

Wykład 5

Gaz doskonały w ujęciu teorii kinetycznej; ciśnienie gazu

Prędkość średnia kwadratowa cząsteczek gazu doskonałego

Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek gazu doskonałego

**Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego
cząsteczek gazu doskonałego**

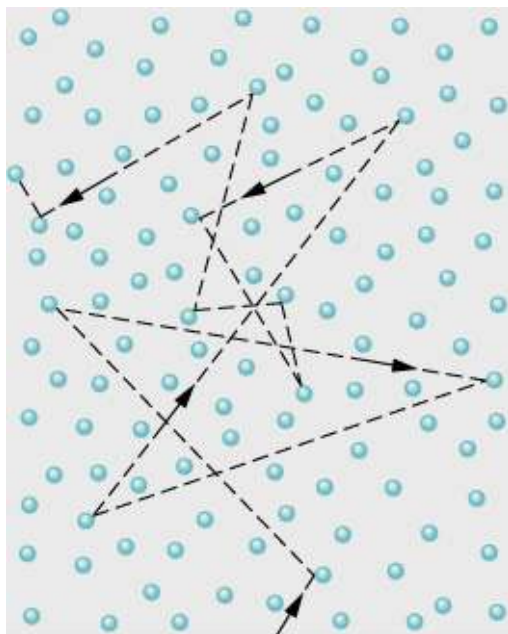
**Energia wewnętrzna gazu doskonałego
jedno- i dwuatomowego**

**Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego i
wewnętrznego cząsteczki dwuatomowej**

Zasada ekwipartycji energii

Energia wewnętrzna gazu doskonałego wieloatomowego

Gaz doskonały w ujęciu teorii kinetycznej; ciśnienie gazu

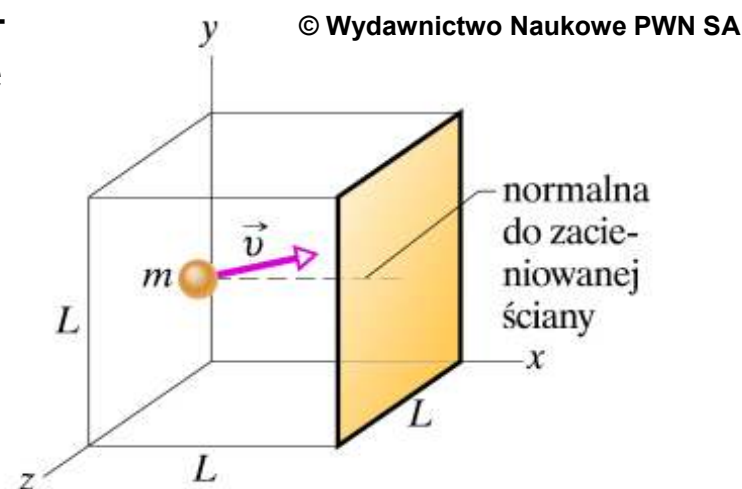


Copyright 2005 John Wiley and Sons, Inc

Gaz składa się z bardzo wielkiej liczby będących w ciągłym ruchu cząsteczek. Odbicia cząsteczek od ścianek zbiornika są źródłem ciśnienia wywieranego przez gaz na te ścianki.

Zmiana pędu pojedynczej cząsteczki o masie m i prędkości v :

$$\begin{aligned}\Delta p_x &= \\ &(-mv_x) - (mv_x) \\ &= -2mv_x\end{aligned}$$



Zmiana pędu ścianki: $+2mv_x$ a siła działająca na ściankę od pojedynczej cząsteczki wyniesie:

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

Po wysumowaniu po wszystkich N cząsteczkach:

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N mv_{xi}^2}{L^3} = \frac{1}{V} m \sum_{i=1}^N v_{xi}^2$$

Wprowadzając średnią kwadratu
składowej prędkości pojedynczej cząsteczki:

$$\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N}$$

i uwzględniając, że $\sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \sum_{i=1}^N v_{yi}^2 = \sum_{i=1}^N v_{zi}^2$

otrzymamy:
$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

skąd, wprowadzając prędkość średnią
kwadratową (jako pierwiastek ze
średniej z kwadratu prędkości
pojedynczej cząsteczki):

$$v_{sr.kw.} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}} = \sqrt{\frac{3 \cdot \sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N}}$$

Ostatecznie otrzymamy:
$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m v_{xi}^2}{L^3} = \frac{1}{V} m \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 = \frac{1}{V} m \frac{N v_{sr.kw.}^2}{3} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \frac{m v_{sr.kw.}^2}{2}$$

skąd, mnożąc obustronnie przez V mamy:

$$PV = \frac{2}{3} N \frac{m v_{sr.kw.}^2}{2} = n \frac{2}{3} N_A \frac{m v_{sr.kw.}^2}{2}$$

gdzie n to liczba moli a N_A to liczba Avogadry.

