

KINETICKÁ TEORIE PLYNŮ

1. Cíle a předpoklady

- snaží se vysvětlit makroskopické chování plynů na základě chování jednotlivých molekul (jejich rychlostí, počtu nárazů na stěnu nádoby, srážek s ostatními molekulami). Tato teorie bere v úvahu pouze kinetickou translační energii molekul, nikoliv potenciální energii mezimolekulárních interakcí \Rightarrow platí pouze pro ideální plyny, a potenciální a kinetickou energii vazeb v molekulách \Rightarrow uvažuje částice bez vnitřní struktury.

Kinetická teorie je založena na třech předpokladech:

1. Plyn se sestává z molekul o hmotnosti m a průměru d , které jsou v neustálém náhodném pohybu.
2. Velikost molekul je zanedbatelná vzhledem ke vzdálenostem, kterou urazí mezi jednotlivými srážkami.
3. Molekuly jsou tuhé koule, mezi nimiž dochází k elastickým srážkám. Elastická je taková srážka, při které se zachovává celková kinetická energie srazivších se molekul.

2. Maxwellovo rozdělení rychlostí

Molekuly plynu se nepohybují stejnou rychlostí. Při vzájemných srážkách molekul se neustále mění velikost i směr jejich rychlostí \Rightarrow nelze určit okamžité rychlosti molekul, ale protože posuzujeme velký soubor molekul, lze využít statistických metod a určit rozdělení rychlostí.

Předpoklady:

- rychlost (velikost i směr) jednotlivých molekul se neustále mění, ale celkové rozdělení rychlostí na čase nezávisí,
- rychlost pohybu v trojrozměrném (3D) prostoru lze rozložit na 3 složky podle os \mathbf{v}_x , \mathbf{v}_y a \mathbf{v}_z , které jsou na sobě nezávislé.

$$\frac{dN_v}{N}$$

symbolizuje četnost molekul (část z celkového počtu molekul N)

majících rychlost z intervalu $\langle v, v + dv \rangle$

Tato četnost je funkcí rychlosti v a šířky intervalu dv

$$\frac{dN_v}{N} = f(v)dv$$

$f(v)dv$ tedy současně udává pravděpodobnost, že náhodně vybraná molekula se pohybuje rychlostí z intervalu $\langle v, v + dv \rangle$

$f(v)$ je tzv. hustotní funkce

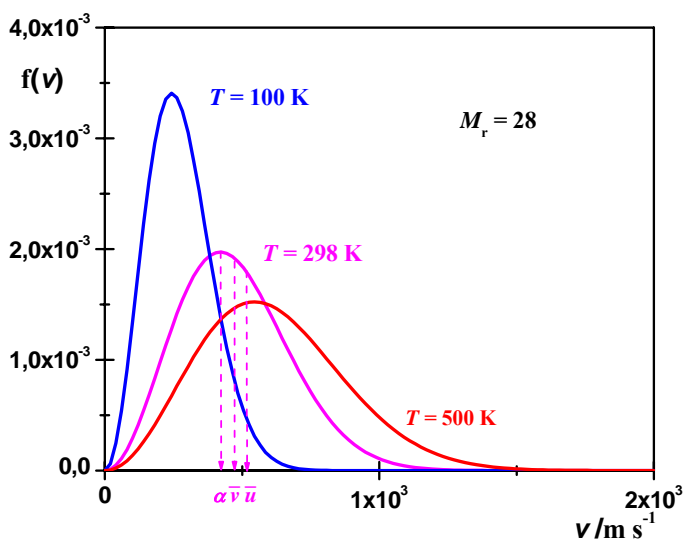
Pan Maxwell odvodil (1860) hustotní funkci ve tvaru

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

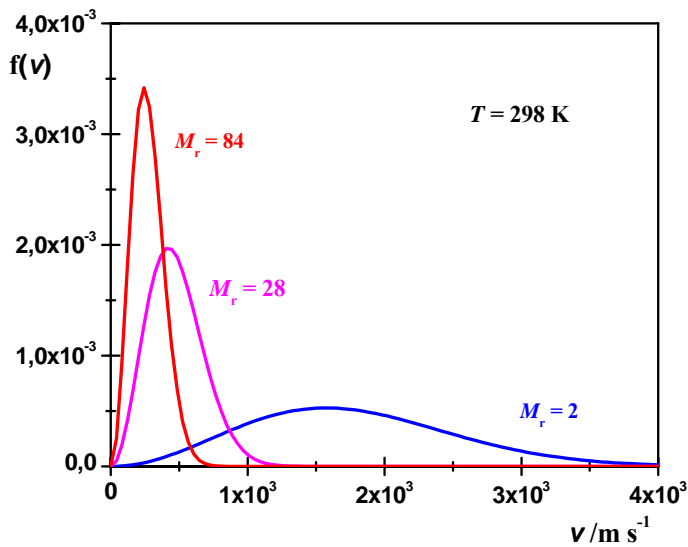
kde m je hmotnost jedné částice a k Boltzmannova konstanta ($k = \frac{R}{N_A}$) $\Rightarrow \frac{m}{k} = \frac{M}{R}$

Grafické znázornění této funkce

(a) pro různé teploty



(b) pro plyny o různé molární hmotnosti



Známe-li hustotní funkci, můžeme určit

- nejpravděpodobnější rychlost α

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

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{splněno pro : } v = 0 \\ \phantom{\text{splněno pro : }} v = \infty \end{array} \right\} \text{ minimum}$$

$$v \equiv \alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{maximum}$$

- střední aritmetickou rychlost \bar{v} = vážený aritmetický průměr rychlostí

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} f(v) v \, dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

