

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 ⇒ platí pouze pro ideální plyny, a potenciální a kinetickou energii vazeb v molekulách ⇒ uvažuje částice bez vnitřní struktury.

Kinetická teorie je založena na třech předpokladech:

1. Plyn se sestává z molekul o hmotnosti m a průměru d . Molekuly 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 ⇒ 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 v_x , v_y a 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

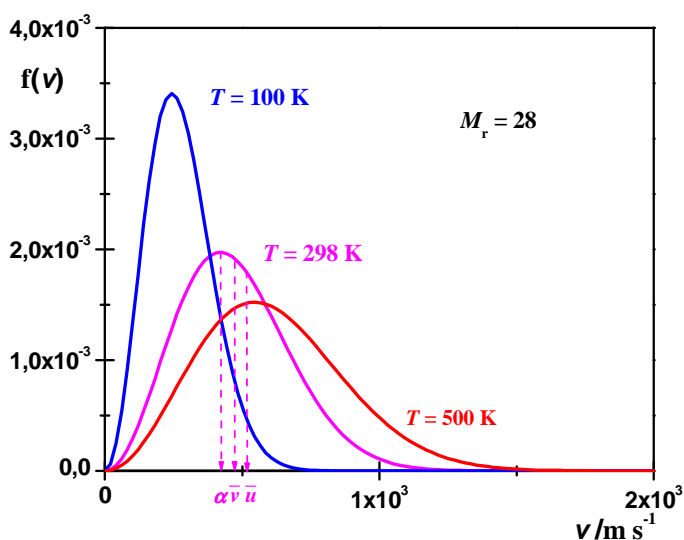
$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} ,$$

kde m je hmotnost jedné částice a k je Boltzmannova konstanta

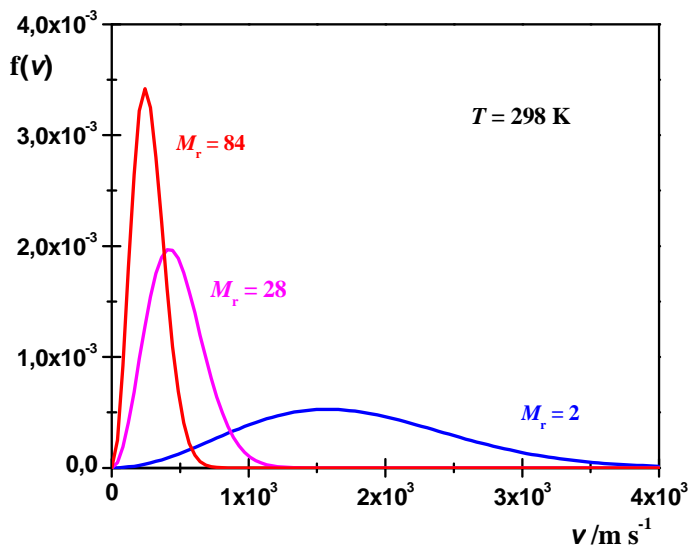
$$k = \frac{R}{N_A} \Rightarrow \frac{m}{k} = \frac{M}{R} .$$

Grafické znázornění této funkce

(a) pro různé teploty



(b) pro plyny o různé molární hmotnosti



Známe-li hustotní funkci, můžeme určit

- nejpravděpodobnější rychlost, α

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

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

splněno pro :

$$\left. \begin{array}{l} v = 0 \\ v = \infty \end{array} \right\} \quad \text{minimum}$$

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

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

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

- střední kvadratickou rychlost, \bar{u} , jako odmocninu 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 $1/2 mv^2$, pak

$$d\varepsilon = mv dv$$

a 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

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

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

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

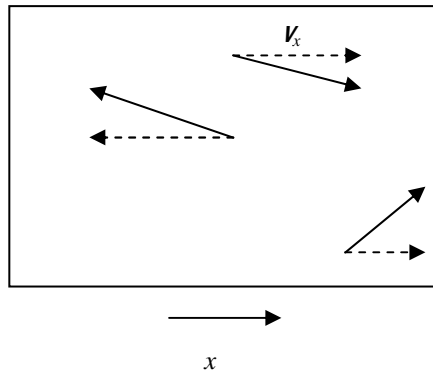
Přímým experimentálním důkazem toho, že různé plyny se pohybují různou střední rychlostí, je jev zvaný efúze plynů.

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.



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

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

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

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

Obecně – pro počet nárazů, z , na jednotkovou plochu za jednotku času platí

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

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 střední aritmetické rychlosti, \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

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

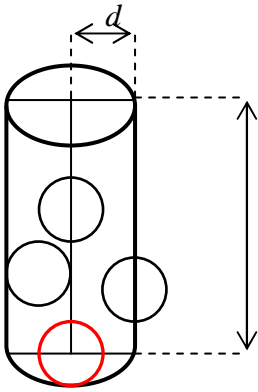
3. Srážky molekul, střední volná dráha

- **Srážky jedné molekuly s ostatními molekulami stejného druhu za jednotku času**
= frekvence srážek, z_A

Zjednodušená představa: - molekuly jsou koule o průměru, d , (tzv. efektivní srážkový průměr),

- srážkou je jakýkoliv dotyk molekul,

- pouze vybraná molekula se pohybuje, ostatní jsou v klidu.