Prędkość średnia kwadratowa cząsteczek gazu doskonałego

Porównując otrzymany wynik: $PV = n \frac{2}{3} N_A \frac{mv_{\text{sr.kw.}}^2}{2}$ z równaniem stanu gazu doskonałego:

$$PV = n\bar{R}T$$

otrzymujemy równanie: $n\bar{R}T = \frac{nN_A mv_{\text{sr.kw.}}^2}{3}$ z którego wynika, że:

$$v_{\text{sr.kw.}} = \sqrt{\frac{3\bar{R}T}{M}}$$

gdzie M to masa molowa rozważanego gazu.

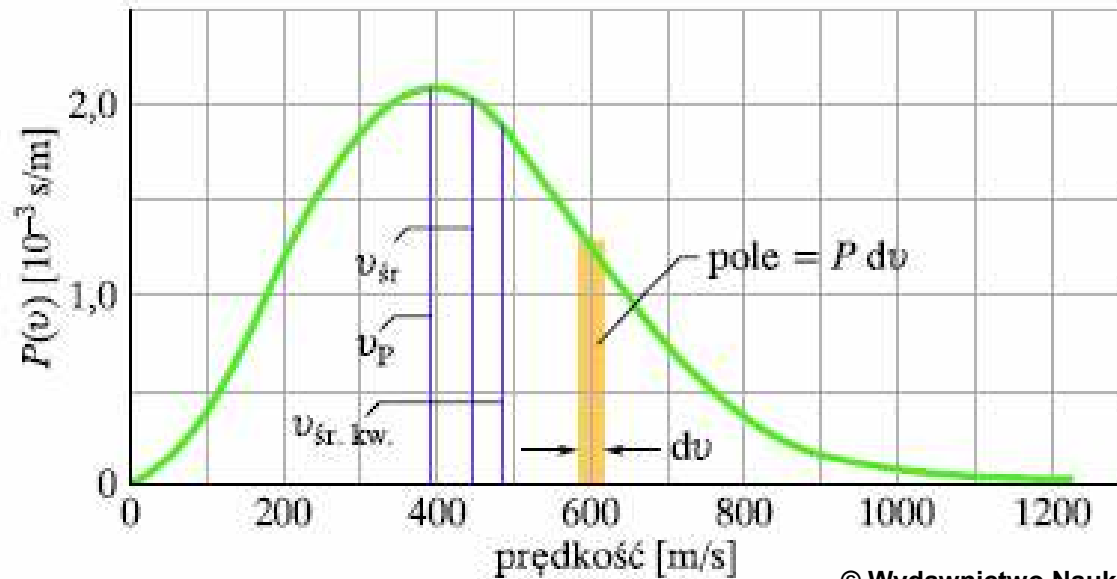
Prędkości cząsteczek wybranych gazów w temperaturze pokojowej (300 K)

gaz	masa molowa [10^{-3}kg/mol]	$v_{\text{sr.kw.}}$ [m/s]
wodór (H ₂)	2,02	1920
hel (He)	4,0	1370
para wodna (H ₂ O)	18,0	645
azot (N ₂)	28,0	517
tlen (O ₂)	32,0	483
dwutlenek węgla (CO ₂)	44,0	412
dwutlenek siarki (SO ₂)	64,1	342

Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek gazu doskonałego

$$P(v) dv = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT} \right) dv$$

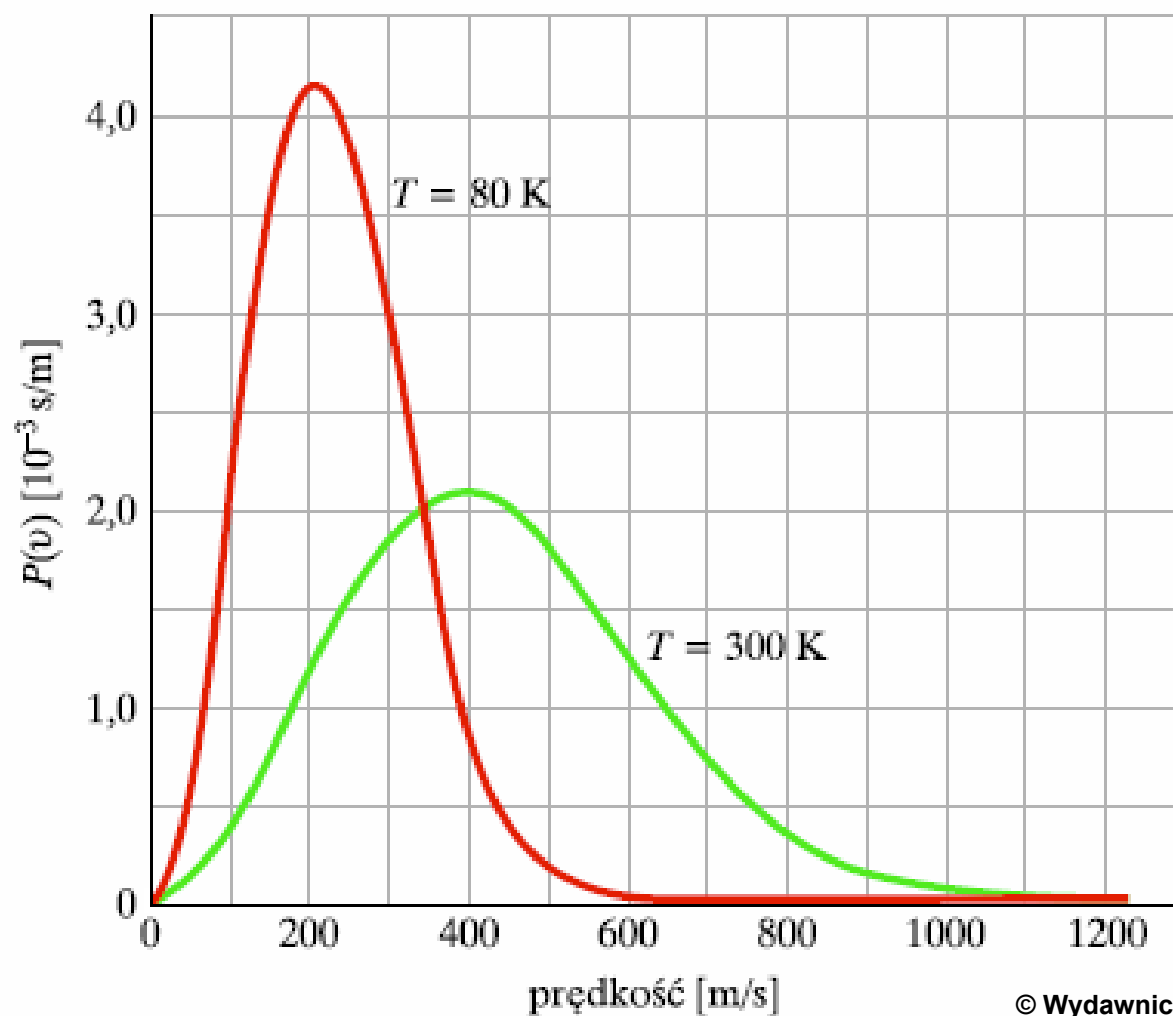
Prędkości te przyjmują wartości z zakresu do 0 do $+\infty$



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek tlenu w temperaturze 300 K. Pole Pdv jest prawdopodobieństwem, że prędkość wybranej cząsteczki będzie miała wartość w zakresie od v do $v+dv$. Pole pod krzywą jest równe jedności. Pokazano trzy prędkości charakterystyczne, w tym $v_{sr.kw.}$, prędkość średnią kwadratową

Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek gazu doskonałego



**Rozkład Maxwella prędkości cząsteczek tlenu dla temperatury 300 i 80 K.
Pole pod każdą krzywą jest równe jedności.**

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek gazu doskonałego

Z równania:
$$n\overline{RT} = \frac{nN_A m v_{\text{śr.kw.}}^2}{3} = \frac{2}{3} nN_A \frac{m v_{\text{śr.kw.}}^2}{2} = \frac{2}{3} nN_A E_{k,\text{sr.}}$$

