

# II. MOLEKULOVÁ FYZIKA

## 2. Molekulárně kinetická teorie



# Obsah

---

- Základy statistického popisu
- Binomické rozdělení
- Gaussovo rozdělení
- Vztahy pro tlak a teplotu plynu
- Kinetická energie molekul plynu, ekvipartiční teorém
- Maxwelllovo-Boltzmannovo rozdělení
- Brownův pohyb
- Perrinův experiment
- Transportní jevy v plynech, střední charakteristiky pohybu molekul
- Difúze, viskozita a tepelná vodivost plynů

# Základní představy

---

molekulová fyzika (MF) vychází z pojmu molekuly

- vlastnosti molekul a jejich vzájemné chování popisuje fenomenologicky
- vymezení molekul často umělé (nemusí jít o molekuly z chemického hlediska)
- užívá statistické metody a zákonitosti
- vykládá chování makroskopického systému (zjištění hodnot makroskopických veličin)

## **model pevné látky**

- mezimolekulové působení se popisuje fenomenologicky – mřížka rovnovážných poloh
- kolem nich molekuly kmitají (v prvním přiblížení harmonicky), otáčí se apod.

## **model kapaliny**

- model pevných koulí s mírnou přitažlivostí – jednoduchý model neexistuje

## **model plynu**

- v běžných podmínkách jsou plyny velmi řídké
- molekuly na sebe kromě srážek prakticky nepůsobí

# Model ideálního plynu

---

- principy klasické mechaniky
  - spojité a neomezené spektrum energií
- částice se srážejí
  - nemohou to být hmotné body, musí mít nenulový objem
- chaotický pohyb
  - při srážkách se mění směr a velikost rychlosti (žádný směr nemůže být preferován)
- nárazy molekul na stěny a navzájem popsány pohybovými rovnicemi
  - $N$  hmotných bodů,  $3N$  stupňů volnosti,  $3N$  pohybových rovnic
  - prakticky neřešitelné pro velká  $N$
  - vhodnější: využít zákonů zachování a popisovat chování molekul statisticky

# Kinetická teorie plynu

## potenciální energie částic

- v ideálním plynu zanedbáváme vzájemné působení molekul (kromě okamžiku srážky)
- potenciální energie molekuly určena jen vnějšími poli a nikoliv vzájemnou interakcí

$$U = \sum_{k=1}^N U_k(\mathbf{r}_k)$$

~~$$U_{jk}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$~~

## vnitřní energie

- součet energií všech molekul; mohou to být
  - kinetická energie různých typů mechanického pohybu (translační energie molekuly jako celku, zde zanedbáme vnitromolekulární energii rotační, vibrační,...)
  - potenciální energie ve vnějším poli
  - zanedbáme vnitřní potenciální energii molekuly – excitace, ionizace, chemické změny struktury
- při srážkách se zachovává energie
  - částice bez vnitřních stupňů volnosti – pružné srážky
  - vnitřní stupně volnosti (rotace, vibrace,...) obecně způsobí, že neplatí ZZE pro translační kinetickou energii – nepružné srážky

**předpokládáme nadále (nebude-li řečeno jinak) částice bez vnitřních stupňů volnosti**

(translační kinetická energie, potenciální energie ve vnějším poli, pružné srážky)

# Základní pojmy statistického popisu

- náhodné jevy – musí nastat aspoň jeden výsledek , nastane-li jeden, nemůže nastat jiný
- relativní četnost (v sérii  $N$  pokusů nastane  $i$ -tý výsledek  $N_i$  krát)  $\frac{N_i}{N}$
- pravděpodobnost  $i$ -tého náhodného jevu  $w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$
- apriorní pravděpodobnost lze určit často předem z charakteru pokusu
  - např. je-li několik možných výsledků, jejichž četnost by měla být rovnocenná
  - $a$  počet příznivých případů,  $m$  celkový počet možných případů  $w = \frac{a}{m}$
- plyn v rovnovážném stavu bez silového působení – hustota konstantní
  - pravděpodobnost, že molekula v oblasti  $\Delta V$  z celkového prostoru  $V$   $w(\Delta V) = \frac{\Delta V}{V}$
- zkoumáme spojitou veličinu (např. rychlost) – zavedení intervalů nestačí
  - závislost na šířce intervalu  $w(v, v + \Delta v) = \frac{N_v(v, v + \Delta v)}{N}$
- vhodné zavést hustotu pravděpodobnosti
  - nemá rozměr pravděpodobnosti!  $\rho(v) = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{w(v, v + \Delta v)}{\Delta v}$

# Střední hodnota a rozptyl

- rozměr pravděpodobnosti má součin hustoty pravděpodobnosti a šíře intervalu

$$w(v) = \rho(v)\Delta v$$

$$dw(v) = \rho(v)dv$$

- normovací podmínky: v diskrétním případě  $\sum_{i=1}^k w(v_i) = 1$  a analogicky

$$\int_{-\infty}^{\infty} dw(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v)dv = 1$$

- střední hodnota: při  $N$  pokusech je  $N_i$  četnost výskytu výsledku  $x_i$

$$\bar{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^k x_i N_i}{N}$$

- v diskrétním případě můžeme použít pravděpodobnost  $w_i$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^k x_i w_i$$

- v případě spojitě rozložené veličiny lze užít hustotu pravděpodobnosti

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x dw = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx$$

- obdobně lze zavést střední hodnotu funkční závislosti

$$\overline{f(x)} = \int_a^b f(x) dw = \int_a^b f(x) \rho(x) dx$$

- součet a rozdíl středních hodnot  $\overline{f(x) \pm g(x)} = \int_a^b f(x) \rho(x) dx \pm \int_a^b g(x) \rho(x) dx = \int_a^b [f(x) \pm g(x)] \rho(x) dx = \overline{f(x) \pm g(x)}$

- rozptyl charakterizuje odchylky od střední hodnoty  $\overline{(x - \bar{x})} = \bar{x} - \bar{x} = 0$

$$\sigma^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{x^2 - 2\bar{x} \cdot x + \bar{x}^2} = \overline{x^2} - 2\bar{x} \cdot \bar{x} + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2$$

# Pravděpodobnost rozložení molekul

hledáme pravděpodobnost, že z celkového počtu  $n$  molekul v nádobě objemu  $V$  se právě  $k$  molekul nachází v části objemu  $\Delta V$

- molekuly jsou rozlišitelné, můžeme je očíslovat
- pravděpodobnost, že se vybraná molekula nachází v části  $\Delta V$
- dvě vybrané molekuly v části  $\Delta V$
- $k$  vybraných molekul v části  $\Delta V$
- právě jen vybraná molekula v části  $\Delta V$
- právě jen  $k$  vybraných molekul v části  $\Delta V$

v části  $\Delta V$  se může nacházet  $k$  libovolně vybraných molekul

- z  $n$  molekul lze jednu molekulu vybrat  $n$  způsoby, proto pravděpodobnost, že v části  $\Delta V$  je právě 1 libovolná molekula
- počet možných výběrů  $k$  molekul z  $n$  dává kombinační číslo
- pravděpodobnost, že v části  $\Delta V$  je právě  $k$  libovolných molekul

po dosazení dostaneme tzv. binomické rozdělení

$$w_1(\Delta V) = \frac{\Delta V}{V}$$

$$w_2(\Delta V) = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2$$

$$w_k(\Delta V) = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^k$$

$$\tilde{w}(1) = w_1(\Delta V)w_{n-1}(V - \Delta V)$$

$$\tilde{w}(k) = w_k(\Delta V)w_{n-k}(V - \Delta V)$$

$$w(1) = n w_1(\Delta V)w_{n-1}(V - \Delta V)$$

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

$$w(k) = \binom{n}{k} w_k(\Delta V)w_{n-k}(V - \Delta V)$$

$$w(k) = \binom{n}{k} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^k \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{n-k}$$



# Binomické rozdělení

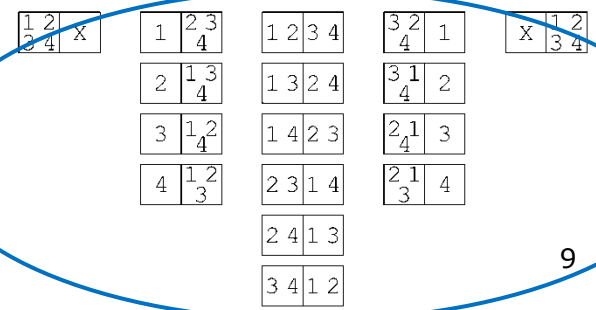
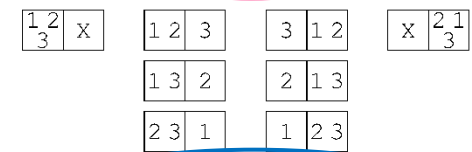
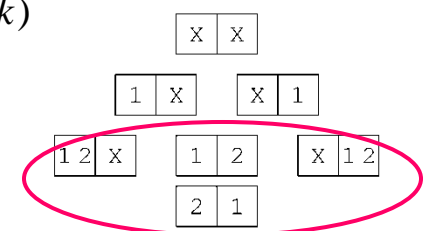
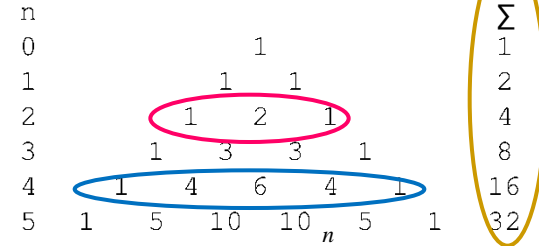
- binomické rozdělení

$$w(k) = \binom{n}{k} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^k \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{n-k} \quad \binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

