

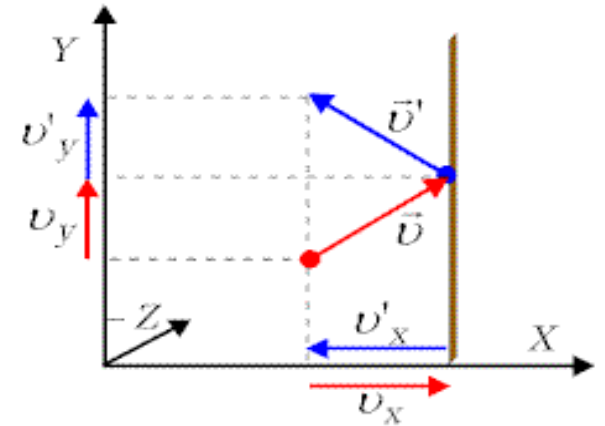
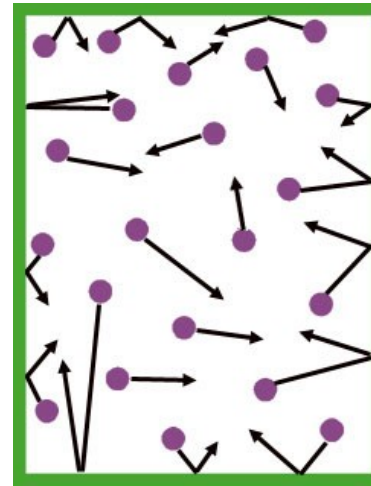
Teoria kinetyczna gazów

- ◆ Mikroskopowy model ciśnienia gazu – wzór na ciśnienie gazu
- ◆ Mikroskopowa interpretacja temperatury
- ◆ Średnia energia cząsteczki gazu – zasada ekwipartycji energii
- ◆ Czy ciepło właściwe przy stałej objętości C_V zależy od temperatury?
- ◆ Wzór barometryczny
- ◆ Rozkład prędkości cząsteczek Maxwella-Boltzmana

Czym jest ciśnienie gazu z mikroskopowego punktu widzenia?

Założenie:

- mamy $n = N / N_A$ moli gazu doskonałego w sześcianie o objętości $V = L^3$
- jest chaotyczny ruch cząsteczek
- Zderzenia cząsteczek są doskonale sprężyste
- masa jednej cz. wynosi m



-
- badamy zderzenie jednej cząstki z jedną ścianką sześcianu

zmiana pędu cz. w kierunku x : $\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x$
(z kier. y pęd nie zmienia się)

zatem pęd oddany ściance : $\Delta p_s = 2mv_x$

cz. uderza o ściankę co pewien czas : $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$

zatem średni pęd przekazany ściance w jednostce czasu: $\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{m v_x^2}{L}$

ale z II zasady dyn. Newtona wiadomo że : $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$

•

- żeby obliczyć całkowitą siłę wywieraną na ściankę musimy dodać uderzenia wszystkich cz.
- dzieląc tą siłę przez powierzchnię ścianki otrzymamy ciśnienie na ściankę:

$$p_c = \frac{F_x}{L^2} = \frac{m_1 \frac{v_{x1}^2}{L} + m_2 \frac{v_{x2}^2}{L} + \dots + m_N \frac{v_{xN}^2}{L}}{L^2} = \frac{mN}{L^3} \left(\frac{v_{x2}^2 + v_{x2}^2 + \dots + v_{xN}^2}{N} \right)$$

$$p_c = \frac{mN}{L^3} \langle v_x^2 \rangle = \rho \langle v_x^2 \rangle$$

↑ gęstość gazu ↑ średnia kwadratu prędkości cz. w kierunku x

- żaden z kierunków prędkości nie jest wyróżniony więc :

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad \text{oraz} \quad \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$p_c = \frac{mN}{3L^3} \langle v^2 \rangle = \frac{\rho}{3} \langle v^2 \rangle$$

$$\text{gęstość } \rho = \frac{mN}{L^3}$$

Ciśnienie gazu (wielkość makro) zależy od średniego kwadratu prędkości (wielkość mikro)

korzystając z równania stanu gazu doskonałego : $p_c = \frac{nRT}{V} = \frac{mN}{\mu_{mol}} \frac{RT}{V}$

można wyznaczyć “prędkość średnią kwadratową” :

$$p = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle = \frac{mN}{\mu_{mol}} \frac{RT}{V}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu_{mol}}}$$

zależy tylko od temperatury i masy molowej

	masa molowa 10 ⁻³ kg/mol	$\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ m/s
H ₂	2.02	1920
He	4.0	1370
para wodna	18.0	645
N ₂	28.0	517
O ₂	32.0	483

w temp. pokojowej (300 K)

Uwaga na “różne prędkości”, przykład:

Prędkość 10-ciu cząsteczek wynosi: 0,1,2,3,3,3,4,4,5,6 m/s.

