

Tlak plynu a stavová rovnice podle kinetické teorie

V této kapitole prozkoumáme vzájemné působení ideálního plynu (za termodynamické rovnováhy) s povrchem pevné látky, která ho obklopuje (stěny nádoby) a vysvětlíme (a vypočítáme) tlak plynu jako důsledek mechanických nárazů hmotných částic - molekul - na tuto stěnu.

Z předchozích kapitol víme, že plyn lze považovat za soustavu velkého počtu nepatrných hmotných částic – molekul, které se neustále pohybují tzv. neuspořádanými pohyby. V případě ideálního plynu pak můžeme zanedbat jejich vzájemné působení (síly). Molekuly se proto chovají jako volné částice a pohybují se podle Newtonova zákona setrvačnosti rovnoměrným přímočarým pohybem. Přestože směry pohybů jednotlivých molekul jsou zcela náhodné, stejně jako velikosti rychlostí, lze v případě termodynamické rovnováhy určit s pomocí statistického Maxwellova rozdělení alespoň střední hodnoty (velikosti) rychlosti.

To využijeme v našich následujících výpočtech a budeme předpokládat, že molekuly (hmotnosti m) se všechny pohybují stejnou rychlostí - a to střední rychlostí v_{ef} (viz minulá kapitola, tato tzv. efektivní rychlost je principiálně spojena se střední energií molekuly a proto dobře popisuje silové – dynamické – procesy, kterých se molekuly zúčastňují).

Dále uvážíme, že obecně podle principu skládání pohybů každý rovnoměrný přímočarý pohyb - a celkem tedy také pohyby všech molekul - lze rozložit na stejné (tedy rovnoměrné přímočaré) pohyby na třech souřadných osách kartézské soustavy. To lze interpretovat také tak, že soubor neuspořádaných pohybů molekul v prostoru lze nahradit souborem stejných pohybů jen na souřadných osách.

Dospěli jsme tak ke zdůvodnění dalšímu předpokladu, že samotné molekuly se v plynu pohybují pouze ve směru souřadných os. Na každé ose jsou pak možné dvě orientace pohybu – ve směru její kladné nebo záporné části, každá molekula má tedy 6 možných směrů a orientací pohybu.

Protože při neuspořádaných pohybech molekul nejsou žádné směry ani orientace preferovány, můžeme ve velkém statistickém souboru očekávat, že na každou možnou orientaci pohybu připadne $\frac{1}{6}$ celkového počtu částic.

To jsou tedy jediné dva předpoklady nejjednoduššího modelu ideálního plynu v termodynamické rovnováze, který bude použit k výpočtům v této kapitole :

1) všechny molekuly se pohybují stejnou střední rychlostí

2) a pouze ve směru kartézských souřadných os (se 2 orientacemi)

Na první pohled se jedná o velmi zjednodušující a primitivní - typicky „středoškolský“ model, který zřejmě může posloužit pouze ke hrubému kvalitativnímu popisu v plynu probíhajících procesů.

Opak je však pravdou – výsledky tohoto modelu se přesně shodují s exaktním výpočtem, ve kterém se započítávají (pomocí integrace) všechny možné velikosti rychlostí molekul od nuly do nekonečna a

všechny možné směry neuspořádaných pohybů molekul (viz např. učební texty předmětu FYTV - „Fyzika a technika vakua“).

Tato překvapující shoda je způsobena tím, že náš plyn představuje skutečně velmi veliký statistický soubor - s nepředstavitelným počtem částic řádu Avogadrova čísla ($6 \cdot 10^{23}$) - což zaručuje rovnoměrné rozdělení pohybů částic do všech směrů a orientací - a že tento soubor je ve stavu termodynamické rovnováhy - pak dobře platí vztahy pro střední rychlosti molekul.

Dále ale ještě musíme učinit nějaký principiální předpoklad o zkoumaném procesu – o nárazech molekul na povrch stěny nádoby :

Jistě lze velmi lehce přijmout představu, že se nepatrná molekula podobá malému pružnému míčku, který se odrazí od nesrovnatelně mohutnější podlahy pod stejným úhlem (od kolmice) a se stejně velkou rychlostí jako dopadl (a proto se vrátí zpět do stejné výšky, ze které padal). Při tomto pružném odrazu se nezmění velikost rychlosti, jen její směr - nedochází tedy ke ztrátě kinetické energie. Třetím předpokladem našeho výpočtu proto budou :

3) pružné nárazy molekul na stěnu

Na rozdíl od předchozích dvou předpokladů pak tento předpoklad vypadá na první pohled velmi rozumně a přijatelně ale situaci zjednodušuje ještě výraznějším způsobem – ve skutečnosti pouze část molekul (například 50 %) se odrazí od povrchu pružně – ostatní odrazy jsou výrazně nepružné - tzn. rychlost odražené molekuly je menší než rychlost molekuly dopadající, protože část kinetické energie dopadající molekuly se přemění na teplo.

