

1. FELADAT

K: Határozzuk meg, hogy egy szobahőmérsékleten levő, ideálisnak tekinthető gázban mennyi idő alatt jut el egy CO molekula a szoba egyik végéből a másikba tisztán diffúziós mozgással.

Segítség:

A kinetikus elmélet a gázok diffúziós együtthatójára a következő kifejezést adja (és az eredményt érthetjük is a Brown-mozgásról tanultak alapján):

$$D = \frac{1}{3} l \langle v \rangle \quad \left(= \frac{(\Delta x)^2}{2\tau} \approx \frac{l^2}{\frac{3l}{\langle v \rangle}} \right)$$

ahol l a molekulák szabad úthossza, $\langle v \rangle$ pedig átlagos sebességük. A szabad úthosszt megbecsülhetjük a $l = \frac{1}{n\pi d^2}$ kifejezésből, ahol n a molekulák koncentrációja és d a molekulák átmérője. Az átlagos sebességet pedig az ekvipartíció tételéből számolhatjuk.

A valóságban a szagok sokkal gyorsabban terjednek egy szobában. Értjük ezt?

1.1. Szagok terjedése

Először tisztázzuk az utolsó kérdést, ugyanis több, a továbbiakban is felhasználható dologra világít rá annak megválaszolása.

A kurzus során a diffúzió leírásának eddig vizsgált elméletei arra a feltételezésre alapulnak, hogy a kérdéses diffundáló anyagot körülvevő közeg részecskéi teljesen véletlenszerű módon mozognak. Az ilyen rendszerek esetére tárgyaltuk az eddigiekben a Brown-mozgás, Einstein- és a Langevin-féle leírását is. Azonban egy valóságos fizikai rendszerben - mint pl. egy átlagos szoba - sokkal több egyéb folyamat is hatással van a levegőben levő részecskék mozgására. A jelen feladat további részében egyedül a hőmérséklet - tehát a közeg részecskéinek hőmozgása - okozta komponens hozzájárulását kell kiszámítanunk, azonban a valóságban mindenhol előforduló, és nagyságrendekkel erősebb konvektív áramlásokat nem vesszük figyelembe. Egy szobában a szagok gyors terjedésének oka csak kis részben függ magától az eddig tárgyalt diffúziós hatásoktól, döntő mértékben az adott közegben - itt levegőben - található áramlatok határozzák azt meg. Ezek kialakulásának oka az egyes térfogatrészekben létrejövő nyomáskülönbségek, melyek a nyitott térben intenzív mennyiség módjára, erőteljes anyagmozgás során egyenlítődnék ki. A nagyobb részecskéket - amiket szagokként érzékelünk - pedig ezek az áramlatok juttatják el gyorsan, nagy távolságra.

1.2. Előzetes megjegyzések

A segítségben megadott összefüggések alapján könnyűszerrel megkaphatjuk a diffúziós együttható értékének kiszámításához szükséges l és $\langle v \rangle$ mennyiségeket. Azonban ennek ellenére vezessük le őket a teljes képért cserébe.

Ezekhez előbb szükségünk van az n , d értékek megbecslésére, valamint az ekvipartíció tételének alkalmazására. Kezdjük a szabad úthossz kiszámításával!

1.3. Szabad úthossz

A kinetikus gázelméletben egy részecske közepes szabad úthosszának azt a távolságot nevezzük, amennyit átlagosan két, más részecskével történő ütközés között megtesz. Ezt alábbi formula fejezi ki:

$$l = (\sigma n)^{-1} \quad (1)$$

Ahol n a közeg részecskéinek koncentrációja, σ pedig az ütközéshez tartozó effektív hatáskeresztmetszet. Feltételezve, hogy a közeg ideális gáz, a koncentráció egyszerűen kifejezhető az alábbi módon az általános gáztörvény segítségével:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} \quad (2)$$