- kombinační koeficienty vytvářejí Pascalův trojúhelník

- $w(k)$  jsou členy binomického rozvoje (užití binom. věty)  $\Rightarrow$  normování  $\sum_{k=0}^n w(k) = 1$

$$1 = \underbrace{\left[ \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right) + \frac{\Delta V}{V} \right]^n}_{(a+b)^n} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} a^{n-k} b^k = \sum_{k=0}^n \underbrace{\binom{n}{k} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{n-k} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^k}_{w(k)} = \sum_{k=0}^n w(k)$$



ilustrujme si chování BR na speciální situaci:

- vybraných  $k$  částic přesně v polovině nádoby

$$\Delta V = \frac{V}{2} \rightarrow \tilde{w}(k) = \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^k \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{n-k} = \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{n-k} = \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

- pravděpodobnost nezávisí na  $k$  – pro všechna uspořádání rovna  $1/\Sigma$

- hodnoty  $w(k)$  určeny pouze kombinačními čísly – počty možných uspořádání částic při pevném  $k$

# Binomické rozdělení

- pomocí binomického rozdělení lze obecně vyjádřit **střední hodnotu počtu částic** a **rozptyl**
- střední hodnota počtu částic  $k$ , které se nacházejí v polovině objemu  $V$ , a příslušný rozptyl

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \sum_{k=0}^n k w(k) = \sum_{k=0}^n k \binom{n}{k} \underbrace{\left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)^{n-k}}_a \underbrace{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^k}_b = \sum_{k=1}^n k \binom{n}{k} a^{n-k} b^k = \sum_{k=1}^n k \frac{n!}{k!(n-k)!} a^{n-k} b^k = \\ &= nb \sum_{k=1}^n \frac{(n-1)!}{(k-1)!(n-k)!} a^{n-k} b^{k-1} = nb \sum_{k=1}^n \binom{n-1}{k-1} \underbrace{a^{(n-1)-(k-1)} b^{k-1}}_{(a+b)^{n-1}} = nb = n \frac{\Delta V}{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{k^2} &= \sum_{k=0}^n k^2 w(k) = \sum_{k=1}^n k(k-1+1)w(k) = \sum_{k=2}^n k(k-1)w(k) + \underbrace{\sum_{k=1}^n k w(k)}_{\bar{k}} = \\ &= \sum_{k=2}^n k(k-1) \binom{n}{k} a^{n-k} b^k + \frac{\bar{k}}{k} = \sum_{k=2}^n k(k-1) \frac{n!}{k!(n-k)!} a^{n-k} b^k + nb = \\ &= n(n-1)b^2 \sum_{k=2}^n \frac{(n-2)!}{(k-2)!(n-k)!} a^{(n-2)-(k-2)} b^{k-2} + nb = n(n-1)b^2 \sum_{k=2}^n \binom{n-2}{k-2} a^{(n-2)-(k-2)} b^{k-2} + nb = \\ &= n(n-1)b^2 + nb \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = \overline{k^2} - \bar{k}^2 = n(n-1)b^2 + nb - (nb)^2 = nb(1-b) = n \frac{\Delta V}{V} \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)$$

$$\bar{k} = \frac{n}{2}$$

$$\sigma^2 = \frac{n}{4} \Rightarrow \sigma = \frac{\sqrt{n}}{2}$$

$$\frac{\sigma}{\bar{k}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$$

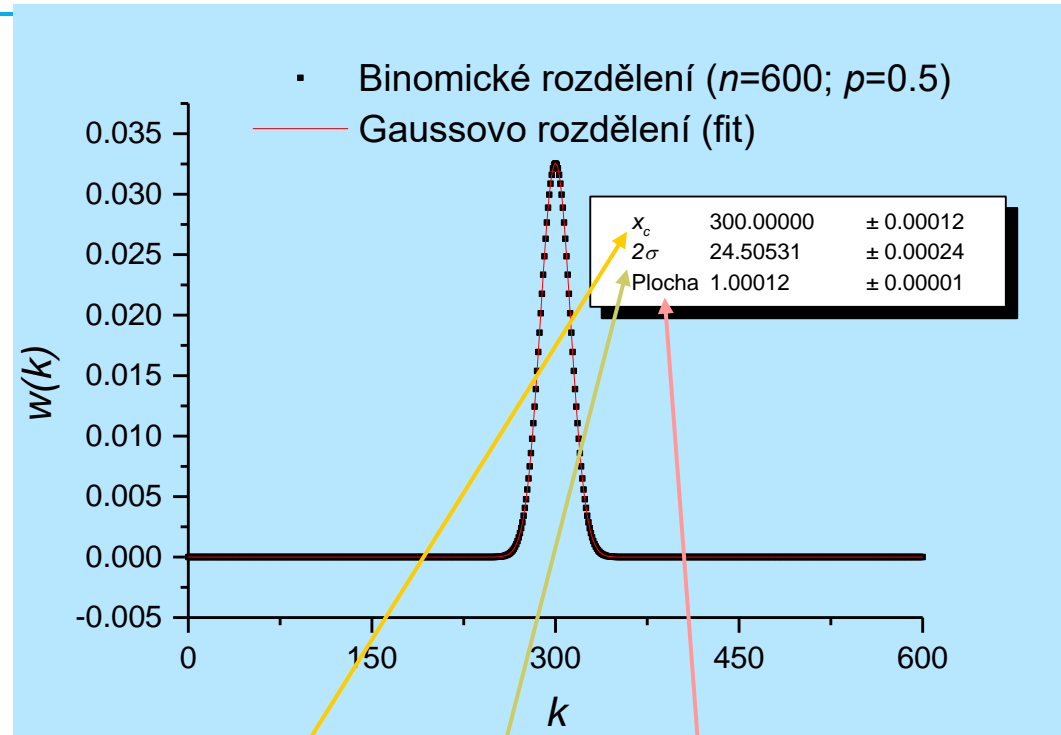
# Normální (Gausovo) rozdělení

pro velké hodnoty  $n$

- není binomické rozdělení praktické, ani když se využijí přibližné vzorce pro vyčíslení faktoriálů
- stírá se rozdíl mezi diskrétním a spojitým rozdělením
- je výhodnější použít normální (Gaussovo) rozdělení

obrázek srovnává

- pravděpodobnosti počtu  $k$  částic v polovině objemu obsahujícího 600 částic vypočtené pomocí binomického rozdělení
- nafitované Gaussovo rozdělení a jeho parametry ( $x_c = \bar{x}$  ... střední hodnota)



$$w(k) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{x} - x)^2}{2\sigma^2}\right) \quad \sigma^2 = \frac{1}{4}n \quad \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1$$

$$2\sigma = \sqrt{n}$$

# Maxwellovo rozdělení rychlostí

- hledáme hustotu pravděpodobnosti pro složky rychlosti pohybu jedné molekuly
- předpoklady
  1. rozdělení nezávisí na poloze ani na čase
  2. pravděpodobnosti jednotlivých složek nezávislé
    - toto nelze dokázat, ale je to rozumný požadavek; výsledek souhlasí s experimentem
$$\rho'(\mathbf{v}) = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z)$$

$$\ln \rho'(\mathbf{v}) = \ln \rho(v_x) + \ln \rho(v_y) + \ln \rho(v_z)$$
  3. pravděpodobnost celkové rychlosti nezávisí na směru pohybu
    - jinak by existovaly směry s vyšší či nižší rychlostí částic – rozpor s izotropností
    - smí záviset jen na velikosti rychlosti
    - zavedeme novou funkci, která popisuje stejné rozdělení, ale v závislosti na jiné proměnné

$$\rho'(\mathbf{v}) = f(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) = f(v)$$

$$\ln f(v) = \ln \rho(v_x) + \ln \rho(v_y) + \ln \rho(v_z) \quad \left| \frac{\partial}{\partial v_x} \right.$$

$$\frac{\partial}{\partial v_x} \ln f(v) = \frac{d}{dv_x} \ln \rho(v_x)$$

$$\frac{\partial v}{\partial v_x} = \frac{1}{2\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} 2v_x = \frac{v_x}{v}$$

$$\frac{\partial}{\partial v_x} \ln f(v) = \underbrace{\frac{d}{dv} \ln f(v)}_{F(v)} \underbrace{\frac{\partial v}{\partial v_x}}_{\frac{v_x}{v}} = F(v) \frac{v_x}{v}$$

$$F(v) \frac{v_x}{v} = \frac{d}{dv_x} \ln \rho(v_x)$$

# Maxwellovo rozdělení rychlostí

- relace  $F(v) \frac{v_x}{v} = \frac{d}{dv_x} \ln \rho(v_x)$  umožňuje separaci proměnných

$$F(v) \frac{1}{v} = \underbrace{\frac{1}{v_x} \frac{d}{dv_x} \ln \rho(v_x)}_{f_x(v_x)}$$

