

16. Termodynamika

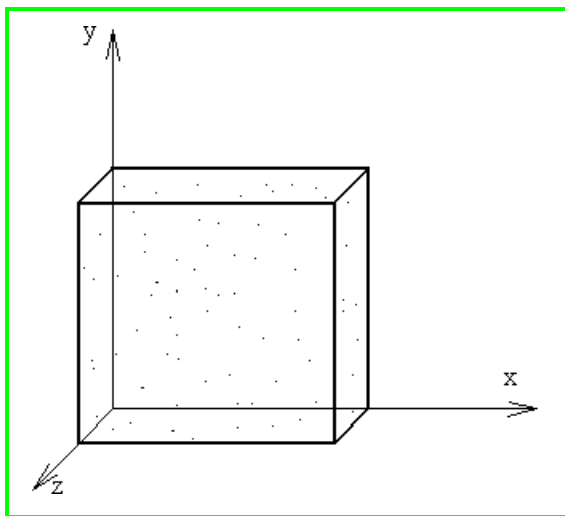
Założenia teorii kinetyczno – molekularnej

Gaz doskonały – model idealnego układu bardzo wielu cząsteczek, które:

- i. mają masę – w najprostszym przypadku wszystkie taką samą – m ,
- ii. nie mają objętości – są punktami materialnymi i w związku z tym,
- iii. nie oddziałują ze sobą, natomiast
- iv. oddziałują sprężysto ze ściankami naczynia, w którym się znajdują.

Naczynie prostopadłościenne o objętości V zawiera N cząsteczek gazu doskonałego, które poruszają się z przypadkowymi prędkościami

$$\vec{v}_i \quad i = 1, 2, 3, \dots N.$$



Sześcienne pudełko o krawędzi l i objętości $V = l^3$ zawiera N cząsteczek o masie m .

Średnia koncentracja cząsteczek wynosi:

$$n = \frac{N}{V} [m^{-3}]$$

Cząsteczki gazu doskonałego są w ciągłym ruchu, ale gaz jako całość nie porusza się (naczynie pozostaje w spoczynku), co oznacza, że prędkość średnia

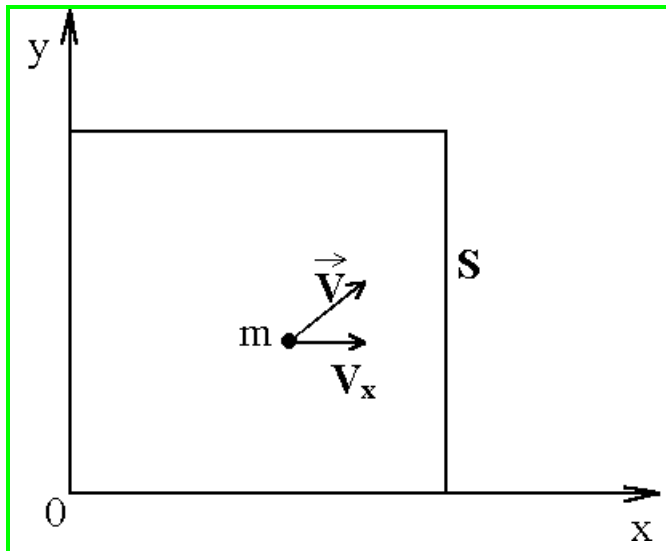
$$\vec{v}_{sr} = 0,$$

ale jednocześnie

$$|\vec{v}|_{sr} > 0$$

lub

$$v_{sr}^2 > 0.$$



cząsteczka o masie m porusza się z prędkością \vec{v}

v_x jest składową wektora prędkości w kierunku osi x – z taką prędkością cząsteczka zbliża się do ścianki S naczynia

Cząsteczka odbija się sprężysto od ścianki, a zmiana składowej x pędu wynosi

$$\Delta p_x = (-mv_x) - mv_x = -2mv_x.$$

Czas między kolejnymi zderzeniami z tą ścianką wynosi

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x}.$$

To oznacza, że raz na $\Delta t = \frac{2l}{v_x}$ cząstka wymienia ze ścianką pęd

$$|\Delta p_x| = 2mv_x.$$

Uśredniona w dłuższym okresie siła oddziaływania tej jednej cząsteczki ze ścianką wynosi

$$\overline{F}_x = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\frac{2l}{v_x}} = \frac{mv_x^2}{l}.$$

