

23. Kinetyczna teoria gazów - I

23-1. Wstęp

W *termodynamice* mamy do czynienia wyłącznie ze zmiennymi makroskopowymi, takimi jak ciśnienie, temperatura i objętość. Jej podstawowe zasady wyrażone w tych zmiennych nie mówią nam nic o tym, że materia jest zbudowana z atomów. Natomiast w *mechanice statystycznej*, obejmującej ten sam zakres zagadnień co termodynamika, z góry zakłada się istnienie atomów. Podstawowymi prawami mechaniki statystycznej są prawa mechaniki, zastosowane do atomów tworzących układ.

Należy jasno powiedzieć, że żadna z istniejących elektronowych maszyn liczących nie jest w stanie rozwiązać zagadnienia związanego z zastosowaniem praw mechaniki do każdego atomu, powiedzmy jakiegoś gazu, oddzielnie. Nawet gdyby taka maszyna istniała, nie moglibyśmy wykorzystać otrzymanych przy jej pomocy wyników, gdyż byłoby ich zbyt wiele. Na szczęście, jeżeli chcemy zbadać jedynie makroskopowe zachowanie się gazu, szczegółowe losy poszczególnych atomów nie są istotne. Stosujemy więc prawa mechaniki *statystycznie* i stwierdzamy, że wszystkie zmienne termodynamiczne dadzą się wyrazić jako pewne średnie parametrów atomowych. Przykładem może być ciśnienie wywierane przez gaz na ścianki naczynia, w którym jest on zamknięty. Jest ono równe średniemu pędowi, jaki atomy gazu przekazują ściankom naczynia w jednostce czasu i na jednostkę powierzchni. Liczba atomów w układach makroskopowych jest zazwyczaj tak duża, że średnie tego typu są w istocie bardzo dobrze określonymi wielkościami.

Zasady mechaniki możemy stosować statystycznie do zbiorowisk atomów, na dwóch różnych poziomach opisu.

1. Na poziomie *teorii kinetycznej** postępujemy w sposób bardziej fizyczny, posługując się stosunkowo prostymi matematycznymi technikami uśredniania. W tym rozdziale wykorzystamy te metody w celu głębszego zrozumienia takich pojęć, jak ciśnienie, temperatura, ciepło właściwe i energia wewnętrzna, z atomowego punktu widzenia. Teorię kinetyczną stworzyli Robert Boyle (1627—1691), Daniel Bernoulli (1700—1782), James Joule (1818—1889), A. Krönig (1822—1879), Rudolf Clausius (1822—1888) i Clerk Max-

* W polskich podręcznikach fizyki częściej używa się nazwy teoria kinetyczno-cząsteczkowa (przyp. tłum.).

well (1831—1879)*. W tej książce teorię kinetyczną stosujemy tylko do gazów, ponieważ w gazach oddziaływanie pomiędzy atomami jest znacznie słabsze niż w cieczech i ciałach stałych, co bardzo upraszcza problemy matematyczne.

2. Na innym poziomie zasady mechaniki możemy stosować statystycznie, posługując się metodami bardziej formalnymi i abstrakcyjnymi niż te, które stosujemy w teorii kinetycznej. Teorię tego typu, zwaną *mechaniką statystyczną*, rozwinęli między innymi J. Willard Gibbs (1839—1903) i Ludwig Boltzmann (1844—1906). Teoria kinetyczna jest jedną z gałęzi mechaniki statystycznej. Korzystając z metod statystycznych można wyprowadzić zasady termodynamiki, które w ten sposób stają się gałęzią mechaniki. W najpełniejszej formie mechaniki statystycznej (tzn. w *kwantowej mechanice statystycznej*) do opisu układu wielu atomów wprowadza się, stosowane statystycznie, prawa mechaniki kwantowej zamiast praw mechaniki klasycznej.

23-2. Gaz doskonały — opis makroskopowy

W naczyniu o objętości V znajduje się gaz o masie $n\mu$; μ jest masą molową (g/mol), a n ilością moli. Gęstość ρ tego gazu jest równa $n\mu/V$. Jasne jest, że usuwając pewną ilość gazu ze zbiornika (zmniejszając n) albo umieszczając gaz w większym zbiorniku (zwiększając V), możemy zmniejszyć ρ . Na podstawie doświadczeń stwierdzamy, że przy dostatecznie małych gęstościach — dla wszystkich gazów, niezależnie od ich składu chemicznego — otrzymuje się pewne proste zależności między zmiennymi termodynamicznymi p , V i T . Prowadzi to do koncepcji *gazu doskonałego*, to znaczy gazu, który zachowywałby się w taki sam prosty sposób w dowolnych warunkach. W tym paragrafie podajemy definicję makroskopową, czyli termodynamiczną, gazu doskonałego. W paragrafie 23-3 gaz doskonały zdefiniujemy mikroskopowo, z punktu widzenia teorii kinetycznej, i zobaczymy, czego możemy się dowiedzieć porównując te dwa podejścia.

Gdy dana masa $n\mu$ gazu znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, możemy zmierzyć jego ciśnienie p , temperaturę T i objętość V . Doświadczenie wykazuje, że dla dostatecznie małych gęstości (1) przy danej masie gazu utrzymywanego w stałej temperaturze jego ciśnienie jest odwrotnie proporcjonalne do objętości (prawo Boyle'a) i (2) przy danej masie gazu utrzymywanego pod stałym ciśnieniem objętość jest wprost proporcjonalna do temperatury (prawo Charlesa i Gay-Lussaca). Możemy podsumować te dwa wyniki doświadczalne pisząc zależność

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad (\text{dla ustalonej masy gazu}). \quad (23-1)$$

Objętość zajmowana przez gaz przy stałym ciśnieniu i temperaturze jest proporcjonalna do jego masy. Wobec tego stała w równaniu (23-1) również musi być proporcjonalna do masy gazu. W paragrafie 22-2 widzieliśmy (patrz rys. 22-2), że badania ciepła właściwego ciała stałego ulegają znacznemu uproszczeniu, gdy zamiast próbek mających

* Interesujące aspekty teorii kinetycznej można znaleźć w artykule: S. G. Brush, John James Waterston and Kinetic Theory of Gases, *American Scientist*, June 1961.

takie same masy w gramach porównujemy próbki zawierające jednakowe liczby cząsteczek. Posługiwaliśmy się tam jako jednostką masy masą molową. Zrobmy to także teraz.

Z wymienionych powodów stałą w równaniu (23-1) zapiszemy w postaci nR , gdzie n jest liczbą moli gazu, a R — stałą, którą należy określić na podstawie doświadczenia. Nasze przewidywanie, że rozważania uproszczą się, gdy będziemy porównywać ilości gazów odmierzane w molach, jest uzasadnione, ponieważ doświadczenie wykazuje, że przy dostatecznie małych gęstościach R ma taką samą wartość dla wszystkich gazów, mianowicie

$$R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 1,986 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}.$$

R jest nazywane *uniwersalną stałą gazową*. Przepisujemy więc równanie (23-1) w postaci

$$pV = nRT \quad (23-2)$$

i definiujemy gaz doskonały jako taki gaz, który spełnia to równanie w dowolnych warunkach. W rzeczywistości nie istnieje nic takiego, jak gaz naprawdę doskonały. Jest to tylko bardzo proste i pożyteczne pojęcie, związane z rzeczywistością jedynie tym, że wszystkie realnie istniejące gazy (gazy rzeczywiste) zbliżają się w swym zachowaniu do abstrakcyjnego gazu doskonałego, jeśli ich gęstość jest dostatecznie mała. Równanie (23-2) nazywane jest *równaniem stanu gazu doskonałego*.

Z równania (23-2) widzimy, że gdybyśmy mogli wypełnić kolbę termometru gazowego o stałej objętości gazem doskonałym, wówczas moglibyśmy określać temperaturę na podstawie odczytu jego ciśnienia, tzn.

$$T = 273,16 \text{ K} \frac{p}{p_{tr}} \quad (\text{gaz doskonały}).$$

p_{tr} jest tu ciśnieniem gazu w punkcie potrójnym wody, w którym temperatura wynosi z definicji 273,16 K. W praktyce musimy wypełniać kolbę termometru gazem rzeczywistym i określać temperaturę na drodze ekstrapolacji do zerowej gęstości, posługując się równaniem (21-4),

$$T = 273,16 \text{ K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (\text{gaz rzeczywisty}).$$

Gdybyśmy mieli do dyspozycji gaz doskonały (którego jednak nie mamy), ekstrapolacja byłaby zbędna.

Przykład 1. Cylinder zawiera tlen o temperaturze 20°C, ciśnieniu 15 atm i objętości 100 l. Obniżenie tła w cylindrze powoduje zmniejszenie objętości zajmowanej przez gaz do 80 l i wzrost temperatury do 25°C. Jakie jest obecnie ciśnienie gazu, przy założeniu, że tlen zachowuje się w tych warunkach jak gaz doskonały?

Ponieważ masa gazu pozostaje nie zmieniona, na podstawie równania (23-1) możemy napisać

$$\frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{p_f V_f}{T_f}.$$

Nasze warunki początkowe są następujące:

$$p_i = 15 \text{ atm}, \quad T_i = 293 \text{ K}, \quad V_i = 100 \text{ l}.$$

Warunki końcowe

$$p_f = ?, \quad T_f = 298 \text{ K}, \quad V_f = 80 \text{ l}.$$

Stąd

$$p_f = \frac{T_f}{V_f} \frac{p_i V_i}{T_i} = \frac{298 \text{ K}}{80 \text{ l}} \cdot \frac{15 \text{ atm} \cdot 100 \text{ l}}{293 \text{ K}} = 19 \text{ atm}.$$

Przykład 2. Obliczyć pracę przypadającą na jeden mol gazu doskonałego rozprężającego się izotermicznie, tzn. w stałej temperaturze, od objętości początkowej V_i do objętości końcowej V_f . Wykonana praca może być przedstawiona jako

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV.$$

Z równania stanu gazu doskonałego otrzymujemy

$$p = \frac{nRT}{V},$$

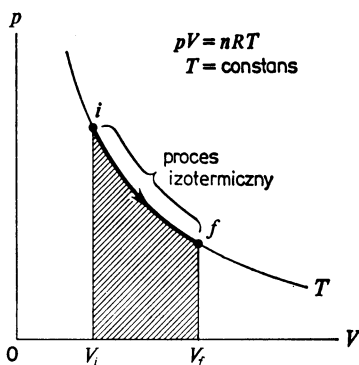
tak że W/n , praca na jeden mol, jest równa

$$\frac{W}{n} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV.$$

Temperatura jest stała, więc wzór

$$\frac{W}{n} = RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

określa pracę wykonaną przez jeden mol gazu doskonałego w procesie izotermicznego rozprężania w temperaturze T od objętości początkowej V_i do objętości końcowej V_f .



Rys. 23-1. Przykład 2. Zacieniowana powierzchnia obrazuje pracę wykonaną przez n moli gazu w procesie jego rozprężania od objętości V_i do objętości V_f w stałej temperaturze

Zauważmy, że gdy gaz rozszerza się, tzn. gdy $V_f > V_i$, praca wykonana przez gaz jest dodatnia; gdy gaz jest sprężany, tzn. gdy $V_f < V_i$, praca wykonana przez gaz jest ujemna. Jest to zgodne z konwencją znaków przyjętą dla W w pierwszej zasadzie termodynamiki. Wykonana praca jest przedstawiona na rys. 23-1 jako zacieniowana powierzchnia. Gruba linia jest izotermą, tzn. krzywą opisującą zależność p od V w stałej temperaturze.

Jak praktycznie można utrzymywać rozprężający się lub sprężany gaz w stałej temperaturze?

23-3. Gaz doskonały — definicja mikroskopowa

Gaz doskonały definiujemy z mikroskopowego punktu widzenia czyniąc następujące założenia (naszym następnym zadaniem będzie statystyczne zastosowanie zasad mechaniki do atomów gazu i wykazanie, że nasza mikroskopowa definicja jest zgodna z definicją makroskopową z poprzedniego paragrafu):

1. *Gaz składa się z cząsteczek, które można traktować jak punkty materialne.* Zależnie od rodzaju gazu, każda cząsteczka jest albo jednym atomem, albo grupą atomów.

Gdy gaz jest pierwiastkiem, bądź związkiem chemicznym w stanie trwałym, wszystkie cząsteczki gazu uważamy za identyczne.

2. *Cząsteczki poruszają się chaotycznie i podlegają zasadom dynamiki Newtona.* Cząsteczki poruszają się we wszystkich kierunkach i z różnymi prędkościami. Rozważając właściwości tego ruchu zakładamy, że przy podejściu mikroskopowym obowiązuje mechanika newtonowska. Podobnie jak to jest ze wszystkimi naszymi założeniami, założenie to będzie utrzymane lub odrzucone, w zależności od tego, czy wnioski, jakie z niego wyciągniemy, zostaną potwierdzone eksperymentalnie, czy nie.

3. *Calkowita liczba cząsteczek jest bardzo duża.* Kierunek i wartość prędkości ruchu cząsteczek przy zderzeniach ze ściankami naczynia lub z innymi cząsteczkami mogą się zmieniać skokowo. Dzięki tym zderzeniom każda cząsteczka będzie poruszać się zygzakiem (po linii łamanej). Niemniej jednak dzięki temu, że cząsteczek jest tak dużo, przyjmujemy, że wynikająca z tego wielka ilość zderzeń nie zmienia ogólnego rozkładu prędkości cząsteczek i bezładności ruchu.

4. *Objętość cząsteczek jest tak małą częścią objętości zajmowanej przez gaz, że można ją pominąć.* Cząsteczek może być bardzo dużo, ale są one niesłychanie małe. Wiemy, że objętość zajmowaną przez gaz można bez trudu zmieniać w szerokim zakresie wartości. Wiemy też, że po skropleniu gazu objętość zajmowana przez powstałą ciecz może być tysiące razy mniejsza od objętości gazu. Nasze założenie jest więc uzasadnione. Później uwzględnimy rzeczywiste rozmiary cząsteczek i przekonamy się, czy to założenie należy zmodyfikować czy nie.

