

19. Rozkład Maxwell'a prędkości cząsteczek gazu

Prędkości poszczególnych cząsteczek mogą być w danej chwili dowolne

a tylko prędkość średnia kwadratowa wynosi $v_{sk} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$.

Można się jednak spodziewać, że w całym układzie będzie stosunkowo niedużo cząsteczek prędkościami bardzo małych, bliskich zeru $v \ll v_{sk}$, i bardzo dużych $v \gg v_{sk}$ a najwięcej jest o prędkościach zbliżonych do prędkości średniej kwadratowej $\sim v_{sk}$.

Ścisłe wyrażenie przedstawiające rozkład prędkości cząsteczek w gazie doskonałym jest znane pod nazwą rozkładu Maxwell'a.

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

$$N = \int_0^{\infty} N(v) dv$$

Sens rozkładu Maxwell'a

$$N(v) \cdot \Delta v \approx \bar{N}(v, v + \Delta v)$$

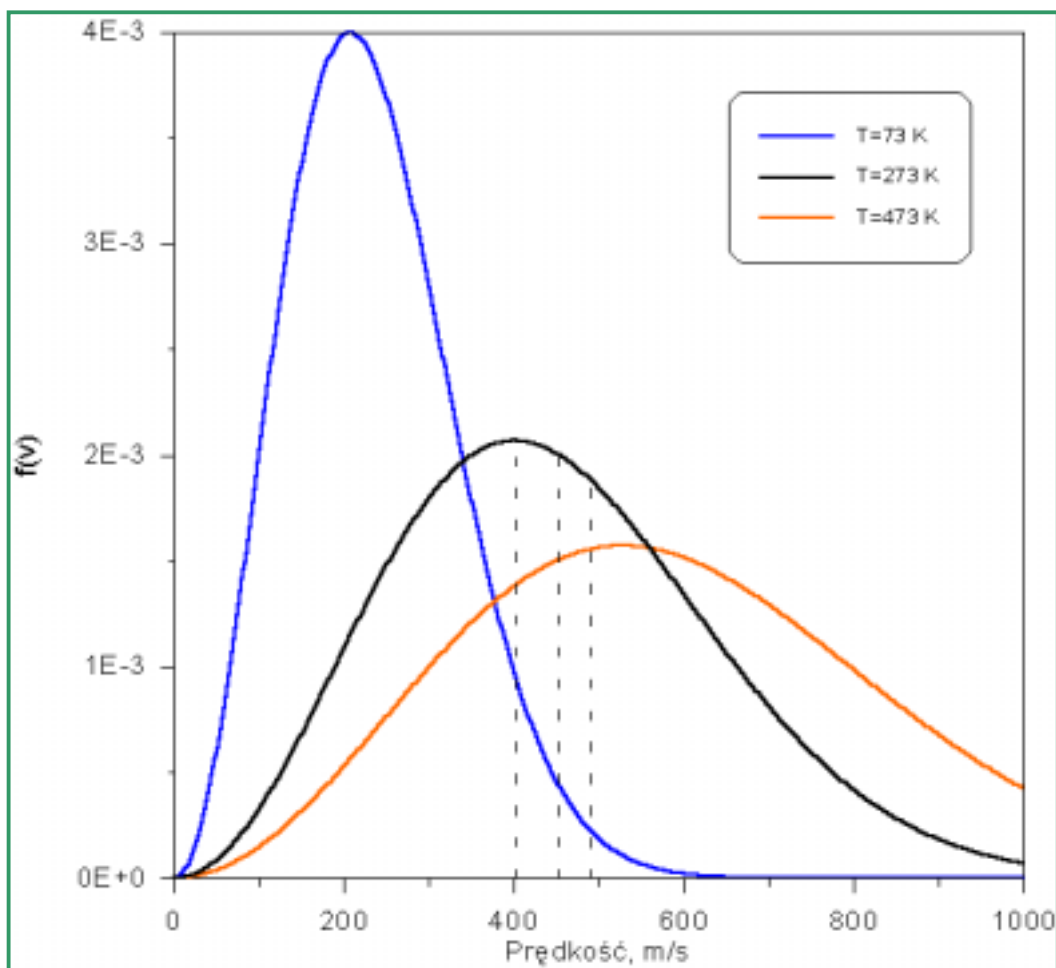
Iloczyn $N(v) \cdot \Delta v$ jest równy średniej liczbie cząsteczek gazu, których prędkości mieszczą się w przedziale wartości $(v, v + \Delta v)$.