- obdobné vztahy platí pro všechny složky rychlostí
- levá strana společná, na pravé straně jsou funkce různých navzájem nezávislých proměnných
- rovnost může platit, jen pokud jsou všechny funkce rovny společné konstantě

$$F(v) \frac{1}{v} = \underbrace{\frac{1}{v_y} \frac{d}{dv_y} \ln \rho(v_y)}_{f_y(v_y)}$$

$$F(v) \frac{1}{v} = \underbrace{\frac{1}{v_z} \frac{d}{dv_z} \ln \rho(v_z)}_{f_z(v_z)}$$

$$f_x(v_x) = f_y(v_y) = f_z(v_z) = \alpha$$

- integrací rovnice získáme rozdělení

$$\frac{1}{v_x} \frac{d}{dv_x} \ln \rho(v_x) = \alpha$$

$$d \ln \rho(v_x) = \alpha v_x dv_x$$

$$\int d \ln \rho(v_x) = \int \alpha v_x dv_x$$

$$\ln \rho(v_x) = \frac{\alpha}{2} v_x^2 + \text{konst}$$

$$\rho(v_x) = \rho_1 \exp\left(\frac{\alpha}{2} v_x^2\right)$$

- jaký je význam a možné hodnoty parametru  $\alpha$  ?

$$\alpha > 0: v_x \rightarrow \infty \Rightarrow \rho(v_x) \rightarrow \infty; \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) dv_x \rightarrow \infty$$

$$\alpha = 0: v_x \rightarrow \infty \Rightarrow \rho(v_x) = 1; \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) dv_x \rightarrow \infty$$

$$\alpha < 0: v_x \rightarrow \infty \Rightarrow \rho(v_x) \rightarrow 0; \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) dv_x = \text{konst}$$

- vhodná substituce zajistí požadovanou hodnotu  $\alpha$

$$\alpha = -\frac{1}{\sigma^2} \Rightarrow \rho(v_x) = \rho_1 \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right)$$

# Parametry Maxwellova rozdělení

- předexponenciální faktor je určen požadavkem na normování

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) dv_x = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_1 \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right) dv_x = \rho_1 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right) dv_x = 1$$

- integrace substitucí

$$\frac{v_x}{\sigma\sqrt{2}} = x \Rightarrow \frac{dv_x}{\sigma\sqrt{2}} = dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) \sigma\sqrt{2} dx = \sigma\sqrt{2} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx}_{\sqrt{\pi}}$$

- předexponenciální faktor obsahuje také parametr  $\sigma$

$$\rho_1 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right) dv_x}_{\sigma\sqrt{2\pi}} = 1 \Rightarrow \rho_1 = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$$

- výsledná funkce odpovídá Gaussovu rozdělení

$$\rho(v_x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right)$$

- obecný tvar Gaussova rozdělení

$$\rho(v_x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\bar{v}_x - v_x)^2}{2\sigma^2}\right)$$

- do požadovaného tvaru se dostane pro nulovou střední hodnotu složky

$$\bar{v}_x = 0 \Rightarrow \rho(v_x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right)$$

- zbývá nalézt hodnotu  $\sigma$  (teď už víme, že  $\sigma^2$  je rozptyl)

$$\sigma^2 = \overline{(v_x - \bar{v}_x)^2} = \overline{v_x^2} - \underbrace{\overline{v_x^2}}_{=0} = \underbrace{\overline{v_x^2}}_{\neq 0}$$

$$\sigma^2 = \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

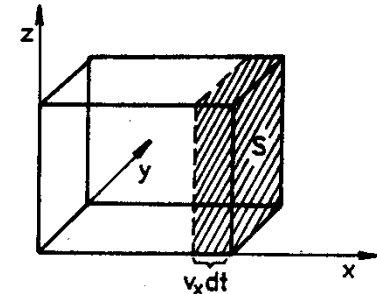
$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\sigma^2 \rightarrow \sigma^2 = \frac{\overline{v^2}}{3}$$

# Tlakové působení plynu na stěnu

- tlak je způsoben nárazy molekul na stěny nádoby
- $f(t)$  je síla působící na plochu jednotkového obsahu
- výsledný tlak na plochu – časová střední hodnota
- nádoba obsahující  $N$  molekul – stěny kolmé na osy souřadnic
- chaotický pohyb, náhodné rozdělení složek rychlosti
- podíl počtu molekul majících složku rychlosti  $v_x$

$$p = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} f(t) dt$$



- $\frac{dN(v_x)}{N} = w(v_x) = \rho(v_x) dv_x$
- z těch molekul, které mají  $v_x$ , dopadnou na stěnu jen ty, které jsou v prostoru  $Sv_x dt$ , tj. blíže než  $v_x dt$  od stěny, podíl objemů je  $\frac{Sv_x dt}{V}$

- absolutní počet dopadnuvších molekul

$$dn(v_x) = \frac{dN(v_x)}{N\rho(v_x)dv_x} \frac{Sv_x dt}{V} = \frac{N}{V} Sv_x \rho(v_x) dv_x dt$$

- změna hybnosti jedné molekuly při dokonale pružném nárazu  
 $mv_x \rightarrow -mv_x \Rightarrow \Delta p_x^{(1)} = 2mv_x$
- změna hybnosti od nárazů všech molekul  $dn(v_x)$

$$\Delta p_x = 2mv_x dn(v_x)$$

- element vyvolané síly

$$dF = \underbrace{2mv_x \frac{N}{V} Sv_x \rho(v_x) dv_x dt}_{\Delta p_x} \frac{1}{dt}$$

- celková síla integrací přes všechny rychlosti směrem vpravo ( $\rho(v_x)$  a  $v_x^2$  sudé fce)

$$F = 2m \frac{N}{V} S \underbrace{\int_0^{\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x}_{\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x} = m \frac{N}{V} S \overline{v_x^2}$$

# Tlak plynu

- tlak působící na stěnu nádoby

$$p = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} m \underbrace{\frac{N}{V} S \overline{v_x^2}}_F = m \frac{N}{V} \overline{v_x^2}$$

- známe vztah mezi složkou a celkovou rychlostí

$$\left. \begin{array}{l} p = m \frac{N}{V} \overline{v_x^2} \\ \overline{v^2} = 3 \overline{v_x^2} \end{array} \right\} p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \overline{v^2}$$

- do vztahu lze zavést hustotu plynu

$$p = \frac{1}{3} m \underbrace{\frac{N}{V}}_{\rho} \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}$$

# Teplota plynu

- porovnáním s rovnicí ideálního plynu získáme vztah mezi střední kvadratickou rychlostí molekul a teplotou plynu

$$\left. \begin{array}{l} pV = \frac{1}{3} m N \overline{v^2} \\ pV = nRT \end{array} \right\} \frac{1}{3} m \frac{N}{n N_A} \overline{v^2} = nRT \Rightarrow T = \frac{m N_A}{3R} \overline{v^2}$$

- je zřejmé, že teplota charakterizuje celý soubor (nemá smysl mluvit o teplotě jedné molekuly); nicméně je možno přejít formálně od molárních veličin  $N_A$  a  $R$  k Boltzmannově konstantě  $k$ , která představuje plynovou konstantu na jednu molekulu

$$T = \frac{m N_A}{3R} \overline{v^2} \rightarrow \overline{v^2} = \frac{3T}{m} \underbrace{\frac{R}{N_A}}_k = \frac{3kT}{m} \rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

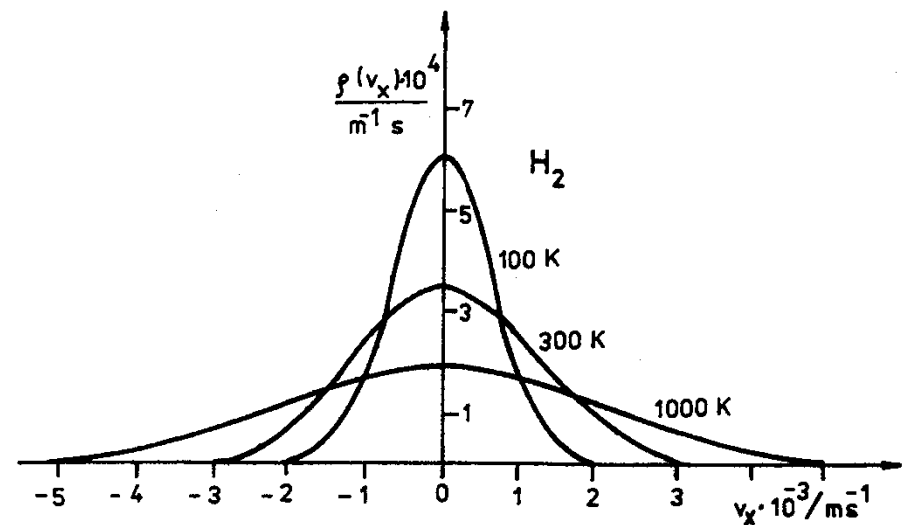


# Rozdělení složek rychlosti

- vraťme se k rozdělení rychlostí  $v_x$ , kde využijeme nově získaný vztah mezi teplotou a rozptylem

$$\left. \begin{aligned} \rho(v_x) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{v_x^2}{2\sigma^2}\right) \\ \sigma^2 &= \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} \end{aligned} \right\} \rho(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)$$

- vlastnosti rozdělení složek rychlosti:
  - s teplotou roste rozptyl
  - s teplotou klesá maximální hodnota pravděpodobnosti
  - střední hodnota složek rychlosti zůstává nulová
- obrázek ukazuje číselné hodnoty hustoty pravděpodobnosti složek rychlosti molekul vodíku pro různé teploty



# Kinetická energie molekul plynu

- nalezli jsme rovnici svazující tlak a objem plynu se střední kvadratickou rychlostí

$$pV = \frac{1}{3}mN\overline{v^2}$$

- kinetickou energii všech molekul plynu můžeme vyjádřit pomocí střední kvadratické rychlosti

$$E_k = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2}mN\overline{v^2}$$

- platí tedy jednoduchý vztah

$$pV = \frac{2}{3}E_k$$

- z rovnice ideálního plynu získáme vztah mezi kinetickou energií plynu a jeho teplotou

$$\left. \begin{array}{l} pV = \frac{2}{3}E_k \\ pV = nRT \end{array} \right\} nRT = \frac{2}{3}E_k \Rightarrow E_k = \frac{3}{2}nRT$$

- kinetická energie translačního pohybu se za konstantní teploty zachovává
- v rozsahu tlaků, kde platí Boyleův-Mariottův zákon, molekuly neinteragují mimo okamžiky srážek (pokud by interagovaly, pak by interakce jistě závisela na vzdálenosti; při změnách objemu – a tedy i střední vzdálenosti molekul – by se kinetická energie měnila v potenciální a naopak; proměnná kinetická energie ( $\sim pV$ )  $\Rightarrow$  neplatnost B-M zákona)

# Vnitřní energie molekul plynu

Jak se uplatní vnitřní stupně volnosti molekul?