5. *Poza momentem zderzenia na cząsteczki nie działają żadne siły.* Z założenia tego wynika, że pomiędzy zderzeniami cząsteczki poruszają się ze stałymi prędkościami. Ponieważ założyliśmy, że cząsteczki są bardzo małe, średnia odległość między cząsteczkami jest duża w porównaniu z ich rozmiarami. Zakładamy więc, że zasięg oddziaływania sił międzycząsteczkowych jest porównywalny z rozmiarami cząsteczek.

6. *Zderzenia są sprężyste, a czas ich trwania można pominąć.* Przy zderzeniach pomiędzy cząsteczkami oraz w zderzeniach ze ściankami naczynia pęd i (jak zakładamy) energia kinetyczna są zachowane. Ponieważ czas trwania zderzenia można pominąć w porównaniu z czasem upływającym pomiędzy zderzeniami, można również pominąć zmianę energii kinetycznej na potencjalną (i odwrotnie), jaka zachodzi podczas zderzenia.

23-4. Obliczenie ciśnienia na podstawie kinetycznej teorii gazu

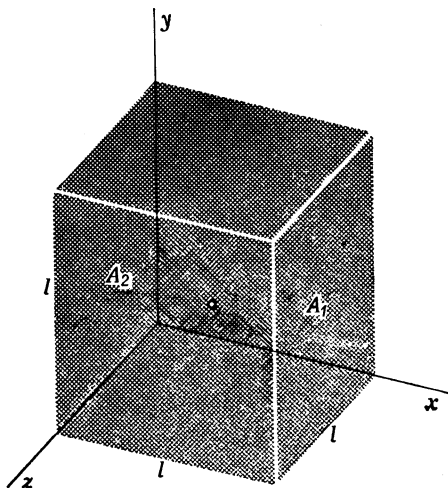
Obliczmy teraz ciśnienie gazu doskonałego na podstawie teorii kinetycznej. W celu uproszczenia sprawy będziemy rozważać gaz zamknięty w naczyniu sześciennym, którego ścianki są doskonale sprężyste. Niech każda krawędź ma długość l . Ścianki prostopadłe do osi x (rys. 23-2), każda o polu l^2 , oznaczamy A_1 i A_2 . Zajmijmy się cząsteczką, która ma prędkość v . Możemy rozłożyć v na składowe v_x , v_y i v_z w kierunkach równoległych do krawędzi sześcienu. Gdy cząsteczka ta uderza w ściankę A_1 , po odbiciu składowa jej prędkości w kierunku x ma zwrot przeciwny, a składowe v_y i v_z nie ulegają zmianie, w związku z czym zmiana pędu cząsteczki liczbowo równa jest

$$\text{pęd końcowy} - \text{pęd początkowy} = p_f - p_i = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x,$$

i ma kierunek prostopadły do A_1 . Ponieważ całkowity pęd jest zachowany, wynika stąd, że pęd przekazany ścianie A_1 wynosi $2mv_x$.

Przypuścimy, że omawiana cząsteczka osiąga ściankę A_2 nie zderzając się po drodze z żadną inną cząsteczką. Czas potrzebny na przełot przez cały sześcian będzie równy l/v_x . Przy ścianie A_2 zwrot składowej v_x prędkości cząsteczki znowu zostanie odwrócony, po czym cząsteczka powróci do A_1 . Przy założeniu, że w tym czasie nie ma zderzeń, droga tam i z powrotem zajmie czas $2l/v_x$. Stąd liczba zderzeń tej cząsteczki ze ścianką A_1 na jednostkę czasu jest równa $v_x/2l$, tak że szybkość przekazywania pędu ścianie wynosi

$$2mv_x \frac{v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l}.$$



Rys. 23-2. Pudło sześcienne o krawędzi l , zawierające gaz doskonały. Przedstawiono cząsteczkę poruszającą się w kierunku ścianki A_1

W celu otrzymania całkowitej siły działającej na A_1 , to znaczy szybkości, z jaką pęd jest przekazywany ścianie A_1 przez wszystkie cząsteczki gazu, musimy zsumować xv_x^2/l dla wszystkich cząsteczek. Następnie, ażeby obliczyć ciśnienie, podzielimy tę siłę przez pole powierzchni A_1 , to znaczy przez l^2 .

Jeżeli m jest masą dowolnej cząsteczki, to mamy

$$p = \frac{m}{l^3}(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots),$$

gdzie v_{x1} jest składową prędkości cząsteczki 1 w kierunku x , v_{x2} taką samą składową dla cząsteczki 2 itd. Jeżeli N jest całkowitą liczbą cząsteczek w naczyniu, a n_v jest ich liczba w jednostce objętości, to $N/l^3 = n_v$, czyli $l^3 = N/n_v$. Stąd

$$p = mn_v \left(\frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots}{N} \right).$$

Ale mn_v jest po prostu masą przypadającą na jednostkę objętości, czyli gęstością ρ . Wielkość $(v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots)/N$ jest średnią wartością v_x^2 dla wszystkich cząsteczek w naczyniu. Oznaczmy ją $\overline{v_x^2}$. Wtedy

$$p = \rho \overline{v_x^2}.$$

Dla każdej cząsteczki $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Ponieważ mamy wiele cząsteczek i ponieważ poruszają się one zupełnie bezładnie, średnie wartości v_x^2 , v_y^2 i v_z^2 są sobie równe i wartość każdej z nich stanowi dokładnie jedną trzecią średniej wartości v^2 . Nie jest wyróżniony żaden z trzech kierunków ruchu cząsteczek. Stąd $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$, tak że

$$p = \rho \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2}. \quad (23-3)$$

Chociaż wzór ten wyprowadziliśmy przy pominięciu zderzeń pomiędzy cząsteczkami, wynik będzie taki sam również wtedy, gdy uwzględnimy zderzenia. Dzięki wymianie pędów w zderzeniach (sprężystych) pomiędzy identycznymi cząsteczkami, zawsze znajdzie się jakaś cząsteczka uderzająca w ściankę A_2 z pędem mv_x , odpowiadająca innej, która właśnie odbija się od ścianki A_1 z takim samym pędem. Również czas trwania zderzenia można pominąć w porównaniu z czasem upływającym pomiędzy zderzeniami. Dlatego też pomijanie zderzeń jest jedynie wygodnym chwytem rachunkowym. Możemy także wybrać naczynie o dowolnym kształcie — wybranie sześcianu pozwala jedynie uprościć rachunki. Obliczyliśmy tu ciśnienie wywierane wyłącznie na ściankę A_1 . Z prawa Pascala wynika jednak, że ciśnienie na wszystkie ścianki, a także we wnętrzu* sześcianu jest takie samo.

Pierwiastek kwadratowy z $\overline{v^2}$ nazywany jest *prędkością średnią kwadratową* cząsteczek i jest on pewnego rodzaju miarą przeciętnej prędkości cząsteczek**. Posługując się równaniem (23-3) możemy obliczyć prędkość średnią kwadratową na podstawie pomiarów ciśnienia i gęstości gazu. Mamy wówczas

$$v_{\text{sr. kw.}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}. \quad (23-4a)$$

Równanie (23-3) wiąże wielkość makroskopową (ciśnienie p) ze średnią wartością wielkości mikroskopowej (tnz. $\overline{v^2}$, czyli $v_{\text{sr. kw.}}^2$). Operacji uśredniania można jednak dokonywać po krótkim lub długim czasie, a także po małym lub dużym obszarze przestrzeni. Średnia obliczona dla małego obszaru i krótkiego czasu może zależeć od wybranego czasu i wybranego obszaru, dzięki czemu wartości otrzymane w ten sposób mogą podlegać fluktuacjom. Mogłoby się to zdarzyć, na przykład, dla gazu o bardzo małej gęstości. Jeśli jednak liczba cząsteczek w układzie jest dostatecznie duża, fluktuacji takich możemy nie uwzględniać.

Przykład 3. Obliczyć prędkość średnią kwadratową cząsteczek wodoru w temperaturze $0,00^\circ\text{C}$ i ciśnieniu $1,00 \text{ atm}$, przyjmując, że wodór jest gazem doskonałym.

W podanych warunkach wodór ma gęstość $\rho = 8,99 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$. Ponieważ więc $p = 1,00 \text{ atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$, to

$$v_{\text{sr. kw.}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = 1840 \text{ m/s}.$$

W tabl. 23-1 podano wyniki podobnych obliczeń dla niektórych gazów w 0°C . Podane prędkości cząsteczek są tego samego rzędu wielkości co prędkość dźwięku w tej

* Pomijamy tu ciężar gazu, który jest bardzo mały, chyba że gaz zajmuje bardzo duży obszar, jak to ma miejsce w przypadku atmosfery (patrz paragraf 17-3 i zadanie 26).

** Bardziej szczegółowo zajmiemy się tym w paragrafie 24-2, w którym omówimy rozkład prędkości cząsteczek.

Tablica 23-1

Gaz	Masa molowa* g/mol	$v_{\text{śr. kw.}}$ (w 0°C) m/s	Energia kinetyczna ruchu postępowego na mol (w 0°C) $\frac{1}{2}\mu v_{\text{śr. kw.}}^2$ J/mol
H ₂	2,02	1838	3370
He	4,0	1311	3430
H ₂ O	18	615	3400
Ne	20,1	584	3420
N ₂	28	493	3390
CO	28	493	3390
powietrze	28,8	485	3280
O ₂	32	461	3400
CO ₂	44	393	3400

* Definicje masy molowej i mola są podane na stronie 548. Ostatnią kolumnę tablicy omówimy w następnym paragrafie.

samej temperaturze. Na przykład w powietrzu, w 0°C jest $v_{\text{śr. kw.}} = 485$ m/s, a prędkość dźwięku wynosi 331 m/s; dla wodoru $v_{\text{śr. kw.}} = 1838$ m/s, a dźwięk biegnie w nim z prędkością 1286 m/s. Takich rezultatów można było oczekiwać na podstawie naszego modelu gazu (patrz zadanie 34). Rozchodzenie się fal dźwiękowych możemy obrazowo przedstawić jako uporządkowany ruch cząsteczek nałożony na ich ruch chaotyczny. Dlatego też energia fali dźwiękowej jest przenoszona jako energia kinetyczna przekazywana od jednej cząsteczki do drugiej w procesie zderzenia. Same cząsteczki, pomimo ich wielkich prędkości, w czasie równym jednemu okresowi drgań akustycznych nie przesuwały się zbyt daleko; na skutek wielkiej liczby zderzeń poruszają się one w stosunkowo niewielkim obszarze*. Niemniej jednak, energia fali dźwiękowej jest przekazywana od jednej cząsteczki do drugiej z taką właśnie wielką prędkością, chociaż ze względów, które wyjaśnimy w przykładzie 6, nie spodziewamy się, żeby prędkość dźwięku była *dokładnie* równa $v_{\text{śr. kw.}}$.

Przykład 4. Wykazać, w jaki sposób prędkość dźwięku w gazie doskonałym powinna zależeć od temperatury, przy założeniu, że prędkość ta jest równa prędkości średniej kwadratowej cząsteczek. (W rzeczywistości założenie to jest słuszne jedynie w grubym przybliżeniu. Porównaj zależności 23-4a i 23-15.)

Gęstość gazu jest równa

$$\rho = \frac{n\mu}{V},$$

gdzie μ jest masą molową (w g/mol), a n jest liczbą moli. Korzystając z równania stanu gazu doskonałego

$$pV = nRT$$

otrzymujemy

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{\mu}.$$

* Wyjaśnia to, dlaczego istnieje opóźnienie w czasie pomiędzy momentem otwarcia butli z amoniakiem w jednym końcu pokoju a momentem, gdy zapach jego poczuwamy w drugim końcu. Pomimo że prędkości cząsteczek są bardzo duże, ogromna ilość zderzeń ogranicza przesuwanie się cząsteczek amoniaku. Dyfundują one przez powietrze z prędkościami, które w porównaniu z prędkościami cząsteczek są dużo mniejsze.

Z równania (23-4a) mamy

$$v_{\text{kr. kw.}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}, \quad (23-4b)$$

tak że stosunek prędkości dźwięku v_1 w temperaturze T_1 do prędkości dźwięku v_2 w temperaturze T_2 jest dany wzorem

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

Jeśli na przykład prędkość dźwięku w powietrzu przy 273 K wynosi 332 m/s, to prędkość w temperaturze 300 K będzie równa

$$\sqrt{\frac{300}{273}} \cdot 332 \text{ m/s} = 348 \text{ m/s}.$$

Czy wynik ten zmieniłby się, gdyby prędkość dźwięku była wprost proporcjonalna do prędkości średniej kwadratowej cząsteczek gazu, a nie równa jej?

23-5. Kinetyczna interpretacja temperatury

Jeżeli obie strony równania (23-3) pomnożymy przez objętość V , dostaniemy

$$pV = \frac{1}{3} \rho V \overline{v^2},$$

gdzie ρ jest gęstością, a ρV jest po prostu całkowitą masą gazu. Masę gazu możemy również zapisać w postaci $n\mu$, gdzie n jest liczbą moli, a μ jest masą molową. Taka zamiana prowadzi do wzoru

$$pV = \frac{1}{3} n \mu \overline{v^2}.$$

Wielkość $\frac{1}{3} n \mu \overline{v^2}$ jest równa dwóm trzecim całkowitej energii kinetycznej ruchu postępowego cząsteczek, tzn. jest równa $\frac{2}{3} (\frac{1}{2} n \mu \overline{v^2})^*$. Możemy więc napisać

$$pV = \frac{2}{3} (\frac{1}{2} n \mu \overline{v^2}).$$

Równanie stanu gazu doskonałego ma postać

$$pV = nRT.$$

Porównując obydwa wyrażenia otrzymujemy

$$\frac{1}{2} \mu \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT. \quad (23-5)$$

Znaczy to, że całkowita energia kinetyczna ruchu postępowego jednego mola cząsteczek gazu doskonałego jest proporcjonalna do temperatury. Możemy powiedzieć, że wynik ten (równanie 23-5) jest niezbędny dla powiązania teorii kinetycznej z równaniem stanu gazu doskonałego. Można też uważać równanie (23-5) za definicję temperatury gazu na gruncie teorii kinetycznej, czyli przy podejściu mikroskopowym. W obu wypadkach daje nam to pewien pogląd na sens temperatury gazu.