Ile wynosi prędkość średnia, średni kwadrat prędkości, średnia prędkość kwadratowa (rms)?

$$\langle v \rangle = \frac{0+1+2+3+3+3+4+4+5+6}{10} = 3.1 \text{ m/s}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{0^2+1^2+2^2+3^2+3^2+3^2+4^2+4^2+5^2+6^2}{10} = 12,5 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{rms} = 3,5 \text{ m/s}$$

są różne

Od czego zależy energia kinetyczna cząsteczek ?

$$E_k = \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} m v_2^2 + \dots + \frac{1}{2} m v_N^2 = \frac{1}{2} m N \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{NRT}{N_A}$$

średnia energia kinetyczna na jedną cząstkę

$$\langle E_{ki} \rangle = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} kT$$

zależy tylko od temperatury !
nie zależy od rodzaju, masy
cząsteczki .itp.

można powiedzieć odwrotnie :
Temperatura jest miarą ruchu
ciepłego cząsteczek

stała Boltzmana

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K} = 8.62 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$$

liczba Avogadro $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Przykład:

Jaka jest średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek tlenu w powietrzu w temperaturze pokojowej (ok. 300 K)?

$\langle E \rangle$ nie zależy od rodzaju gazu !!!

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} (8.62 \times 10^{-5} \cdot 300) \left[\frac{eV}{K} \cdot K \right]$$

$$\langle E \rangle = 0.039 eV$$

ale średnie prędkości kwadratowe są różne:

$$\text{masa molowa } O_2 = 32 \text{ g/mol}$$

$$\text{masa molowa } N_2 = 28 \text{ g/mol}$$

$$\langle v_{rms} \rangle = 483 \text{ m/s}$$

$$\langle v_{rms} \rangle = 571 \text{ m/s}$$

- Ze względu na chaotyczny charakter ruchu cieplnego cząsteczek gazu średnia energia kinetyczna jest rozłożona równomiernie na trzy kierunki x,y,z – trzy stopnie swobody
- Okazuje się, że stwierdzenie to rozszerza się na inne “stopnie swobody” - inne możliwości ruchu cząsteczki.

- **Zasada ekwipartycji (“równego podziału”) energii :**
Na każdy stopień swobody średnio na jedną cząsteczkę przypada taka sama średnia ilość energii = $\frac{kT}{2}$

średnia en. kin. na jedną cząsteczkę

- **gaz jednotomowy**
i = 3 (trzy stopnie swobody)

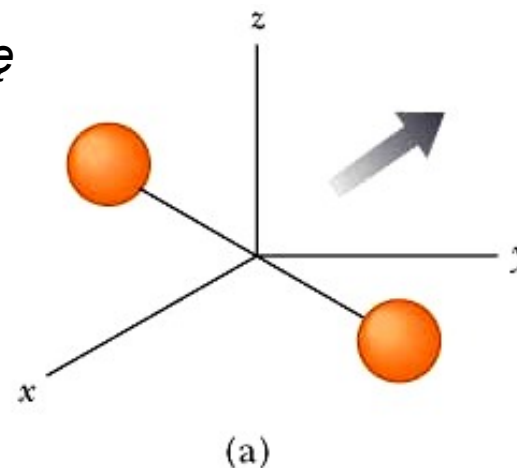
$$\langle E_k \rangle = \frac{3 kT}{2}$$

- **gaz dwuatomowy**^{*}
i = 5 (może mieć pięć stopni swobody)
 podobne do “hantli”, tutaj uwzględniamy tylko dwa ruchy rotacyjne – jeden nie powoduje zmian ruchu ponieważ masy uznajemy za punktowe

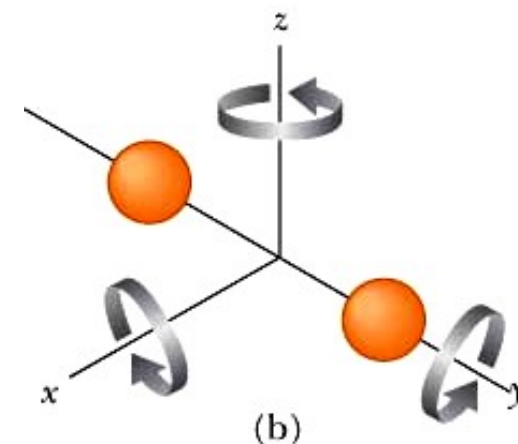
$$\langle E_k \rangle = \frac{5 kT}{2}$$

- **gaz wielotomowy**^{*}
i = 6 (może mieć 6 stopni swobody)
 tutaj uwzględniamy już wszystkie 3 ruchy rotacyjne

$$\langle E_k \rangle = \frac{6 kT}{2}$$



(a)



(b)

* Tutaj zaniedbujemy ruch oscylacyjny atomów w cząsteczce co oczywiście ma miejsce w realnych gazach wieloatomowych, dlatego np. cząsteczka dwuatomowa może mieć 7 stopni swobody a nie tylko 5.

- Energia wewnętrzna gazu doskonałego sprowadza się tylko to energii kinetycznej wszystkich rodzajów ruchu cząsteczek gazu

$$U = nN_A \langle E_k \rangle = nN_A \frac{i kT}{2}$$

jednocześnie ciepło właściwe przy stałej objętości jest równe...