$N(v)/N$ jest właściwie funkcją rozkładu gęstości prawdopodobieństwa dla wartości prędkości cząsteczki w gazie o temperaturze T .

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

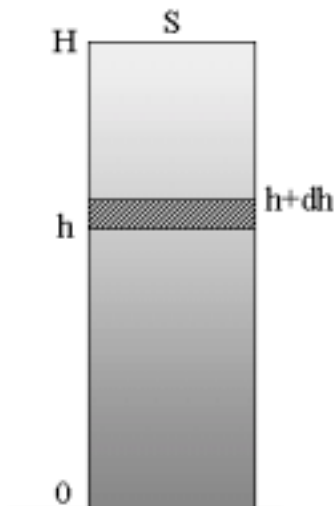
Charakterystyczne prędkości cząsteczek gazu

Nazwa	Definicja	Wzór	
prędkość najbardziej prawdopodobna	$v_p : f(v_p) = \max$	$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$	$v_p \cong 1,41 \sqrt{\frac{kT}{m}}$
prędkość średnia	$\bar{v} = \int_0^{\infty} f(v) \cdot v \cdot dv$	$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$	$\bar{v} \cong 1,59 \sqrt{\frac{kT}{m}}$
prędkość średnia kwadratowa	$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} f(v) \cdot v^2 \cdot dv$	$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$	$\sqrt{\overline{v^2}} \cong 1,73 \sqrt{\frac{kT}{m}}$



Wzór barometryczny

W naczyniu jest N cząsteczek



$$p(h + dh) < p(h) \quad p(h + dh) - p(h) = dp$$

$n(h)$ - koncentracja cząsteczek [m^{-3}]

$$dN = n(h) S dh$$

$$dM = dN m = m n(h) S dh$$

$$dQ = m g n(h) S dh$$

$$dp = -\frac{dQ}{S} = -m g n(h) dh \quad (*)$$

Na podstawie równania stanu gazu

$$pV = NkT \quad \Rightarrow \quad p = nkT$$

i stąd

$$dp = k T dn$$

Podstawiamy do (*) i otrzymujemy równanie różniczkowe

$$k T dn = -m g n(h) dh$$

$$\frac{dn}{n} = -\frac{m g}{k T} dh$$

Całkując obustronnie otrzymujemy

$$\ln n(h) = -\frac{mg}{kT} h + C$$

$$n(h) = e^{-\frac{mg}{kt}h+C} = e^C e^{-\frac{mg}{kt}h} = C' e^{-\frac{mg}{kt}h}$$

Wartość stałej całkowania C' znajdziemy wykorzystując warunek

$$S \int_0^H n(h) dh = N$$

że wszystkich cząstek w naczyniu jest N .

$$S C \int_0^H e^{-\frac{mgh}{kT}} dh = S \frac{kT}{mg} (1 - e^{-\frac{mgH}{kT}}) C = N$$

$$C = \frac{N m g}{S k T (1 - e^{-\frac{mgH}{kT}})}$$

$$n(h) = \frac{m g}{S k T (1 - e^{-\frac{mgH}{kT}})} N e^{-\frac{mgh}{kT}}$$

wzór barometryczny

$$(\text{inaczej } p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}})$$

Funkcja $n(h)$ przedstawia właściwie zależność średniej koncentracji cząsteczek gazu na wysokości h w polu grawitacyjnym.

Porównajmy ją z funkcją rozkładu Maxwell'a

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

Rozkład prawdopodobieństwa względem prędkości

$$\frac{n(h)Sdh}{N} = \frac{m g}{k T (1 - e^{-\frac{mgH}{kT}})} e^{-\frac{mgh}{kT}} dh$$

$$g(h)dh = \frac{m g}{k T (1 - e^{-\frac{mgH}{kT}})} e^{-\frac{mgh}{kT}} dh$$

Rozkład prawdopodobieństwa względem wysokości

Obie są funkcjami rozkładu prawdopodobieństwa znalezienia w gazie cząsteczki

– o prędkości z przedziału $(v, v+dv)$

– na wysokości z przedziału $(h, h+dh)$

jedna przedstawia rozkład prawdopodobieństwa w „przestrzeni” prędkości, druga w przestrzeni (w zwykłym sensie).