* Jeżeli N jest całkowitą liczbą cząsteczek, a m masą każdej cząsteczki, to

$$\frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} m v_2^2 + \dots = \frac{1}{2} m N \left(\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots}{N} \right) = \frac{1}{2} m N \overline{v^2},$$

gdzie $mN (= n\mu)$ jest całkowitą masą gazu.

Temperatura gazu jest związana z całkowitą energią kinetyczną ruchu postępowego (energią translacyjną), mierzoną w układzie środka masy gazu. Energia kinetyczna związana z ruchem środka masy gazu nie ma wpływu na tę temperaturę. W paragrafie 23-3, podając statystyczną definicję gazu doskonałego, jako jedno z założeń wprowadziliśmy założenie o chaotyczności ruchu cząsteczek, a w paragrafie 23-4 obliczyliśmy na tej podstawie $\overline{v^2}$. Ażeby rozkład kierunków prędkości cząsteczek był przypadkowy, środek masy powinien znajdować się w spoczynku; musimy więc posługiwać się układem odniesienia, w którym środek masy gazu spoczywa. W każdym innym układzie wszystkie cząsteczki będą miały prędkości większe o u (prędkość środka masy w tym układzie) niż w układzie środka masy; ruch nie będzie wówczas chaotyczny i otrzymamy inną wartość na $\overline{v^2}$. Temperatura gazu w zbiorniku nie wzrośnie, gdy zbiornik ten umieścimy w poruszającym się pociągu!

Podzielmy teraz obie strony równania (23-5) przez liczbę Avogadra, N_0 , która określa (patrz odnośnik na str. 548) liczbę cząsteczek w jednym molu gazu. Ponieważ $\mu/N_0 (= m)$ jest masą pojedynczej cząsteczki, więc mamy

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\mu}{N_0} \right) \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_0} \right) T.$$

W równaniu tym $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$ jest średnią energią kinetyczną ruchu postępowego przypadającą na jedną cząsteczkę. Stosunek R/N_0 — który nazywamy *stałą Boltzmann* k — odgrywa rolę stałej gazowej odniesionej do jednej cząsteczki. Mamy więc równość

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k T, \quad (23-6)$$

w której*

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ cząsteczek/mol}} = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/cząst} \cdot \text{K}.$$

Do stałej Boltzmann wrócimy w rozdziale 24.

W ostatniej kolumnie tablicy 23-1 zestawiliśmy obliczone wartości $\frac{1}{2} \mu v_{\text{śr. kw.}}^2$. Jak można było przewidzieć na podstawie równania (23-5), wielkość ta (energia kinetyczna ruchu postępowego na jeden mol) w określonej temperaturze, w tym przypadku 0°C, ma (w przybliżeniu) taką samą wartość dla wszystkich gazów. Z równania (23-6) wnioskujemy, że w tej samej temperaturze T stosunek prędkości średniej kwadratowej cząsteczek dwóch różnych gazów równa się pierwiastkowi kwadratowemu z odwrotności stosunku ich mas. Z równości

$$T = \frac{2}{3k} \frac{m_1 \overline{v_1^2}}{2} = \frac{2}{3k} \frac{m_2 \overline{v_2^2}}{2},$$

otrzymujemy bowiem

$$\sqrt{\frac{\overline{v_1^2}}{\overline{v_2^2}}} = \frac{v_{1\text{śr. kw.}}}{v_{2\text{śr. kw.}}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}. \quad (23-7)$$

Równanie (23-7) możemy zastosować do opisu procesu dyfuzji dwóch różnych gazów przez porowate ścianki zbiornika, w którym te gazy się znajdują. Zbiornik umieszczony jest w próżni. Lżejsze cząsteczki, które przeciętnie rzecz biorąc poruszają się szybciej; będą szybciej uciekać ze zbiornika niż cząsteczki cięższe. Stosunek liczb cząsteczek dwóch gazów, które w krótkim przedziale czasu przenikną przez porowate ścianki, jest równy pierwiastkowi kwadratowemu z odwrotności stosunku ich mas, $\sqrt{m_2/m_1}$. Na takim

* Patrz przypis na str. 548.

procesie dyfuzyjnym oparta jest metoda oddzielania (rozszerzalnego) izotopu ^{235}U (którego jest w próbce 0,7%) z naturalnej próbki uranu, zawierającej głównie (nierozszczepialny) izotop ^{238}U (którego jest w próbce 99,3%). Cytujemy wyjątki raportu Smytha*:

„Już w roku 1896 Lord Rayleigh wykazał, że mieszaninę gazów o różnych masach atomowych można rozdzielić, umożliwiając im dyfundowanie przez porowatą przegrodę do opróżnionej przestrzeni. Częsteczki lżejszego gazu dzięki swojej większej prędkości dyfundują przez przegrodę szybciej, tak że gaz, który przenika przez przegrodę (tzw. „dyfurat”), jest bogatszy w lżejszy składnik, a gaz pozostający, który nie przeniknął przez przegrodę, jest uboższy w lżejszy składnik. Gazem wzbogaconym w najwyższym stopniu w lżejszy składnik jest tzw. „dyfurat natychmiastowy”; jest to ta część gazu, która zdąży przedyfundować, zanim zubożenie pozostałego gazu stanie się dostrzegalne... Przy założeniu, że szybkości dyfuzji są odwrotnie proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego z mas molowych**, współczynnik separacji dla dyfuratu natychmiastowego, nazywany „idealnym współczynnikiem separacji” α , jest określony zależnością

$$\alpha = \sqrt{\mu_2/\mu_1},$$

gdzie μ_1 jest masą molową lżejszego gazu, a μ_2 — masą molową gazu cięższego. Zastosowanie tego wzoru do przypadku uranu ilustruje, jak trudnym problemem jest proces separacji. Ponieważ sam uran nie jest gazem, trzeba użyć jakiegoś gazowego związku uranu. Jedynym odpowiednim związkiem jest sześćfluorek uranu UF_6 ... Ponieważ fluor ma tylko jeden izotop, więc jedynymi dwoma sześćfluorkami uranu są $^{235}\text{UF}_6$ i $^{238}\text{UF}_6$; ich masy molowe wynoszą odpowiednio 349 g/mol i 352 g/mol. Gdy więc przez przegrodę przedyfunduje mała część całej porcji sześćfluorku uranu, dyfurat będzie wzbogacony w $^{235}\text{UF}_6$ w stosunku

$$\alpha = \sqrt{\frac{352}{349}} = 1,0043 \dots$$

W celu rozdzielania izotopów uranu trzeba zastosować wiele kolejnych stopni dyfuzji (tzw. kaskadę)... Badania Cohena i innych wykazują, że najlepszym przepływowym zestawem kolejnych stopni jest taki zestaw, w którym połowa gazu doprowadzona do danego stopnia dyfunduje przez przegrodę, a druga (zubożona) połowa jest odprowadzana z powrotem do poprzedniego stopnia... Jeżeli chce się uzyskać produkt o 99% zawartości $^{235}\text{UF}_6$ i jeżeli używa się kaskady, w której każdy stopień ma optymalny całkowity współczynnik wzbogacenia, to z założeń tych wynika, że potrzeba mniej więcej 4000 stopni dyfuzji. Większość materiału, który ostatecznie wychodzi z kaskady, brała udział w wielu takich cyklach. Obliczenia wykazują, że w rzeczywistym urządzeniu do rozdzielania uranu może się okazać konieczne przetłoczenie przez przegrodę pierwszego stopnia objętości gazu 100 000 razy większej od objętości gazu, który wychodzi z ostatniego stopnia kaskady (tzn. objętościżądanego produktu $^{235}\text{UF}_6$)”.

23-6. Siły międzycząsteczkowe

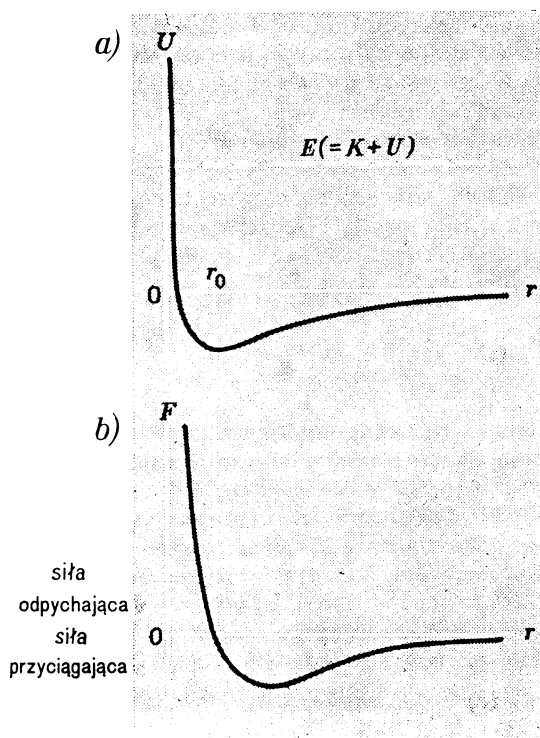
We wszystkich cząsteczkach znajdują się poruszające się ładunki elektryczne, co powoduje, że siły międzycząsteczkowe mają naturę elektromagnetyczną. Ujemny ładunek elektronów w cząsteczkach jest równy co do wartości bezwzględnej dodatniemu ładunkowi jąder i w tym sensie cząsteczki są elektrycznie obojętne. Nie znaczy to jednak, że cząsteczki nie oddziałują elektrycznie. Jeśli na przykład dwie cząsteczki zbliżają się do siebie, rozkład ładunku każdej z nich zostaje zaburzony. Ładunki przesuwają się ze swoich normalnych pozycji w taki sposób, że średnia odległość między ładunkami przeciwnych znaków tych cząsteczek staje się trochę mniejsza niż odległość między ładunkami o tych samych znakach. W wyniku tego pojawia się wypadkowa siła przyciągająca. Takie przegrupowanie wewnętrzne zachodzi tylko wtedy, gdy cząsteczki znajdują się dość blisko siebie, tak że siły te działają jedynie na małych odległościach; są to siły

* H. D. Smyth, *A General Account of the Development of Methods of Using Atomic Energy for Military Purposes...*, U. S. Government Printing Office, 1945.

** Zauważmy, że stosunek m_2/m_1 mas cząsteczek dwóch różnych gazów jest równy stosunkowi μ_2/μ_1 mas przypadających na jeden mol tych gazów, ponieważ masa jednego mola odnosi się zawsze do takiej samej liczby cząsteczek. Porównaj z zależnością 23-7.

krótkiego zasięgu. Gdy cząsteczki znajdują się w bardzo bliskiej odległości, tak że ich zewnętrzne ładunki zaczną się nakładać, siły międzycząsteczkowe stają się odpychające. Cząsteczki odpychają się nawzajem, ponieważ nie ma już teraz możliwości takiego przegrupowania, które zapobiegałoby odpychaniu się sąsiednich elektronów zewnętrznych. Właśnie to odpychanie przy zetknięciu powoduje „bilardowy” charakter zderzeń cząsteczkowych w gazach. Gdyby nie to odpychanie, cząsteczki mogłyby przenikać przez siebie bez zmiany kierunku ruchu, zamiast odbijać się od siebie w czasie zderzeń.

Załóżmy, że cząsteczki są w przybliżeniu kulisto-symetryczne. Możemy wówczas przedstawić siły międzycząsteczkowe graficznie, robiąc wykres wzajemnej energii potencjalnej dwóch cząsteczek, U , w funkcji odległości r pomiędzy ich środkami. Siła F działająca na każdą z cząsteczek jest związana z energią potencjalną U zależnością $F = -dU/dr$. Na rysunku 23-3a przedstawiliśmy typowy przebieg $U(r)$. Wyobraźmy sobie, że jedna cząsteczka jest unieruchomiona w punkcie O . Wówczas druga cząsteczka będzie odpychana od punktu O , gdy nachylenie krzywej U jest ujemne, a przyciągana do punktu O — gdy nachylenie jest tu równe zero. Na rysunku 23-3b przedstawiliśmy wykres siły $F(r)$ odpowiadający takiej właśnie funkcji energii potencjalnej. Linia E na rys. 23-3a reprezentuje całkowitą energię mechaniczną zderzających się cząsteczek. Przecięcie $U(r)$ z tą linią jest „punktem zwrotnym” ruchu (patrz paragraf 8-5). Odstęp pomiędzy środkami dwóch cząsteczek w punkcie zwrotnym jest odległością największego zbliżenia. Odstęp między cząsteczkami, przy którym ich wzajemna energia potencjalna jest równa zero, można uważać za przybliżoną odległość zbliżenia podczas zderzenia, a więc za średnicę cząsteczki. Średnica prostych cząsteczek wynosi około $2,5 \cdot 10^{-10}$ m. Siły pomiędzy cząsteczkami praktycznie zanikają w odległości około 10^{-9} m, czyli w odległości czterech średnic, tak że siły międzycząsteczkowe są siłami o niezwykle małym zasięgu. Odległość r_0 , przy której potencjał ma minimum (położenie równowagi), dla prostej cząsteczki wynosi około $3,5 \cdot 10^{-10}$ m. Oczywiście różne cząsteczki mają różne rozmiary i różne rozkłady ładunków, tak że siły międzycząsteczkowe zależą od rodzaju cząsteczek. Niemniej ich charakter jakościowy jest zawsze taki jak na rysunku*.



Rys. 23-3. (a) Wzajemna energia potencjalna oddziaływania dwóch cząsteczek w funkcji ich odległości od siebie. E przedstawia całkowitą energię mechaniczną cząsteczek ($= K + U$). (b) Siła oddziaływania, $-dU/dr$, odpowiadająca tej energii potencjalnej U jest najmniejsza przy odległości r_0 ; wówczas $F = 0$

* Omówienie pomiarów przyciągania cząsteczkowego pomiędzy ciałami makroskopowymi mi można znaleźć w artykule: B. V. Derjaguin, The Force between Molecules, *Scientific American*, Jul y 1960.