## jednoatomové molekuly

- kuličky průměru cca  $10^{-10}$  m s hmotností soustředěnou v jádře průměru cca  $10^{-15}$  m
- moment setrvačnosti vzhledem k ose procházející těžištěm zanedbatelný
- vnitřní energie rovna kinetické energii translačního pohybu molekul
- podle TD můžeme určit molární tepelné kapacity plynu a hodnotu Poissonovy konstanty  $\kappa$
- porovnání s experimentem ukazuje dobrou shodu s teoretickou hodnotou ( $C_{pm} = 20.786 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$$U = E_k \left\{ \begin{array}{l} U = \frac{3}{2} nRT \\ C_{Vm} = \frac{3}{2} R \\ C_{pm} = C_{Vm} + R = \frac{5}{2} R \\ \kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = \frac{5}{3} \end{array} \right.$$

Plyn	$C_{mp} \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	$\kappa$
argon Ar	20,89	1,648
helium He	20,94	1,63
krypton Kr	20,79	1,689
neon Ne	20,79	1,642
xenon Xe	20,79	1,666
dušík N	20,79	-
kyslík O	21,9	-

- střední hodnota kinetické energie na jednu molekulu  $E_{k1}$
- jednoatomová molekula má 3 stupně volnosti

$$\left. \begin{array}{l} E_k = \frac{3}{2} nRT \\ N = nN_A \\ k = \frac{R}{N_A} \end{array} \right\} E_{k1} \equiv \frac{E_k}{N} = \frac{3}{2} kT$$

### **Ekvipartiční teorém:**

na každý stupeň volnosti molekuly plynu přísluší střední hodnota kinetické energie  $kT/2$

# Víceatomové molekuly

- Jak započítat stupně volnosti složitějších molekul?

## dvouatomová molekula

- činka délky  $10^{-10}$  m s kuličkami  $10^{-15}$  m na koncích
- energie rotace

$$E_r = \frac{1}{2} I \omega^2$$

- odhadneme úhlovou rychlost rotace atomů kolem středu molekuly pomocí posuvné rychlosti  $v_r$

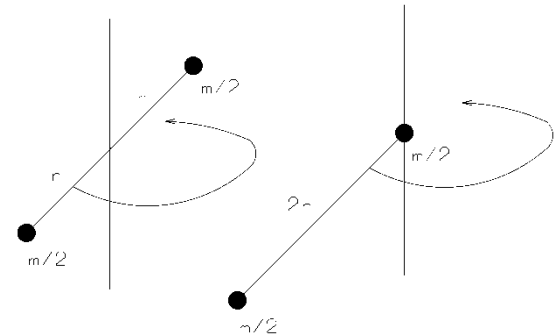
$$\left. \begin{array}{l} I = mr^2 \\ v_r = r\omega \end{array} \right\} E_r = \frac{1}{2} mr^2 \left( \frac{v_r}{r} \right)^2 = \frac{1}{2} m v_r^2 \quad \Rightarrow \text{hodnota kin. energie srovnatelná s translační}$$

### Zobecnění ekvipartičního teorému:

na každý stupeň volnosti molekuly plynu (včetně rotačních) přísluší střední hodnota kinetické energie  $kT/2$

- dvouatomová molekula má 5 stupňů volnosti:

$$E_k = \frac{5}{2} kT \rightarrow C_{Vm} = \frac{5}{2} R \rightarrow C_{pm} = \frac{7}{2} R = 29.1 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow \kappa = \frac{7}{5}$$



Plyn	$C_{mp} \text{ (J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\kappa$
vodík H <sub>2</sub>	28,84	1,41
kyslík O <sub>2</sub>	29,37	1,398
chlor Cl <sub>2</sub>	33,87	1,35
dušík N <sub>2</sub>	29,12	1,401
chlorovodík HCl	29,13	1,39
voda H <sub>2</sub> O	33,55	1,334
oxid uhličitý CO <sub>2</sub>	37,21	1,293
čpavek NH <sub>3</sub>	35,65	1,305

Jen přibližná shoda s experimentem  
(rotační energie ve skutečnosti kvantovaná)

# Plyn v silovém poli. Boltzmannovo rozdělení

- jako vzorové silové pole lze užít homogenní tíhové pole
- pro ideální plyn jsme dříve odvodili barometrickou rovnici
- molární hmotnost  $M_m = N_A m$ , kde  $m$  je hmotnost jedné molekuly
- víme, že  $R = N_A k$
- potenciální energie jedné molekuly  $U = mgh$
- molekulární koncentrace  $N_V = \frac{N}{V}$  ideálního plynu je úměrná tlaku
- odvodili jsme obecnou závislost koncentrace molekul s určitou potenciální energií  $\Rightarrow$  molekuly častěji obsazují energetické úrovně s nižší potenciální energií

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{M_m g h}{RT}\right)$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{N_A m g h}{N_A k T}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

$$N_V = \frac{p}{kT}$$

$$N_V = N_{V0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$

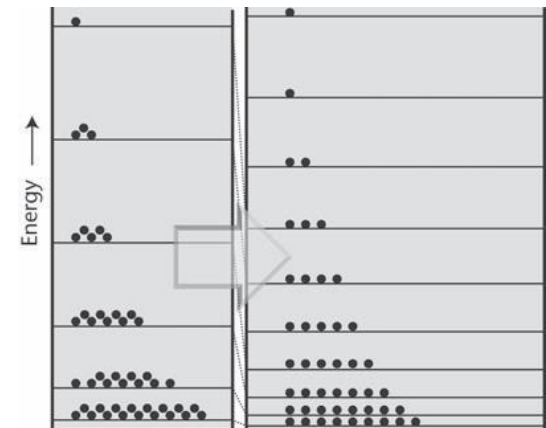
- hustota pravděpodobnosti výskytu molekuly na určité energetické úrovni je úměrná koncentraci; liší se rozměrem a normováním
- předexponenciální faktor pro hustotu pravděpodobnosti získáme z normovacího požadavku

$$\rho_0 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dU = 1 \rightarrow \rho_0 = \frac{1}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dU}$$

- obecný tvar Boltzmannova zákona rozdělení částic podle potenciální energie

$$\rho(U) = \frac{\exp\left(-\frac{U}{kT}\right)}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dU}$$

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right)$$



# Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení

- zobecnění předchozích výsledků
- Maxwellovo rozdělení složek rychlosti
- Maxwellovo rozdělení vektoru rychlosti
- zavedení kinetické energie

$$\left. \begin{aligned} \rho(v_x) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \\ \rho(v_y) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \\ \rho(v_z) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \end{aligned} \right\} \rho'(\mathbf{v}) = \rho_0 \exp\left[-\frac{1}{kT} \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]$$

$$\rho'(\mathbf{v}) = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z)$$

$$E_k(\mathbf{v}) = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

- výraz pro hustotu pravděpodobnosti v závislosti na kinetické energii
- formálně podobný tvaru Boltzmannova rozdělení podle potenciální energie
- složením se získá rozdělení, jehož parametry jsou vektor rychlosti a polohový vektor
- hustota pravděpodobnosti závisí na celkové energii

$$\rho'(\mathbf{v}) = \rho_0' \exp\left(-\frac{E_k(\mathbf{v})}{kT}\right)$$

$$\rho''(\mathbf{r}) = \rho_0'' \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right)$$

$$\rho(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_k(\mathbf{v})}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right)$$

$$\rho(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = \rho_0 \exp\left(-\frac{E_k(\mathbf{v}) + U(\mathbf{r})}{kT}\right) = \rho_0 \exp\left(-\frac{E(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{kT}\right)$$

- tvar závislosti je opět formálně shodný s Boltzmannovým rozdělením

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

- nazývá se Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením, někdy splývá s Boltzmannovým rozdělením

# Rozdělení velikosti rychlosti

- hledáme rozdělení celkové rychlosti molekul bez ohledu na směr
- východiskem jsou rozdělení složek rychlostí

$$\left. \begin{aligned} \rho(v_x) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \\ \rho(v_y) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2kT}\right) \\ \rho(v_z) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2kT}\right) \end{aligned} \right\} \rho'(\mathbf{v}) = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right]$$

- vyjádření elementu pravděpodobnosti, že molekula má vektor rychlosti  $\mathbf{v}$

$$dW(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right] dv_x dv_y dv_z$$

- převedeme z kartézských souřadnic do sférických

$$\left. \begin{aligned} v_x &\in (-\infty, +\infty) \\ v_y &\in (-\infty, +\infty) \\ v_z &\in (-\infty, +\infty) \end{aligned} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} v &\in (0, +\infty) \\ \vartheta &\in (0, \pi) \\ \varphi &\in (0, 2\pi) \end{aligned} \right.$$

$$dv_x dv_y dv_z \rightarrow v^2 \sin \vartheta dv d\vartheta d\varphi$$

- namísto složek rychlostí tam vystupuje velikost rychlosti a bezrozměrné úhlové souřadnice

$$dW(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 \sin \vartheta dv d\vartheta d\varphi$$