Wspólnym elementem obu funkcji jest czynnik wykładniczy $e^{-\frac{E}{kT}}$, gdzie E jest energią cząsteczki.

Jeżeli przemnożymy te funkcje przez siebie, to otrzymamy

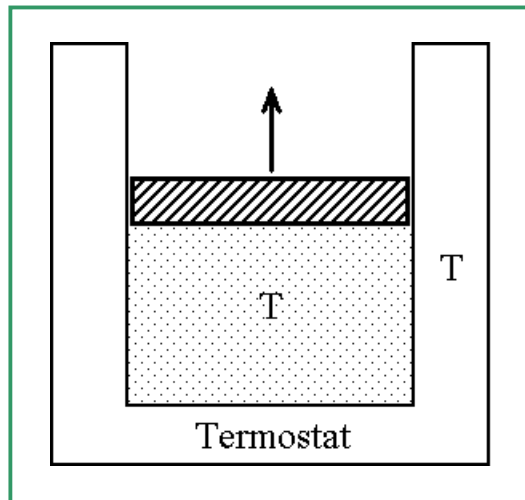
$$f'(v, h) = Av^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2} + mgh\right)/kT} \quad A = A(m, T)$$

Funkcja $f'(v, h)$ przedstawia pełną informację o cząsteczce, dostępną w ramach termodynamiki (opisu statystycznego).

W mechanice klasycznej pełna informacja obejmowała dokładne wartości \vec{r} i \vec{v} . W termodynamice, która jest statystycznym opisem układu bardzo wielu cząsteczek, możliwe jest tylko podanie funkcji rozkładu gęstości prawdopodobieństwa, że cząsteczka znajduje się w miejscu $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$ i ma prędkość $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$.

20. Przemiany gazu doskonałego

Rozprężanie izotermiczne gazu doskonałego



Dzięki kontaktowi z termostatem temperatura gazu jest równa temperaturze termostatu T i stała.

$$T = \text{const} \Rightarrow dU = 0$$

$$dU = \delta Q - pdV = 0$$

$$\delta Q = pdV$$

dostarczone ciepło w całości zamieniane jest na pracę wykonywaną przez gaz

$$\Delta Q = -\Delta W \quad \Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Z równania stanu gazu otrzymujemy związek między p i V

$$pV = \mu RT \Rightarrow p = \mu RT \frac{1}{V}$$

$$\Delta W = -\mu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -\mu RT \ln V \Big|_{V_1}^{V_2} = \mu RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Praca wykonywana nad gazem wynosi zatem

$$\Delta W = \mu RT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

przy rozprężaniu $V_2 > V_1$ i $\Delta W < 0$ gaz wykonuje pracę

przy sprężaniu $V_2 < V_1$ i $\Delta W > 0$ otoczenie wykonuje pracę nad gazem

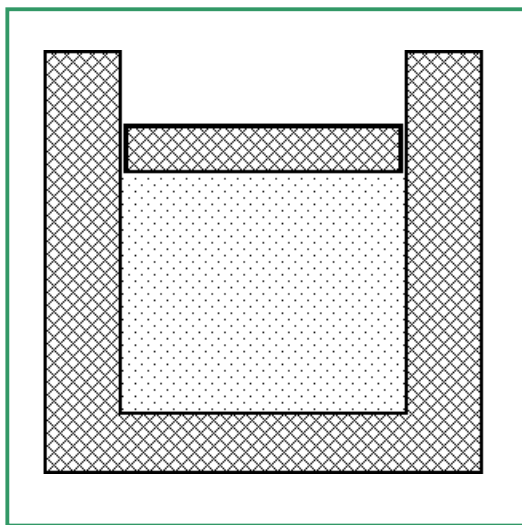
Ciepło przekazywane do układu (gazu) wynosi w tej przemianie

$$\Delta Q = -\Delta W = \mu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