Mamy także średnią energię kinetyczną ruchu postępowego pojedynczej cząsteczki gazu:

$$E_{k,\text{sr.}} = \frac{m v_{\text{śr.kw.}}^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{\overline{RT}}{N_A} = \frac{3}{2} kT$$

gdzie k to stała Boltzmannna

$$k = \frac{\overline{R}}{N_A} = \frac{8,31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

W danej temperaturze T wszystkie cząsteczki gazu doskonałego, niezależnie od swojej masy, mają taką samą średnią energię kinetyczną ruchu postępowego równą $(3/2)kT$. Mierzac temperaturę gazu możemy wyznaczyć średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczek tego gazu

**Mówiąc o ruchu postępowym cząsteczki gazu mamy na myśli
ruch środka masy tej cząsteczki**

Wprowadzając stałą Boltzmann k do równania stanu gazu doskonałego otrzymamy:

$$PV = n\overline{R}T = nN_A kT = NkT$$

jeszcze jedną postać równania stanu gazu doskonałego. W równaniu tym N to liczba cząsteczek gazu w objętości V. Z postaci tego równania wynika, że liczba cząsteczek dwóch różnych gazów, zajmujących tę samą objętość, w tej samej temperaturze i o tym samym ciśnieniu, będzie taka sama.

Sprawdzian

Mieszanina gazów zawiera cząsteczki typu 1, 2 i 3, których masy cząsteczkowe spełniają nierówność $m_1 > m_2 > m_3$. U szereguj te cząsteczki według ich:

- a) średniej energii kinetycznej**
- b) prędkości średniej kwadratowej**

W każdym przypadku zacznij od wartości największej

Energia wewnętrzna gazu doskonałego jedno- i dwuatomowego

Energia wewnętrzna gazu jednoatomowego (brak oddziaływań pomiędzy atomami gazu) wyniesie:

$$U = N \cdot \frac{mv_{\text{śr.kw.}}^2}{2} = N \cdot \frac{3}{2} kT$$

gdzie N to liczba cząsteczek gazu w rozważanej objętości.

Dla większych cząsteczek, należy uwzględnić energię kinetyczną związaną z obrotami oraz kinetyczną i potencjalną z oscylacjami. Energia wewnętrzna będzie wobec tego zawierać następujące wyrazy:

$$U = N \cdot \frac{mv_{\text{śr.kw.}}^2}{2} + \dots = N \cdot \frac{3}{2} kT + E_{\text{k-obr,śr}} + E_{\text{k-osc,śr}} + E_{\text{p-osc,śr}}$$

Pominięto wkład elektronowy, który jest na ogół znacznie mniejszy od pozostałych.

Gaz dwuatomowy można rozpatrywać jako skrajny przypadek mieszaniny dwóch gazów jednoatomowych w stosunku 1:1, w której każdy atom gazu A oddziałuje (połączył się w cząsteczkę) z jednym atomem gazu B.

W mieszaninie dwóch gazów A i B, bez oddziaływań pomiędzy atomami A i B, ciśnienie będzie sumą ciśnień cząstkowych:

$$P = P_1 + P_2; \quad P_1 = \frac{F_1}{A} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N_1}{V} \cdot \frac{m_1 v_{1,\text{śr.kw.}}^2}{2}; \quad P_2 = \frac{2}{3} \cdot \frac{N_2}{V} \cdot \frac{m_2 v_{2,\text{śr.kw.}}^2}{2}$$

$$\text{a więc:} \quad PV = \frac{2}{3} N_1 \frac{m_1 v_{1,\text{śr.kw.}}^2}{2} + \frac{2}{3} N_2 \frac{m_2 v_{2,\text{śr.kw.}}^2}{2} = \frac{2}{3} \left(N_1 \frac{3}{2} kT_1 + N_2 \frac{3}{2} kT_2 \right)$$

Po wyrównaniu się temperatur: $PV = (N_1 + N_2) \cdot kT = NkT$

co oznacza, że:

$$\frac{m_1 v_{1,\text{śr.kw.}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT; \quad \frac{m_2 v_{2,\text{śr.kw.}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT; \quad \frac{m_1 v_{1,\text{śr.kw.}}^2}{2} = \frac{m_2 v_{2,\text{śr.kw.}}^2}{2}.$$

Zatem bezpośrednia wymiana energii poprzez zderzenia pomiędzy cząsteczkami różnych gazów w mieszaninie prowadzi do równości średnich energii kinetycznych cząsteczek obu gazów. Ciśnienia cząstkowe wywierane przez oba gazy będą różne i zależne od koncentracji cząsteczek (N_i/V) obu gazów.