# Rozdělení velikosti rychlosti

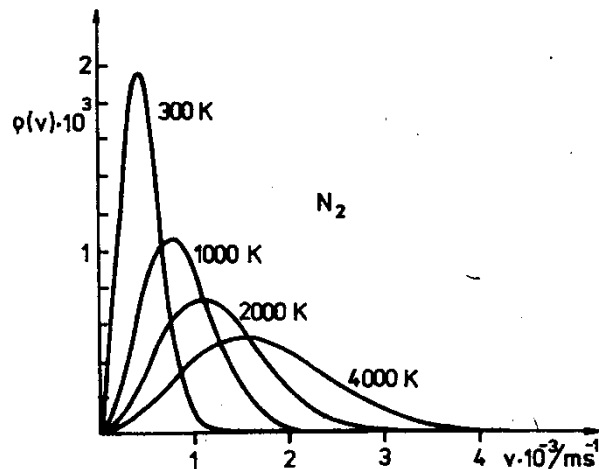
- integrací ve sférických souřadnicích přes plný rozsah obou úhlových souřadnic získáme element pravděpodobnosti, že molekula se pohybuje celkovou rychlostí velikosti  $v$  nezávisle na směru

$$dw(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi$$

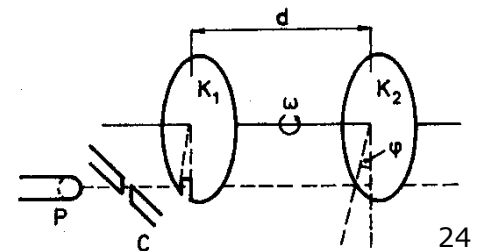
$$dw(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) v^2 dv$$

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

- nejčastěji užívaný tvar Maxwellova rozdělení rychlosti (nemá tvar Gaussova rozdělení)
- obrázek ukazuje hustotu pravděpodobnosti pro velikost rychlosti molekul dusíku
- s teplotou se maximum asymetrické funkce posouvá k vyšším rychlostem



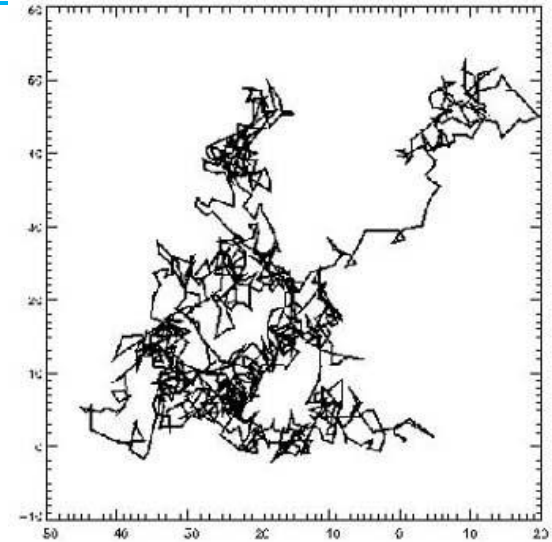
- rozdělení lze ověřit přímým měřením (Lammert)
- ve vakuu se proměřuje rychlost molekul nízkotajícího kovu vyletujících z píčky P
- v desce  $K_1$  je výřez, na desku  $K_2$  se napaří vrstvička
- určení rychlosti  $v = \frac{d}{\varphi} \omega$





# Brownův pohyb

- prvně pozorováno – botanik Robert Brown (1827)
- vysvětleno – nezávisle Einstein (1905) a Smoluchowski (1906)
- brownovská částice – při průměru 1 mikrometr je cca 10000 větší než molekula  $\Rightarrow$  hmotnost větší o 12 řádů, povrch o 8 řádů
- z velikosti povrchu vyplývá vysoká četnost nárazů s okolními molekulami
  - b. částice je v neustálém kontaktu s cca 100000 molekulami
- výslednice srážek není nulová
  - viz binomické rozdělení
  - počet částic je natolik malý, že výslednice má velmi často nezanedbatelnou hodnotu
  - $\Rightarrow$  náhodné posuny částice
- původní Einsteinovo řešení – difúzní úloha
  - velká skupina částic vyrazí v daný okamžik z jediného místa a rozptýlí se do nekonečného objemu kapaliny



# Odvození rovnic Brownova pohybu

- odvození pohybové rovnice pro pohyb částice
- vliv dvou makroskopických sil
  - vystředovaná „brownovská“ síla  $F_x$  vyvolaná nárazy molekul
  - odpor prostředí  $F_{odp} = \mu v$  úměrný rychlosti
  - koeficient odporu prostředí  $\mu$  vyjádříme Stokesovým vzorcem pro pohyb částice poloměru  $r$  v kapalině viskozity  $\eta$
- všechny směry jsou stejně pravděpodobné  $\Rightarrow$  stačí vyšetřovat pohyb ve směru osy  $x$
- zjednodušení: v čase  $t=0$  je částice v poloze  $x=0$
- pohybová rovnice  $m\ddot{x} = F_x - \mu\dot{x}$ 
$$\mu = 6\pi\eta r$$
- zkoumáme střední hodnoty veličin
  - $x$  a  $\dot{x}$  mají střední hodnoty nulové (se stejnou pravděpodobností nabývají kladných i záporných hodnot)
  - střední hodnota jejich součinu bude taky nulová (nekorelované veličiny)
  - zajímavější budou střední hodnoty jejich kvadrátů

# Korelace

---

- zkoumáme nezávislost dvou náhodných pokusů
- první pokus
  - má  $m_1$  možných výsledků  $a_i$  s pravděpodobnostmi  $p$   $m_1 : a_1, a_2, \dots, a_{m_1} : p(a_1), p(a_2), \dots, p(a_{m_1})$
- druhý pokus
  - má  $m_2$  možných výsledků  $b_j$  s pravděpodobnostmi  $q$   $m_2 : b_1, b_2, \dots, b_{m_2} : q(b_1), q(b_2), \dots, q(b_{m_2})$
- současné provedení obou pokusů je opět náhodným pokusem
  - má  $m_1 \cdot m_2$  možných výsledků  $m = m_1 \cdot m_2 : w(a_i b_j) = p(a_i)q(b_j)$
- jsou-li pokusy nezávislé, pravděpodobnost  $w$  je dána součinem  $p$  a  $q$
- pokud naopak z pokusu vyplyne, že rovnost neplatí, jsou pokusy korelované

# Odvození rovnic Brownova pohybu

- vynásobíme pohybovou rovnicí souřadnicí  $x$
- využijeme vztahy pro derivace součinů

$$\left. \begin{aligned} mx\ddot{x} + \mu x\dot{x} &= xF_x \\ \frac{d}{dt}x^2 &= 2x\dot{x} \rightarrow x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}x^2 \\ \frac{d}{dt}(x\dot{x}) &= \dot{x}^2 + x\ddot{x} \rightarrow x\ddot{x} = \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 \end{aligned} \right\} m \left( \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right) + \mu \left( \frac{1}{2} \frac{d}{dt}x^2 \right) = xF_x$$

- získáme rovnici

$$m \frac{d}{dt}(x\dot{x}) - m\dot{x}^2 + \frac{\mu}{2} \frac{d}{dt}x^2 = xF_x$$

- integrujeme přes časový interval  $\Delta t$

$$\int_0^{\Delta t} m \frac{d}{dt}(x\dot{x}) dt - \int_0^{\Delta t} m\dot{x}^2 dt + \int_0^{\Delta t} \frac{\mu}{2} \frac{d}{dt}x^2 dt = \int_0^{\Delta t} xF_x dt$$

- využijeme vztah pro časovou střední hodnotu; symbol  $\bar{u}$  značí stř. hodnotu kin. energie

$$\int_0^{m\dot{x}(\Delta t)} d(mx\dot{x}) - 2 \underbrace{\int_0^{\Delta t} \frac{1}{2} m\dot{x}^2 dt}_{\bar{u}\Delta t} + \int_0^{\frac{\mu}{2}x^2(\Delta t)} d\left(\frac{\mu}{2}x^2\right) = \underbrace{\int_0^{\Delta t} xF_x dt}_{\bar{x}F_x\Delta t} \rightarrow mx\dot{x} - 2\bar{u}\Delta t + \frac{\mu}{2}x^2 = \bar{x}F_x\Delta t$$

$$\bar{A} = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} A dt$$

# Odvození rovnic Brownova pohybu

- uvažujme chování jednotlivých členů získané rovnice při středování přes velký počet částic

$$m\overline{x\dot{x}} - 2\overline{u}\Delta t + \frac{\mu}{2}\overline{x^2} = \overline{xF_x}\Delta t$$

- střední hodnoty součinů nezávislých (nekorelovaných) veličin jsou nulové  $\Rightarrow$  první a poslední člen při středování vymizí; dále se užije ekvipartiční teorém

$$\left. \begin{array}{l} \overline{x\dot{x}} = 0 \\ \overline{xF_x} = 0 \\ \overline{u} = \frac{1}{2}kT \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 2\overline{u}\Delta t = \frac{\mu}{2}\overline{x^2} \\ kT\Delta t = \frac{\mu}{2}\overline{x^2} \end{array} \right\}$$

- do výsledné rovnice doplníme Stokesovu formuli

$$\left. \begin{array}{l} kT\Delta t = \frac{\mu}{2}\overline{x^2} \\ \mu = 6\pi\eta r \end{array} \right\} \overline{x^2} = \frac{kT\Delta t}{3\pi\eta r}$$