Jeżeli rozważymy dowolną inną cząsteczkę, to dla niej podobnie

$$\overline{F}'_x = \frac{mv'^2_x}{l}.$$

Gaz zawiera bardzo wiele (N) takich cząsteczek, które nie oddziałują ze sobą, tzn. nie wpływają wzajemnie na swój ruch. Całkowita średnia siła, z jaką gaz działa na ściankę wynosi zatem

$$\overline{F}_{x \text{ calk}} = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{xi}^2}{l} = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2.$$

Wprowadzając wielkość średniego kwadratu prędkości (składowej)

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

możemy zapisać
$$\overline{F}_{x \text{ calk}} = \frac{m}{l} N \overline{v_x^2}.$$

Jeżeli pole powierzchni ścianki jest l^2 , to dzieląc przez nie stronami poprzednie równanie otrzymujemy

$$\frac{\overline{F}_{x \text{ calk}}}{l^2} = \frac{m}{l \cdot l^2} N \overline{v_x^2}.$$

Średnia siła na jednostkę powierzchni, to ciśnienie wywierane przez gaz na ściankę naczynia

$$p = N \frac{m}{V} \overline{v_x^2}.$$

Zupełnie podobnie wyznaczmy ciśnienia na pozostałe ścianki naczynia.

$$p' = N \frac{m}{V} \overline{v_y^2} \quad p'' = N \frac{m}{V} \overline{v_z^2}$$

Ponieważ żaden kierunek nie jest wyróżniony przez poruszające się zupełnie przypadkowo cząsteczki, to zmiana układu odniesienia na inny nie może niczego zmienić, czyli wszystkie te ciśnienia są takie same

$$p = p' = p''$$

i takie same są średnie wartości składowych prędkości

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

Ponieważ $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$, to również $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$.

Wynika z tego, że $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$.

$$p = \frac{2N}{3V} \cdot \frac{mv^2}{2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot \overline{E_k}$$

$$pV = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_k}$$

prawo Boyle'a – Mariotte'a
dla gazu doskonałego

$$pV = const \Leftrightarrow \overline{E_k} = const$$

Temperatura bezwzględna gazu

Definicja temperatury bezwzględnej

$$T \equiv a \cdot \overline{E_k}$$

$$T \equiv \frac{2}{3k} \cdot \overline{E_k}$$

$k = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K – stała Boltzman'a

$$\overline{E_k} = \left(\frac{mv^2}{2} \right) = \frac{3}{2} kT$$

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{sk} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

v_{sk} – prędkość średnia kwadratowa

Równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = NkT$$

liczba Avogadro – $N_A = 6,02 \cdot 10^{26}$ kmol⁻¹

$$p \cdot V = \frac{N}{N_A} \cdot (N_A \cdot k) \cdot T = \mu \cdot R \cdot T$$

$R = 8,314 \cdot 10^3$ J/(K · kmol)
uniwersalna stała gazowa

$\mu = \frac{N}{N_A}$ - liczba moli gazu

1. Przykład rachunkowy: prędkość cząsteczek powietrza

masa cząsteczki azotu

$$m_{N_2} = 4,68 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

temperatura gazu

$$T = 300 \text{ K}$$

prędkość średnia kwadratowa cząsteczki azotu wynosi

$$v_{N_2} = \sqrt{\frac{3kT}{m_{N_2}}} \cong 515 \frac{m}{s}$$

Cząsteczka wodoru jest 14 razy lżejsza od cząsteczki azotu i ma znacznie większą prędkość

$$v_{H_2} \cong 1927 \frac{m}{s}$$

2. Przykład rachunkowy: liczba zderzeń ze ścianką naczynia

W naczyniu o objętości 1 l znajduje się w warunkach normalnych

($T = 273 \text{ K}$, $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) około $N = \frac{pV}{kT} = 2,5 \cdot 10^{22}$ cząsteczek.

