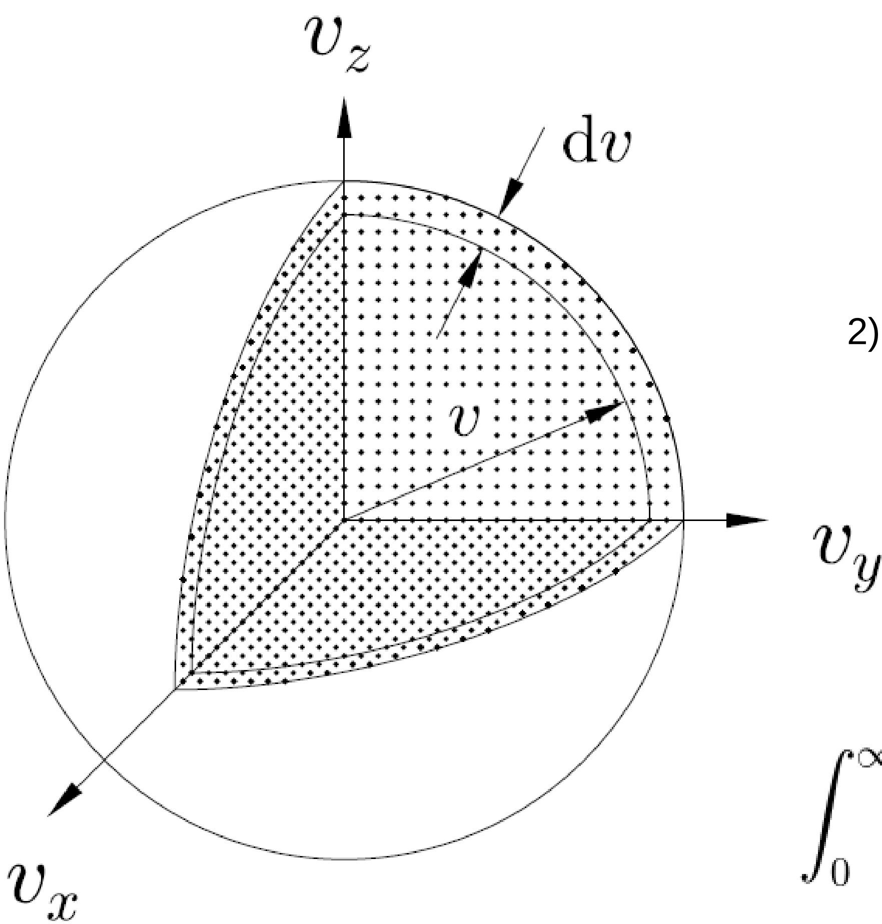
$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_\mathrm{B} T}} \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2 k_\mathrm{B} T}\right)$$

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x g(v_x) dv_x = 0$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_\mathrm{B} T}{m}$$



3D-vauhtijakauma



1) Tilojen todennäköisyys

$$\propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right)$$

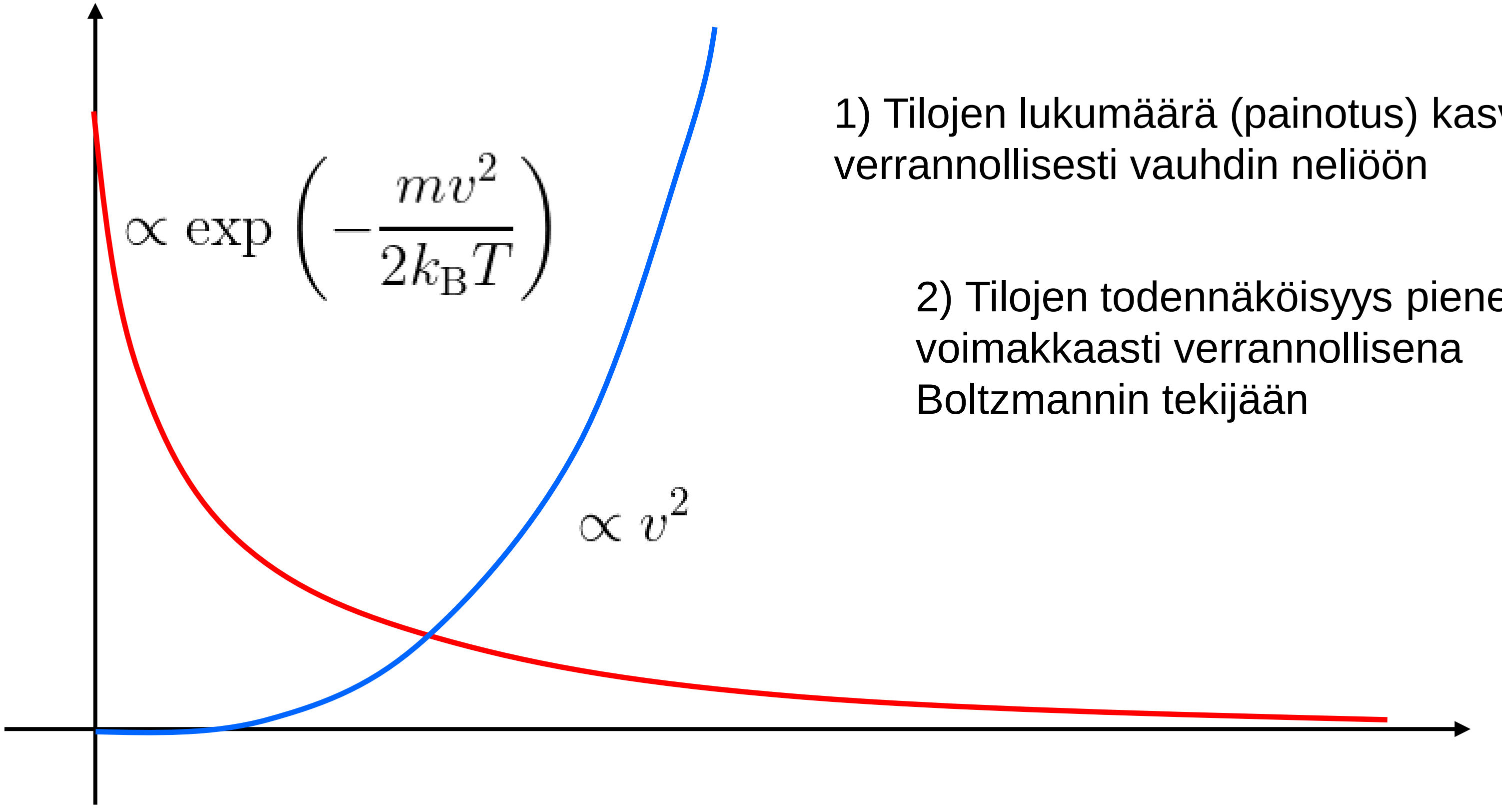
2) Toisaalta “tilojen lukumäärä” välillä (*v*, *v*+*dv*)

$$\propto v^2 dv$$

Normitetaan integraali

$$\int_0^\infty Cv^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) dv = 1$$