Az effektív hatáskeresztmetszet gömb alakú, r sugarú részecskékre az alábbi[1] módon írható fel:

$$\sigma = \pi \cdot (2r)^2 = \pi d^2 \quad (3)$$

Amely alakból a segítségben is ismertetett nevező lesz a végleges egyenletünkben. A kettő behelyettesítve az eredeti (1)-es egyenletbe, a következőt kapjuk:

$$l = \left(\frac{p}{k_B T} \cdot \pi d^2 \right)^{-1} = \boxed{\frac{k_B T}{p \pi d^2}} \quad (4)$$

Melyben T és p , légköri nyomást és szobahőmérsékletet feltételezve ismert, d pedig becsülhető a CO molekula paramétereinek ismeretében. Ennek konstitúciós képlete az alábbi egyszerű struktúra:



1. ábra. Structure diagram of carbon monoxide (CO)

Melynek a képen is bejelölt hosszirányú nagysága $112.8 \text{ pm} = 1.128 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Ha ezt a molekulát gömbként közelítjük, ezt az értéket vehetjük ezen gömb d átmérőjének.

A légköri nyomás általánosan is használt értéke $101\,325 \text{ Pa}$, míg a szobahőmérséklet $25.0^\circ \text{C} = 298 \text{ K}$. Ezek felhasználásával már kiszámítható a CO molekula szabad úthossza, a (4)-es egyenletbe történő behelyettesítéssel:

$$l = \frac{1.3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg m}^2}{\text{K s}^2} \cdot 298 \text{ K}}{101\,325 \text{ Pa} \cdot \pi \cdot (1.128 \cdot 10^{-10} \text{ m})^2} = \boxed{1.01578 \cdot 10^{-6} \text{ m}} \quad (5)$$

A szabad úthossz dimenzióját egy egyszerű számítással ellenőrizzük:

$$[l] = \frac{\frac{\text{kg m}^2}{\text{K s}^2} \text{K}}{\text{Pa} \cdot \text{m}^2} = \frac{\frac{\text{kg m}^2}{\text{K s}^2} \text{K}}{\frac{\text{kg}}{\text{m s}} \cdot \text{m}^2} = \frac{\frac{\text{kg m}^2}{\cancel{\text{K s}^2}} \cancel{\text{K}}}{\frac{\cancel{\text{kg}}}{\text{m s}^2} \cdot \cancel{\text{m}^2}} = \frac{1}{\frac{1}{\text{m}}} = \text{m} \quad (6)$$

Vagyis fentebb a helyes eredményt kaptuk meg a szabad úthosszra. Ellenőrizve a szakirodalomban azt találjuk [2][3], hogy nagyjából a tengerszinten, levegőben egy részecske átlagos szabad úthossza $0.001 \mu\text{m} - 0.1 \mu\text{m}$, ami nagyságrendileg megegyezik az itt kapott eredménnyel.

1.4. A részecskék sebessége

Az átlagos sebesség az ekvipartíció-tétel alapján számítható, mely a következőt mondja ki a részecskék kinetikus energiájának várható értékére:

$$\langle H_{\text{kin}} \rangle = \frac{\langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle}{2m} = \frac{m^2 \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle}{2m} = \frac{1}{2} m \cdot \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (7)$$

Tehát végérvényesen a részecskék átlagsebességének négyzetéről azt mondhatjuk, hogy

$$\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} \rangle = \langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \rightarrow \boxed{v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}} \quad (8)$$

Behelyettesítve a CO molekula tömegét

$$m_{\text{CO}} = \frac{28.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{N_A} = \frac{28.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{6.02214 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} \quad (9)$$