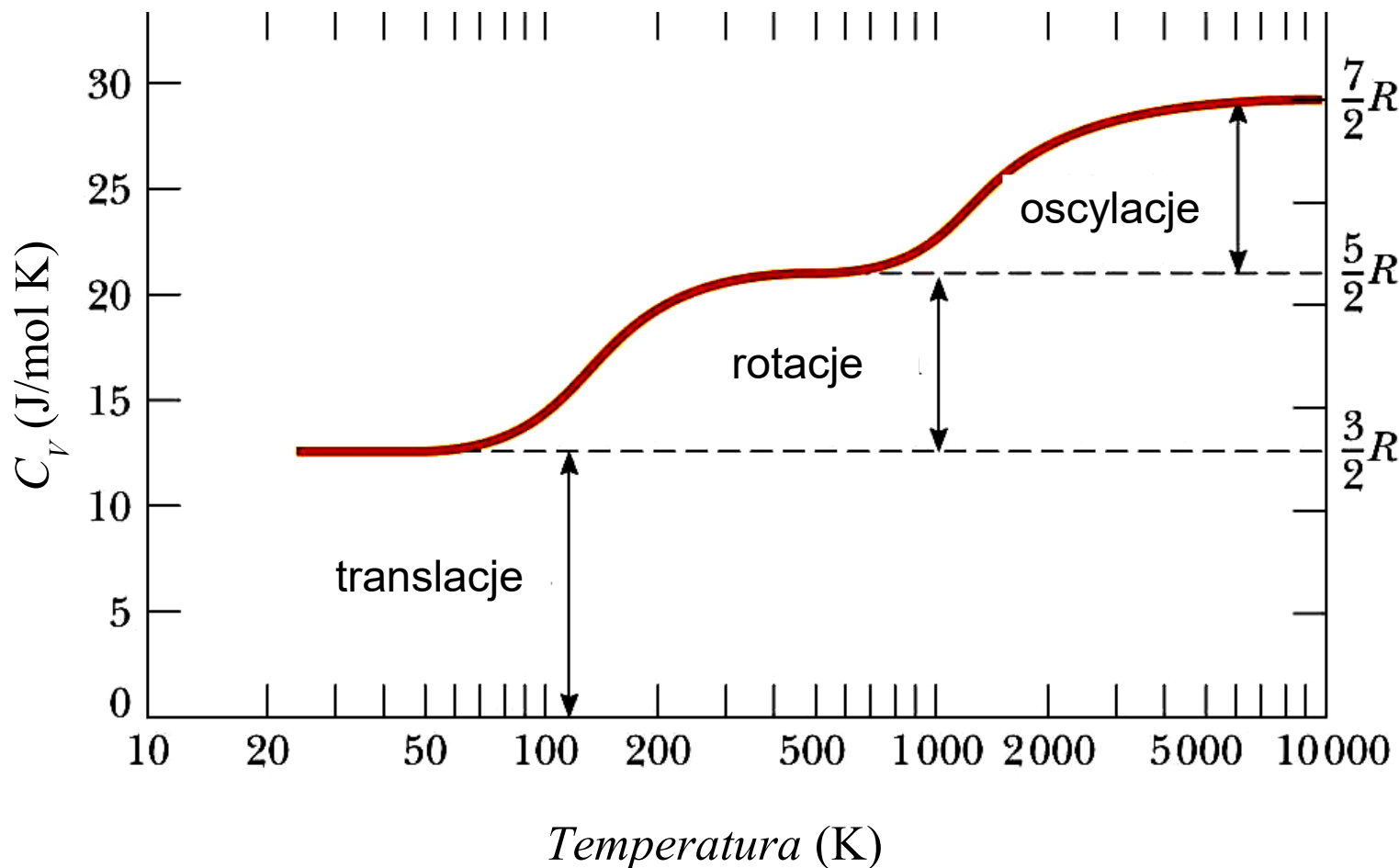
$$C_V = \frac{dU}{n dT}$$

i nie powinno zależeć od temperatury

$$C_V = \frac{i k N_A}{2}$$

$$C_V = \frac{i R}{2}$$

Przykład: gaz rzeczywisty H₂



Z doświadczeń wynika, że C_V zmienia się w sposób jakby kolejne rodzaje ruchu cząsteczek “włączały się” wraz z temperaturą.

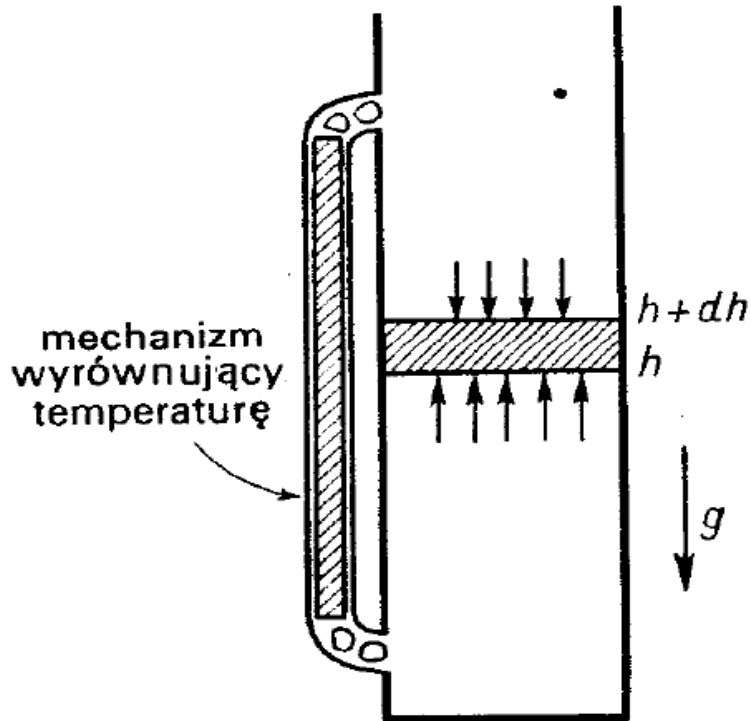
Tutaj teoria klasyczna teoria kinetyczna gazów zawodzi.