W ciałach stałych cząsteczki drgają wokół swego położenia równowagi r_0 , przy czym ich całkowita energia jest ujemna, tzn. leży poniżej osi poziomej na rys. 23-3a. Cząsteczki nie mają dostatecznie dużej energii na to, żeby przebyć barierę potencjału (tzn. żeby uwolnić się od przyciągających sił wiązania). Centra drgań są tu mniej lub bardziej nieruchome. W cieczech cząsteczki mają większą energię drgań wokół centrów; centra drgań mogą się tu poruszać, lecz pozostają w stałych odległościach jedno od drugiego. Największą energię kinetyczną mają cząsteczki w stanie gazowym. W gazie średnia odległość między cząsteczkami jest znacznie większa niż efektywny zasięg oddziaływania sił międzycząsteczkowych. Clerk Maxwell w następujący sposób charakteryzował związek pomiędzy modelem gazu z teorii kinetycznej a siłami międzycząsteczkowymi: „Zamiast mówić, że cząsteczki są twarde, kuliste i sprężyste, możemy powiedzieć, że cząsteczki są centrami sił, których działanie jest niedostrzegalne poza pewną małą odległością, poniżej której nagle pojawiają się bardzo mocne siły odpychające. Jest rzeczą oczywistą, że każde z tych założeń prowadzi do tych samych rezultatów”.

Interesującą rzeczą jest porównanie sił międzycząsteczkowych z siłą grawitacyjnego przyciągania pomiędzy cząsteczkami. Jeśli na przykład przyjmiemy, że odstęp między dwoma atomami helu jest równy $4 \cdot 10^{-10}$ m, siła działająca pomiędzy tymi atomami wyniesie $6 \cdot 10^{-13}$ N. Siła grawitacyjna przy takiej odległości jest równa około $7 \cdot 10^{-42}$ N, jest więc ona mniejsza od siły międzycząsteczkowej o czynnik 10^{29} ! Jest to wynik typowy, który dowodzi, że siły grawitacyjne są do pominięcia w porównaniu z siłami międzycząsteczkowymi. Chociaż siły międzycząsteczkowe wydają się być małe w potocznym sensie, musimy pamiętać, że masa cząsteczki jest tak mała (około 10^{-26} kg), że siły te mogą powodować chwilowe przyspieszenia rzędu 10^{15} m/s² (10^{14} g). Oczywiście przyspieszenia te mogą trwać tylko przez bardzo krótki czas, ponieważ cząsteczka może bardzo szybko oddalić się poza obszar oddziaływania drugiej cząsteczki.

23-7. Ciepło właściwe gazu doskonałego

Cząsteczki gazu doskonałego przedstawiliśmy jako twarde, sprężyste kuleczki; zakładaliśmy więc, że poza chwilą zderzenia między cząsteczkami nie działają żadne siły i że w wyniku zderzeń nie następuje deformacja cząsteczek. Jeżeli tak jest, to nie istnieje żadna wewnętrzna energia potencjalna, a energia wewnętrzna gazu doskonałego jest wyłącznie energią kinetyczną. Przekonaliśmy się już, że średnia energia kinetyczna ruchu postępowego przypadająca na jedną cząsteczkę wynosi $\frac{3}{2}kT$, tak że energia wewnętrzna U gazu doskonałego, w którym jest N cząsteczek, jest równa*

$$U = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT. \quad (23-8)$$

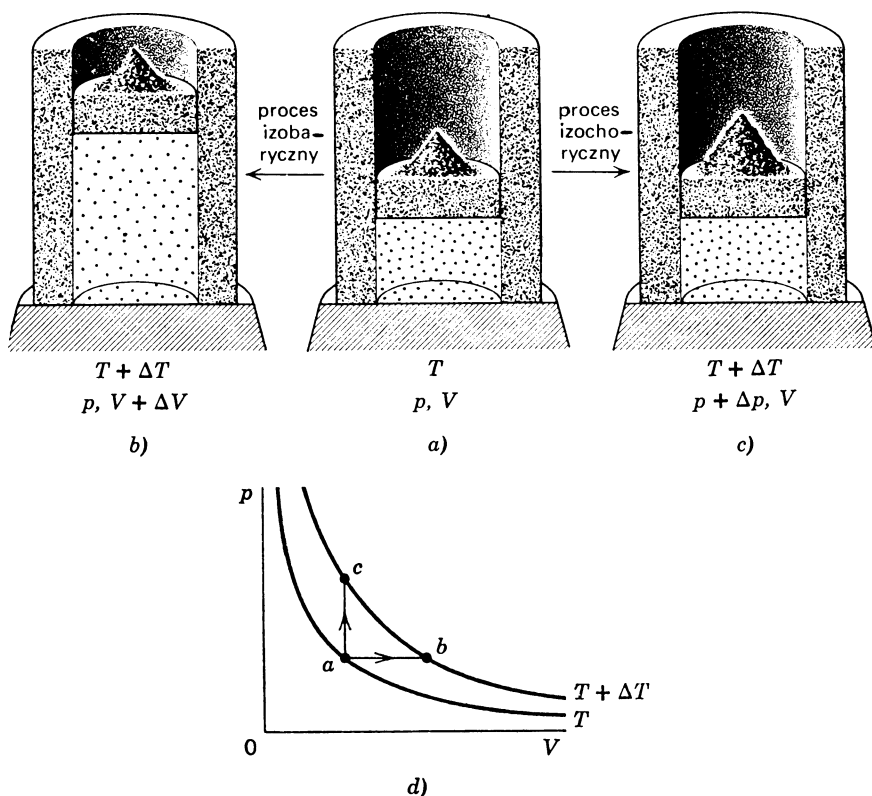
Wynik ten, otrzymany na podstawie teorii kinetycznej, mówi, że *energia wewnętrzna gazu doskonałego jest proporcjonalna do temperatury w skali Kelvina i zależy wyłącznie od tej temperatury*, nie zależy więc od ciśnienia i objętości. Wiedząc to możemy uzyskać informacje dotyczące ciepła właściwego gazu doskonałego.

Ciepłem właściwym substancji jest ciepło, które trzeba dostarczyć do jednostki masy tej substancji, aby spowodować jednostkową zmianę jej temperatury. Wygodną jednostką masy jest 1 mol. Odpowiadające jej ciepło właściwe nazywamy ciepłem molowym i oznaczymy symbolem C . Dla gazów istotne są tylko dwa rodzaje ciepła molowego, mianowicie ciepło molowe w stałej objętości C_v i ciepło molowe pod stałym ciśnieniem C_p .

Umieścimy pewną liczbę moli gazu doskonałego w cylindrze z tłokiem, przedstawionym na rys. 23-4a. Cylinder stoi na zbiorniku ciepła, którego temperaturę można dowolnie

* W paragrafie 23-8 zobaczymy, że wynik ten stosuje się tylko do gazu jednoatomowego, dla którego nie trzeba uwzględniać energii rotacji i oscylacji. Tylko w tym wypadku możemy przyrównać U do energii kinetycznej ruchu postępowego.

podnosić i obniżać, tak że jeśli chcemy, możemy doprowadzać ciepło do układu lub usuwać je z niego. Ciśnienie gazu p jest takie, że siła działająca do góry na tłok, który porusza się bez tarcia, równoważy (dokładnie) ciężar tłoka i piasku, którym jest on obciążony. Stan układu reprezentuje punkt a z wykresu pV na rys. 23-4d; na wykresie tym mamy dwie izotermę, z których jedna odpowiada temperaturze T na całej swej długości, a druga (wyższej) temperaturze $T + \Delta T$.



Rys. 23-4. Temperatura danej masy gazu podnosi się o taką samą wielkość w procesie zachodzącym pod stałym ciśnieniem ($a \rightarrow b$) oraz w procesie odbywającym się w stałej objętości ($a \rightarrow c$)

Przez powolne podwyższanie temperatury zbiornika podnosimy teraz temperaturę układu o ΔT . Następnie sypimy trochę piasku na tłok, tak żeby objętość V nie zmieniła się. Proces ten, w którym zachowana jest stała objętość (*proces izochoryczny*), przeprowadza układ ze stanu początkowego, przedstawionego na rys. 23-4a, do stanu końcowego (rys. 23-4c). Jest to równoważne przejściu z punktu a do punktu c (rys. 23-4d). Zastosujmy do tego procesu pierwszą zasadę termodynamiki

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

Z definicji C_v mamy $Q = nC_v\Delta T$. Ponieważ $\Delta V = 0$, więc $W(= p\Delta V) = 0$. Zatem

$$\Delta U = nC_v\Delta T. \quad (23-9)$$

Przywróćmy układ do stanu pierwotnego i znów podnieśmy temperaturę o ΔT , nie zmieniając tym razem ilości piasku, a więc zapewniając stałość ciśnienia p . Proces ten, podczas którego zachowane jest stałe ciśnienie (*proces izobaryczny*), przeprowadza układ

ze stanu początkowego (rys. 23-4a) do stanu końcowego (rys. 23-4b). Jest to równoważne przejściu z punktu a do punktu b (rys. 23-4d). Zastosujmy do tego procesu pierwszą zasadę termodynamiki. Z definicji C_p mamy $Q = nC_p\Delta T$. Ponadto $W = p\Delta V$. Dla gazu doskonałego U zależy wyłącznie od temperatury. Ponieważ procesy $a \rightarrow b$ oraz $a \rightarrow c$ (rys. 23-4) prowadzą do takiej samej zmiany temperatury ΔT , więc muszą one wprowadzać taką samą zmianę energii wewnętrznej ΔU , a mianowicie taką, jak w równaniu (23-9). Tak więc dla procesu pod stałym ciśnieniem pierwsza zasada termodynamiki prowadzi do równania

$$nC_p\Delta T = nC_v\Delta T + p\Delta V.$$

Zastosujmy równanie stanu gazu $pV = nRT$ do procesu $a \rightarrow b$ przebiegającego pod stałym ciśnieniem. Dla stałego p (biorąc przyrosty zmiennych) otrzymujemy

$$p\Delta V = nR\Delta T.$$

Łącząc ostatnie dwa równania dostajemy

$$C_p - C_v = R. \quad (23-10)$$

Widać z tego, że ciepło molowe gazu doskonałego pod stałym ciśnieniem jest zawsze większe od ciepła molowego w stałej objętości o wielkość równą uniwersalnej stałej gazowej R ($= 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, czyli $1,99 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$). Chociaż równanie (23-10) jest ściśle tylko dla gazu doskonałego, przy niezbyt dużych ciśnieniach stosuje się ono z dobrym przybliżeniem do gazów rzeczywistych (patrz tablica 23-2). Zauważmy, że wyprowadzając ten wynik nie korzystaliśmy ze związku $U = \frac{3}{2}nRT$, lecz wyłącznie z tego, że U zależy tylko od temperatury.

Jeżeli znamy C_v , to równanie (23-10) daje nam C_p i odwrotnie. C_v możemy obliczyć łącząc równanie (23-9) z wynikającym z teorii kinetycznej wzorem na energię wewnętrzną gazu doskonałego $U = \frac{3}{2}nRT$ (równanie 23-8). A więc w granicy, przechodząc do zmian różniczkowych, otrzymujemy

$$C_v = \frac{dU}{ndT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2}nRT \right) = \frac{3}{2}R. \quad (23-11)$$

Okazuje się, że wynik ten (około $12,46 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) jest słuszny dla gazów jednoatomowych. Jest on jednak zupełnie niezgodny z wartościami, które otrzymuje się dla gazów dwuatomowych i wieloatomowych (patrz tablica 23-2). Sugeruje to, że ogólnie biorąc równanie (23-8) nie jest poprawne. Ponieważ równanie to wynika bezpośrednio z teorii kinetycznej, dochodzimy do wniosku, że jeżeli teoria kinetyczna ma pozostać pożytecznym przybliżeniem zachowania się gazów rzeczywistych, musimy zmienić model gazu.

Przykład 5. Wykazać, że dla gazu doskonałego, podlegającego przemianie adiabatycznej, $pV^\kappa = \text{const}$, gdzie $\kappa = C_p/C_v$.

Skorzystajmy z pierwszej zasady termodynamiki

$$Q = \Delta U + W.$$

W przemianie adiabatycznej $Q = 0$. Zamiast W kładziemy $p\Delta V$. Ponieważ założyliśmy, że gaz jest doskonały, więc U zależy wyłącznie od temperatury i z równania (23-9) mamy $\Delta U = nC_v\Delta T$. Po takich podstawieniach otrzymujemy

$$0 = nC_v\Delta T + p\Delta V,$$

czyli

$$\Delta T = -\frac{p\Delta V}{nC_v}.$$

Dla gazu doskonałego $pV = nRT$; jeśli więc dopuścimy tylko małe zmiany p , V i T , to

$$p\Delta V + V\Delta p = nR\Delta T$$

lub

$$\Delta T = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{nR}.$$

Porównując te dwa wyrażenia i korzystając z równania (23-10) ($C_p - C_v = R$), po pewnych przekształceniach otrzymujemy

$$p\Delta V C_p + V\Delta p C_v = 0.$$

Przypominamy, że z definicji $C_p/C_v = \kappa$. Dzieląc ostatnie równanie przez pVC_v dochodzimy więc do wzoru

$$\frac{\Delta p}{p} + \kappa \frac{\Delta V}{V} = 0.$$

W granicznym przypadku zmian różniczkowych wzór ten prowadzi do równania

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dV}{V} = 0.$$

Całkując (przy założeniu, że κ jest stałą) ostatnie równanie otrzymujemy

$$\ln p + \kappa \ln V = \text{const},$$

a stąd

$$pV^\kappa = \text{const}. \quad (23-12)$$

Wartość stałej jest proporcjonalna do ilości gazu. Na rysunku 23-5 porównujemy izotermiczne i adiabacyjne zachowanie się gazu doskonałego.