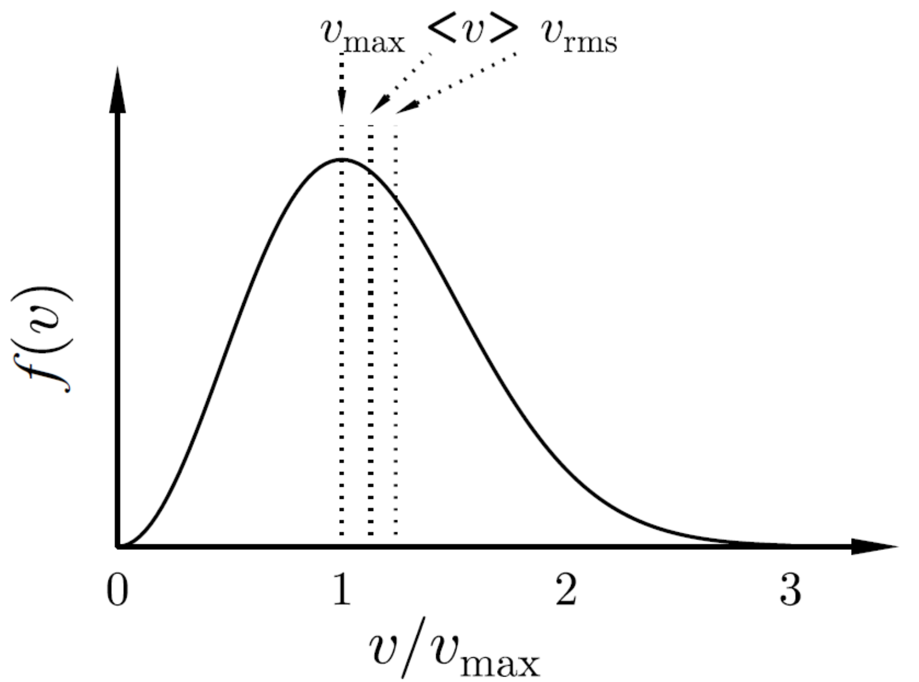
3D-vauhtijakauma



1) Tilojen lukumäärä (painotus) kasvaa verrannollisesti vauhdin neliöön

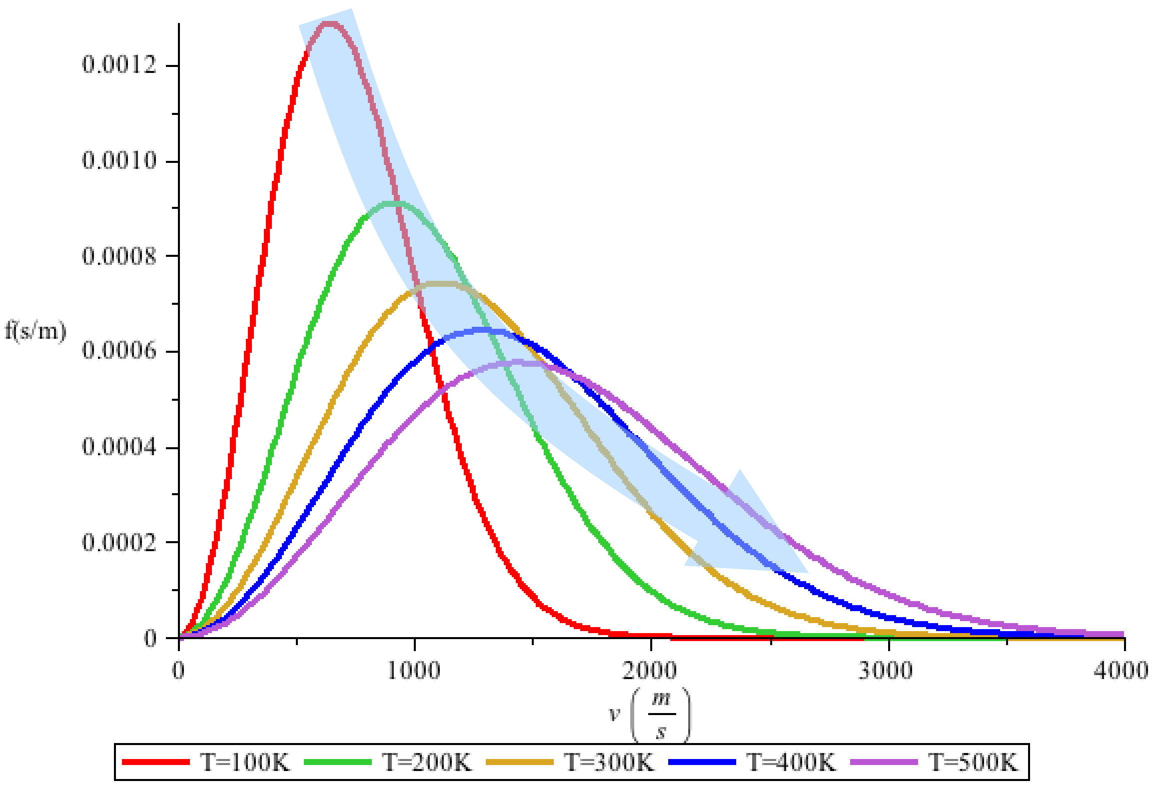
2) Tilojen todennäköisyys pienenee voimakkaasti verrannollisena Boltzmannin tekijään

Maxwellin ja Boltzmannin jakauma



$$f(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

Maxwellin ja Boltzmannin jakauma

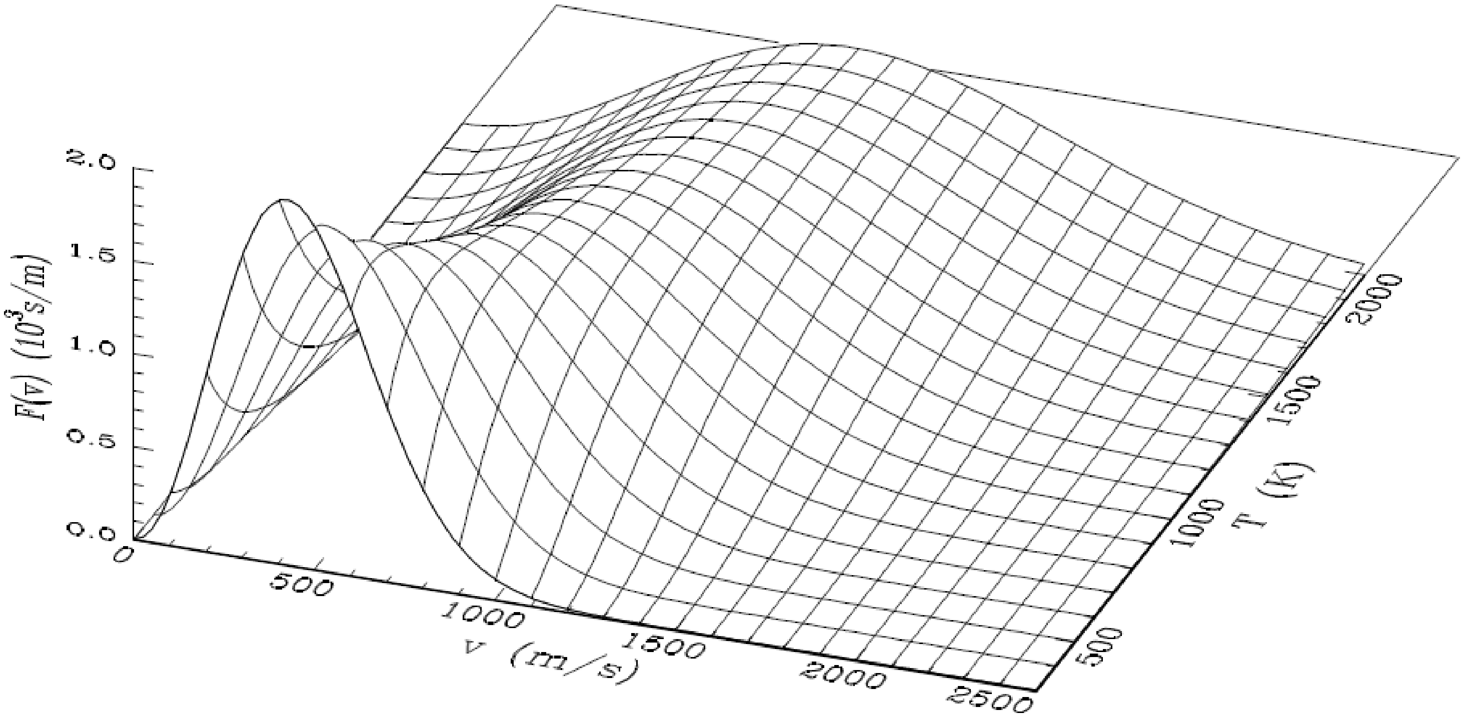


$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_{\mathrm{B}}T}{\pi m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_{\mathrm{B}}T}{m}$$

$$v_{\mathrm{rms}} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

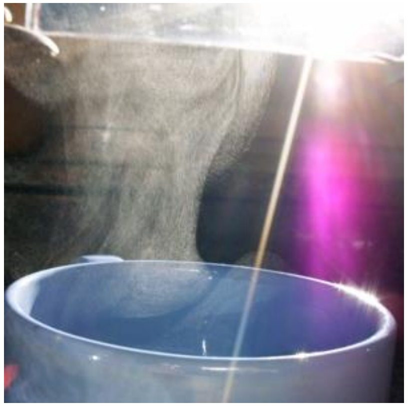
Maxwellin ja Boltzmannin jakauma



www.cosbkup.gatech.edu/group/chem780/CHAPT1.pdf

Haihtuminen

Miten haihtuminen (endoterminen prosessi) sekä Maxwellin ja Boltzmannin jakauma liittyvät toisiinsa?