Takie zachowanie C_V tłumaczone jest na gruncie mechaniki kwantowej.

Wzór barometryczny

Określa zależność ciśnienia atmosferycznego od wysokości nad poziomem morza.

40.1. Ciśnienie gazu na wysokości h musi być większe od ciśnienia na wysokości $h+dh$, aby zrównoważyć ciężar gazu zawartego między wysokością h a $h+dh$



Masa i ciężar gazu w warstwie:

$$\underbrace{\underbrace{\rho(h) \cdot dh \cdot S}_{\text{objętość}} \cdot g}_{\text{masa}} = \text{ciężar}$$

Warstwa ta utrzymuje się ponieważ działające na nią siły równoważą się

$$[p(h) - (p(h) + dp)] \cdot S = \rho(h) \cdot dh \cdot S \cdot g$$

stąd

$$dp = -\rho(h) \cdot g \cdot dh$$

z równania stanu gazu

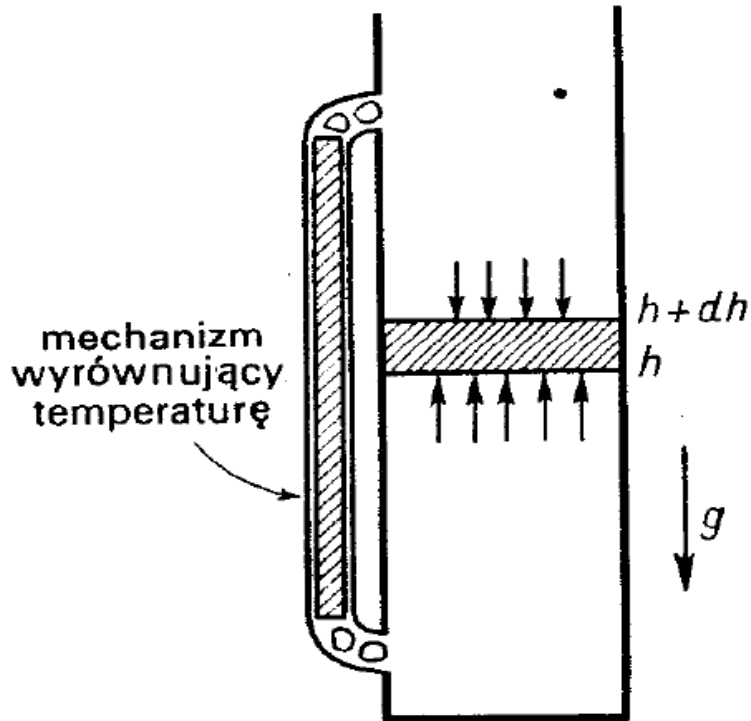
$$p = \frac{\rho}{\mu} RT$$

$$\rho = \frac{p \cdot \mu}{RT} = \frac{p \cdot m \cdot N_A}{RT} = p \frac{m}{kT}$$

Wzór barometryczny

Określa zależność ciśnienia atmosferycznego od wysokości nad poziomem morza.

40.1. Ciśnienie gazu na wysokości h musi być większe od ciśnienia na wysokości $h+dh$, aby zrównoważyć ciężar gazu zawartego między wysokością h a $h+dh$



Masa i ciężar gazu w warstwie:

$$\underbrace{\underbrace{\rho(h) \cdot dh \cdot S}_{\text{objętość}} \cdot g}_{\text{masa}} = \text{ciężar}$$

Warstwa ta utrzymuje się ponieważ działające na nią siły równoważą się

$$[p(h) - (p(h) + dp)] \cdot S = \rho(h) \cdot dh \cdot S \cdot g$$

stąd

$$dp = -\rho(h) \cdot g \cdot dh$$

z równania stanu gazu

$$p = \frac{\rho}{\mu} RT$$

$$\rho = \frac{p \cdot \mu}{RT} = \frac{p \cdot m \cdot N_A}{RT} = p \frac{m}{kT}$$

$$dp = -p \frac{m}{kT} \cdot g \cdot dh$$

Rozdzielając zmienne i całkując:

$$\int \frac{dp}{p} = \int \frac{-m}{kT} \cdot g \cdot dh$$

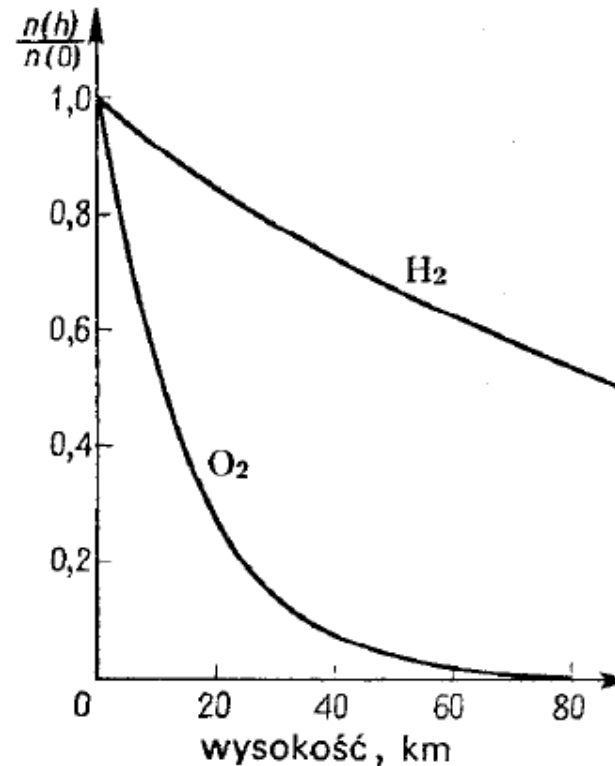
$$\ln p = \frac{-m g h}{kT} + C$$

Stałą C wyznaczamy z warunku dla $h = 0$, $p = p_0$

$$\ln p - \ln p_0 = \frac{-m g h}{kT}$$

stąd:

$$p = p_0 e^{\frac{-m g h}{kT}}$$



40.2. Znormalizowane gęstości tlenu i wodoru w ziemskim polu grawitacyjnym w stałej temperaturze jako funkcje wysokości

Jeśli przyjmiemy, że temperatura jest stała

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{-m g h}{kT}}$$

$$n = n_0 e^{\frac{-m g h}{kT}}$$

Wzór barometryczny mówi, że na wysokości h jest w jednostce objętości mniej cząsteczek niż na wysokości 0.

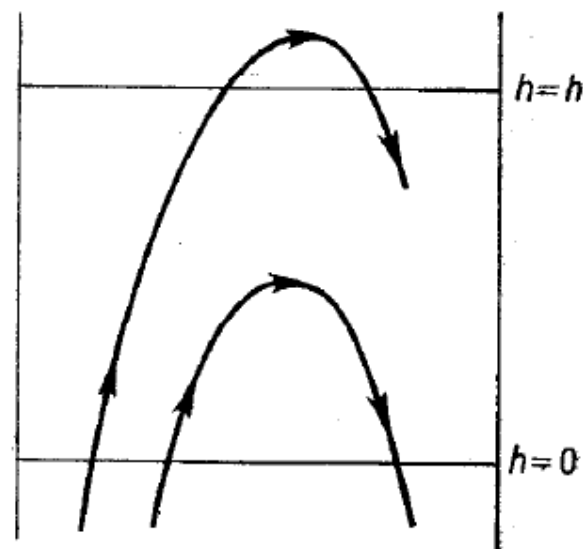
$$n = n_0 e^{\frac{-m g h}{kT}}$$

Wynika to stąd, że podczas gdy wszystkie cząsteczki znajdujące się na wysokości h i poruszające się w dół dotrą do celu (wysokość 0), to ze wszystkich cząsteczek znajdujących się na wysokości 0 i poruszających się do góry, dotrzeć do celu (na wysokość h) mogą tylko te o odpowiednio dużej szybkości v_z , większej od szybkości u , określonej jak niżej:

$$v_z \geq u \quad \frac{mv_z^2}{2} = mgh$$

Chodzi o to, że cząsteczki o większych energiach kinetycznych mogą osiągać wyższe energie potencjalne

40.4. Tylko dostatecznie szybkie cząsteczki spośród wszystkich zmierzających w górę na wysokości $h=0$ osiągną wysokość h



Rozkład Boltzmana energii cząstek

Zwróćmy uwagę, że wielkość mgh jest en. potencjalną molekuly w polu grawitacyjnym Ziemi

$$n = n_0 e^{\frac{-mgh}{kT}} = n_0 e^{\frac{-E_p}{kT}}$$

Okazuje się, że **zależność ta ma charakter ogólny** i jest słuszna dla dowolnych molekuł poddanych działaniu dowolnych sił potencjalnych.

$$n/n_0 = e^{\frac{-E}{kT}}$$

Określa też rozkład, sposób rozłożenia, energii w zbiorze molekuł-cząsteczek w stanie równowagi termicznej. Rozkład ten można wyprowadzić na podstawie założeń statystycznych. Rozkład ten zwany jest **Rozkładem Boltzmana**

$$f(E) = e^{\frac{-E}{kT}}$$

Rozkład prędkości cząsteczek gazu - Maxwell'a-Boltzmann'a

Z funkcji rozkładu Boltzmana'a możemy przyjąć że liczba cząsteczek o danej prędkości v (czyli o danej energii kinetycznej $mv^2/2$), będzie proporcjonalna do funkcji :

$$f(v^2) \simeq e^{\frac{-mv^2}{2kT}}$$

czyli koncentracja cząsteczek o danej prędkości w zakresie od v do $v+dv$:

$$dn(v) = C e^{\frac{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

stałą C wyznaczamy z warunku, że znamy liczbę cząsteczek w danej objętości n (sumując-całkując po wszystkich wartościach prędkości):

$$n = \int dn = C \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-mv_x^2}{2kT}} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-mv_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-mv_z^2}{2kT}} dv_z$$

po matematycznych przeliczeniach otrzymujemy:

$$C = n \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{3/2}$$

Rozkład prędkości cząsteczek gazu - Maxwell'a-Boltzmann'a

Można wykazać że: $dv_x dv_y dv_z = 4 \pi v^2 dv$

więc koncentracja cz. o danej prędkości w zakresie od v do $v+dv$:

$$dn(v) = n \left(\frac{2 \pi kT}{m} \right)^{3/2} 4 \pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

a funkcja, która określa względną liczbę cząsteczek o prędkości w zakresie od v do $v+dv$:

$$f(v) = \left(\frac{2 \pi kT}{m} \right)^{3/2} 4 \pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

funkcja rozkładu cząsteczek względem ich prędkości (rozkład Maxwell'a-Boltzmann'a)

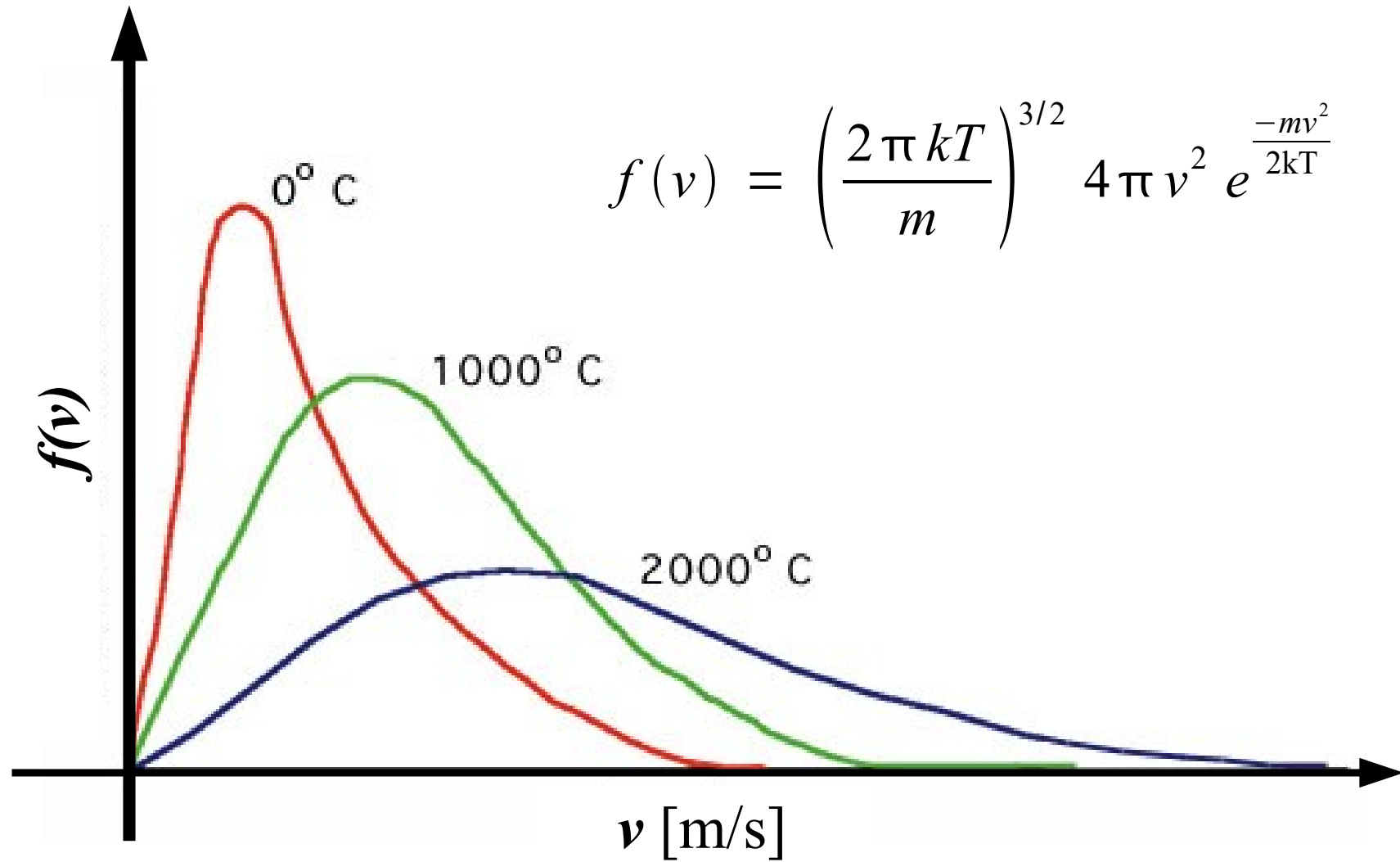
jest funkcją gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cz. o prędkości w zakresie od v do $v+dv$