- zbývá přejít od pohybu v jednom směru do pohybu ve 3D ( $\overline{L^2}$  ... stř. kvadratické posunutí)

$$\left. \begin{array}{l} \overline{x^2} = \frac{kT\Delta t}{3\pi\eta r} \\ \overline{L^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 3\overline{x^2} \end{array} \right\} \overline{L^2} = \frac{kT}{\pi\eta r} \Delta t = \frac{R}{N_A} \frac{T}{\pi\eta r} \Delta t$$

# Měření Avogadrovy konstanty pomocí Brownova pohybu

uspořádání experimentu podle odvození:

- sleduje se velký počet stejných částic
- všechny částice se v čase  $t = 0$  nacházejí v počátku
- zaznamená se poloha všech částic v čase  $t = \Delta t$
- $i$ -tá částice dorazí do vzdálenosti  $L_i$

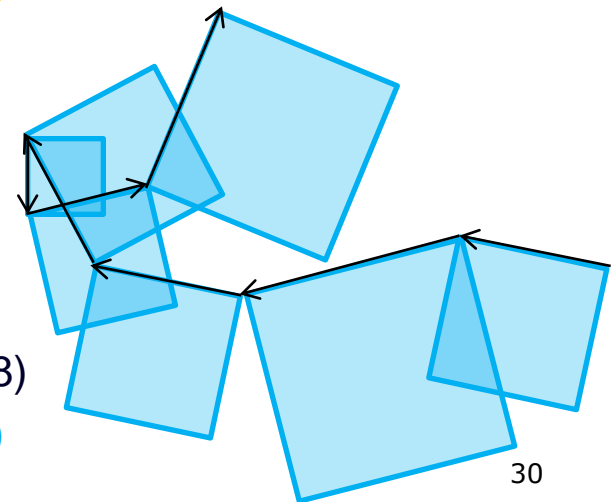
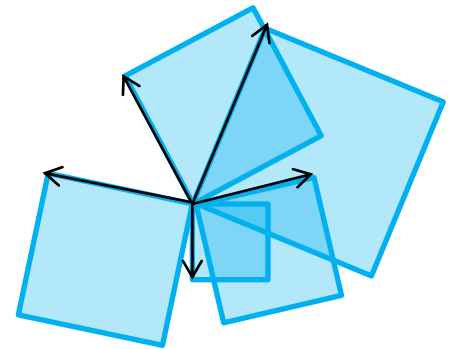
- určí se střední hodnota kvadrátu vzdálenosti  $\overline{L^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L_i^2$
- platnost  $\overline{L^2} \sim \Delta t$  se ověří pro různá  $\Delta t$
- z koeficientu se určí Avogadrova konstanta  $\overline{L^2} = \frac{R}{N_A} \frac{T}{\pi \eta r} \Delta t$

ekvivalentní uspořádání (Perrinův pokus):

- sleduje se pohyb jediné částice
- v ekvidistantních časových intervalech  $\Delta t$  se zaznamenává poloha částice
- vzdálenosti mezi těmito polohami se označí  $L_i$
- vyhodnocení podle výše uvedených vztahů

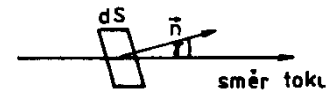
J. B. Perrin (1870–1942) změřil Avogadrovu konstantu (1908)

- jeho výsledek  $6.44 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \Rightarrow \text{Nobelova cena (1926)}$



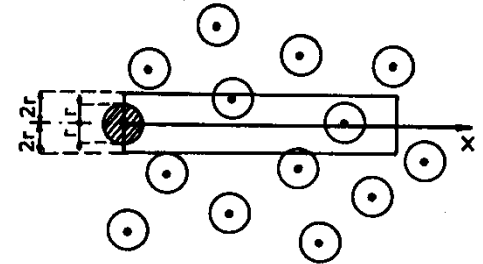
# Transportní jevy v plynech

- **soustava v rovnovážném stavu**
  - ustálený stav (tepelný pohyb chaotický, žádný směr není preferován)
  - bez přítomnosti vnějšího pole – hustota částic ve všech částech stejná
- **soustava v nerovnovážném stavu** – hodnoty některých veličin funkcí polohy (po stlačení pístu,...)
  - po ukončení změny – systém samovolně přechází do rovnováhy (nárůst entropie)
  - proces spojen s uspořádaným pohybem molekul, kdy dochází k transportu (přenosu) veličin, aby jejich hodnoty ve všech částech odpovídaly rovnováze
- příklad: vnější zásah → nestejná hustota molekul → při ustavování rovnováhy je preferován pohyb molekul z míst s větší hustotou do míst s hustotou menší, tj. preferován pohyb molekul proti směru gradientu hustoty
- hustota toku = hodnota  $a$  přenesená za jednotku času jednotkovou plochou kolmou ke směru toku
- pokud se elementární ploškou  $dS$  orientovanou ke směru toku pod úhlem  $\gamma$  přenesse za čas  $dt$  hodnota  $dA$  veličiny  $A$ , platí pro hustotu toku
$$a = \frac{dA}{dt dS \cos \gamma}$$
- pro malé odchylky od rovnovážného stavu předpokládáme, že hustota toku veličiny  $A$  je úměrná jejímu gradientu
$$\bar{a} = -\alpha \text{ grad } A$$
- (v gradientu může vystupovat i jiná veličina, která je veličině  $A$  úměrná)
- zjednodušení pro transport v jediném směru (osa  $x$ )
$$\bar{a} = -\alpha \frac{dA}{dx}$$
- veličina  $\alpha$  – transportní koeficient (záporné znaménko – přenos ve směru poklesu hodnot veličiny  $A$ )



# Střední charakteristiky pohybu molekul

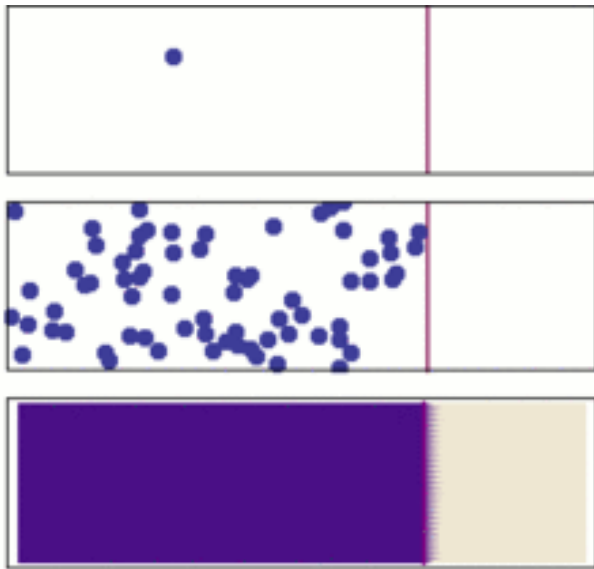
- veličiny pro výpočty koeficientů transportních jevů:  $\bar{v} = \int_0^{\infty} v dw(v) = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$
- střední rychlost – z Maxwellova rozdělení
- transport neprobíhá rychlostí pohybu molekul – vliv srážek
- střední počet srážek, srážková frekvence
- předpokládáme všechny molekuly poloměru  $r$
- jen jediná v pohybu, ostatní v klidu
- pohybující se částice narazí za jednotku času na všechny molekuly, jejichž středy jsou ve válci poloměru  $2r$  a délky střední rychlosti
- předp., že srážkami se pohyb testovací částice nezmění
- střední počet srážek vyjádříme jako objem válce x molekulární koncentrace  $\bar{z} = 4\pi r^2 \bar{v} N_V$
- molekulární koncentrace  $N_V = \frac{N}{V}$
- účinný srážkový průřez  $\sigma_c = 4\pi r^2 \rightarrow \bar{z} = \sigma_c \bar{v} N_V$
- ve skutečnosti se molekuly pohybují – nutno doplnit ještě korekční číselný faktor (odmocnina ze 2)  
– nepodstatné pro naše úvahy
- střední volná dráha – průměrná délka trajektorie, na níž nedojde ke srážce  $\bar{l} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{1}{\sigma_c N_V}$
- běžná hodnota pro dusík za normálních podmínek  $\sim 10^{-7}$  m
- i při konstantní molekulární koncentraci ve skutečnosti závisí střední volná dráha na teplotě, protože účinný průřez závisí na teplotě podle Sutherlandova empirického vztahu  $\sigma_c = \sigma_{\infty} \left(1 + \frac{K}{T}\right)$





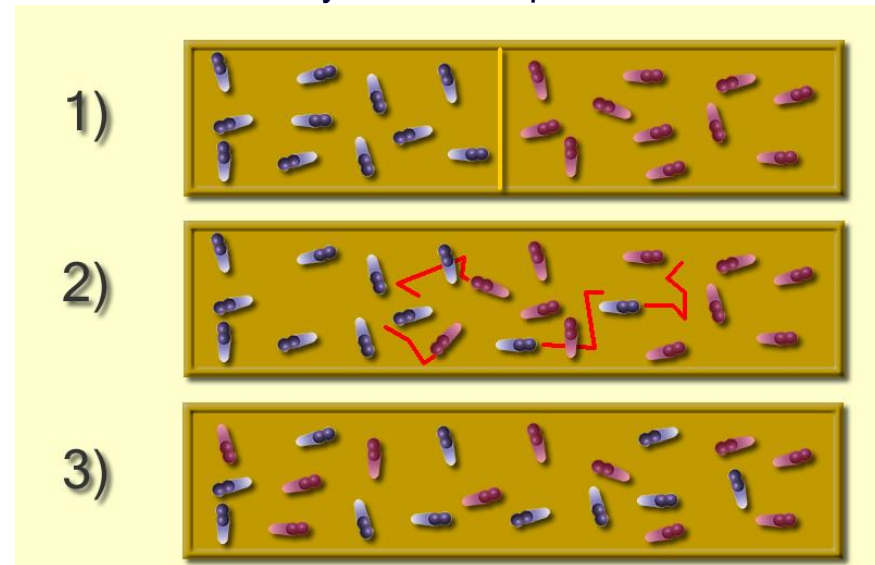
# Co je a co není difúze

- trubice s přepážkou, 2 druhy plynu
- tlak a teplota všude stejné, plyny v tepelné rovnováze
- po odstranění přepážky → difúzní tok → mísení plynů (difúze)
- v rovnováze bude koncentrace obou plynů všude stejná
- nutno odlišit od (tzv. konvexního) proudění, jehož příčinou je rozdíl v tlaku (např. vítr)
- příčinou difúzního toku jsou rozdíly v hustotě molekul v různých místech prostoru



(zviditelněny jen molekuly jednoho z plynů;  
druhý plyn tam je také, jen ho nevidíme!)