przy rozprężaniu $V_2 > V_1$ i $\Delta Q > 0$ gaz pobiera ciepło

przy sprężaniu $V_2 < V_1$ i $\Delta Q < 0$ gaz oddaje ciepło

Przemiana adiabatyczna gazu doskonałego



Tym razem gaz znajduje się w naczyniu o doskonale izolujących ściankach – adiabatycznych. Oznacza to, że

$$\delta Q = 0$$

$$dU = -pdV$$

$$C_V dT = -pdV \quad (*)$$

Równanie stanu gazu różniczkujemy obustronnie

$$pV = \mu RT$$

$$pdV + Vdp = \mu R dT$$

i podstawiamy

$$dT = \frac{1}{\mu R} (pdV + Vdp)$$

do równania (*), otrzymując

$$\frac{C_V}{\mu R} (pdV + Vdp) = -pdV$$

$$\left(\frac{c_V}{R} + 1 \right) pdV + \frac{c_V}{R} Vdp = 0 \quad \Big| \cdot R$$

$$(c_V + R)pdV + c_V Vdp = 0$$

$$c_p pdV + c_V Vdp = 0 \quad | : c_V$$

$$\frac{c_p}{c_V} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Całkujemy to ostatnie równanie różniczkowe

$$\frac{c_p}{c_V} \ln V + \ln p = \ln C \quad \ln C - \text{stała całkowania}$$

$$\ln pV^\kappa = \ln C \quad \kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V}$$

Ostatecznie otrzymujemy równanie przemiany adiabatycznej

$$pV^\kappa = \text{const}$$

Praca w przemianie adiabatycznej

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\kappa} dV = - \frac{C}{1-\kappa} V^{1-\kappa} \Big|_{V_1}^{V_2} = \frac{C}{\kappa-1} (V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa})$$

gdzie stałą wartość można przedstawić jako, np. $C = p_1 V_1^\kappa$

$$\Delta W = \frac{p_1 V_1^\kappa}{\kappa-1} \left(\frac{1}{V_2^{\kappa-1}} - \frac{1}{V_1^{\kappa-1}} \right) = \frac{p_1 V_1}{\kappa-1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} - 1 \right]$$

przy rozprężaniu
adiabatycznym

$$V_2 > V_1 \text{ i } \Delta W < 0$$

gaz wykonuje pracę

przy sprężaniu
adiabatycznym

$$V_2 < V_1 \text{ i } \Delta W > 0$$

otoczenie wykonuje
pracę nad gazem

$$\Delta Q = 0$$

$$\Delta U = \Delta W$$

W przemianie adiabatycznej gaz nie wymienia ciepła z otoczeniem. Zmiana energii wewnętrznej równa jest pracy wykonanej nad układem

$$\Delta U = \Delta W = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa - 1} - 1 \right]$$

Jeżeli rzeczywisty proces przebiega na tyle szybko, że wymiana ciepła jest do zaniedbania w porównaniu z całkowitą zmianą energii wewnętrznej to przemianę można uważać za adiabatyczną.

Przemiana izochoryczna (oddziaływanie termiczne)

$$V = \text{const} \Rightarrow p dV = 0$$

$$dU = \delta Q \quad \Delta U = \Delta Q$$

$$\Delta U = \Delta Q = C_V \cdot \Delta T = \mu c_V (T_2 - T_1)$$

Przemiana izobaryczna

$$p = \text{const}$$

$$pV = \mu RT \Rightarrow T = \frac{p}{\mu R} V \quad \text{lub} \quad V = \frac{\mu R}{p} T$$

$$\underline{\Delta Q} = \underline{\mu c_p (T_2 - T_1)} = \underline{\frac{c_p p}{R} (V_2 - V_1)}$$

$$\underline{\Delta W} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \underline{p(V_1 - V_2)} = \underline{\mu R (T_1 - T_2)}$$

$$\underline{\Delta U} = \Delta Q + \Delta W = \mu (c_p - R) (T_2 - T_1) = \underline{\mu c_V (T_2 - T_1)}$$

Przemiana politropowa

$$pV^\gamma = \text{const} \quad \gamma > 1 - \text{wykładnik politropy}$$

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

$$\Delta U = \mu c_V (T_2 - T_1)$$

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W$$