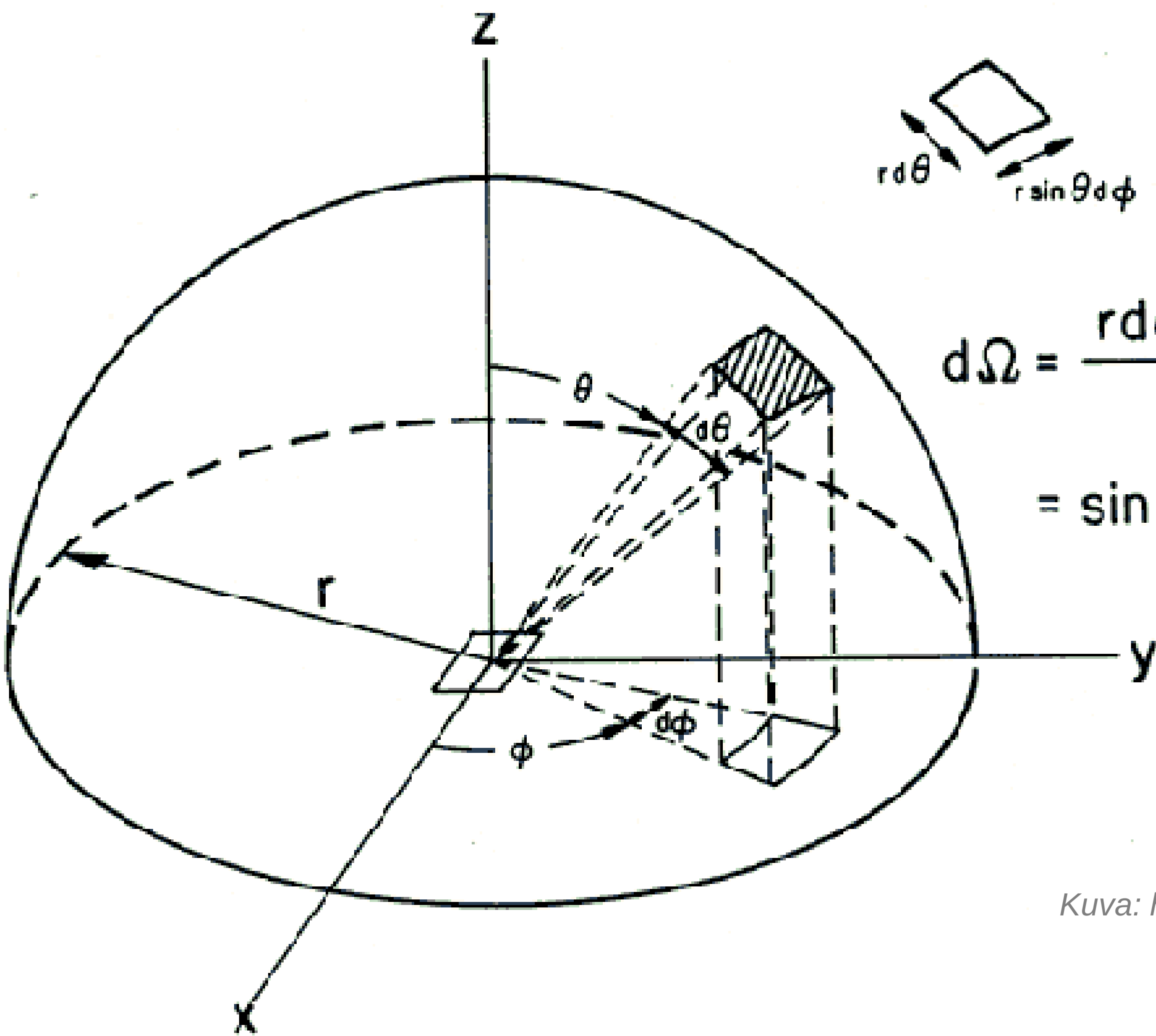


Aalto University
School of Science

Ideaalikaasun paine

Aalto University
School of Science

Avaruuskulma-alkio



$$d\Omega = \frac{r\,d\theta\, r\sin\theta\, d\phi}{r^2}$$

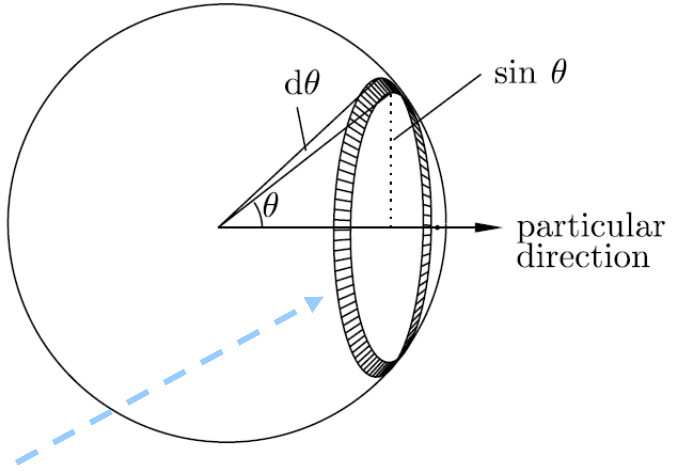
$$= \sin\theta\, d\theta\, d\phi$$

Kuva: http://www.thermopedia.com/fr/content/66/

Avaruuskulma-alkio

Avaruuskulma-alkio yleisesti

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$$

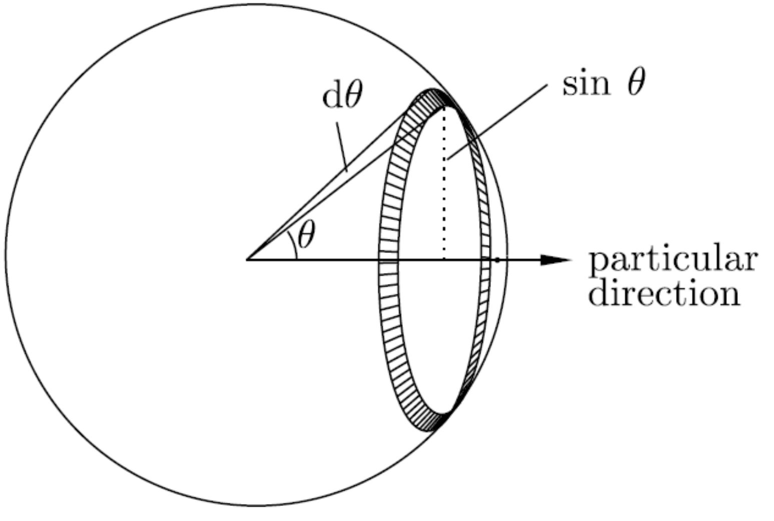


Renkaan *suhteellinen* osuus koko avaruuskulmasta

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{2\pi\sin\theta d\theta}{4\pi} = \frac{1}{2}\sin\theta d\theta$$

Nopeus-suuntajakauma

Kuinka monta molekyyliä yksikkötilavuudessa liikkuu suuntaan (θ, $\theta+d\theta$) vauhdilla (v, $v+dv$)?