<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4d/DiffusionMicroMacro.gif>

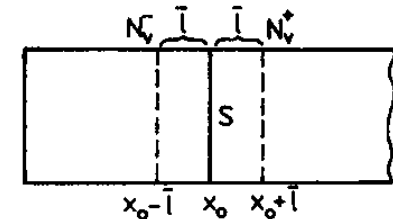


<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/51/Diffusion.png>

By Jörg Rittmeister (Own work) [GFDL (<http://www.gnu.org/copyleft/fdl.html>), CC-BY-SA-3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>) or CC BY-SA 2.5-2.0-1.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/2.5-2.0-1.0/>), via Wikimedia Commons

# Difúze – odvození difuzního koeficientu

- trubice průřezu  $S$  s přepážkou, 2 druhy plynu, plyny v tepelné rovnováze
- difúzní tok v čase  $t$  po odstranění přepážky
- rozdíly hustoty předpokládáme jen ve směru osy trubice (osa  $x$ )
- přepážka – souřadnice  $x_0$
- průřezem  $x_0$  za čas  $dt$  projdou zleva doprava jen molekuly
  - jejichž  $x$ -ová složka rychlosti je kladná
  - nejsou od tohoto průřezu dále než  $\bar{v}_x dt$



- stř. hodnota kladné  $x$ -ové složky rychlosti  $\bar{v}_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \int_0^{\infty} \underbrace{\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)}_{\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{kT}{m}} v_x dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{kT}{m} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4} \bar{v}$

- nové molekuly zaujmou prostor (nevadí, pokud tam už nějaké takové molekuly byly)
- celkem tam přibude molekul
- $N_v^-$  je hustota molekul vlevo od průřezu v místě  $x_0$
- použijeme pro ni okamžitou molekulární hustotu ve vzdálenosti střední volné dráhy vlevo od průřezu (všechny molekuly odtud dorazí bez srážek)

$$S \bar{v} \frac{dt}{4}$$

$$n_+(x, t) = N_v^- S \bar{v} \frac{dt}{4}$$

$$N_v^- = N_v(x_0 - \bar{l})$$

# Difúze – odvození difuzního koeficientu

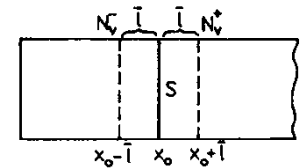
- úvahu můžeme zobecnit na libovolný čas  $t$  a souřadnici  $x$  (molekuly druhého plynu nevadí)

- počet molekul prošlých za čas  $dt$  průřezem zleva doprava

$$n_+(x, t) = N_V(x - \bar{l}, t) S \bar{v} \frac{dt}{4}$$

- počet molekul prošlých za čas  $dt$  průřezem zprava doleva

$$n_-(x, t) = N_V(x + \bar{l}, t) S \bar{v} \frac{dt}{4}$$



- tyto dva toky míří proti sobě; celková hustota toku vznikne jejich odečtením a přepočtem na jednotkovou plochu a čas

$$i_x = \frac{n_+ - n_-}{S dt} = \frac{1}{4} \bar{v} [N_V(x - \bar{l}, t) - N_V(x + \bar{l}, t)]$$

- rozdíl hustot vyjádříme pomocí gradientu hustoty

$$N_V(x - \bar{l}, t) - N_V(x + \bar{l}, t) = -2 \frac{dN_V(x, t)}{dx} \bar{l}$$

- pro hustotu toku částic pak platí

$$i_x = -\frac{1}{2} \bar{l} \bar{v} \frac{dN_V(x, t)}{dx}$$

- transportní koeficient (difúzní koeficient)

$$D = \frac{1}{2} \bar{l} \bar{v}$$

- první Fickův zákon** (pro difúzní tok)

$$\vec{i} = -D \text{grad } N_V$$

odvození pouze přibližné s řadou zjednodušujících předpokladů; např. bez srážek dorazí do referenčního průřezu pouze molekuly pohybující se ve směru osy trubice

- rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{v} \rho) = 0 \quad \xrightarrow{\rho = m_{\text{částice}} N_V} \quad \frac{\partial N_V}{\partial t} + \text{div}(\vec{v} N_V) = 0$$

- počet částic, které projdou jednotkovou plochou za jednotku času, představuje tok částic

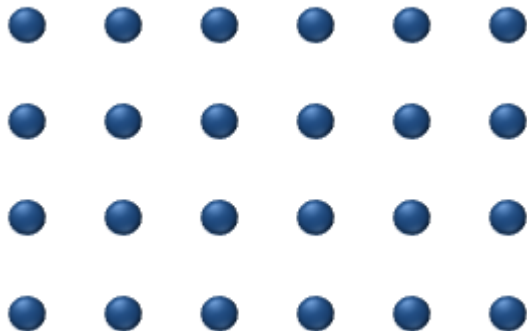
$$\vec{i} = \vec{v} N_V \quad \rightarrow \quad \frac{\partial N_V}{\partial t} + \text{div} \vec{i} = 0$$

- druhý Fickův zákon** (pro koncentraci částic)

$$\frac{\partial N_V}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad } N_V)$$

# Difúze v reálných systémech

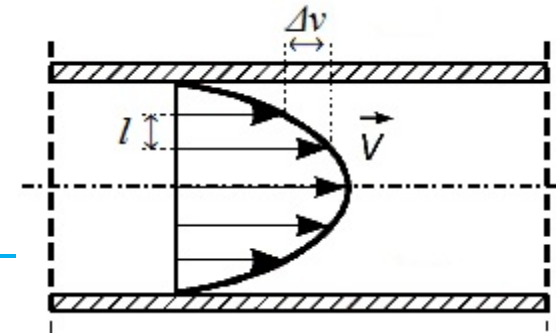
- v plynech (např. za běžných podmínek dusík a kyslík ve vzduchu)
  - střední volná dráha  $\sim 10^{-7}$  m
  - střední rychlost  $\sim 400$  m.s<sup>-1</sup>
  - difúzní součinitel  $D \sim 2 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> (v souladu s experimentem)
- v kapalinách
  - střední volná dráha cca o 6 řádů menší  $\Rightarrow$  nižší hodnota difúzního součinitele
- v pevných látkách



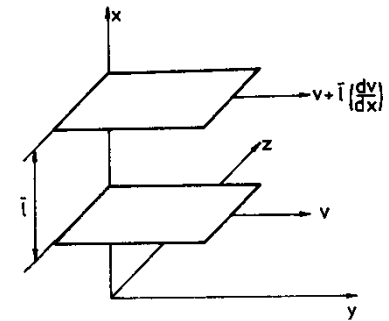
difúze příměsových atomů v ideální monovrstvě

Difundující látka	Difúzní prostředí	$D$ (m <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup> )	Teplota $T$ (°C)
H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$6,74 \cdot 10^{-5}$	0
H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	$6,97 \cdot 10^{-5}$	0
H <sub>2</sub>	vzduch	$6,11 \cdot 10^{-5}$	0
O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$1,81 \cdot 10^{-5}$	0
NH <sub>3</sub>	vzduch	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0
NaCl	voda	$1,24 \cdot 10^{-9}$	18
HCl	voda	$3,13 \cdot 10^{-9}$	20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	voda	$1,01 \cdot 10^{-9}$	20
Au	Cu	$2,9 \cdot 10^{-16}$	550
Au	Ge	$5,0 \cdot 10^{-14}$	800
Au	Si	$3,0 \cdot 10^{-11}$	1 300
Pb	Pb	$2,1 \cdot 10^{-24}$	20
Pb	Pb	$5,8 \cdot 10^{-18}$	165
Pb	Pb	$6,7 \cdot 10^{-14}$	320