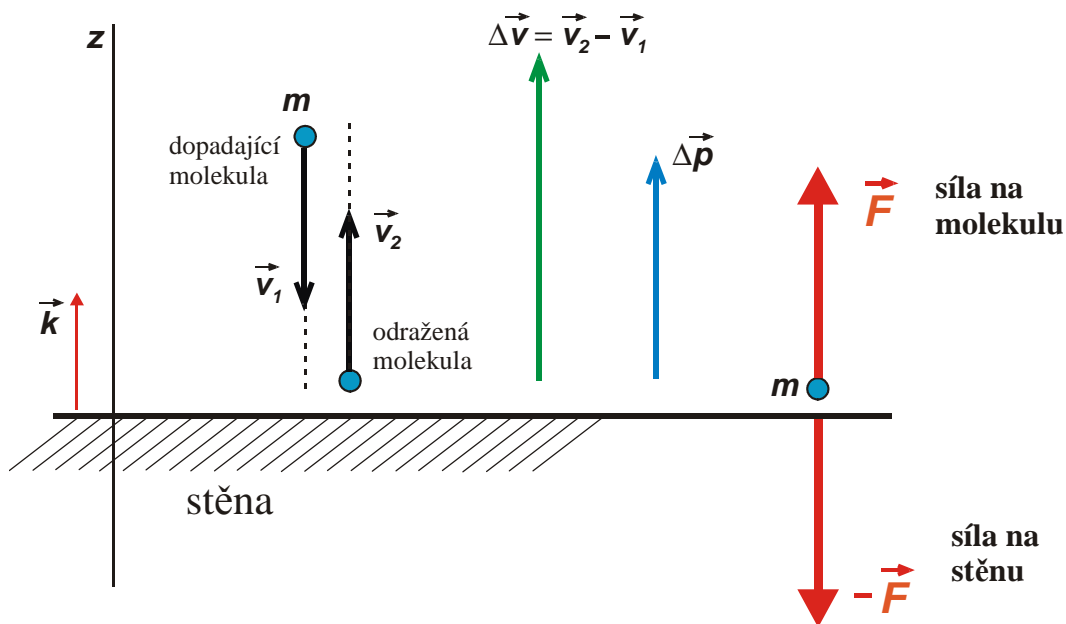
Tento proces je pak dále zkomplikován tzv. jevem adsorpce (plynu), při kterém jsou molekuly „zachyceny“ povrchovými silami a určitou dobu na povrchu setrvávají a teprve po uplynutí této doby se od povrchu odpoutávají (jev desorpce plynu) - přitom jejich rychlost může být libovolná – menší i větší než původní rychlost dopadu.

Přesto ani tento nereálný předpoklad 100 % - ních pružných srážek kupodivu nevnese do našeho výpočtu žádnou chybu – situaci opět zachraňuje velký počet molekul plynu a stav termodynamické rovnováhy plynu, včetně – a to musíme ještě doplnit – včetně stěn nádoby, která plyn uzavírá. To konkrétně znamená, že plyn i stěny budou mít stejnou a neměnnou teplotu (tento stav podle 1. principu termodynamiky vždy po určité relaxační době nastane - viz kapitola o vratných a nevratných procesech).

Potom ovšem molekuly na stěnu dopadající i molekuly stěnu opouštějící musí mít v průměru stejnou rychlost jako při pružném odrazu. Kdyby totiž například molekuly opouštějící stěnu měly menší rychlosti – tedy menší kinetické energie než molekuly dopadající – pak rozdíl energií by dostala stěna (její částice) a musela by se zahřát na vyšší teplotu – což je ve spor s předpokladem rovnovážného stavu.