Valamint a $T = 298 \text{ K}$ szobahőmérsékletet a (8).as egyenletbe a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3k_B \cdot 298 \text{ K}}{\frac{28.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{6.02214 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}}}} = \sqrt{\frac{3k_B \cdot 298 \text{ K} \cdot 6.02214 \cdot 10^{23}}{28.01 \text{ g}}} = \\ &= \sqrt{\frac{3 \cdot 1.3806 \cdot 10^{-23} \frac{\text{kg m}^2}{\text{K s}^2} \cdot 298 \text{ K} \cdot 6.02214 \cdot 10^{23}}{28.01 \text{ g}}} = \\ &= \sqrt{\frac{3 \cdot 1.3806 \frac{\cancel{\text{kg m}^2}}{\cancel{\text{K s}^2}} \cdot 298 \cancel{\text{K}} \cdot 6.02214}{2.801 \cdot 10^{-2} \cancel{\text{kg}}}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1.3806 \cdot 298 \cdot 6.02214}{2.801 \cdot 10^{-2}}} \frac{\text{m}}{\text{s}} \approx \\ &\approx \sqrt{265364.685} \frac{\text{m}}{\text{s}} \approx \boxed{515.14 \frac{\text{m}}{\text{s}}} \quad (10) \end{aligned}$$

Ennyi a CO molekulák átlagos sebessége a levegőben, standardállapotban.

1.5. A diffúziós együttható

A két végeredmény behelyettesítésével végre kifejezhetjük a diffúziós együtthatót:

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{3} l \langle v \rangle = \frac{1}{3} \cdot 1.01578 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 515.14 \frac{\text{m}}{\text{s}} = \\ &= \frac{1}{3} \cdot 1.01578 \cdot 10^{-6} \cdot 515.14 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \approx 0.0001744 \frac{\text{m}^2}{\text{s}} = \boxed{1.744 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} \end{aligned} \quad (11)$$

Ez érdekes módon éppen megegyezik a hidrogén, 200 °C-on mért diffúziós együtthatójával, azonban majdnem 10-es szorzóval eltér a standarállapoton és szobahőmérsékleten mérhető - és általunk egyébként is keresett - szén monoxidétól, ami $0.208 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [4]. Ennek oka feltehetően az az erős közelítés, miszerint az elnyúlt, hosszúkás CO molekulát egy d átmérőjű gömbként kezeltem, vagy hogy egész egyszerűen egy 10-es szorzót elvesztettem a számításokban.

A további számításokban tegyük fel, hogy a szoba 5 m hosszú, a részecskének pedig ezt a távot kell megtennie. A diffúziós együttható kifejezhető a $(\Delta x)^2$ elmozdulásnégyzet értékével, ahol most $(\Delta x)^2 = 25 \text{ m}^2$. Az alábbi azonosságot írhatjuk fel tehát a segítség alapján:

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2\tau} \quad \rightarrow \quad \tau = \frac{(\Delta x)^2}{2D} \quad (12)$$

Ha a fenti, D -re kapott eredménnyel számolunk tovább, akkor a τ értékére a következőt kapjuk:

$$\tau = \frac{(\Delta x)^2}{2D} = \frac{25 \cancel{\text{m}^2}}{2 \cdot 0.0001744 \frac{\cancel{\text{m}^2}}{\text{s}}} = \frac{25}{2 \cdot 0.0001744} \text{ s} \approx \boxed{71674 \text{ s} \approx 0.83 \text{ nap}} \quad (13)$$

Vagyis kizárólagosan a diffúzió hatására ennyi időbe telne, míg egy CO molekula eljutna a szoba egyik végéből a másikba. A (1.1)-es pontban pedig szó volt róla, hogy ez miért nem így történik a valóságban.

2. FELADAT

K: Gondolkodjunk egy, a környezetünkben végbemenő véletlenszerűnek tűnő folyamaton, s írjuk fel a folyamat master egyenletét! Ha valakinek jobb nem jut az eszébe, akkor írja fel az előadáson tárgyalt Kukorica Jancsi történet általánosítását három lány esetére (de egyéb, az ELTE-n nem betiltott, politikailag korrekt általánosítások is elfogadhatók).