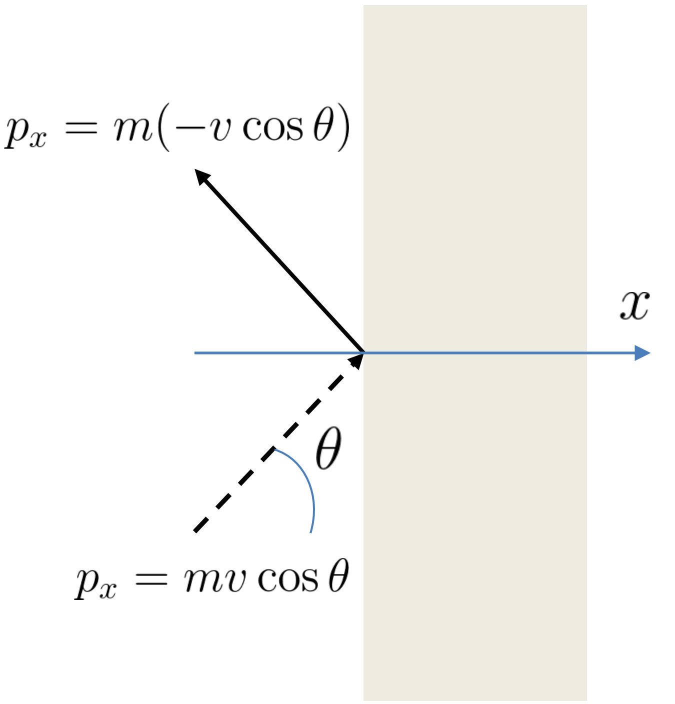


$$nf(v)\frac{1}{2}\sin\theta d\theta dv$$

Törmäys seinään

Molekyylin liikemäärän muutos
elastisessa törmäyksessä

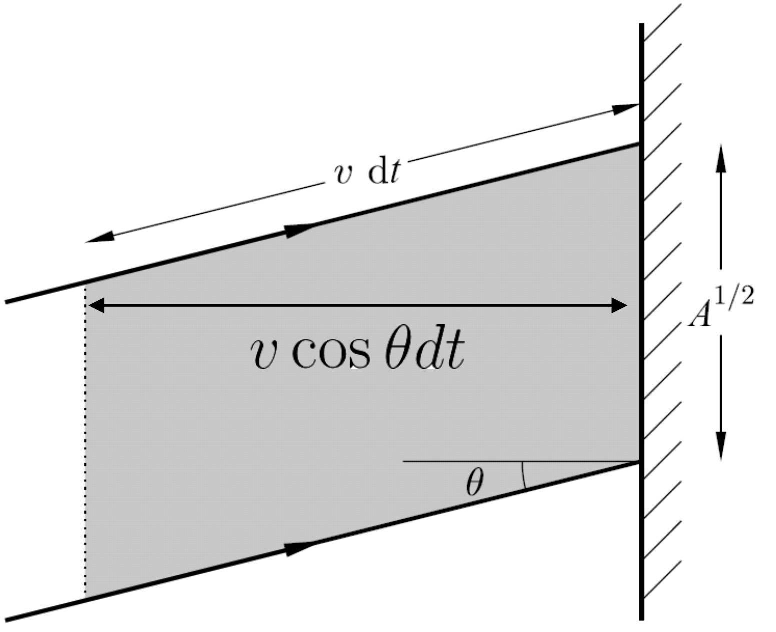
$$-2mv\cos\theta$$



Törmäykset säiliön seiniin (1)

Paineen (makroskooppinen) määritelmä

$$p = \frac{\langle F \rangle}{A}$$



Molekyylit kulkevat *enintään* matkan

$$dx = v \cos\theta dt$$

Törmäykset säiliön seiniin (2)

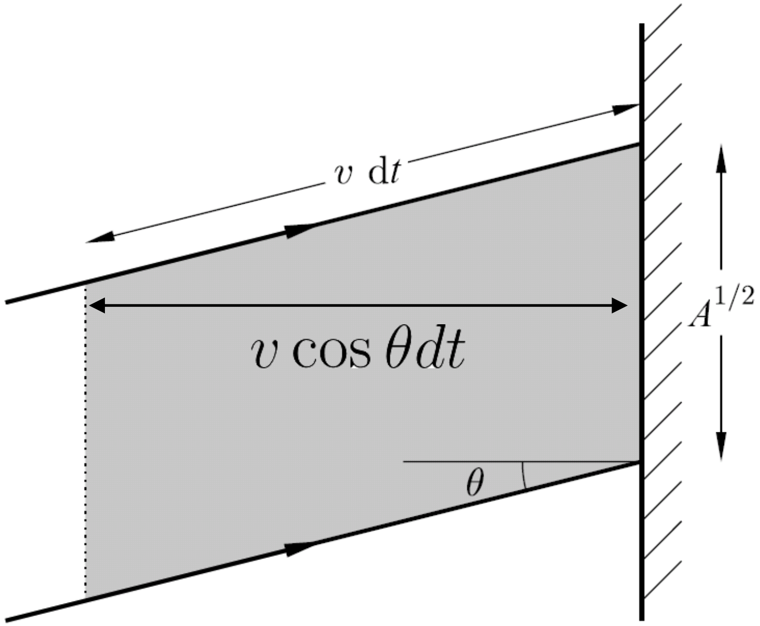
Molekyylien törmäysten määrä on harmaan alueen tilavuus...

$$dV(v,\theta) = Av\cos\theta dt$$

... kerrottuna molekyylien osuudella kokonaistiheydestä

$$n(v,\theta) = nf(v)\frac{1}{2}\sin\theta d\theta dv$$

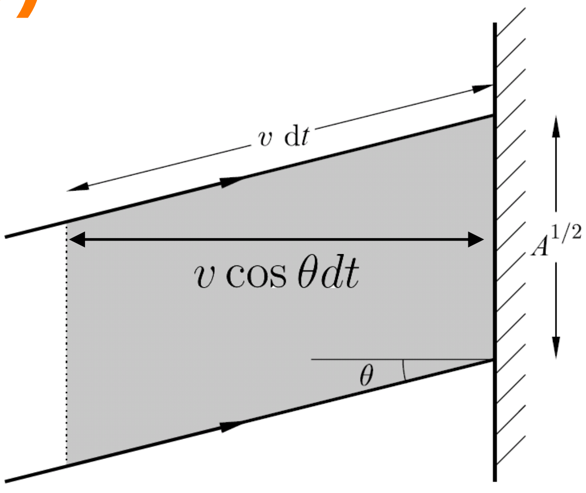
kokonaistiheys



Törmäykset säiliön seiniin (3)

Keskimääräinen impulssi seinään on siis

$$[2mv\cos\theta][Av\cos\theta dt]\left[nf(v)\frac{1}{2}\sin\theta d\theta dv\right]$$

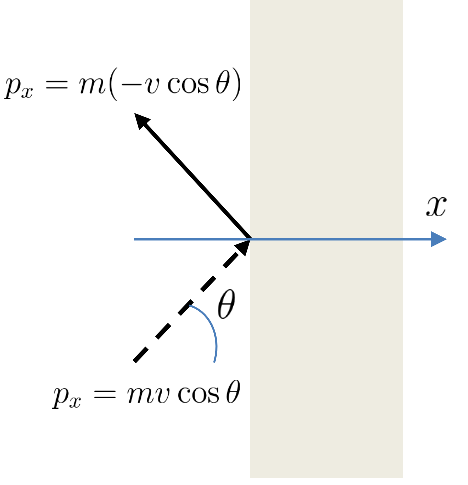


Keskimääräinen kulmassa (θ, $\theta+d\theta$) vauhdilla (v,$v+dv$) liikkuvien molekyylien seinään kohdistama **paine** (= voima/pinta-ala) on siis

$$dp(v,\theta) = mnv^2 f(v)\cos^2\theta\sin\theta d\theta dv$$

Paine ja tilanyhtälö

$$p = mn \underbrace{\int_0^\infty v^2 f(v) dv}_{\langle v^2 \rangle} \underbrace{\int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta d\theta}_{1/3}$$



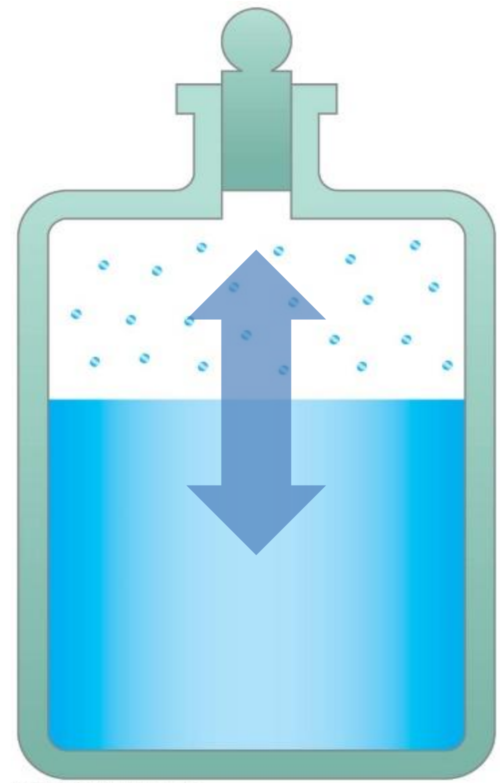
$$= \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \frac{3k_B T}{m} = \frac{N k_B T}{V}$$

Ideaalikaasun tilanyhtälö!