Na podstawie tej funkcji można policzyć kilka innych parametrów dot. prędkości cząsteczek w gazie

$$\int_0^{+\infty} f(v) = 1$$

$$dn(v) = n f(v) dv$$

Rozkład prędkości cząsteczek gazu - Maxwell'a-Boltzmann'a



Rozkład prędkości cząsteczek gazu - Maxwell'a-Boltzmann'a

- **Prędkość najbardziej prawdopodobna:**
 - taką prędkość ma największa liczba cząsteczek
 - trzeba policzyć maksimum funkcji f

$$\left(\frac{df}{dv}\right)_{v_p} = 0 \quad \text{po przeliczeniach} \Rightarrow$$

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

- **Prędkość średnia:**

liczba cz. o prędkości v_i

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_i n_i v_i}{\sum_i n_i} \Rightarrow$$

suma wszystkich cz.

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int v \, dn$$

$$dn = n f(v) \, dv$$

po przeliczeniach \Rightarrow

$$v_p = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

liczba cz. które mają prędkość od v do $v+dv$

Rozkład prędkości cząsteczek gazu - Maxwell'a-Boltzmann'a

Warto zauważyć że: $v_p : \langle v \rangle : \langle v^2 \rangle$

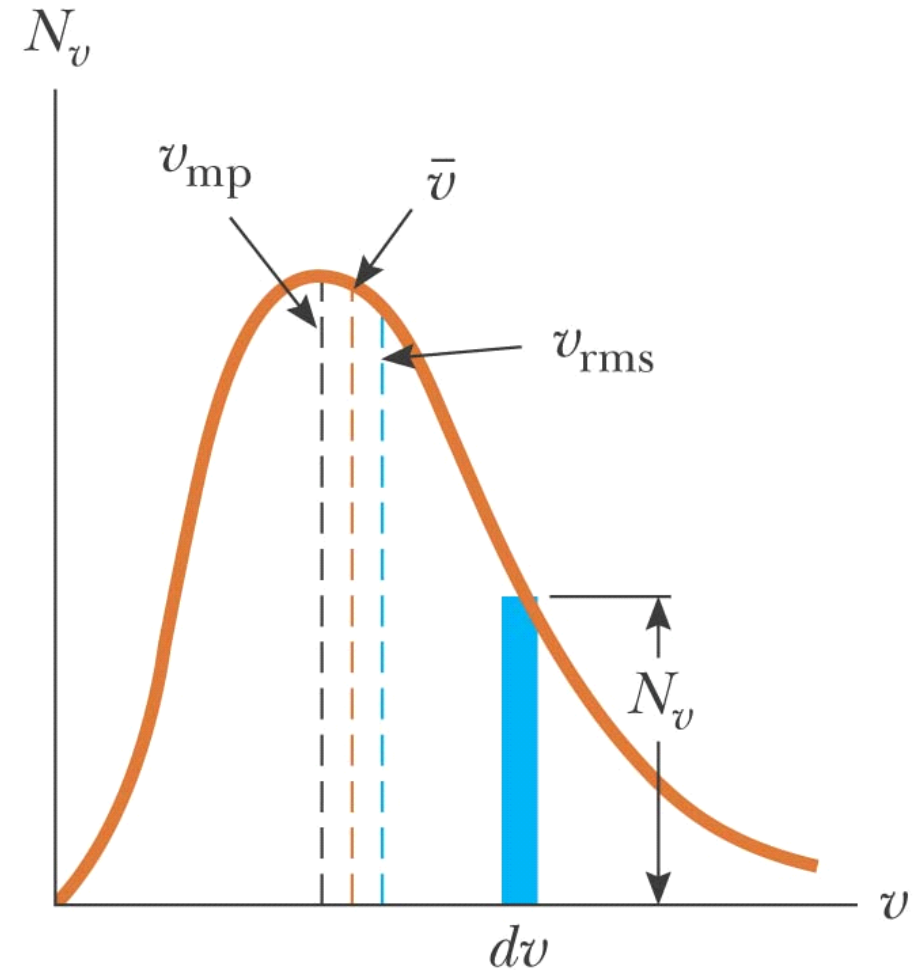
$$\sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$$

I każda z tych prędkości jest proporcjonalna do: $\sqrt{kT/m}$

Okazuje się, że:

57% liczby cząstek ma $v > v_p$

43 % liczby cząstek ma $v < v_p$



Średnia droga swobodna

Cząsteczka porusza się ruchem jednostajnym prostoliniowym do momenty zderzenia z inną cząsteczką, tak więc tor ruchu takiej molekuly jest linią łamaną