2.1. A megoldandó probléma

Sajnos időhiányban nem tudtam kitalálni ötletesebb példát az órán szereplő Kukorica Jancsinnál, így azt oldottam meg ebben a feladatban három lány esetére. A továbbiakban minden konkrétum nélkül csak „esetek”-nek hívom a különböző állapotokat, melyek között a rendszer (Kukorica Jancsi) változik, ugyanis először egy saját, 3 állapotú példát szerettem volna hozni, azonban végül ennél maradtam.

2.2. A Master-egyenlet

Jelöljük a 3 különböző esetet i, j, k indexekkel. Az órán is látottakhoz hasonlóan, próbáljuk meg felírni a Master-egyenletet!

Keressük azt a $P_i(t + \Delta t)$ valószínűséget, amikor $t + \Delta t$ időpontban a rendszer az i indexsel jelölt állapotban van. Jelölje $w_{ij}\Delta t$ a j -ből i állapotba történő átmenetet leíró *dinamikai mátrixot*, vagy másképp mondva *átmeneti rátát*, míg w_{ki} a i -ből k -ba történőt, és így tovább. (A második index az előző, az első pedig az új állapotot jelöli.) A $w_{ji}\Delta t$ ilyenkor az i -ből j -be történő, Δt idő alatt végbement átmenet jelöli. Ezek segítségével felírhatjuk a keresett valószínűséget:

$$\begin{aligned}
 P_i(t + \Delta t) = & \underbrace{P_i(t)}_{\text{I.}} - \underbrace{\sum_j w_{ji} \cdot \Delta t \cdot P_i(t) + \sum_k w_{ki} \cdot \Delta t \cdot P_i(t)}_{\text{II.}} + \\
 & \underbrace{\sum_j w_{ij} \cdot \Delta t \cdot P_j(t) + \sum_k w_{ik} \cdot \Delta t \cdot P_k(t)}_{\text{III.}}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Ahol I. annak a valószínűségét jelöli, miszerint már t -ben is az i állapotban volt a rendszer, II. annak a valószínűsége, hogy Δt alatt a rendszer átugrik vagy a j , vagy a k rendszerbe i -ből, míg III. a j -ből, vagy k -ból az i -be történő, Δt alatt bekövetkező ugrás valószínűségéért áll. Vigyünk át $P_i(t)$ valószínűséget a túl oldalra, majd fejtsünk sorba első rendig a bal oldalt Δt szerint, analóg módon, ahogy a Chapman-Kolmogorov egyenletek esetében tettük:

$$\begin{aligned}
 P_i(t + \Delta t) - P_i(t) = & - \sum_j w_{ji} \cdot \Delta t \cdot P_i(t) - \sum_k w_{ki} \cdot \Delta t \cdot P_i(t) + \\
 & + \sum_j w_{ij} \cdot \Delta t \cdot P_j(t) + \sum_k w_{ik} \cdot \Delta t \cdot P_k(t)
 \end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta t \frac{\partial P_i(t + \Delta t)}{\partial t} = & - \sum_j w_{ji} \cdot \Delta t \cdot P_i(t) - \sum_k w_{ki} \cdot \Delta t \cdot P_i(t) + \\
 & + \sum_j w_{ij} \cdot \Delta t \cdot P_j(t) + \sum_k w_{ik} \cdot \Delta t \cdot P_k(t)
 \end{aligned} \tag{16}$$

Miután megjelent a sorfejtés miatt egy Δt szorzó a baloldalon, azzal leoszthatunk. Végérvényben az alábbi egyenletet kapjuk eredményül:

$$\boxed{\frac{\partial P_i(t + \Delta t)}{\partial t} = - \sum_j w_{ji} \cdot P_i(t) - \sum_k w_{ki} \cdot P_i(t) + \sum_j w_{ij} \cdot P_j(t) + \sum_k w_{ik} \cdot P_k(t)} \tag{17}$$

Melyet a rendszer Master-egyenletének hívunk, és melyet a feladatban kerestünk.