Osapaine

Daltonin laki

$$p = \left(\sum_i n_i\right) k_\mathrm{B} T = \sum_i p_i$$



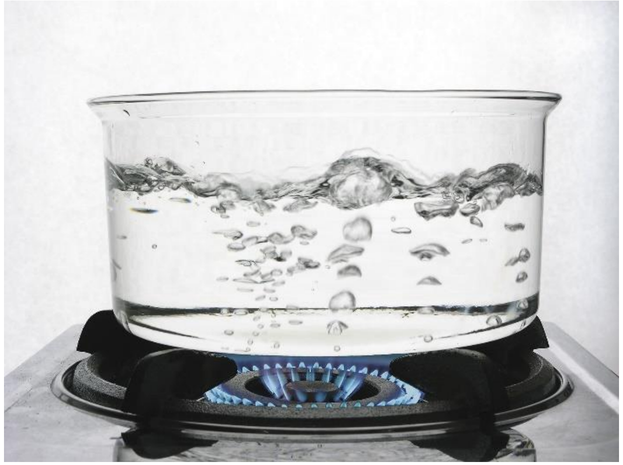
- Kylläisen höyryn paine
- Suhteellinen ilmankosteus

Kiehuminen

Temp-erature (°C)	Saturated Vapor Pressure torr (= mm-Hg)	Pa (= N/m²)
−50	0.030	4.0
−10	1.95	2.60×10^2
0	4.58	6.11×10^2
5	6.54	8.72×10^2
10	9.21	1.23×10^3
15	12.8	1.71×10^3
20	17.5	2.33×10^3
25	23.8	3.17×10^3
30	31.8	4.24×10^3
40	55.3	7.37×10^3
50	92.5	1.23×10^4
60	149	1.99×10^4
70†	234	3.12×10^4
80	355	4.73×10^4
90	526	7.01×10^4
100‡	760	1.01×10^5
120	1489	1.99×10^5
150	3570	4.76×10^5

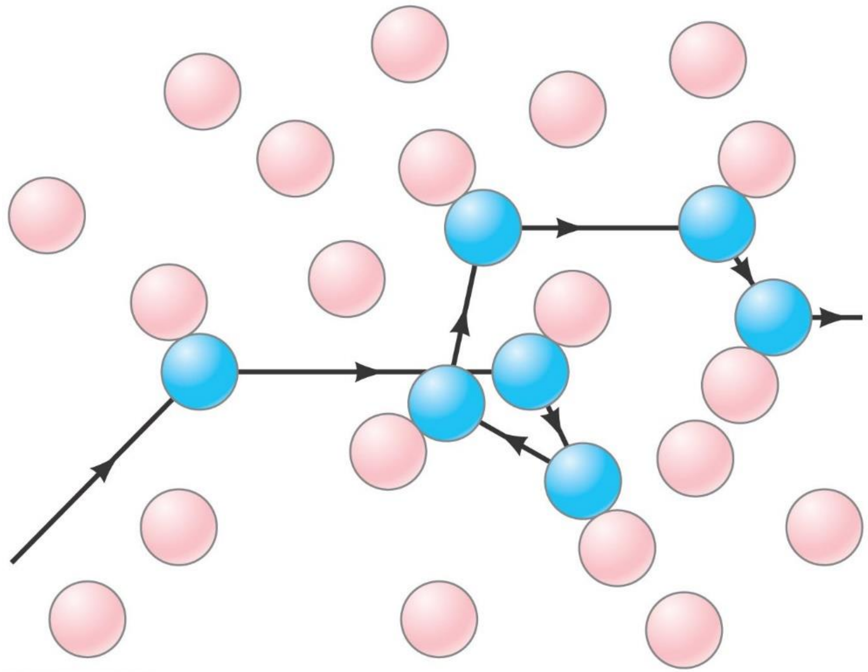
Mitä kiehuminen fysikaalisesti on?

Miksi kiehuvassa vedessä syntyy kuplia?



Molekyylien välisistä törmäyksistä

Molekyyli liikkeessä

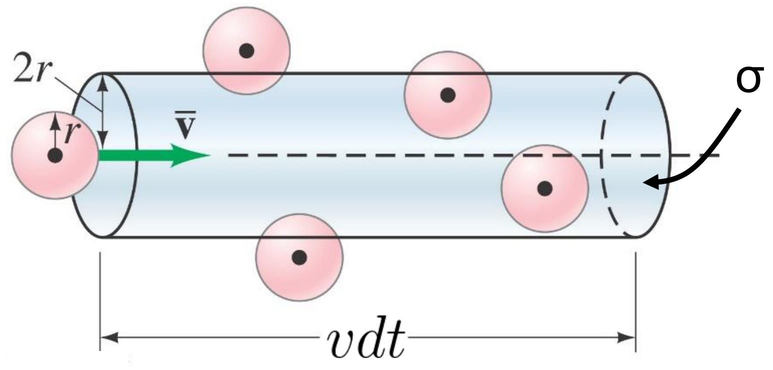


v_{rms} ~ 100 – 1000 m/s

Törmäyksen todennäköisyys

Molekyylin ”pyyhkäisemä” tilavuus ajassa *dt*

$$dV = \sigma v dt$$



Muiden molekyylien määrä tässä tilavuudessa (→ törmäyksen todennäköisyys)

$$\frac{N}{V}\sigma v dt = n\sigma v dt$$

Ei törmäystä ajassa *t, P(t)*

$$P(t+\mathrm{d}t) = P(t) + \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t$$

$$\boxed{\frac{dP}{dt} = \frac{P(t+dt) - P(t)}{dt}}$$

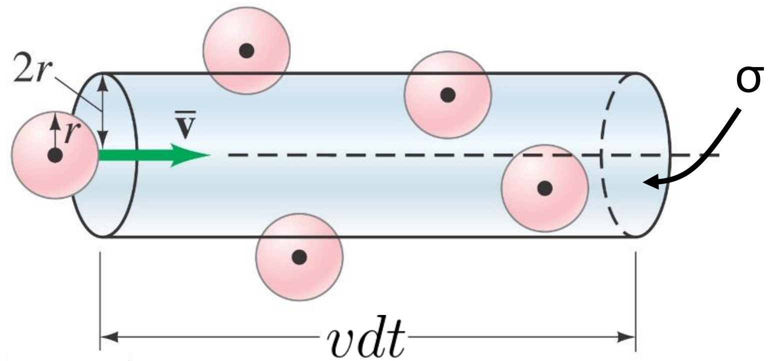
Toisaalta

$$P(t+\mathrm{d}t) = P(t)(1 - n\sigma v\mathrm{d}t)$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = -n\sigma v \;\; ; \;\; P(0) = 1$$

Törmäyksen todennäköisyys

Molekyylin ”pyyhkäisemä” tilavuus ajassa *dt*



$$dV = \sigma v dt$$

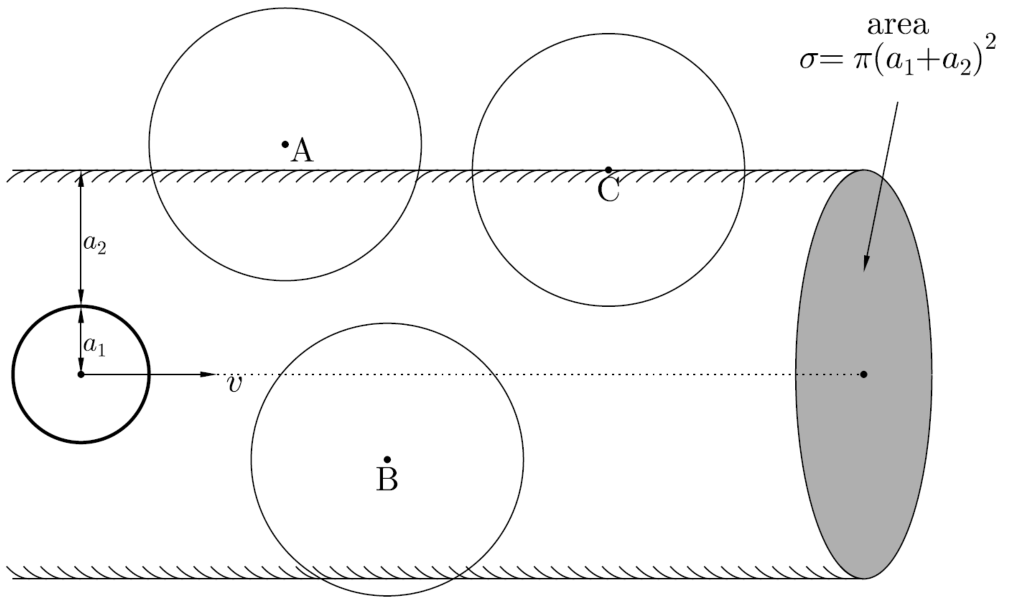
Muiden molekyylien määrä tässä tilavuudessa (→ törmäyksen todennäköisyys)