Nyní se věnujeme konkrétnímu výpočtu tlaku plynu za uvedených prodiskutovaných předpokladů :

Kolmo na stěnu položíme některou ze souřadných os - pak budou molekuly pohybující se ve směru této osy dopadat kolmo a také se budou kolmo odrážet (viz obrázek) :



Jestliže využijeme jednotkový vektor této osy, můžeme rychlost dopadající a odražené molekuly napsat :

$$\vec{v}_1 = -v_{ef} \cdot \vec{k}$$

$$\vec{v}_2 = v_{ef} \cdot \vec{k}$$

Uvažme, že změnu hybnosti molekuly po odrazu lze napsat :

$$\Delta \vec{p} = \vec{p}_2 - \vec{p}_1 = m\vec{v}_2 - m\vec{v}_1 = m(\vec{v}_2 - \vec{v}_1)$$

Protože obě rychlosti mají stejnou velikost (rovnou podle předpokladu efektivní rychlosti), má vektor změny hybnosti velikost :

$$|\Delta \vec{p}| = \Delta p = m \cdot 2v_{ef} = 2 \cdot m v_{ef}$$

Tato změna hybnosti nastala za nějakou dobu Δt (doba nárazu, srážky) a podle 2. Newtonova zákona je důsledkem silového působení druhého tělesa - stěny. Síla působila na molekulu jistě po celou dobu nárazu a její impuls se musí rovnat právě změně této hybnosti :

$$\vec{F} \cdot \Delta t = \Delta \vec{p}$$

Pro sílu, kterou působila stěna na molekulu, tedy platí :

$$\vec{F} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$$

(Vidíme, že je to vlastně pohybová rovnice, vyjádření síly jako časové změny hybnosti)

Protože změna hybnosti je kolmá ke stěně, má tento směr i vektor síly působící na molekulu (a orientaci od stěny) - a tedy při známém směru vektorů můžeme počítat pouze s jejich velikostmi :

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

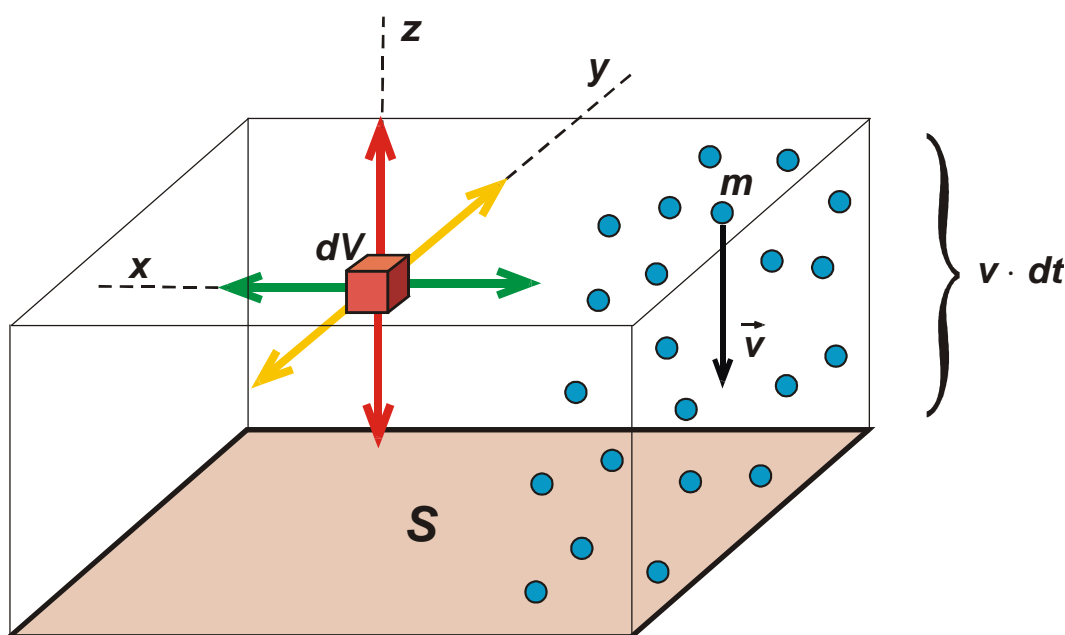
A dále - podle 3. Newtonova zákona – zákona akce a reakce – také molekula působí na stěnu nějakou silou – silou stejně velikou a opačně orientovanou (viz obr.).

Tato síla je tedy také kolmá na stěnu (a má orientaci do stěny) - a tím je také dobře zdůvodněno, proč silové působení plynu na stěnu – **tlak** – má **vždy směr normály** k této stěně.

Na stěnu ovšem naráží ne jedna, ale obrovské množství molekul - **výsledná síla** pak vzniká jako součet jednotlivých sil od nárazů všech těchto molekul - tedy jako součet jejich jednotlivých změn hybností – což je celková změna hybnosti všech dopadajících molekul (za jednotku času).

Abychom mohli zachytit nárazy více molekul, musíme pro výpočet zvolit časový interval poněkud větší než doba jedné srážky. Tato doba sice v předchozích rovnicích nebyla označena diferenciálem, ale je skutečně nepatrná – asi $1 \cdot 10^{-13}$ sec. - proto časový interval i o několik řádů větší může být nyní diferenciálem označen.