3. FELADAT

K: Egy részecske, amelynek tömege m , egydimenziós rácson ugrál úgy, hogy τ időközönként valamelyik szomszédos rácspontba ugrik (a rácscellaoldala a). A részecske az origóhoz van kötve egy rugalmas, tömeg nélküli gumiszállal, amelynek rugóállandója k , s a környezet hőmérséklete T .

- Írjuk fel a részecske stochasztikus mozgását leíró Master egyenletet!
- Használjuk a részletes egyensúly elvét konkrét, egyensúlyhoz vezető átmeneti ráták meghatározására!

3.1. A mozgás Master-egyenlete

A vizsgálat folyamán a részecskére a hozzákötött gumiszál folyamatosan erőt fejt ki. Ez az erő annál nagyobb, minél messzebb tartózkodik a részecske az origótól, viszont magában az origóban zérus.

Mozgás közben a részecske diszkrét állapotok között ugrál. Egy pontból mindig pontosan két másikba mozdulhat el, ezek pedig mindig az aktuálisan vele szomszédos rácspontok. Ezen kettő pont közül minden lehetséges esetben az egyik a részecske aktuális tartózkodási helyéhez képest közelebb, a másik pedig távolabb lesz az origótól. Ez azt jelenti, hogy a részecske minden esetben vagy egy alacsonyabb, vagy egy magasabb energiaállapotba ugrik át, függetlenül attól, hogy aktuálisan épp hol tartózkodik. Az aktuális pozíciója kizárólag az energiaállapotok pontos értékeit és így a feljebb ugrás dinamikai mátrixát fogja meghatározni.

Írjuk fel általánosan egy ilyen diszkrét rendszerben az n energiaállapotban tartózkodás valószínűségét $t + \tau$ időpontban, az előző feladatban azonos jelölések (lásd 2.2) felhasználásával:

$$P_n(t + \tau) = P_n(t) - \sum_{n'} w_{n'n} \cdot \tau \cdot P_n(t) + \sum_{n'} w_{nn'} \cdot \tau \cdot P_{n'}(t) \quad (18)$$

Ahol n' egy másik, n -el szomszédos energiaszintet jelöl. Az első tag annak a valószínűsége, hogy a részecske már t időpontban is n állapotban tartózkodott és τ alatt ott is maradt. A második tag annak a valószínűségét jelöli, hogy a részecske a vizsgált τ idő alatt kiugrott a vizsgált rácspontból. A harmadik ezzel ellentétesen, azt az esetet írja le, mikor a részecske a vizsgált τ idő alatt beugrott az n energiaállapotba. Sorbafejtve első rendig a bal oldalt τ szerint, majd rendezve az egyenletet, a következő alakot kapjuk:

$$\boxed{\frac{\partial P_n}{\partial t} = - \sum_{n'} w_{n'n} P_n(t) + \sum_{n'} w_{nn'} P_{n'}(t)} \quad (19)$$

Mely a keresett diszkrét rendszer Master-egyenlete. Ebben az esetben mindkét w értéke attól függ, hogy n' állapothoz tartozó energiaszint magasabb-e, vagy alacsonyabb, mint az n -hez tartozó.