$$\frac{N}{V}\sigma v dt = n\sigma v dt$$

Ei törmäystä ajassa *t*:

$$P(t) = \exp\left(-n\sigma v t\right)$$

Törmäyksen vaikutusala σ



Esim. ilman molekyyleille N_2 ja O_2

vaikutusala $\sigma \sim 5 \times 10^{-19}$ m^2

Keskimääräinen törmäysaika

Ei törmäystä ajassa *t*:

$$P(t) = \exp\left(-n\sigma v t\right)$$

$$\tau = \int_0^\infty t \exp(-n\sigma v t) n\sigma v dt = \frac{1}{n\sigma v}$$

Vertaa: todennäköisyys sille, että ei törmäystä ajassa *t*

$$P(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Arvioi mikä on ilmamolekyylien keskimääräisen törmäystaajuudeen suuruusluokka standardiolosuhteissa (p = 1 atm, T = 20^{o}C)

~ 10^9 1/s

(Keskimääräinen) vapaa matka

Molekyylien keskimäärin kulkema matka törmäysten välillä

$$\lambda = \langle v \rangle \tau$$

Ottamalla huomioon molekyylien suhteellinen liike saadaan

$$\boxed{\lambda \approx \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \sigma}}$$

Arvioi ilmamolekyylien (N_2, O_2) vapaan matkan suuruusluokka standardiolosuhteissa

~ 100 nm

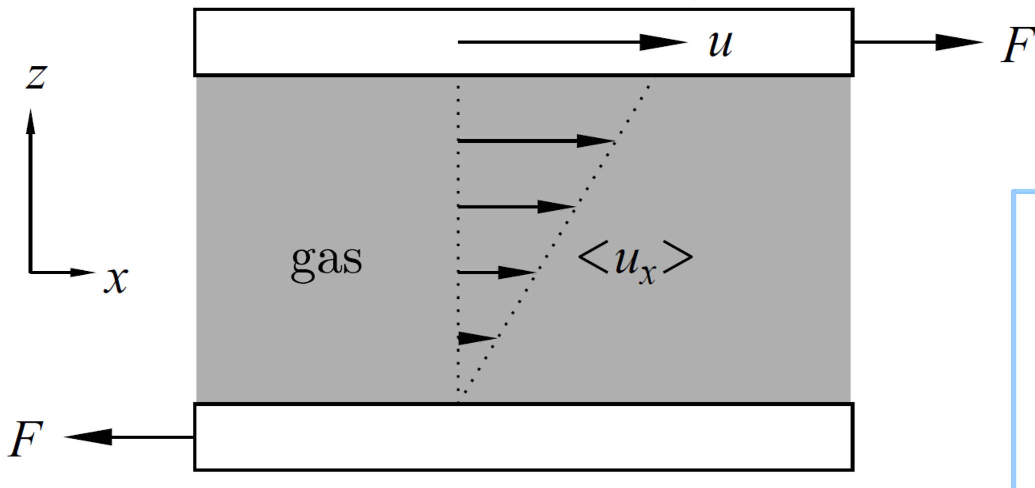
Aalto University
School of Science

Kuljetuskertoimia

Leikkausjännitys ja liukuma

liukuma (*strain*)

u = leikkausnopeus (*strain rate*)



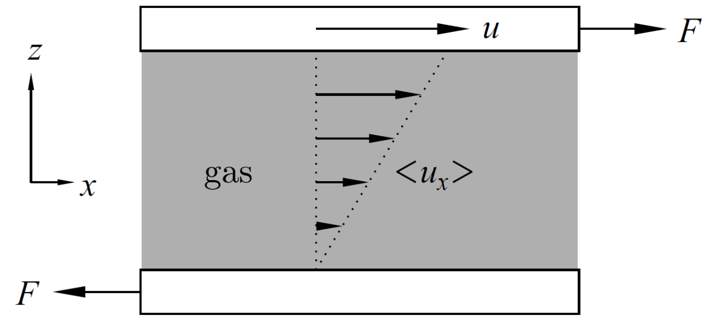
$$\tau_{xz} = \frac{F}{A}$$

Leikkausjännitys: pintaan, jonka ulkonormaali on suuntaan *z*, kohdistuva voima suuntaan *x*

Viskositeetti *η*

Newtonilainen virtaava aine (*fluidi*)

$$\boxed{\tau_{xz} = \eta \frac{d\langle u_x \rangle}{dz}}$$



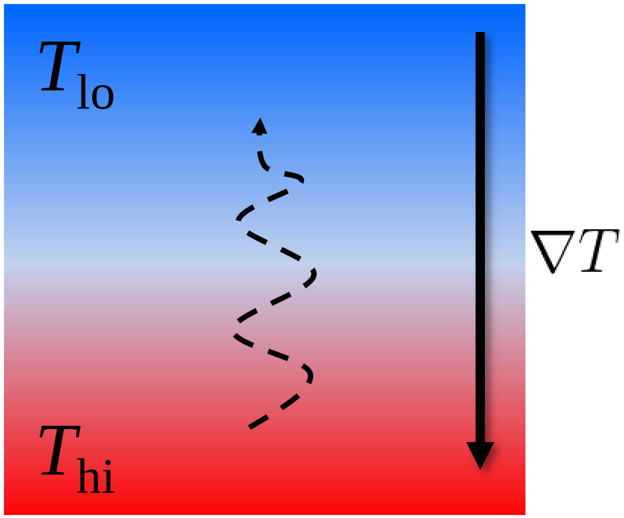
Esim.

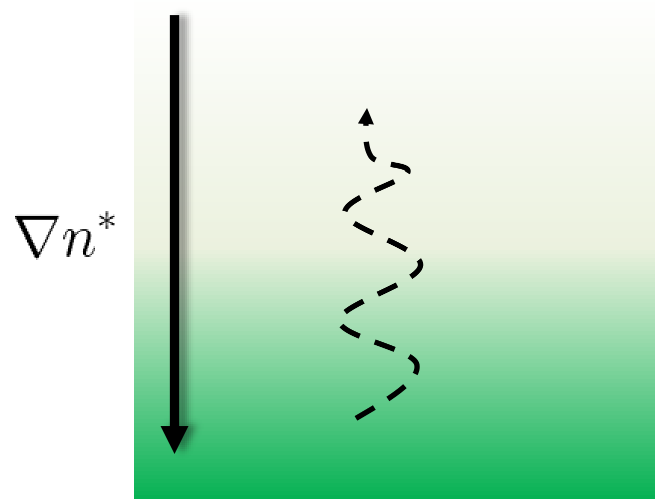
Useimmat kaasut, vesi, öljy, maito, etanoli, ...

Ei-newtonilaisia fluideja

Veri, polymeeriliuokset, hunaja, maalit, siirappi, ...