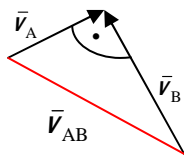


Za jednotku času urazí molekula průměrnou dráhu $\bar{v}t$ ($t = 1s$), a narazí do všech molekul, které budou ve válci o poloměru d a výšce $\bar{v}t$.

$$z_A = \pi d^2 \bar{v} \frac{N}{V} \quad [z_A] = s^{-1}$$

Zpřesnění: všechny molekuly jsou v pohybu. Střední aritmetickou rychlost je třeba nahradit vzájemnou střední rychlostí.

Vzájemná střední rychlost, \bar{v}_{AB} , dvou rozdílných částic A a B



Částice se srážejí pod různými úhly z intervalu 0-180°, v průměru můžeme uvažovat úhel 90°. Pro střední vzájemnou rychlost pak platí:

$$\bar{v}_{AB} = \sqrt{\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2}$$

$$\bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)}$$

Nadefinujeme-li tzv. redukovanou hmotnost, μ , dvou sráživších se částic A a B vztahem

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B},$$

dostaneme pro jejich střední vzájemnou rychlost vztah formálně shodný se vztahem pro střední aritmetickou rychlost jedné částice

$$\bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}},$$

který se pro případ srážky dvou stejných částic A zjednoduší

$$\bar{v}_{AA} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_A}} \sqrt{2}$$

$$\bar{v}_{AA} = \bar{v} \sqrt{2}.$$

Pro počet srážek jedné molekuly s ostatními molekulami stejného druhu za jednotku času pak dostaneme

$$z_A = \pi d^2 \bar{v} \sqrt{2} \frac{N}{V}.$$

- **Vzájemné srážky všech molekul stejného druhu za jednotku času v jednotce objemu, z_{AA}**

$$z_{AA} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} z_A \quad [z_{AA}] = m^{-3} s^{-1}$$

$$z_{AA} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi d^2 \bar{v} \left(\frac{N}{V} \right)^2.$$

- **Vzájemné srážky molekul A s molekulami B za jednotku času v jednotce objemu, z_{AB}**

$$z_{AB} = \frac{N_A}{V} z_A,$$

kde z_A představuje počet srážek jedné molekuly A s ostatními molekulami B, ke kterým dojde za jednotku času

$$z_{AB} = \frac{N_A}{V} \frac{N_B}{V} \pi d_{AB}^2 \bar{v}_{AB}$$

$$d_{AB} = \frac{d_A + d_B}{2}.$$

- **Střední volná dráha \bar{l}**

je průměrná dráha, kterou částice uletí mezi dvěma srážkami

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}}{z_A}$$

$$\bar{l} = \frac{1}{\frac{N}{V} \pi d^2 \sqrt{2}} .$$

⇓

- Střední volná dráha je nepřímo úměrná počtu částic v jednotce objemu – tedy tlaku plynu.
- Střední volná dráha **nezávisí na teplotě**.

4. Transportní jevy

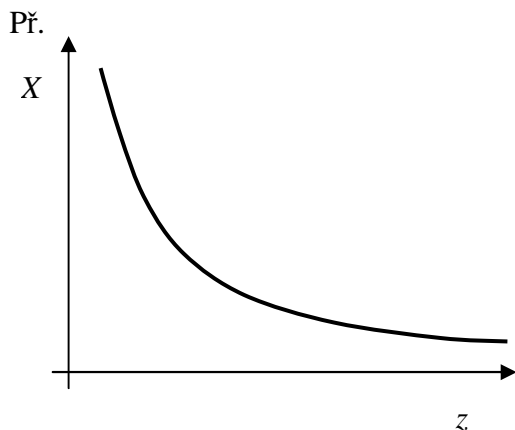
Jako transportní jev se označuje jev, při kterém se v plynu transportuje (přenáší z jednoho místa na druhé) určitá molekulová vlastnost (energie, hybnost, látka). Konkrétně u plynů přichází v úvahu tři transportní jevy:

- **Difúze** = přenos látky z místa o vyšší koncentraci do místa o nižší koncentraci.
- **Tepelná vodivost** = přenos energie z místa o vyšší teplotě do místa o nižší teplotě.
- **Viskozita** = přenos hybnosti z místa o vyšší rychlosti do místa o nižší rychlosti.

Rychlost přenosu dané veličiny se vyjadřuje pomocí tzv. **toku veličiny X**, $J(X)$, který je definován jako množství této veličiny, která projde jednotkou plochou za jednotku času

$$J(X) = \frac{1}{S} \frac{dX}{dt} .$$

Z experimentálních pozorování víme, že tok dané veličiny je přímo úměrný příslušnému gradientu a probíhá proti tomuto gradientu.



Tok v kladném směru osy je kladný.