3.2. Egyensúly

Tegyük fel, hogy a fenti egyenletnek van olyan stacionárius megoldása, ahol teljesül az alábbi feltétel:

$$\frac{\partial P_n^{(e)}}{\partial t} = - \sum_{n'} w_{n'n} P_n^{(e)}(t) + \sum_{n'} w_{nn'} P_{n'}^{(e)}(t) = 0 \quad (20)$$

Keressük azt a $P_n^{(e)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$ értéket ($\beta = k_B T$), amiről feltesszük, hogy ez az egyetlen stacionárius megoldás. A rendszer ilyenkor minden esetben ehhez az állapothoz relaxál. Mivel egyensúlyi helyzetben nem történik a rendszerben időbeli változás, ezért ilyenkor nincs is benne kitüntetett időbeli irány. Ekkor a rendszert időinvariánsnak hívjuk, amire érvényesek ezen szimmetria ismert tulajdonságai[5]. Ez esetben felírhatjuk a Master-egyenlet egy megfelelő stacionárius megoldását az alábbi módon:

$$w_{nn'} P_{n'}^{(e)} = w_{n'n} P_n^{(e)} \quad (21)$$

Melyet a *részletes egyensúly elvének* neveziünk. Ekkor a keresett w dinamikai mátrixok esetén csak azok hányadosaira van megkötésünk, mely a $P_n^{(e)}$, általunk definiált kifejezésének segítségével felírható:

$$\frac{w_{nn'}}{w_{n'n}} = \frac{P_n^{(e)}}{P_{n'}^{(e)}} = \frac{\frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}}{\frac{1}{Z} e^{-\beta E_{n'}}} = \frac{e^{-\beta E_n}}{e^{-\beta E_{n'}}} = \frac{e^{-\beta(E_n - E_{n'})}}{1} = \frac{e^{\beta(E_{n'} - E_n)}}{1} \quad (22)$$

Ebből pedig kifejezhető mind $w_{nn'}$ és $w_{n'n}$ átmeneti ráták értéke, melyek az $E_{n'} - E_n$ érték előjelétől függően 2-2 esetre bonthatók.

1. eset, ha $E_{n'} - E_n > 0$:

$$\frac{w_{nn'}}{w_{n'n}} = \frac{e^{\beta|E_{n'} - E_n|}}{1} \quad (23)$$

$$\rightarrow w_{nn'} = e^{\beta|E_{n'} - E_n|} \quad (24)$$

$$\rightarrow w_{n'n} = 1$$

2. eset, ha $E_{n'} - E_n < 0$:

$$\frac{w_{nn'}}{w_{n'n}} = \frac{e^{-\beta|E_{n'} - E_n|}}{1} \quad (25)$$

$$\rightarrow w_{nn'} = 1$$

$$\rightarrow w_{n'n} = e^{\beta|E_{n'} - E_n|} \quad (26)$$

Amiből azt következtethetjük ki, hogy a rendszer az alacsonyabb energiaszint irányába mozdul el. Ezt abból láthatjuk, hogy mivel $\beta = \frac{1}{k_B T}$ egy nagyon nagy szám nem túl nagy T -re, ezért az e ados tagok mindig sokkal nagyobbak a másik $w = 1$ értékű tagoknál mindkét esetben. Tehát az alacsonyabb energiaszint felé történő elmozdulás mindig jóval nagyon súlyl jelenik meg a fenti Master-egyenletben.

4. FELADAT

- WORK IN PROGRESS -

Felhasznált irodalom

- [1] C. R. Nave. *Mean Free Path*. [Online; accessed March 4, 2019]. 2001. URL: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Kinetic/menfre.html>.
- [2] K.S.W. Champion, A.E. Cole, and A.J. Kantor. *Standard and Reference Atmospheres*. [Online; accessed March 5, 2019]. 2001. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.455.9475&rep=rep1&type=pdf>.
- [3] SG Jennings. “The mean free path in air”. In: *Journal of Aerosol Science* 19.2 (1988), pp. 159–166.
- [4] Engineering ToolBox. *Air - Diffusion Coefficients of Gases in Excess of Air*. [Online; accessed March 5, 2019]. 2018. URL: https://www.engineeringtoolbox.com/air-diffusion-coefficient-gas-mixture-temperature-d_2010.html.
- [5] Gijs Hilhorst. “Stabilisation of linear time-invariant systems subject to output saturation”. MA thesis. University of Twente, 2011.