Muita kuljetuskertoimia





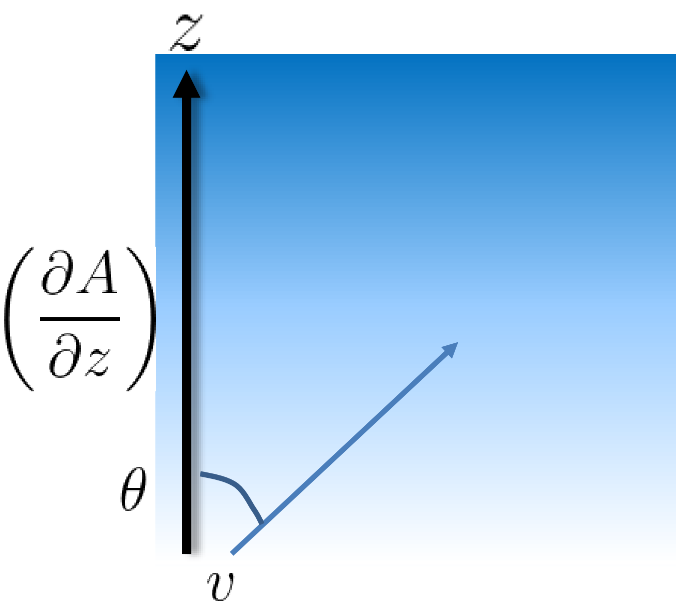
Lämpövuon tiheys

Hiukkasvuon tiheys

$$\vec{J} = -\kappa \nabla T$$

$$\vec{\Phi} = -D \nabla n*$$

Yleinen tapaus

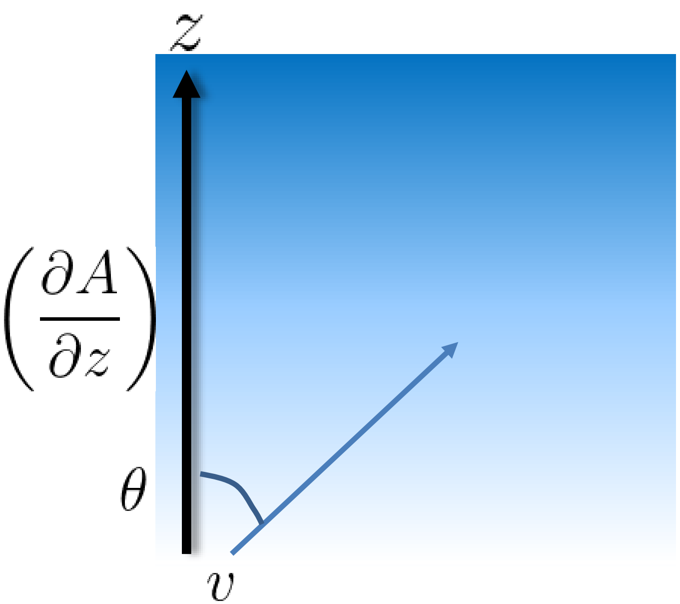


z-suunnassa jonkin kaasun molekyylien keskimääräisen ominaisuuden *A* gradientti.

Tarkastellaan molekyylejä, jotka kulkevat vauhdilla (v,v+dv) ja kulmassa (θ, $\theta+d\theta$) *z*-akseliin nähden.

$$\delta z = \lambda \cos\theta$$

Yleinen tapaus



Molekyylien ”kuljettama” lisä tai vaje *A*:n arvossa on

$$-\left(\frac{\partial A(z)}{\partial z}\right)\delta z = -\left(\frac{\partial A(z)}{\partial z}\right)\lambda \cos\theta$$

Molekyylien kuljettama *A*:n nettovirtaus

$$-\int_0^\infty \int_0^\pi \left(\frac{\partial A}{\partial z}\right)\lambda \cos\theta \frac{1}{2} v n f(v) \cos\theta \sin\theta \, d\theta \, dv$$

Yleinen tapaus

$$\underbrace{\int_0^\infty v f(v)}_{\langle v \rangle} \underbrace{\int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta}_{2/3} \cdot \left[-\frac{1}{2}\lambda n \left(\frac{\partial A}{\partial z} \right) \right] = -\frac{1}{3}\lambda n \langle v \rangle \left(\frac{\partial A}{\partial z} \right)$$

Yhteys kuljetuskertoimiin, jotka liittyvät johonkin kuljetusilmiöön saadaan siten valitsemalla sopiva *A*:

Liikemäärävuo $A = m\langle u_x(z) \rangle$

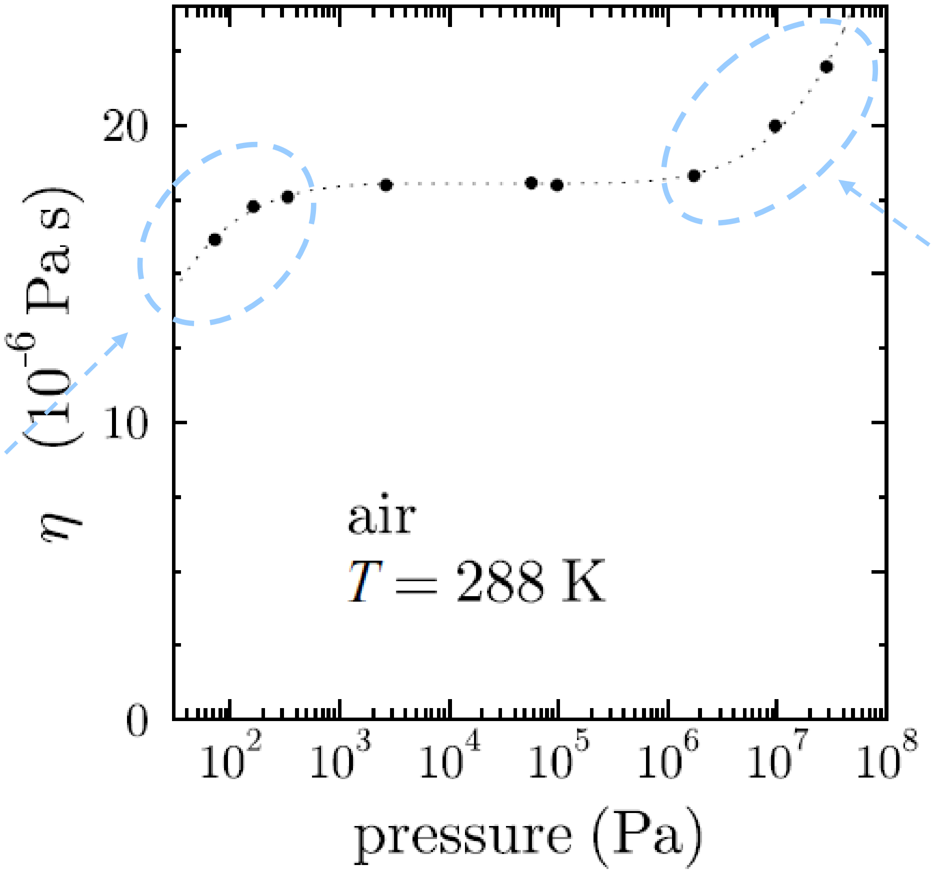
Lämmönjohtuminen $A = \frac{1}{2} m \langle v^2(z) \rangle = \frac{3}{2} k_B T(z)$

Diffuusio $A = n^*(z)/n$

Ideaalikaasun viskositeetti

$$\boxed{\eta \propto \frac{\sqrt{mT}}{\sigma}}$$

$$L \gg \lambda \gg d$$



Vapaa matka kasvaa, säiliön seinät tulee huomioida

Vapaa matka lähenee molekyylien (lineaarista) kokoa

Kokeellisia arvoja (T = 25^{o}C)