- střední kvadratickou rychlost \bar{u} = odmocnina z váženého aritmetického průměru kvadrátů rychlostí

$$\bar{u} = \sqrt{\int_0^{\infty} f(v) v^2 \, dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Z distribuce rychlostí lze získat distribuci translační kinetické energie molekul. Ztotožníme-li translační kinetickou energii molekuly ε s výrazem $1/2 m v^2$, $d\varepsilon = m v dv$, pro četnost molekul, které mají kinetickou translační energii v intervalu $\langle \varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon \rangle$ získáme

$$\frac{dN_\varepsilon}{N} = 2\pi\varepsilon^{1/2} \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$

Pro střední hodnotu translační kinetické energie pak platí

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^\infty f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon = \frac{3}{2} kT.$$

↓

Střední kinetická translační energie je přímo úměrná teplotě.

Kdybychom provedli odvození střední kinetické translační energie pro dvojrozměrný resp. jednorozměrný pohyb, získali bychom hodnoty

pohyb v prostoru	$f(v)$	$f(\varepsilon)$	$\bar{\varepsilon}$
3 D	$4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$	$2\pi\varepsilon^{1/2} \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$	$\frac{3}{2} kT$
2 D	$v \frac{m}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$	$\frac{1}{kT} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$	kT
1 D	$\left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$	$\varepsilon^{-1/2} \left(\frac{1}{4\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$	$\frac{1}{2} kT$

↓

ekvipartiční princip:

Na jeden stupeň volnosti pohybu připadá vždy stejná střední hodnota energie

$$\frac{1}{2} kT.$$

Ve srážkové teorii reakční rychlosti budeme potřebovat znát, jaká část molekul má energii, odpovídající dvěma stupňům volnosti (dvěma směrům pohybu), větší než je určitá hodnota ε_0

$$\frac{N_{\varepsilon_0}^{\infty}}{N} = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f_{2D}(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{kT} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$$

$e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}$ - Boltzmannův faktor

Odvození vztahu pro $c_{V,m}$ monomolekulárního ideálního plynu

$$c_{V,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \stackrel{\text{id.plyn}}{=} \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$$

$$U_m = N_A \bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

$$c_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

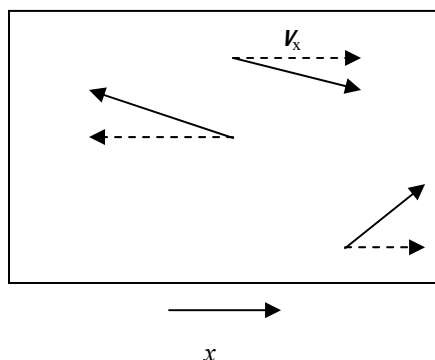
Přímým experimentálním důkazem toho, že různé plyny se pohybují různou střední rychlostí, je jev zvaný efúze plynů.

EFÚZE PLYNŮ

= unikání plynů malým otvorem z velkého rezervoáru R do nádoby N, přičemž musí být splněno:

- $p_R \gg p_N$, aby pravděpodobnost, že molekuly budou pronikat z nádoby zpět do rezervoáru, byla zanedbatelná
- otvor je velmi malý, takže nedochází k látkovému toku plynu v rezervoáru směrem k otvoru,

Tlak plynu v nádobě (na počátku evakuované) po čase t bude dán počtem částic, které projdou otvorem o ploše S z rezervoáru do nádoby, tedy počtu částí, které by narazily na plochu S .



Částice, které mají x -ovou složku rychlosti v_x (přesněji z intervalu $\langle v_x, v_x + dv_x \rangle$), urazí za čas t dráhu

$$v_x t.$$

Otvorem o ploše S projdou za čas t všechny částice s touto x -ovou složkou rychlosti, které se nacházejí v objemu

$$S v_x t.$$

Je-li počet částic v celém rezervoáru N_R , potom počet částic s x -ovou složkou rychlosti v_x je v rezervoáru

$$N_R f(v_x) dv_x$$

a v objemu $S v_x t$

$$\frac{N_R}{V_R} S v_x t f(v_x) dv_x.$$

Otvorem ovšem projdou i částice s kteroukoliv jinou kladnou hodnotou x-ové složky rychlosti, jejich počet bude dán jejich četností a velikostí objemu, ze kterého stihnou projít za čas t otvorem S

$$N_N = \frac{N_R}{V_R} St \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x = \frac{N_R}{V_R} St \int_0^\infty v_x \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x$$

$$N_N = \frac{N_R}{V_R} St \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

$$N_N = \frac{N_R}{4V_R} St \bar{v}$$

Obecně – počet nárazů na jednotkovou plochu za jednotku času z

$$z = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v}.$$

Měřitelnou veličinou je tlak v nádobě p_N po čase t

$$p_N = \frac{N_N RT}{N_A V_N}$$

$$p_N = \frac{N_R}{4V_R} St \bar{v} \frac{RT}{N_A V_N}$$

$$p_N = \frac{p_R St \bar{v}}{4V_N}$$

Využití

- 1) z měřitelných veličin (p_N, p_R, V_N, S, t) můžeme určit \bar{v} , a tak ověřit správnost Maxwellova rozdělení rychlostí,
- 2) p_N závisí na \bar{v} a ta na molární hmotnosti plynů \Rightarrow efúze lze využít k určení molární hmotnosti neznámého plynu z porovnání rychlosti tohoto plynu s plynem o známé hodnotě M

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{Grahamův zákon.}$$