Każda z nich zderza się ze ścianką naczynia średnio co

$$\Delta t = \frac{2l}{v} \approx \frac{0,2m}{500 \frac{m}{s}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ s} = 0,4 \text{ ms}$$

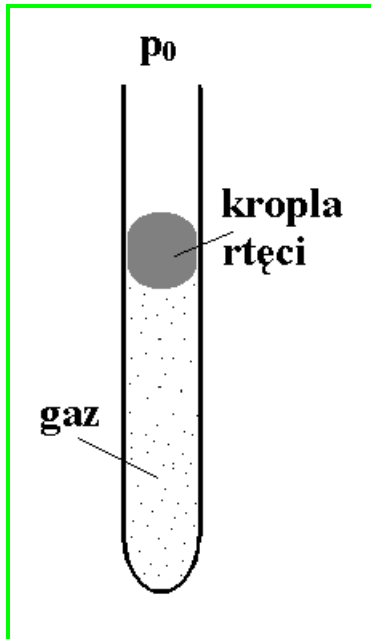
Czyli ścianka naczynia doznaje w ciągu 1 s około 10^{26} zderzeń.

W powietrzu w warunkach normalnych liczba zderzeń cząsteczek

z powierzchnią wynosi średnio $\frac{10^{28}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$.

Termometry gazowe

W konstrukcji termometru gazowego wykorzystane jest wprost równanie stanu gazu doskonałego.



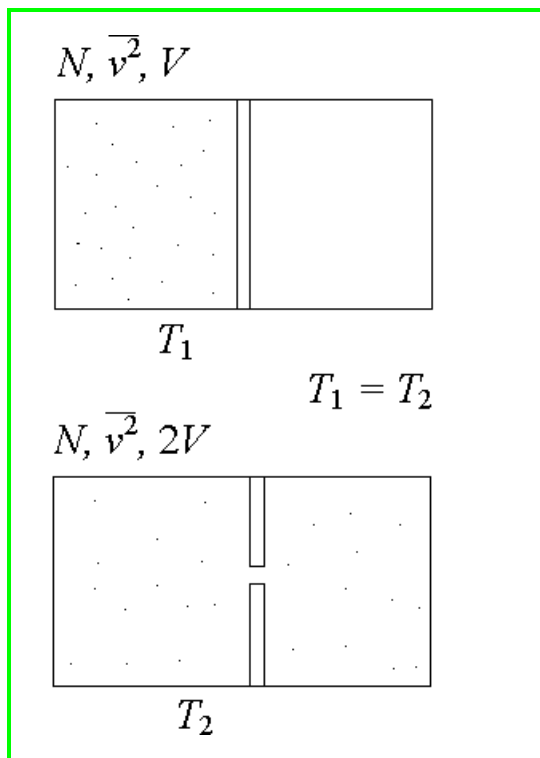
p_0 – ciśnienie atmosferyczne

rurka zawiera określoną ilość gazu
 $N = \text{const}$

ciśnienie gazu w rurce jest stałe,
 równe p_0 plus ciśnienie kropli rtęci
 $p = \text{const}$

$$T = \frac{p}{Nk}V \Rightarrow T \sim V$$

Swobodne rozprężanie gazu doskonałego do próżni



Średnia prędkość cząsteczek nie zmienia się – nie wykonują żadnej pracy – odbijają się tylko sprężysto od nieruchomych ścianek nie tracąc energii.

Przy rozprężaniu swobodnym gazu do próżni temperatura gazu nie zmienia się.

Energia wewnętrzna układu

Sumę energii wszystkich cząsteczek układu nazywamy energiją wewnętrzną układu.

W gazie doskonałym jest to tylko energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek.

W przypadku rzeczywistych cząsteczek do sumy wchodzi również energia ruchu obrotowego, drgającego i energia potencjalna oddziaływań między cząsteczkami.

Dla gazu doskonałego

$$U = N \cdot \overline{E_k} = N \cdot \frac{3}{2} kT$$

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

$$U = \frac{3}{2} \mu RT$$