Przykład 6. Zgęszczenia i rozrzedzenia gazu, przez który biegnie fala dźwiękowa, przy częstościach słyszalnych są praktycznie biorąc adiabatyczne. Wykazać, że w tym przypadku prędkość dźwięku w gazie doskonałym jest równa

$$v = \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho}}.$$

W rozdziale 20 pokazaliśmy, że prędkość dźwięku $v = \sqrt{B/\rho}$, gdzie ρ jest gęstością gazu, a B modułem ściśliwości gazu, $B = -V(\Delta p/\Delta V)$. Jednakże B będzie zależał od warunków, jakie panują podczas zmian ciśnienia. Jeżeli temperaturę możemy uznać za stałą, to w granicy, przy przejściu do zmian różniczkowych

$$B_{\text{izoterm}} = -V \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{izoterm}}. \quad (23-13)$$

W procesie izotermicznym dla gazu doskonałego mamy

$$pV = \text{const}$$

lub, po zróżniczkowaniu względem V ,

$$p + V \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{izoterm}} = 0.$$

Równanie to łącznie z równaniem (23-13) prowadzi do wzoru

$$B_{\text{izoterm}} = p.$$

Jednakże dla fali dźwiękowej przebiegi nie są izotermiczne, a prawie adiabatyczne. Właściwym modułem ściśliwości jest więc

$$B_{\text{adiabat}} = -V \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{adiabat}}. \quad (23-14)$$

W procesie adiabatycznym dla gazu doskonałego mamy

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

lub, różniczkując to względem V :

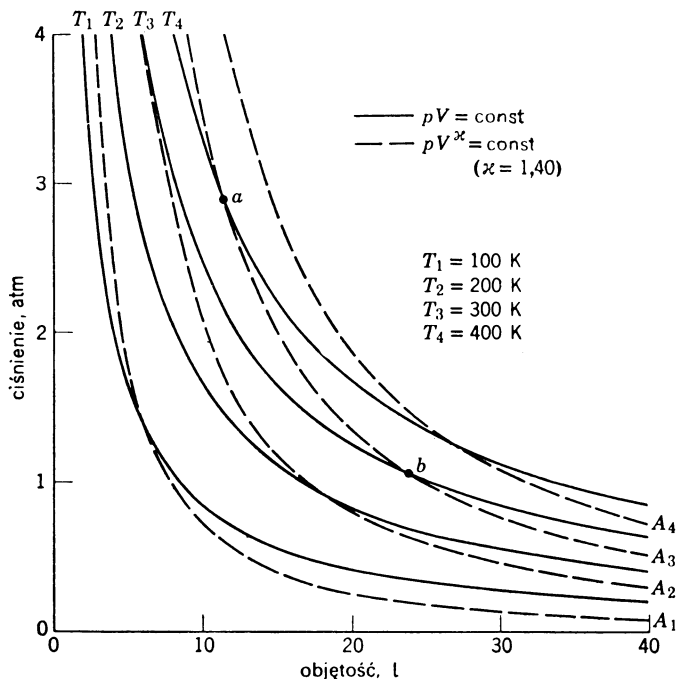
$$p\kappa V^{\kappa-1} + V^{\kappa} \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{adiabat}} = 0.$$

Równanie to, łącznie z równaniem (23-14), prowadzi do związku

$$B_{\text{adiabat}} = \kappa p$$

i na prędkość dźwięku otrzymujemy wzór

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{\kappa p}{\rho}}. \quad (23-15)$$



Rys. 23-5. Krzywe T_1 , T_2 i T_3 wskazują, jak zmienia się ciśnienie jednego mola gazu doskonałego przy zmianach jego objętości, gdy utrzymywana jest stała temperatura (proces izotermiczny). Krzywe A_1 , A_2 i A_3 wskazują, jak zmienia się ciśnienie jednego mola gazu doskonałego przy zmianach jego objętości, gdy nie dopuszcza się przepływu ciepła do gazu ani z gazu (proces adiabatyczny). Adiabatycznemu *zwiększeniu* objętości (na przykład przejście z a do b wzdłuż A_3) zawsze towarzyszy *obniżenie* temperatury, ponieważ w punkcie a temperatura $T = 400 \text{ K}$, podczas gdy w punkcie b temperatura $T = 300 \text{ K}$.

Aby zrozumieć dlaczego zgęszczenia i rozszerzenia gazu odbywają się adiabatycznie, a nie izotermicznie, przypomnijmy sobie, że podczas zgęszczania gazu następuje wzrost temperatury, a podczas rozrzedzania temperatura obniża się, chyba że odprowadzamy lub doprowadzamy do gazu energię w postaci ciepła. Wobec tego, w gazie, przez który biegnie fala dźwiękowa, obszary zgęszczeń są cieplejsze niż obszary rozrzedzeń. Na ogół ciepło będzie przewodzone od obszarów zgęszczeń do obszarów rozrzedzeń. Jednakże szybkość przewodzenia ciepła na jednostkę powierzchni zależy (patrz § 22-4) od przewodności cieplnej gazu oraz od odległości pomiędzy sąsiednimi obszarami zgęszczeń i rozrzedzeń, równej połowie długości fali. Długość fali dla dźwięków słyszalnych jest jednak zbyt duża na to, by można było zaobserwować znaczące szybkości przepływu ciepła (nawet dla gazów będących stosunkowo najlepszymi przewodnikami ciepła). Wobec tego podczas rozchodzenia się fali dźwiękowej warunki są adiabatyczne, a nie izotermiczne. Warunki załamania przybliżenia adiabatycznego mogłyby powstać w krańcowej sytuacji, gdyby długość fali była porównywalna z długością średniej drogi swobodnej cząsteczek w gazie (patrz § 24-1).

Newton znalazł wzór na prędkość dźwięku w roku 1710, gdy jedynym znanym prawem gazowym było prawo Boyle'a. Przyjął on założenie o izotermiczności procesu, a nie o adiabatyczności i otrzymał zamiast (poprawnego) wzoru $\sqrt{\kappa p/\rho}$ wzór $v = \sqrt{p/\rho}$. Aby otrzymać dobrą zgodność z wartościami eksperymentalnymi, Newton wprowadził pewne, rozsądne (z ówczesnego punktu widzenia) poprawki do swojego modelu*. Jego pomyłkę zauważył, a także skonstruował właściwy model, dopiero w roku 1816, czyli ponad wiek później, Laplace. Musimy pamiętać, że w tym czasie pojęcie energii nie było jeszcze dobrze zrozumiałe i że nie istniała jeszcze termodynamika jako nauka.

Czy otrzymany obecnie wynik modyfikuje wynik otrzymany w przykładzie 4? Czy można teraz wyjaśnić, dlaczego prędkość dźwięku w gazie nie jest taka sama, jak prędkość średnia kwadratowa cząsteczek gazu?

23-8. Zasada ekwipartycji energii

Modyfikacja teorii kinetycznej pozwalająca na poprawne wyjaśnienie ciepła właściwego gazów została po raz pierwszy zasugerowana przez Clausiusa w roku 1857. Przypominamy, że w naszym modelu przyjmowaliśmy, że cząsteczki zachowują się jak twarde, sprężyste kuleczki i uważaliśmy ich energię kinetyczną za energię wyłącznie ruchu postępowego. Przewidywane ciepło właściwe było zadowalające tylko dla cząsteczek jednoatomowych. Ponadto, dzięki sukcesom tego prostego modelu w poprawnym przewidywaniu zachowania się różnego rodzaju gazów w szerokim zakresie temperatur, stwierdziliśmy, że właśnie energia kinetyczna ruchu postępowego jest tym czymś, co określa wielkość mierzoną przez nas jako temperaturę gazu.

Jednakże w przypadku ciepła właściwego interesują nas wszystkie możliwe sposoby pochłaniania energii; musimy więc stwierdzić, czy cząsteczka nie może wewnątrznie gromadzić energii, tzn. gromadzić jej w postaci innej niż energia kinetyczna ruchu postępowego. Na pewno mogłaby, gdybyśmy opisywali ją nie jako sztywną kulkę, lecz jako przedmiot mający strukturę wewnętrzną. Cząsteczka o takiej strukturze może przemieszczać się ruchem postępowym, ale może również wirować i oscylować. Rotacyjne i oscylacyjne rodzaje jej ruchu mogą być wzbudzane podczas zderzeń, co może mieć wpływ na energię wewnętrzną gazu. Jest to więc model, który umożliwi nam modyfikację wynikającą z teorii kinetycznej wzoru na energię wewnętrzną gazu.

Obliczmy teraz energię całkowitą układu składającego się z wielkiej liczby takich cząsteczek, z których każda jest obiektem mającym strukturę wewnętrzną. Energia ta będzie się składać z kinetycznej energii ruchu postępowego, opisanej wyrazami typu $\frac{1}{2}mv_x^2$, z kinetycznej energii rotacji, opisanej wyrazami typu $\frac{1}{2}I\omega_x^2$, z kinetycznej energii drgań (oscylacji) atomów tworzących cząsteczkę, z wyrazami typu $\frac{1}{2}\mu v^2$ (gdzie μ jest masą zredukowaną), oraz z energii potencjalnej drgań atomów tworzących cząsteczkę, z wyrazami typu $\frac{1}{2}kx^2$. Chociaż istnieją jeszcze inne przyczynki do energii, takie jak np. energia magnetyczna, całkowitą energię gazu możemy całkiem dokładnie opisać uwzględniając omówione przedtem wyrazy. Pomimo, że ich pochodzenie jest różne, wszystkie one mają taką samą postać matematyczną, mianowicie postać iloczynu dodatniej stałej przez kwadrat wielkości, która może przybierać zarówno dodatnie, jak i ujemne wartości. Na podstawie mechaniki statystycznej można wykazać, że *gdy liczba punktów materialnych jest bardzo duża i obowiązuje mechanika newtonowska, wówczas wszystkie te wyrazy mają taką samą*

* Patrz: Haven Whiteside, Newton's Derivation of the Velocity of Sound, *American Journal of Physics*, May 1964.

wartość średnią i ta średnia wartość zależy wyłącznie od temperatury. Innymi słowy, dostępna energia zależy wyłącznie od temperatury i rozkłada się w równych porcjach na wszystkie sposoby, w jakie cząsteczki mogą ją absorbować. Twierdzenie to, przedstawione tu bez dowodu, nosi nazwę *zasady ekwipartycji energii*. Wyprowadzone ono zostało przez Clerka Maxwella. Każdy z takich niezależnych sposobów absorpcji energii nazywany jest *stopniem swobody*.

Z równania (23-8) wiemy, że energia kinetyczna ruchu postępowego przypadająca na jeden mol cząsteczek w stanie gazowym jest równa $\frac{3}{2}RT$. Energia kinetyczna ruchu postępowego na mol jest jednak sumą trzech składników, a mianowicie $\frac{1}{2}\mu\overline{v_x^2}$, $\frac{1}{2}\mu\overline{v_y^2}$ i $\frac{1}{2}\mu\overline{v_z^2}$. Twierdzenie o ekwipartycji wymaga, żeby każdy taki wyraz dawał ten sam wkład w całkowitą energię na mol, równy $\frac{1}{2}RT$ na jeden stopień swobody.

Dla gazów jednoatomowych możliwy jest tylko postępowy ruch cząsteczek (na poziomie teorii kinetycznej nie ma tu struktury wewnętrznej), tak że $U = \frac{3}{2}nRT$. Z równania (23-11) wynika, że $C_v = \frac{3}{2}R \cong 12,46 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Z równania (23-10) mamy więc $C_p = \frac{5}{2}R$, a stosunek C_p/C_v wynosi

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,67.$$

Dla gazu dwuatomowego można uważać, że cząsteczki mają kształt hantli (dwie kuleczki połączone sztywnym prętem). Taka cząsteczka może wirować (wykonywać rotację) wokół każdej z trzech wzajemnie prostopadłych osi. Jednakże moment bezwładności względem osi przechodzącej wzdłuż sztywnego pręta powinien być bardzo mały w porównaniu z momentami względem osi prostopadłych do tego pręta, w związku z czym energia rotacyjna powinna składać się tylko z dwóch wyrazów*, takich jak $\frac{1}{2}I\omega_y^2$ i $\frac{1}{2}I\omega_z^2$. Z zasady ekwipartycji wynika, że na każdy rotacyjny stopień swobody przypada taka sama energia jak na stopień swobody związany z ruchem postępowym, tak że dla gazu dwuatomowego, w którym możliwy jest ruch rotacyjny i postępowy,

$$U = 3n(\frac{1}{2}RT) + 2n(\frac{1}{2}RT) = \frac{5}{2}nRT,$$

czyli

$$C_v = \frac{dU}{ndT} = \frac{5}{2}R \cong 20,77 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$$

$$C_p = C_v + R = \frac{7}{2}R, \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{7}{5} = 1,40.$$

W naszym modelu każda cząsteczka gazów wieloatomowych składa się z trzech lub więcej kuleczek połączonych między sobą prętami, dzięki czemu jest ona zdolna do wykonywania szybkiej rotacji wokół każdej z trzech wzajemnie prostopadłych osi. Dlatego też dla gazów wieloatomowych, których cząsteczki poruszają się zarówno ruchem rotacyjnym, jak i postępowym,

$$U = 3n(\frac{1}{2}RT) + 3n(\frac{1}{2}RT) = 3nRT,$$

* Wykluczaliśmy już możliwość ruchu rotacyjnego cząsteczki jednoatomowej. W rzeczywistości mogłaby ona wirować wokół każdej z trzech wzajemnie prostopadłych osi, gdyby miała jakieś rozmiary, tak jak kula o skończonych rozmiarach. Przyjeliśmy więc milcząco w naszym modelu atomu, że ma on masę skoncentrowaną w punkcie. Dlatego też w przypadku cząsteczki dwuatomowej nie uwzględniamy jednego z rotacyjnych stopni swobody, gdyż i tu masy punktowe połączone sztywnym prętem nie mają energii kinetycznej obrotu wokół osi pręta.

czyli

$$C_v = \frac{dU}{ndT} = 3R = 24,90 \text{ J/mol} \cdot \text{K},$$

tak że

$$C_p = 4R, \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v} = 1,33.$$

W celu sprawdzenia tych twierdzeń odwołajmy się do doświadczenia. W tablicy 23-2 zestawiliśmy ciepła molowe pospolitych gazów, określone doświadczalnie w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1,0 atm. Zauważmy, że wartości C_v , C_p i κ są dla gazów jednoatomowych i dwuatomowych bliskie wartościom przewidywanym dla gazu doskonałego. Dla niektórych gazów dwuatomowych, na przykład chloru, i dla większości gazów wieloatomowych, ciepła właściwe mają wartości większe niż przewidywane. Nawet κ nie wykazuje prostej regularności. Nasuwa to przypuszczenie, że nasz model nie jest jeszcze dostatecznie bliski rzeczywistości.