Veličina „teče“ v kladném směru osy z, ale její gradient je záporný

$$J(X) \propto -\frac{dX}{dz}$$

Pro jednotlivé transportní jevy byly experimentálně nalezeny tyto vztahy:

- difúze - 1. Fickův zákon

$$J(\text{látka}) = -D \frac{dc}{dz} \quad D - \text{difúzní koeficient,}$$

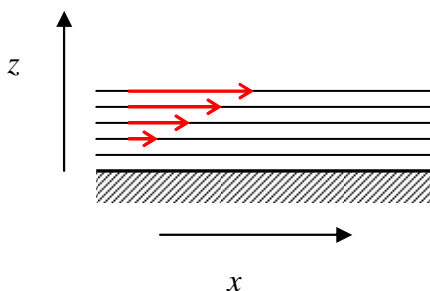
- tepelná vodivost - Fourierova rovnice

$$J(\text{energie}) = -\lambda \frac{dT}{dz} \quad \lambda - \text{koeficient tepelné vodivosti,}$$

- viskozita - Newtonův zákon laminárního toku

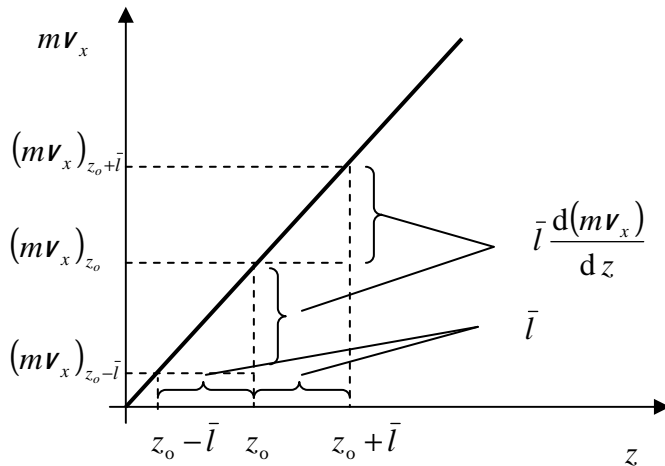
$$J(x\text{-ová složka hybnosti}) = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad \eta - \text{viskozitní koeficient}$$

Viskozita



Viskozitní (brzdná) síla vzniká jako důsledek pohybu plynu. Budeme uvažovat případ, kdy se plyn pohybuje laminárně ve směru osy x podél pevné stěny. Laminární tok si lze představit tak, že se po sobě posouvají vrstvičky plynu. Vrstva přiléhající ke stěně se nepohybuje, rychlost následujících vrstev se lineárně zvyšuje ve směru osy z.

Molekuly plynu přeskakují mezi jednotlivými vrstvami a přitom přenáší do cílové vrstvy svoji hybnost (x -ovou složku), kterou měli v původní vrstvě. Vzdálenost mezi vrstvami lze ztotožnit se střední volnou dráhou, neboť hybnost molekul se mění při srážkách.



Do místa z_0 umístíme „okénko“ o jednotkové ploše a budeme počítat, kolik molekul s jakou hybností přeskochí do tohoto okénka za jednotku času.

Do vrstvy v místě z_0 přeskakují jednak molekuly z nižší vrstvy - v místě $z_0 - \bar{l}$, jednak z vyšší vrstvy v místě $z_0 + \bar{l}$. Hybnosti v těchto vrstvách si můžeme vyjádřit pomocí hybnosti ve vrstvě z_0 a gradientu hybnosti. Vzhledem k lineární závislosti mv_x je tento gradient konstantní (je roven směrnici dané přímkou). Platí:

$$(mv_x)_{z_0 + \bar{l}} = (mv_x)_{z_0} + \bar{l} \frac{d(mv_x)}{dz}$$

$$(mv_x)_{z_0 - \bar{l}} = (mv_x)_{z_0} - \bar{l} \frac{d(mv_x)}{dz}.$$

Pro tok x -ové složky hybnosti

v kladném směru osy z platí

$$\bar{J} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v} \left[(mv_x)_{z_0} - \bar{l} \frac{d(mv_x)}{dz} \right]$$

v záporném směru osy z platí

$$\bar{J} = -\frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v} \left[(mv_x)_{z_0} + \bar{l} \frac{d(mv_x)}{dz} \right]$$

a tedy pro výsledný tok x -ové složky hybnosti dostaneme

$$J = \bar{J} + \bar{J} = -\frac{1}{2} \frac{N}{V} \bar{v} \bar{l} m \frac{dv_x}{dz} .$$

$$\Downarrow$$

Tok hybnosti je úměrný gradientu rychlosti.

Porovnáním s Newtonovou empirickou rovnicí dostaneme výraz pro viskozitní koeficient η

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \bar{v} \bar{l} m = \frac{1}{2} \rho \bar{v} \bar{l}$$

a po úpravě

$$\eta = \frac{1}{2} m \frac{1}{\pi d^2 \sqrt{2}} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} .$$

$$\Downarrow$$

- η nezávisí na počtu částic v jednotce objemu, tedy na tlaku resp. hustotě plynu.
- Se zvyšující se teplotou η vzrůstá.