Załóżmy, że w mieszaninie dwóch gazów jednoatomowych każdy atom gazu A oddziałuje z jakimś atomem gazu B (są związane w dwuatomową cząsteczkę AB). Przy zderzeniach, które prowadzą do wymiany energii i do ustalenia równowagi, ważne są tylko prędkości atomów, a nie działające pomiędzy nimi siły.

Nadal zatem średnie energie kinetyczne cząsteczek są równe:

$$\left\langle \frac{m_A \vec{v}_A^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_B \vec{v}_B^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Ponieważ:

$$\vec{v}_{\text{śm}} = \frac{m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B}{m_A + m_B} = \frac{m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B}{M}$$

Zatem:

$$\vec{v}_{\text{śm}}^2 = \frac{m_A^2 \vec{v}_A^2 + 2m_A m_B \vec{v}_A \cdot \vec{v}_B + m_B^2 \vec{v}_B^2}{M^2}$$

co oznacza, że:

$$\left\langle \frac{1}{2} M \vec{v}_{\text{śm}}^2 \right\rangle = \frac{m_A \frac{3}{2} kT + m_A m_B \langle \vec{v}_A \cdot \vec{v}_B \rangle + \frac{3}{2} m_B kT}{M} = \frac{3}{2} kT$$

gdyż $\langle \vec{v}_A \cdot \vec{v}_B \rangle = 0$ bo względny ruch atomów w cząsteczce jest całkowicie przypadkowy.

(3/2)kT dla ŚM cząsteczki i (3/2)kT dla każdego atomu

Średnia energia kinetyczna ruchu postępowego i wewnętrznego cząsteczki dwuatomowej

Z jednej strony mamy zatem:

$$\left\langle \frac{m_A \vec{v}_A^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_B \vec{v}_B^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

co oznacza, że całkowita średnia energia kinetyczna cząsteczki dwuatomowej jest równa:

$$\langle E_{k, \text{calk}} \rangle = \frac{3}{2} kT + \frac{3}{2} kT = 3kT$$

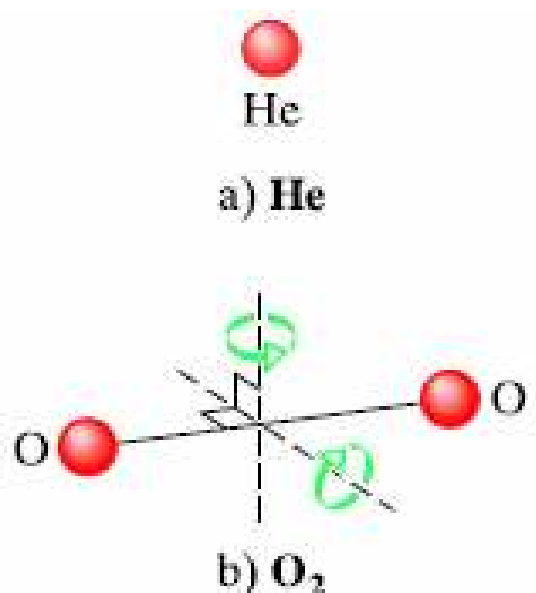
z drugiej zaś wiemy, że średnia energia kinetyczna związana z ruchem środka masy ŚM wynosi:

$$\langle E_{k, \text{śm}} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

Oznacza to, że brakująca energia równa $\frac{3}{2} kT$ na cząsteczkę jest

średnią energią kinetyczną ruchu wewnętrznego cząsteczki dwuatomowej, czyli jej obrotów wokół środka masy i oscylacji.

Zasada ekwipartycji energii



© Wydawnictwo Naukowe PWN SA

Energię ruchu wewnętrznego cząsteczki dwuatomowej można wyrazić jako energię ruchu obrotowego (dwie osie obrotu) i energię kinetyczną oscylacji wzdłuż wiązania pomiędzy atomami.

Na każdy stopień swobody przypada zatem energia:

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

zasada ekwipartycji energii

Pojedynczy atom nie ma energii kinetycznej ruchu obrotowego, a cząsteczka dwuatomowa nie ma trzeciej osi obrotu.