Tablica 23-2

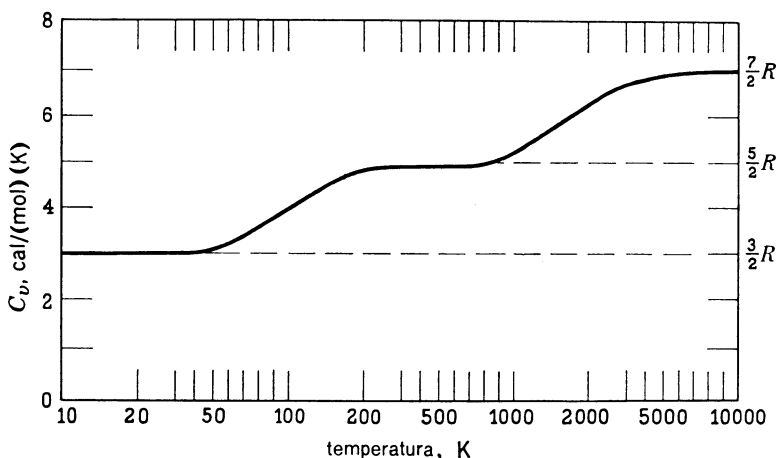
Rodzaj gazu	Gaz	C_p J/mol · K	C_v J/mol · K	$C_p - C_v$ J/mol · K	$\kappa = C_p/C_v$
jednoatomowy	He	20,80	12,47	8,33	1,67
	A	20,80	12,47	8,33	1,67
dwuatomowy	H ₂	47,20	20,43	8,33	1,41
	O ₂	29,43	21,06	8,37	1,40
	N ₂	29,09	20,76	8,33	1,40
	Cl ₂	34,70	25,74	8,96	1,35
wieloatomowy	CO ₂	36,96	28,46	8,50	1,30
	SO ₂	40,39	31,39	9,00	1,29
	NH ₃	36,84	27,84	9,00	1,31
	C ₂ H ₆	51,70	43,12	8,58	1,20

Dotychczas nie wzięliśmy pod uwagę wkładu energii drgań atomów w cząsteczkach dwuatomowych i wieloatomowych. Możemy więc zmodyfikować model hantlowy wprowadzając sprężynowe połączenia między kuleczkami. Ten nowy model w wielu wypadkach znacznie poprawi nasze wyniki. Wówczas jednak, zamiast modelu teoretycznego, dobrego dla wszystkich gazów, otrzymamy model empiryczny, różny dla różnych gazów. Na drodze tej możemy otrzymać dobry obraz zachowania się cząsteczek, dzięki czemu model empiryczny jest pożyteczny; przestaje on jednak być uniwersalny.

Żeby się o tym wyraźnie przekonać, przyjrzyjmy się rys. 23-6, który przedstawia zmiany ciepła właściwego wodoru z temperaturą. Wartość 20,77 J/mol · K, której w naszym modelu można oczekiwać dla cząsteczek dwuatomowych, jest charakterystyczna dla wodoru tylko w zakresie temperatur od około 250 K do 750 K. Powyżej 750 K, C_v stop-

niowo rośnie aż do wartości $29,09 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, a poniżej 250 K maleje do $12,46 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Inne gazy wykazują podobną zależność ciepła właściwego od temperatury.

Można to wytłumaczyć w następujący sposób. Widocznie w niskiej temperaturze (patrz przykład 7) cząsteczka wodoru ma wyłącznie energię ruchu postępowego i z pewnych względów nie może wirować. Gdy temperatura rośnie, staje się możliwa rotacja, tak że w umiarkowanych temperaturach cząsteczka wodoru zachowuje się jak cząsteczka w modelu hantlowym. W wysokich temperaturach zderzenia pomiędzy cząsteczkami powodują drgania atomów w cząsteczkach i cząsteczka przestaje się zachowywać jak ciało sztywne. Dzięki różnej strukturze cząsteczek różne gazy mogą wykazywać takie właściwości w różnych temperaturach. Wydaje się, że na przykład cząsteczka chloru drga już w temperaturze pokojowej.



Rys. 23-6. Zmiany ciepła molowego C_v wodoru z temperaturą. Zwracamy uwagę, że temperatura jest odkładana na skali logarytmicznej. Wodór dysocjuje zanim temperatura osiągnie 3200 K . Linia przerywana dla cząsteczek dwuatomowych niezdisocjowanych poniżej $10\,000 \text{ K}$.

Chociaż ten opis jest w zasadzie poprawny i daje głębszy wgląd w zachowanie się cząsteczek, zachowanie to jest sprzeczne z klasyczną teorią kinetyczną. Ponieważ teoria kinetyczna jest oparta na mechanice newtonowskiej stosowanej do wielkiego zbioru cząsteczek, konieczną konsekwencją takiej klasycznej mechaniki jest zasada ekwipartycji energii. *Jeżeli jednak obowiązuje zasada ekwipartycji energii, to niezależnie od tego, co się dzieje z całkowitą energią wewnętrzną przy zmianach temperatury, każdy rodzaj energii — energia kinetyczna ruchu postępowego, rotacyjna i wibracyjna — musi jednakowo uczestniczyć w zmianach.* Nie istnieje żaden mechanizm klasyczny, który mógłby zmieniać w czasie tylko jeden rodzaj energii mechanicznej takiego układu. Z teorii kinetycznej wynika więc, że ciepło właściwe gazów powinno być niezależne od temperatury.

Z powyższego wynika, że gdy usiłujemy wyjaśnić strukturę atomu (lub cząsteczki), dochodzimy do granic stosowalności mechaniki klasycznej. Jak wiadomo, newtonowskie zasady dynamiki przestają obowiązywać przy wielkich prędkościach (bliskich prędkości światła). Nie można ich również stosować i tu, w obszarze bardzo małych rozmiarów. Teoria względności modyfikuje koncepcje newtonowskie tak, by opisywały one zachowanie się układów fizycznych w obszarze wielkich prędkości. Modyfikacją koncepcji newto-

nowskich, umożliwiającą opis zachowania się układów fizycznych w obszarze małych rozmiarów, jest fizyka kwantowa. Zarówno teoria względności, jak i mechanika kwantowa są uogólnieniem teorii klasycznej, uogólnieniem w takim sensie, że dają one (poprawne) newtonowskie wyniki w tych obszarach, w których fizyka newtonowska dokładnie opisywała obserwacje doświadczalne. W dwóch następnych rozdziałach skupimy naszą uwagę na niezwykle owocnych zastosowaniach termodynamiki i teorii kinetycznej do układów „klasycznych”.

Przykład 7. Według teorii kwantowej energia wewnętrzna atomu (bądź cząsteczki) jest „skwantowana”; znaczy to, że atom nie może mieć dowolnej energii wybranej z ciągłego zbioru wartości energii wewnętrznych, a *tylko pewne dyskretne (nieciągłe) wartości* tej energii. Przy przejściu ze stanu o najniższej energii do stanu o energii wyższej, atom może oddawać swoją energię, wysyłając promieniowanie, którego energia równa jest różnicy energii między stanami o wyższej i niższej energii wewnętrznej.

Gdy dwa atomy zderzają się, część ich energii translacyjnej może przekształcić się w energię wewnętrzną jednego lub obydwu atomów. W tym przypadku zderzenie jest niesprężyste, ponieważ energia translacyjna nie jest zachowana. W gazie średnia translacyjna energia kinetyczna jednego atomu jest równa $\frac{3}{2}kT$. Gdy temperatura podnosi się do wartości, przy której $\frac{3}{2}kT$ jest prawie równe jakiejś dozwolonej wartości energii wzbudzenia atomu, wówczas znaczna liczba atomów może podczas niesprężystych zderzeń pochłaniać ilość energii wystarczającą do przeniesienia ich do stanu o wyższej energii wewnętrznej. Możemy to obserwować dzięki temu, że po jakimś czasie pojawi się promieniowanie o energii odpowiadającej energii pochłanianej.

(a) Obliczyć średnią energię kinetyczną ruchu postępowego (translacyjnego) przypadającą na cząsteczkę gazu w temperaturze pokojowej.

Dla $T = 300$ K mamy

$$\begin{aligned}\frac{3}{2}kT &= \frac{3}{2}(1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/cząsteczka} \cdot \text{K}) \cdot (300 \text{ K}) = \\ &= 6,21 \cdot 10^{-21} \text{ J/cząsteczka} = 3,88 \cdot 10^{-2} \text{ eV/cząsteczka}.\end{aligned}$$

Jest to około $\frac{1}{25}$ eV na cząsteczkę. Niektóre cząsteczki będą miały energię wyższą, a niektóre niższą od tej wartości średniej.

(b) Pierwszy dozwolony (wewnętrzny) poziom wzbudzony w atomie wodoru znajduje się o 10,2 eV wyżej niż poziom najniższy (podstawowy). Jaka temperatura jest niezbędna do wywołania emisji promieniowania o takiej właśnie energii przez „dużą” liczbę atomów wodoru?

Żądamy, by

$$\frac{3}{2}kT = 10,2 \text{ eV}$$

i z warunku tego mamy

$$\frac{3}{2}k(300 \text{ K}) = \frac{1}{25} \text{ eV}.$$

Stąd

$$T = 300 \text{ K} \cdot 10,2 / (\frac{1}{25}) \cong 7,5 \cdot 10^4 \text{ K}.$$

W rzeczywistości już w trochę niższej temperaturze może pojawić się dosyć duże pobudzenie, ponieważ wiele cząsteczek ma energie znacznie przewyższające wartość średnią.

Możemy teraz ocenić, dlaczego założenia teorii kinetycznej o tym, że cząsteczki można uważać za obiekty nie mające struktury wewnętrznej i że zderzają się one sprężysto ze sobą, są prawdziwe w zwykłych temperaturach. Dopiero w temperaturach dostatecznie wysokich na to, by średnia translacyjna energia kinetyczna cząsteczek była porównywalna z różnicą między najniższym i pierwszym dozwolonym poziomem wzbudzonym cząsteczki, będzie się zmieniać wewnętrzna struktura cząsteczki i zderzenia będą niesprężyste. I rzeczywiście, patrząc wstecz można powiedzieć, że pierwsze przejawy tego, iż energia wewnętrzna atomu jest skwantowana, stwierdzaliśmy w doświadczeniach ze zderzeniami w gazach; widzimy więc, że załazek teorii kwantowej tkwi w kinetycznej teorii gazów*.

* Patrz: N. F. Mott, On Teaching Quantum Phenomena, *Contemporary Physics*, August 1964.

Pytania

1. Omawiając fakt, że w układzie makroskopowym nie można stosować praw mechaniki indywidualnie do poszczególnych atomów, Mayer i Mayer stwierdzili: „Wielka złożoność problemu (to znaczy fakt, że liczba atomów jest bardzo duża) jest kluczem do jego rozwiązania”. Przedyskutować tę wypowiedź.

2. Czy istnieje coś takiego jak naprawdę ciągły kawałek materii?

3. W teorii kinetycznej zakładamy, że liczba cząsteczek w gazie jest bardzo wielka. Gazy rzeczywiste przy małych gęstościach zachowują się jak gaz doskonały. Czy zdania te są ze sobą sprzeczne? Jeśli nie, to jakie wnioski można z nich wyprowadzić?

4. Przyjmujemy, że ścianki zbiornika są sprężyste dla uderzeń cząsteczek. W rzeczywistości mogą one nie być sprężyste. W praktyce, dopóki temperatura ścianek jest taka sama jak temperatura gazu, nie powoduje to żadnej różnicy. Wyjaśnić to.

5. W zderzeniach ciał makroskopowych energia mechaniczna jest tracona na tarcie wewnętrzne, powodujące wzrost temperatury związany z ożywieniem wewnętrznego ruchu cząsteczkowego. Czy w niesprężystych zderzeniach międzycząsteczkowych również zachodzą straty energii mechanicznej na rzecz przyrostu energii wewnętrznej?

6. Jak można uzasadnić pomijanie zmian grawitacyjnej energii potencjalnej cząsteczek gazu?

7. Przyjmujemy, że siła, jaką cząsteczki działają na ścianki zbiornika, jest stała w czasie. Jak można to uzasadnić?

8. Gdy gaz jako całość (wraz ze zbiornikiem) nie porusza się ruchem postępowym, wówczas średni wektor prędkości cząsteczek gazu musi być równy zeru. Wyjaśnić, jak to jest możliwe, że średnia wartość bezwzględna prędkości nie jest wtedy równa zeru?

9. Rozważmy nagrzaną piłeczkę golfową leżącą nieruchomo na wzgórku (z którego rozpoczyna się grę, przyp. tłum.) oraz zimną piłeczkę golfową, która po uderzeniu opuszcza wzgórek. Czy energia kinetyczna ruchu cząsteczek w piłeczce — względem wzgórka — jest taka sama w obydwu przypadkach? Jeśli tak, to jaka jest różnica między obu przypadkami?

10. Rozważając wielkości, które muszą być zachowane podczas zderzenia sprężystego, wykazać, że na ogół cząsteczka gazu nie może mieć po zderzeniu takiej samej prędkości, jaką miała przed zderzeniem. Czy jest więc możliwe, żeby gaz składał się z cząsteczek mających jednakową prędkość?

11. Uzasadnić fakt, że ciśnienie gazu zależy od kwadratu prędkości jego cząsteczek, wyjaśniając zależność ciśnienia od częstotliwości zderzeń i od pędu przekazywanego przez cząsteczki.

12. Dlaczego temperatura wrzenia cieczy rośnie wraz z ciśnieniem?

13. Wiadra z gorącą i zimną wodą zostały wystawione na mróz. Wyjaśnij to, że: (a) gdy wiadra mają pokrywy, zimna woda zamrznie pierwsza, natomiast (b) gdy wiadra nie mają pokryw, jest możliwe, że najpierw zamrznie woda gorąca. (*Wskazówka*: Jeśli weźmie się dwie jednakowe masy wody o dwu różnych temperaturach wyjściowych, gwałtowniejsze parowanie cieplejszej wody może zmniejszyć jej masę na tyle, że to skompensuje większą zmianę temperatury, konieczną do doprowadzenia jej do zamarzania. Patrz: G. S. Kell, The Freezing of Hot and Cold Water, *American Journal of Physics*, May 1969.)