Vypočítejme tedy celkovou změnu hybnosti $d\vec{p}$ všech molekul , které za nějaký čas dt dopadnou na stěnu o ploše S . Protože už známe změnu hybnosti jedné molekuly, postačí jen zjistit, kolik těchto molekul dopadne za dobu dt (tj. během ní) na plochu S .



Uvažme, že molekuly se pohybují (mezi srážkami) jako volné částice (nepůsobí na ně žádná síla) přímočarým rovnoměrným pohybem. Za zkoumaný čas dt proto každá molekula urazí stejnou dráhu :

$$v_{ef} \cdot dt$$

Tedy za předpokladu, že se určitá molekula pohybuje směrem ke stěně - pak na ni během tohoto času také dopadne, jestliže její vzdálenost od stěny je menší než uvedená dráha.

Jinak řečeno : na stěnu během doby dt dopadnou všechny molekuly , které jsou (v daném čase) v blízkosti stěny až do (kolmé) vzdálenosti $v_{ef} \cdot dt$ (a pohybují se směrem k ní) - a to jsou všechny molekuly obsažené v pravouhlém kvádru, který má **objem** (základna krát výška, viz obr.) :

$$S \cdot v_{ef} \cdot dt$$

Jejich konkrétní počet získáme vynásobením tohoto objemu koncentrací molekul (tj. počtem molekul v jednotkovém objemu), kterou zjistíme z celkového objemu plynu V a celkového počtu molekul N :

$$n = \frac{N}{V} \quad \text{koncentrace molekul plynu}$$

Tedy počet molekul ve vyznačeném objemu je :

$$\Delta N = n \cdot S \cdot v_{ef} \cdot dt = \frac{N}{V} \cdot S \cdot v_{ef} \cdot dt$$

To je ovšem počet všech molekul v tomto objemu, ale podle úvahy na počátku této kapitoly jen jejich určitá část – a to $1/6$ - se pohybuje směrem ke stěně, tj. :

$$\frac{1}{6} \cdot \Delta N = \frac{1}{6} \cdot \frac{N}{V} \cdot S \cdot v_{ef} \cdot dt$$

Protože změna hybnosti jedné molekuly při srážce se stěnou je $2 m v_{ef}$, potom celková změna velikosti hybnosti všech těchto molekul za uvedený čas je :

$$dp = \frac{1}{6} \cdot \Delta N \cdot 2 m v_{ef} = \frac{1}{6} \cdot \frac{N}{V} \cdot S \cdot v_{ef} \cdot dt \cdot 2 m v_{ef} = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot S \cdot dt \cdot m \cdot v_{ef}^2$$

Pak podle 2. Newtonova zákona můžeme vypočítat celkovou velikost síly, která způsobila tuto změnu hybnosti - a ta je také rovna velikosti síly působící na stěnu plochy S :

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{1}{dt} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot S \cdot dt \cdot m \cdot v_{ef}^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot S \cdot m \cdot v_{ef}^2$$

Nakonec stanovíme tlak, podle jeho definice jako sílu působící (přečtenou) na jednotkovou plochu, a ještě provedeme malou formální úpravu (vynásobení a vydělení stejným číslem) :

$$p = \frac{F}{S} = \frac{1}{S} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot S \cdot m \cdot v_{ef}^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot m \cdot v_{ef}^2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} \cdot m \cdot v_{ef}^2 \cdot \frac{2}{2}$$

Vidíme pak, že pravá strana rovnice vlastně obsahuje **celkovou kinetickou energii** všech molekul plynu, což se u ideálního plynu rovná **vnitřní energii** :

$$E_{kin} = U = N \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot v_{ef}^2$$

Dostáváme proto velmi jednoduchý vztah :

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_{kin}}{V}$$

A po vynásobení objemem :

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot E_{kin}$$

základní rovnice kinetické teorie

Tato rovnice už v první polovině 19.století ukázala **jednoznačné spojení** termodynamických veličin s mechanickými vlastnostmi molekul plynu a položila základ dále pak úspěšně rozvíjené statistické termodynamice, později také na kvantovém základě.

A když nakonec za vnitřní energii dosadíme její vyjádření pomocí teploty, které jsme našli v minulé kapitole :

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

Dostaneme překvapivě :

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T = \nu \cdot R \cdot T$$

Nebo-li nejznámější rovnici ideálního plynu :

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$$

stavová rovnice ideálního plynu

Aplikací zákonů klasické mechaniky na termodynamickou soustavu jsme tedy odvodili přesný standardní tvar stavové rovnice ideálního plynu se všemi čtyřmi stavovými veličinami.