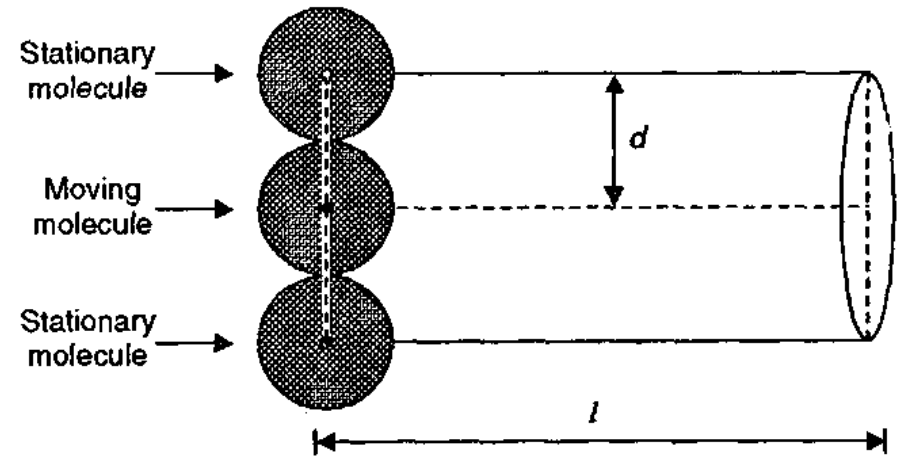
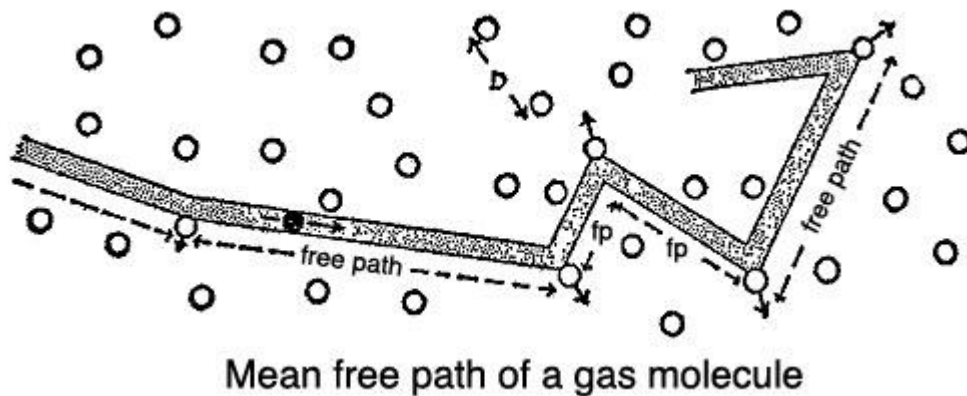


Fig. 22.12.

Na podstawie definicji wartości średniej, średnia droga swobodna:

$$\langle l \rangle = \frac{l_1 + l_2 + \dots + l_n}{n_z}$$

Założenie 1: cz. jest kulka o średnicy r i porusza się ze średnią prędkością $\langle v \rangle$

Założenie 2: inne cząsteczki też mają promień r i są w spoczynku

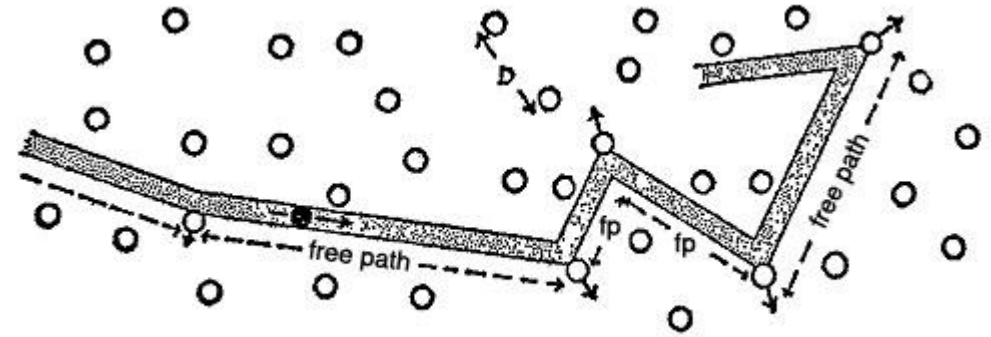
Wówczas w czasie Δt cz. dozna tylu zderzeń ile nieruchomych molekuł napotka wewnątrz walca o promieniu $2r$ i długości $\langle v \rangle \Delta t$

Jeśli $\underbrace{\pi \cdot (2r)^2 \cdot \langle v \rangle \cdot \Delta t \cdot n}_{\text{objętość}} = N$

objętość

koncentracja
cząsteczek

Liczba zderzeń
w jednostce czasu



Mean free path of a gas molecule

Zatem:

$$\langle l \rangle = \frac{\text{droga w czasie } \Delta t}{\text{liczba zderzeń d czasie } \Delta t} = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\pi \cdot (2r)^2 \cdot \langle v \rangle \cdot \Delta t \cdot n}$$

$$\langle l \rangle = \frac{1}{4\pi \cdot r^2 \cdot n}$$

ale tak jest przy założeniu, że
cz. zderzane są nieruchome

Trzeba wprowadzić poprawkę na prędkość
względna cząsteczek zderzających się:

$$\langle v_w \rangle = \sqrt{2} \cdot \langle v \rangle$$

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\pi \cdot (2r)^2 \cdot \langle v_w \rangle \cdot \Delta t \cdot n} = \frac{1}{4\pi \cdot r^2 \cdot n \sqrt{2}}$$

podstawiając: $p = nkT$

Wyrażenie: $\pi \cdot (2r)^2 = \sigma$ określa tzw. przekrój czynny na
zderzenia cząstek

$$\langle l \rangle = \frac{kT}{\sqrt{2} \cdot \sigma \cdot p}$$