14. Jak, w obrazie teorii kinetycznej, zależy prędkość dźwięku od parametrów gazu?

15. Stwierdza się, że temperatura kinetyczna gazu na dużych wysokościach powyżej powierzchni Ziemi jest rzędu 1000 K (patrz równ. (23-5)). Jednakże człowiek umieszczony w takim otoczeniu raczej zamrznie na śmierć niż wyparuje. Wyjaśnij ten paradoks.

16. Dlaczego czas, w jakim dokonuje się rozdzielania metodą dyfuzyjną, musi być stosunkowo krótki?

17. Załóżmy, że jako końcowy produkt procesu dyfuzyjnego chcemy otrzymać ^{238}U , zamiast ^{235}U . Czy możemy zastosować identyczną procedurę? Jeżeli nie, to wyjaśnić, w jaki sposób należy zmodyfikować proces rozdzielania.

18. Czy, gdy rozważamy dyfuzję wzajemną dwóch gazów (patrz notka na str. 578), można pokazać analogię do sytuacji w wielkim rozpychającym się tłumie, w którym zachodzi dużo „zderzeń”, znajdującym się na ogromnej płaszczyźnie, nachylonej pod kątem kilku stopni?

19. Czy potrafisz opisać urządzenie oparte na działaniu siły odśrodkowej (wirówkę) przeznaczone do rozdzielania gazów? Czy wirówka jest lepszym urządzeniem do rozdzielania gazów niż komora dyfuzyjna?

20. Czy można oczekiwać, że rzeczywiste cząsteczki są kulisto-symetryczne? Jeżeli nie, to jak zmieni się funkcja energii potencjalnej z rys. 23-3?

21. Opisać, w jaki sposób można utrzymywać gaz w stałej temperaturze w procesie termodynamicznym.

22. Wyjaśnić, dlaczego podczas adiabatycznego rozprężania temperatura gazu spada.

23. Dlaczego powietrze na szczytach gór jest zimniejsze niż w pobliżu poziomu morza, skoro wiadomo, że gorące powietrze unosi się do góry?

24. Skomentuj następujące zdanie: „Są dwa sposoby przeprowadzenia procesu adiabatycznego. W jednym należy robić to szybko, a w drugim — posłużyć się izolowanym termicznie pojemnikiem”.

25. Balon znajdujący się na uwięzi zawiera bardzo lekki gaz. Po uwolnieniu balon wznosi się do wysokich warstw atmosfery. Opisać i wyjaśnić cieplne i mechaniczne zachowanie się balonu.

26. Wyjaśnić, dlaczego ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem jest większe niż ciepło właściwe w stałej objętości.

27. Przy pobudzeniu gazu do emisji promieniowania znacznie częściej wykorzystuje się wyładowania elektryczne niż metody termiczne. Dlaczego?

28. Wielkości *ekstensywne* mają wartości zależne od wyboru granic układu, podczas gdy wielkości *intensywne* nie zależą od tego wyboru. Inaczej mówiąc, wielkości ekstensywne należy definiować dla całego układu, podczas gdy wielkości intensywne mają zastosowanie w odniesieniu do dowolnej małej części układu. Które z niżej wymienionych wielkości są ekstensywne, a które intensywne: ciśnienie, objętość, temperatura, gęstość, masa, energia wewnętrzna.

Zadania

Paragraf 23-2

1. W temperaturze 0°C i przy ciśnieniu 1,000 atm gęstości powietrza, tlenu i azotu wynoszą odpowiednio $1,293\text{ kg/m}^3$, $1,429\text{ kg/m}^3$ i $1,251\text{ kg/m}^3$. Zakładając, że obecne są tylko te dwa gazy, obliczyć procentową zawartość azotu w powietrzu.

Odp.: 76,4% masy.

2. (a) Jaką objętość zajmuje jeden mol gazu doskonałego w warunkach normalnych, tj. przy ciśnieniu jednej atmosfery i w temperaturze 0°C ? (b) Wykazać, że w warunkach normalnych liczba cząsteczek przypadająca na centymetr sześcienny (liczba Loschmidta) wynosi $2,687 \cdot 10^{19}$.

3. Najlepsza próżnia jaką można osiągnąć w laboratorium odpowiada ciśnieniu 10^{-14} atm, czyli około 10^{-10} mm Hg. Jak wiele cząsteczek znajduje się w jednym centymetrze sześciennym takiej „próżni” w temperaturze pokojowej?

Odp.: $2,7 \cdot 10^5$.

4. Bąbel powietrza o objętości 20 cm^3 unosi się z dna jeziora o głębokości 40 m, gdzie temperatura wynosi 4°C , w kierunku powierzchni, gdzie panuje temperatura 20°C . Przyjmując, że temperatura w bąblu jest taka sama, jak temperatura otaczającej go wody, znaleźć jego objętość tuż przed osiągnięciem powierzchni.

5. Gazowy tlen zajmujący w temperaturze 40°C i pod ciśnieniem 76 cm Hg objętość 1,0 l rozpręża się do objętości 1,5 l i ciśnienia 80 cm Hg. Obliczyć (a) masę (w molach) tlenu oraz (b) jego końcową temperaturę.

Odp.: (a) 0,039 mola, (b) 220°C .

6. W oponie samochodowej o objętości 16,39 l znajduje się gaz, którego ciśnienie w temperaturze 0°C przewyższa o 1,70 atm ciśnienie atmosferyczne. O ile wyższe będzie ciśnienie gazu w oponie od ciśnienia atmosferycznego, gdy temperatura gazu podniesie się do 27°C , a objętość wzrośnie do 16,72 l?

7. Obliczyć liczbę cząsteczek gazu zawartych w objętości $1,00\text{ cm}^3$ w temperaturze 200 K i przy ciśnieniu $1,00 \cdot 10^{-3}$ atm.

Odp.: $3,67 \cdot 10^{16}$.

8. Gdyby cząsteczki jednego grama wody zostały równomiernie ułożone na powierzchni Ziemi, to ile takich cząsteczek znajdowałoby się na $1,0\text{ cm}^2$ powierzchni Ziemi?

9. Obliczyć pracę wykonaną przy sprężaniu 1,00 mola tlenu od 22,4 l w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1,00 atm do objętości 16,8 l w tej samej temperaturze.

Odp.: 648 J.

10. Przypuśćmy, że tak jak dawniej, znamy oddzielnie prawo Boyle'a

$$pV = \text{const} \quad (\text{stałe } T),$$

i prawo Charlesa

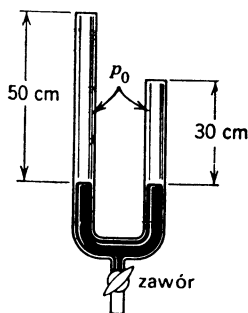
$$V/T = \text{const} \quad (\text{stałe } p).$$

Pokazać, jak można z nich wyprowadzić prawo

$$pV/T = \text{const}.$$

11. Manometr rtęciowy o nierównych ramionach został zamknięty w momencie, gdy ciśnienie w obu ramionach było takie samo i wynosiło p_0 , co ilustruje rys. 23-7. Ramiona manometru mają przekrój poprzeczny $1,0 \text{ cm}^2$. Nie zmieniając temperatury, przez kurek znajdujący się na dole wpuszczono dodatkowo 10 cm^3 rtęci; poziom w lewym ramieniu podniósł się o 6 cm , a w prawym o $4,0 \text{ cm}$. Obliczyć ciśnienie p_0 .

Odp.: $1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.



Rys. 23-7. Zadanie 11

12. Powietrze, które pod ciśnieniem o $1,034 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ większym niż atmosferyczne zajmuje objętość $0,14 \text{ m}^3$, rozpręża się izotermicznie do ciśnienia atmosferycznego, a następnie jest ochładzane przy stałym ciśnieniu aż do osiągnięcia objętości takiej jak na początku. Oblicz pracę wykonaną przez gaz.

Paragraf 23-4

13. Masa cząsteczki H_2 wynosi $3,32 \cdot 10^{-24} \text{ g}$. Jakie ciśnienie wywiera na ściankę gazowy wodór, jeśli w ciągu jednej sekundy 10^{23} cząsteczek wodoru poruszających się z szybkością 10^5 cm/s uderza w $2,0 \text{ cm}^2$ powierzchnię ścianki pod kątem 45° do normalnej?

Odp.: 2300 Pa .

Paragraf 23-5

14. W temperaturze 273 K i pod ciśnieniem $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ gęstość gazu wynosi $1,24 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$. (a) Obliczyć $v_{\text{sr. kw.}}$ dla cząsteczek gazu. (b) Obliczyć masę cząsteczkową tego gazu i zidentyfikować go.

15. (a) Obliczyć prędkość średnią kwadratową dla argonu w temperaturze pokojowej (20°C). (b) W jakiej temperaturze prędkość średnia kwadratowa będzie równa połowie tej wartości? Dwa razy większa od niej?

Odp.: (a) 430 m/s . (b) 73 K ; 1200 K .

16. W gazowym sześciofluorku uranu znajdują się izotopy $^{235}\text{UF}_6$ i $^{238}\text{UF}_6$ o masach cząsteczkowych 349 i 352. (a) Jaki jest stosunek prędkości średnich kwadratowych cząsteczek tych dwóch izotopów? (b) Jak można to wykorzystać dla rozdzielenia tych izotopów?

17. (a) Określić średnią wartość energii kinetycznej cząsteczek gazu doskonałego w 0°C i w 100°C . (b) Jaka jest energia kinetyczna na mol gazu doskonałego w tych temperaturach?

Odp.: (a) $5,65 \cdot 10^{-21} \text{ J}$; $7,72 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. (b) 3400 J ; 4650 J .

18. W jakiej temperaturze średnia energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczki jest równa energii kinetycznej elektronu, który ze stanu spoczynku został przyspieszony przez pole o różnicy potencjałów 1 V , (tzn. równa energii 1 eV)?

19. W sześciennym zbiorniku o krawędzi 10 cm znajduje się gazowy tlen o temperaturze 273 K i ciśnieniu $1,00 \text{ atm}$. Porównaj zmianę grawitacyjnej energii potencjalnej cząsteczki tlenu opadającej z wysokości równej krawędzi pudła, z jej średnią energią kinetyczną ruchu postępowego.

Odp.: Stosunek średniej energii kinetycznej ruchu postępowego do zmiany grawitacyjnej energii potencjalnej jest $1,1 \cdot 10^5$.

20. Oblicz prędkość średnią kwadratową cząsteczek (a) helu i (b) argonu wiedząc, że ta prędkość dla cząsteczek tlenu w temperaturze $0,00^\circ\text{C}$ wynosi 460 m/s . Masy molowe: tlenu 32 g/mol , argonu 40 g/mol i helu $4,0\text{ g/mol}$.

21. (a) Obliczyć temperaturę, w której prędkość średnia kwadratowa dla cząsteczkowego wodoru jest równa szybkości ucieczki z powierzchni Ziemi. Obliczyć to samo dla cząsteczkowego tlenu. (b) Wykonać te same obliczenia dla Księżyca, przyjmując, że na jego powierzchni przyspieszenie grawitacyjne wynosi $0,16\text{ g}$. (c) Temperatura w wysokich warstwach atmosfery ziemskiej wynosi 1000 K . Czy można się spodziewać znalezienia tam dużej ilości wodoru? Tlenu?

Odp.: (a) $1,0 \cdot 10^4\text{ K}$; $1,6 \cdot 10^5\text{ K}$. (b) 440 K ; 7000 K .

22. (a) Rozważmy gaz doskonały w 273 K pod ciśnieniem $1,0\text{ atm}$. Wyobraźmy sobie, że cząsteczki są równomiernie rozmieszczone w środkach identycznych sześcianików. Posługując się liczbą Avogadra i przyjmując, że średnica cząsteczki jest równa $3,0 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$, obliczyć długość krawędzi takiego sześcianiku i porównać ją ze średnicą cząsteczki. (b) Weźmy teraz mol wody, zajmujący objętość 18 cm^3 . Znow wyobraźmy sobie, że cząsteczki są równomiernie rozmieszczone w środkach identycznych sześcianików. Obliczyć długość krawędzi takiego sześcianiku i porównać ją ze średnicą cząsteczki.

23. Zrobić wykres i podać interpretację fizyczną: (a) zmian gęstości gazu z temperaturą w procesie izobarycznym (pod stałym ciśnieniem) oraz (b) zmian gęstości gazu z ciśnieniem w procesie izotermicznym.

24. Woda znajdująca się na otwartym powietrzu, w temperaturze 27°C paruje dzięki uciekaniu niektórych cząsteczek z powierzchni. Ciepło parowania (540 cal/g) można w przybliżeniu obliczyć z wzoru ϵn , w którym ϵ jest średnią energią uciekających cząsteczek, a n jest liczbą cząsteczek na gram. (a) Oblicz ϵ . (b) Ile razy większa jest energia ϵ niż średnia energia kinetyczna cząsteczek H_2O , przy założeniu, że energia kinetyczna zależy tu od temperatury tak samo jak dla gazów?

25. Mamy pewną masę gazu doskonałego. Porównaj krzywe reprezentujące procesy: izobaryczny, izochoryczny i izotermiczny na: (a) wykresie pV , (b) wykresie pT oraz (c) wykresie VT . (d) Jak zależą te krzywe od masy gazu?

26. (a) Wykazać, że przy założeniu izotermiczności zmiany ciśnienia w atmosferze ziemskiej są opisane wzorem $p = p_0 e^{-\mu g y / RT}$, w którym μ jest masą molową gazu. (Patrz przykład 1, rozdział 17). (b) Wykazać, także, że $n_0 = n_v e^{-\mu g y / RT}$, gdzie n_v jest liczbą cząsteczek na jednostkę objętości.

Paragraf 23-7

27. (a) Jaka jest energia wewnętrzna jednego mola gazu doskonałego w temperaturze 273 K ? (b) Czy zależy ona od objętości lub ciśnienia? (c) Czy zależy od rodzaju gazu?

Odp.: (a) 3400 J .