Dla cząsteczki zbudowanej z r atomów liczba stopni swobody wynosi $3r$, po trzy na atom. Całkowita energia kinetyczna wyniesie wobec tego $(3/2)rkT$, z tego energia kinetyczna ruchu ŚM (ruchu postępowego) to $(3/2)kT$, a energia kinetyczna przypadająca na pozostałe stopnie swobody (obroty i oscylacje, bez energii potencjalnej) wyniesie $(3/2)(r-1)kT$.

Energia wewnętrzna gazu doskonałego wieloatomowego

Całkowita energia wewnętrzna gazu dwuatomowego wyniesie:

$$U = N \cdot \left(3 \cdot \frac{1}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT + 1 \cdot \frac{1}{2} kT + 1 \cdot \frac{1}{2} kT \right) = N \cdot \frac{7}{2} kT$$

Energia wewnętrzna gazu dwuatomowego bez oscylacji wyniesie:

$$U = N \cdot \left(3 \cdot \frac{1}{2} kT + 2 \cdot \frac{1}{2} kT \right) = N \cdot \frac{5}{2} kT$$

A dla większych cząsteczek, dla których liczba atomów wynosi $r > 2$, bez oscylacji (6 stopni swobody, 3 dla ŚM i 3 obroty):

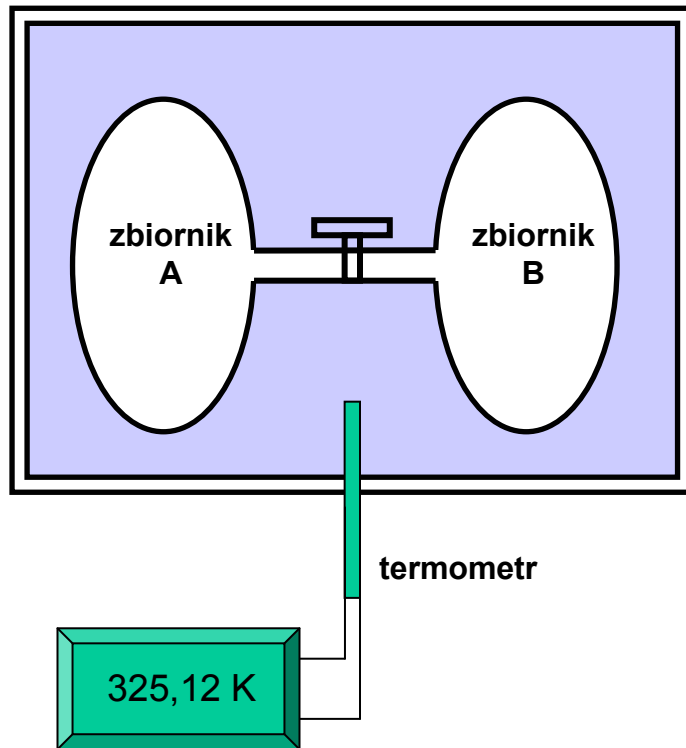
$$U = N \cdot \left(3 \cdot \frac{1}{2} kT + 3 \cdot \frac{1}{2} kT \right) = N \cdot \frac{6}{2} kT = 3NkT$$

Uwzględnienie oscylacji zwiększa U o $(3r-6)NkT$ do:

$$U = 3N(r-1)kT$$

Udział lub brak udziału oscylacji w energii wewnętrznej, jest efektem kwantowym i zależy od temperatury.

Energia wewnętrzna gazu wieloatomowego doskonałego zależy tylko od temperatury, nie zależy od ciśnienia i objętości gazu. Wniosek ten potwierdza tzw. doświadczenie Joule'a



Doświadczenie Joule'a (1843)

Dwa zbiorniki połączone kranem, zanurzone w wodzie. Początkowo zbiornik A zawierał sprężone powietrze (22 atm), a zbiornik B był odpompowany. Po otwarciu kranu część powietrza przepłynęła do zbiornika B. Po ustaleniu równowagi termodynamicznej, termometr nie wykazał zmiany temperatury kąpieli wodnej.

Ciepło wydzielone podczas sprężania gazu w zbiorniku B jest równe ciepłu straconemu przez gaz w zbiorniku A na wykonanie pracy sprężania. Gaz jako całość nie zmienił temperatury.

Prawo Joule'a Thomsona

Energia wewnętrzna gazu doskonałego zależy tylko od jego temperatury