# Viskozita plynů – předpoklady

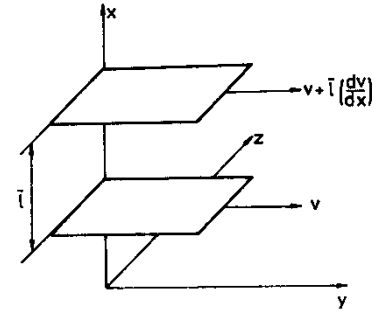


- protékání plynu trubicí
  - vedle tepelného pohybu také uspořádaný pohyb
  - rychlost uspořádaného pohybu závisí na vzdálenosti od stěny
  - mezní vrstva (v kontaktu se stěnou) je v klidu
  - největší rychlost – v ose trubice
- trubice kruhového průřezu (kapaliny i plyny)
  - kvadratická závislost velikosti rychlosti
- dvě vrstvičky plynu ve vzdálenosti střední volné dráhy
  - různá rychlost ve směru  $y$ , rychlost roste s  $x$
  - molekula, která opustí jednu vrstvu, bez srážky dorazí do sousední (opět zjednodušení)
- rozdíl rychlostí vrstev  $dv = (\text{střední volná dráha}) \times dv/dx$ 
  - molekula z rychlejší vrstvy má v pomalejší vrstvě větší hybnost než ostatní (srážkami ji předá)
  - ta z pomalejší vrstvy má v rychlejší vrstvě menší hybnost než ostatní (srážkami ji odebere)
  - přenesená hybnost (vyrovnávání rychlosti) v důsledku srážek degraduje na tepelný pohyb
- přenesená hybnost za jednotku času vyjadřuje sílu, kterou na sebe vrstvy působí
- ustálený tok  $\Rightarrow$  nutno působit silou  $\Rightarrow$  narušuje předpoklady odvození
  - dodaná práce zvyšuje vnitřní energii plynu (vzrůst teploty)
  - nerovnováha (neplatí to, co jsme pro plyn odvodili – rozdělení rychlostí a další střední veličiny)



# Viskozita plynů – odvození

- předpokládáme, že Maxwellovo rozdělení rychlostí se zachovává a usměrněný tok jen přičítáme (jako malou změnu)
- usměrněný pohyb ve směru  $y$ , testovací ploška  $S$  kolmá k ose  $x$
- tok částic oběma směry skrz plošku popíšeme obdobně jako při odvození difúze (z před.: usměrněný tok nemění rozdělení rychlosti)
- molekula z pomalejší do rychlejší vrstvy  $\Rightarrow$  zmenšení hybnosti
- $p_+$  hybnost přinesená částicemi z pomalejší do rychlejší vrstvy
  - záporná (částice musí být srážkami urychleny a to odebere hybnost ostatním)
- $p_-$  hybnost přinesená částicemi z rychlejší vrstvy do pomalejší
  - kladná (částice rychlejší a předají hybnost ostatním  $\rightarrow$  teplo)
- změna hybnosti za čas  $dt$  dána rozdílem obou toků
  - tok  $i$  hybnosti v místě plošky  $S$
- tok hybnosti roven třecí síle  $F$  na jednotku plochy  $S$
- zavedení dynamické viskozity  $\eta$



$$n_+(x, t) = N_V(x, t) S \bar{v} \frac{dt}{4}$$

$$n_-(x, t) = N_V(x, t) S \bar{v} \frac{dt}{4}$$

$$m dv = m \bar{l} \frac{dv}{dx}$$

$$p_+(x, t) = -N_V(x, t) S \bar{v} \frac{dt}{4} m \bar{l} \frac{dv}{dx}$$

$$p_-(x, t) = N_V(x, t) S \bar{v} \frac{dt}{4} m \bar{l} \frac{dv}{dx}$$

$$i = \frac{p_+ - p_-}{S dt} = -\frac{1}{2} \underbrace{N_V m \bar{v} \bar{l}}_{\rho} \frac{dv}{dx}$$

$$i = \frac{F}{S} = -\frac{1}{2} \underbrace{\rho \bar{v} \bar{l}}_{\eta} \frac{dv}{dx} = -\eta \frac{dv}{dx}$$

# Viskozita plynů – důsledky

- zákon viskózního toku

$$i = \frac{F}{S} = -\frac{1}{2} \underbrace{\rho \bar{v} \bar{l}}_{\eta} \frac{dv}{dx} = -\eta \frac{dv}{dx}$$

- tok hybnosti proti směru gradientu rychlosti
- silou  $F$  působí proti směru uspořádaného pohybu vrstva pomalejší na rychlejší
- rychlejší na pomalejší zase působí ve směru toku (urychluje pomalou vrstvu)

- dosazení za střední rychlost a střední volnou dráhu

$$\frac{p}{\rho} V = \frac{m}{\rho} n R T = \frac{m}{\rho} N k T \rightarrow \rho = \frac{p m}{N k T}$$

⇒ dynamická viskozita nezávisí na hustotě, resp. tlaku

$$\eta = \frac{1}{2} \rho \bar{l} \bar{v} = \frac{1}{2} N_v m \frac{1}{4\pi r^2 N_v} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{4\pi r^2} \sqrt{\frac{2kTm}{\pi}}$$

- vysvětlení: nižší hustota ⇒ (ideální) plyn sice řídne a přeskakuje méně molekul, vzhledem k delší volné dráze je ale přeskok spojen s větší změnou hybnosti
- experimentálně potvrzeno v režimech, kdy se plyn chová jako ideální
- velká hustota (není id. plyn) ⇒ dynamická viskozita s hustotou roste
- nízké tlaky (volná dráha ~ průměr trubice) ⇒ pokles viskozity s klesajícím tlakem
- dynamická viskozita se snadno měří – umožní stanovit poloměr molekuly

# Tepelná vodivost plynů

- vodorovná trubice, adiabaticky izolovaná stěna, konce na různé teplotě
- molekuly na vyšší teplotě mají vyšší kinetickou energii
  - při volném pohybu
    - v chladnějších oblastech předají energii
    - v teplejších oblastech naopak přijmou energii

⇒ dochází k vyrovnání teplot

- plyn = médium přenášející energii z teplého konce na studený

přenos energie proti gradientu teploty

- vodorovná trubice (adiabaticky izolovaná stěna) ve směru osy  $x$
- $Q$  teplo přenesené průřezem  $S$  kolmým k ose trubice za čas  $dt$
- předpoklad: hustota tepelného toku  $q$  úměrná gradientu teploty
- $\lambda$  součinitel tepelné vodivosti
- v případě id. plynu dále platí: teplota úměrná vnitřní energii plynu

$$q = \frac{Q}{S dt} = -\lambda \frac{dT}{dx}$$



# Tepelná vodivost plynů – odvození

- odvození obdobné jako u difúze

$n_+$  ... zleva doprava

$n_-$  ... zprava doleva

$$n_+(x,t) = N_V(x,t)S\bar{v}\frac{dt}{4}$$

$$n_-(x,t) = N_V(x,t)S\bar{v}\frac{dt}{4}$$

- vnitřní energie na jednu částici

$$u = \frac{U}{nN_A}$$

- na střední volné dráze změna vnitřní energie na částici

$$\Delta u = (\text{střední volná dráha}) \times du/dx$$

$$u_+(x,t) = -N_V(x,t)S\bar{v}\frac{dt}{4}\bar{l}\frac{du}{dx} = -N_V(x,t)S\bar{v}\frac{dt}{4}\bar{l}\frac{du}{dT}\frac{dT}{dx}$$

- derivaci lze rozepsat pomocí teploty

$$u_-(x,t) = N_V(x,t)S\bar{v}\frac{dt}{4}\bar{l}\frac{du}{dx} = N_V(x,t)S\bar{v}\frac{dt}{4}\bar{l}\frac{du}{dT}\frac{dT}{dx}$$

- změnu vnitřní energie s teplotou vyjádříme pomocí tepelné kapacity

$$u = c_v m T + U_0 \rightarrow \frac{du}{dT} = c_v m$$

- celkový tepelný tok ve směru osy  $x$

$$q = \frac{u_+ - u_-}{S dt} = -\frac{1}{2} N_V \bar{v} \bar{l} \frac{du}{dT} \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{2} \underbrace{N_V m \bar{v} \bar{l}}_{\rho} c_v \frac{dT}{dx}$$

- porovnáním dostaneme koeficient  $\lambda$

$$q = \frac{Q}{S dt} = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

$$\lambda = \frac{1}{2} \rho \bar{l} \bar{v} c_v = \eta c_v$$

# Tepelná vodivost plynů – důsledky

- jednoduché relace důsledkem zjednodušeného odvození
  - experimenty ukazují na drobné odchylky v číselných faktorech  $\lambda = \frac{1}{2} \rho \bar{l} \bar{v} c_v = \eta c_v$
- ideální plyn ( $c_v$  nezávisí na  $\rho$ , resp.  $p$ ) – stejné chování  $\lambda$  jako  $\eta$  (nezávisí na  $\rho$ , resp.  $p$ )
- pro velmi nízké tlaky pak součinitel tepelné vodivosti klesá s klesajícím tlakem
  - pokud střední volná dráha větší než vzdálenost  $d$  testovacích povrchů, mění se mechanismus přenosu; namísto vzájemných srážek srážky molekul s povrchy
  - v rovnici pro tepelnou vodivost nahradíme střední volnou dráhu vzdáleností desek  $d$
  - pak přenos tepla úměrný hustotě molekul, která je úměrná tlaku (při konstantní teplotě) a vzdálenosti desek  $d$   $\lambda = \frac{1}{2} \rho d \bar{v} c_v \rightarrow \lambda \sim pd$
- Dewarova nádoba
  - zředěný vzduch mezi stěnami je dobrý tepelný izolátor
- Piraniho manometr
  - konstantním proudem žhavený drát v trubici s měřeným tlakem
  - v oboru tlaků, kdy střední volná dráha srovnatelná s rozměry trubice, klesá přenos tepla s klesajícím tlakem, tím roste teplota žhaveného drátu a tím jeho odpor
  - závislost napětí na tlaku je nutno oceňovat (v rozsahu cca od 100 Pa do 0.1 Pa)