Kaasu	η (10^{-6} Pa s)
Vety	9
Ilma	18
Happi	20
CO_2	15
Vesihöyry*	13

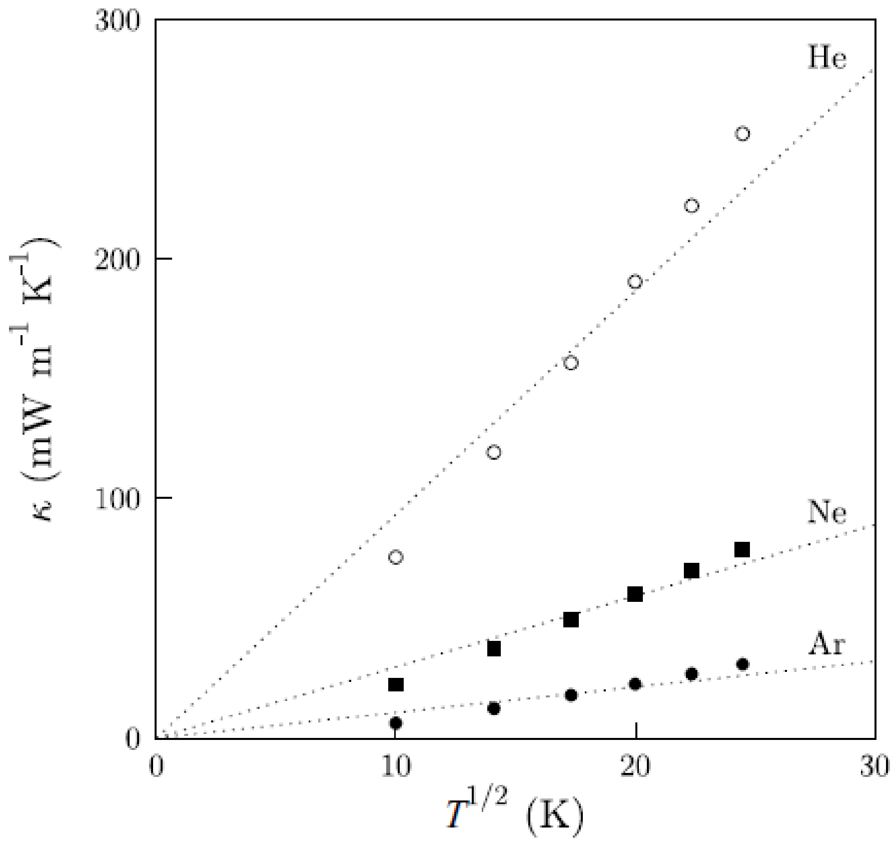
*) T = 100^{o}C

Neste	η (10^{-3} Pa s)
Vesi	0.9
Bensiini	0.6
Elohopea	1.5
Veri*	4
Oliiviöljy	81

*) T = 37^{o}C

Lämmönjohtavuus

$$\kappa = \frac{1}{3} n C_{\mathrm{molec}} \lambda \langle v \rangle = \frac{1}{3} \tilde{c}_V \lambda \langle v \rangle$$



$$\frac{N C_{\mathrm{molec}}}{V}$$

Lämpökapasiteetti yksikkötilavuutta kohden

$$\boxed{\kappa \propto \frac{\sqrt{T}}{\sigma \sqrt{m}}}$$

$$L \gg \lambda \gg d$$

Kokeellisia arvoja (*T* = 25ºC)

Kaasu	W/mK
Ilma	0.024
CO_2	0.015
Happi	0.024
Vety	0.168
Vesi*	0.016

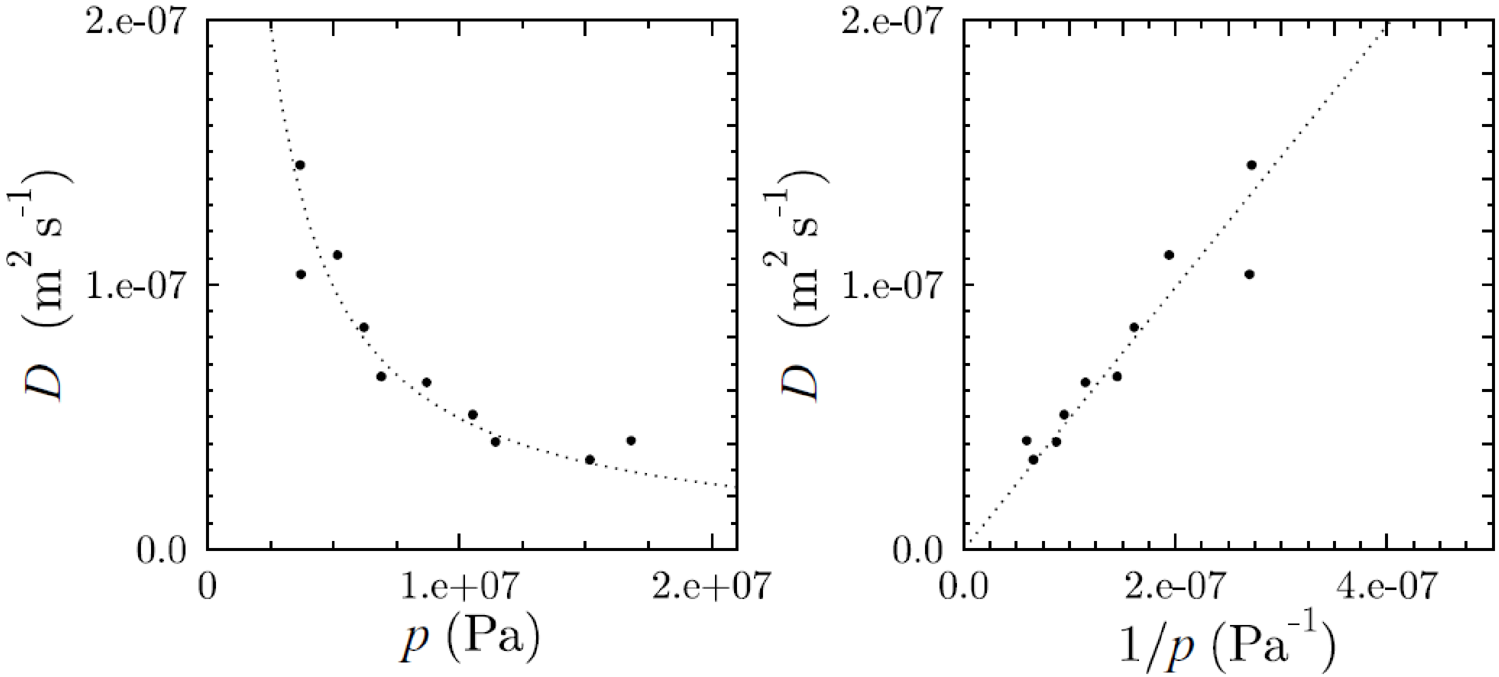
*) *T* = 125ºC

Neste	W/mK
Vesi	0.58
Bensiini	0.15
Hunaja	0.5
Moottoriöljy	0.15
Elohopea	8.3

Diffuusiotekijä

$$D \propto \frac{1}{n\sigma}\sqrt{\frac{T}{m}}$$

$$D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle$$



Ekvipartitioteoreema: johdanto

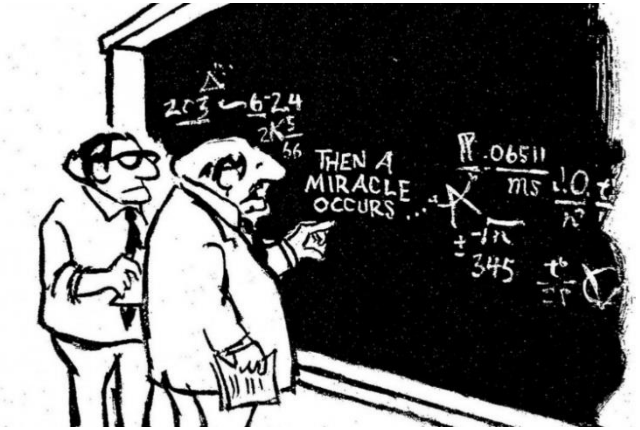
Yleinen tapaus

Energiatermi muotoa $E = \alpha x^2$

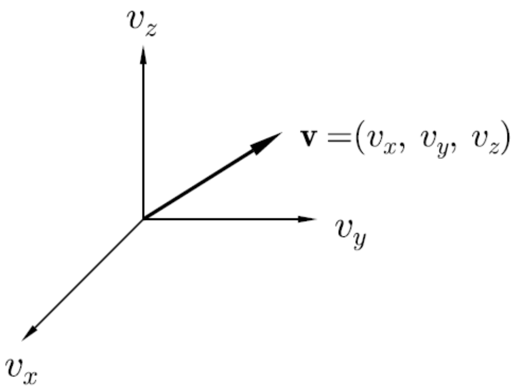
Todennäköisyys (*x*,*x*+*dx*) $$P(x)dx = \frac{\exp\left(-\frac{\alpha x^2}{k_\mathrm{B}T}\right)dx}{\int \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{k_\mathrm{B}T}\right)dx}$$

Odotusarvo

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E P(x) dx = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T$$



Esimerkki: molekyylien translaatio



$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

$$\langle E \rangle = 3 \cdot \left(\frac{1}{2}k_\mathrm{B}T\right) = \frac{3}{2}k_\mathrm{B}T$$

Yksiatomisen (klassisen) ideaalikaasun sisäenergia

$$U = N\langle E \rangle = \frac{3}{2}Nk_\mathrm{B}T$$