28. Jeden mol gazu doskonałego rozpręża się adiabatycznie, mając na początku temperaturę T_1 , a na końcu temperaturę T_2 . Sprawdzić, że praca wykonana przez gaz wynosi $C_v(T_1 - T_2)$; C_v jest tu ciepłem molowym.

29. Jeden mol gazu doskonałego rozpręża się izotermicznie. Obliczyć ciepło pobierane przez gaz z otoczenia, wyrażając je przez początkową i końcową objętość gazu oraz temperaturę.

Odp.: $RT \ln V_f / V_i$.

30. Masę cząsteczki gazu można obliczyć znając ciepło właściwe w stałej objętości. Przyjąć dla argonu $c_v = 0,075\text{ kcal/kg} \cdot \text{K}$ i obliczyć: (a) masę atomu argonu oraz (b) masę atomową argonu.

31. Przyjąć, że atom helu ma masę $6,66 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$. Obliczyć ciepło właściwe w stałej objętości dla gazowego helu.

Odp.: $3,11 \cdot 10^3\text{ J/kg} \cdot \text{K}$.

32. Powietrze w temperaturze $0,00^\circ\text{C}$ i pod ciśnieniem $1,00\text{ atm}$ ma gęstość $1,291 \cdot 10^{-3}\text{ g/cm}^3$, a prędkość dźwięku w powietrzu w tej temperaturze wynosi 332 m/s . Obliczyć stosunek C_p/C_v dla powietrza.

33. Wykazać, że prędkość dźwięku w gazie doskonałym nie zależy od gęstości i ciśnienia tego gazu.

34. Prędkość dźwięku w różnych gazach w tej samej temperaturze zależy od masy molowej gazu.

Wykazać, że $v_1/v_2 = \sqrt{\mu_2/\mu_1}$ (stałe T), gdzie v_1 jest prędkością dźwięku w gazie o masie molowej μ_1 , a v_2 jest prędkością dźwięku w gazie o masie molowej μ_2 .

35. Wykazać, że prędkość dźwięku w powietrzu wzrasta o około 0,61 m/s na każdy stopień Celsjusza przyrostu temperatury (w pobliżu 0°C).

36. Co można wywnioskować z wiadomości, że ciepło molowe w stałej objętości C_v dla gazu w zbiorniku jest równe $5R$, o stosunku prędkości dźwięku w tym gazie do prędkości średniej kwadratowej jego cząsteczek w temperaturze T ?

37. Przedstawione dane są wynikami dokładnych pomiarów doświadczalnych: 1,000 mol gazu pod ciśnieniem $9,480 \cdot 10^4$ Pa, zajmuje objętość $2,541 \cdot 10^{-2}$ m³, gdy jego temperatura wynosi 290,0 K. Taka sama masa gazu wymaga dostarczenia 125,0 cal do podniesienia jego temperatury z 290,0 K do 315,0 K, gdy utrzymywana jest stała objętość. Stosunek ciepła właściwego c_p/c_v dla tego gazu jest równy 1,430. (a) Korzystając z tych danych obliczyć mechaniczny równoważnik ciepła K . (b) Wyjaśnić fakt, że otrzymywana wartość K różni się od przyjętej trzycyfrowej wartości 4,19 J/cal.

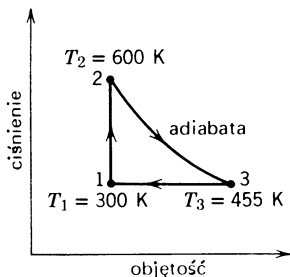
Odp.: (a) 3,86 J/cal.

38. Pewna masa gazu pod ciśnieniem 1,00 atm i w temperaturze 300 K zajmuje objętość 4,0 l. Gaz zostaje sprężony adiabatycznie do objętości 1,0 l. Określić (a) ciśnienie końcowe oraz (b) temperaturę końcową gazu, przy założeniu, że mamy tu do czynienia z gazem doskonałym, dla którego $\kappa = 1,5$.

39. (a) Litry gazu (dla którego $\kappa = 1,3$) znajduje się pod ciśnieniem 1,0 atm w temperaturze 273 K. Gaz ten zostaje gwałtownie sprężony do połowy swej objętości pierwotnej. Obliczyć jego końcowe ciśnienie i temperaturę. (b) Następnie gaz zostaje z powrotem ochłodzony do 0°C pod stałym ciśnieniem. Jaka jest jego objętość końcowa?

Odp.: (a) 2,5 atm; 340 K. (b) 0,40 l.

40. 1,00 mol doskonałego gazu jednoatomowego poddawany jest w odwracalnym silniku cieplnym cyklicznej przemianie przedstawionej na rys. 23-8. Proces 1-2 przebiega w stałej objętości, proces 2-3 jest adiabatyczny, a proces 3-1 przebiega pod stałym ciśnieniem. (a) Obliczyć ciepło Q , zmianę energii wewnętrznej ΔU oraz wykonaną pracę W , dla każdego z tych procesów, a także dla całego cyklu. (b) Obliczyć ciśnienie i objętość w punktach 2 i 3, jeżeli ciśnienie w punkcie 1 jest równe 1,00 atm.



Rys. 23-8. Zadanie 40

41. Pewna ilość gazu doskonałego w temperaturze T_0 zajmuje pod ciśnieniem p_0 objętość początkową V_0 . Gaz rozszerza się do objętości V_1 (a) przy stałym ciśnieniu, (b) w stałej temperaturze, (c) adiabatycznie. Przedstaw każdy przypadek na wykresie pV . W którym przypadku Q jest największe? Najmniejsze? W którym przypadku W jest największe? Najmniejsze? W którym przypadku ΔU jest największe? Najmniejsze?

Odp.:

	największe	najmniejsze
Q	a	c
W	a	c
ΔU	a	c

42. Cienka, zamknięta na obu końcach rurka o długości 1,0 m spoczywa w położeniu poziomym. W jej środku znajduje się słup rtęci o długości 10 cm, a dwie równe części rurki zawierają powietrze pod normalnym ciśnieniem atmosferycznym. O ile przesunie się rtęć, gdy rurka zostanie obrócona do pozycji pionowej? Załóż, że proces jest (a) izotermiczny oraz (b) adiabatyczny. Które założenie jest rozsądniejsze?

Paragraf 23-8

43. Jeden mol tlenu jest ogrzewany pod stałym ciśnieniem atmosferycznym, poczynawszy od $0,00^{\circ}\text{C}$. Ile ciepła trzeba doprowadzić do gazu w celu podwojenia jego objętości?

Odp.: 8040 J.

44. Dwuatomowy gaz doskonały (4,0 mole) w wysokiej temperaturze w warunkach stałego ciśnienia poddany jest wzrostowi temperatury o 60 K. (a) Ile ciepła dostarczono do gazu? (b) O ile wzrosła energia wewnętrzna gazu? (c) Jaką pracę wykona gaz? (d) O ile wzrosła wewnętrzna energia kinetyczna ruchu postępowego cząsteczek gazu?

45. Podgrzano 10 g tlenu pod stałym ciśnieniem atmosferycznym od $27,0^{\circ}\text{C}$ do $127,0^{\circ}\text{C}$. (a) Ile ciepła przekazano do tlenu? (b) Jaka część tego ciepła została zużyta na zwiększenie energii wewnętrznej tlenu?

Odp.: (a) 920 J. (b) 71%.

46. Obliczyć mechaniczny równoważnik ciepła na podstawie wartości R oraz na podstawie umieszczonych w tablicy 23-2 wartości C_v i κ dla tlenu.

47. Prawo Avogadra mówi, że w tych samych warunkach ciśnienia i temperatury równe objętości gazu zawierają równe liczby cząsteczek. Wyprowadzić to prawo z teorii kinetycznej, korzystając z równania (23-3) i z założenia o ekwipartycji energii.

48. Pokój o objętości V jest wypełniony dwuatomowym gazem doskonałym (powietrzem) o temperaturze T_1 i ciśnieniu p_0 . Powietrze zostaje podgrzane do wyższej temperatury T_2 przy czym, ponieważ ściany nie są gazoszczelne, ciśnienie pozostaje stale równe p_0 . Wykaż, że ilość energii wewnętrznej w powietrzu pozostającym w pokoju jest taka sama w T_2 jak w T_1 , czyli że cała energia dostarczana przez piec na ogrzanie powietrza idzie na ogrzanie powietrza na zewnątrz pokoju. Skoro nie dodajemy energii do powietrza w pokoju, po co zwracamy sobie głowę rozpalaniem pieca? (Zaniedbaj energię użytą do podwyższenia temperatury ścian, rozważ wyłącznie energię potrzebną do zwiększenia temperatury powietrza.)

49. Jod ma masę cząsteczkową 127. Fala stojąca wytworzona w rurze wypełnionej jodem o temperaturze 400 K przy częstotliwości 1000 Hz ma węzły oddalone od siebie o 6,77 cm. Czy jod jest gazem jednoatomowym, czy dwuatomowym?

Odp.: Dwuatomowym.

50. Czym można wyjaśnić obserwowaną wartość $C_v = 31,2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ dla gazowego SO_2 w temperaturze 15°C i przy ciśnieniu 1,00 atm?

51. Prawo Daltona mówi, że gdy w cylindrze znajduje się mieszanina gazów nie oddziałujących ze sobą chemicznie, to w danej temperaturze ciśnienie każdego składnika jest takie, jakie by wywierał ten gaz, gdyby znajdował się sam w cylindrze, i że całkowite ciśnienie jest sumą cząstkowych ciśnień każdego z gazów. Wyprowadzić to prawo z teorii kinetycznej, korzystając z równania (23-3).

52. Znajdujący się w najniższym (podstawowym) stanie atom wodoru porusza się, mając energię kinetyczną 13 eV. Atom ten zderza się centralnie z drugim atomem wodoru w stanie podstawowym, pozostającym w spoczynku. (a) Korzystając z praw zachowania energii i pędu wykazać, że zderzenie to musi być sprężyste. Pierwszy dozwolony poziom wzbudzony leży około 10,2 eV powyżej poziomu podstawowego. (b) Wykazać, że minimalna energia kinetyczna, jaka jest potrzebna do przeniesienia jednego z atomów do pierwszego stanu wzbudzonego, jest dwa razy większa od różnicy energii między stanem podstawowym a pierwszym stanem wzbudzonym.

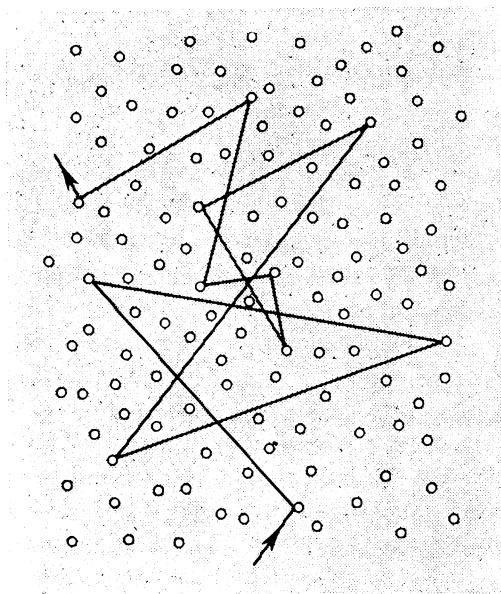
53. (a) Jednoatomowy gaz doskonały, o temperaturze początkowej 17°C , zostaje gwałtownie sprężony do jednej dziesiątej swej objętości pierwotnej. Jaka jest jego temperatura po sprężeniu? (b) Wykonać te same obliczenia dla gazu dwuatomowego.

Odp.: (a) 1350 K. (b) 730 K.

24. Kinetyczna teoria gazów-II

24-1. Średnia droga swobodna

Pomiędzy kolejnymi zderzeniami cząsteczki gazu poruszają się ze stałymi prędkościami wzdłuż linii prostych. Średnia odległość pomiędzy miejscami takich kolejnych zderzeń nazywana jest *średnią drogą swobodną* (rys. 24-1). Gdyby cząsteczki były punktowe, to nie zderzałyby się w ogóle, a średnia droga swobodna byłaby nieskończona. Cząsteczki nie są jednak punktowe, w związku z czym mogą się zderzać. Gdyby było ich tak wiele, że wypełniłyby całkowicie dostępną im przestrzeń, wówczas średnia droga swobodna byłaby równa zeru. Tak więc średnia droga swobodna zależy od rozmiarów cząsteczek i od ich liczby w jednostce objętości.

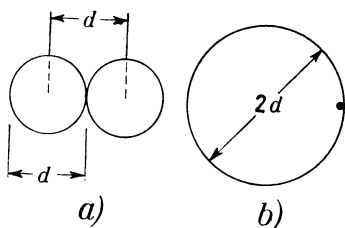


Rys. 24-1. Cząsteczka przesuująca się przez obszar wypełniony gazem i zderzająca się z innymi cząsteczkami znajdującymi się na jej drodze. Oczywiście, wszystkie inne cząsteczki poruszają się w podobny sposób

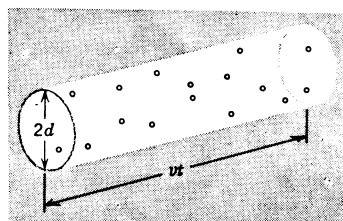
Cząsteczki gazu uważamy za kuleczki o średnicy d . Przekrój czynny na zderzenie wynosi więc πd^2 . Znaczy to, że zderzenie będzie miało miejsce wówczas, gdy środki dwóch cząsteczek zbliżą się do siebie na odległość d . W równoważny sposób można rozpatrywać

zderzenia jednej dowolnej cząsteczki, przyjmując, że ma ona średnicę równą $2d$, a wszystkie pozostałe cząsteczki traktując jako punkty materialne (patrz rys. 24-2).

Wyobraźmy sobie cząsteczkę o średnicy efektywnej $2d$, poruszającą się w gazie złożonym z zastępczych punktów materialnych, i przyjmijmy tymczasem, że cząsteczka ta i punkty materialne nie działają na siebie żadnymi siłami. W czasie t cząsteczka nasza „przemiatą” obszar w kształcie cylindra o przekroju poprzecznym πd^2 i długości vt . Jeżeli n_v jest liczbą cząsteczek na jednostkę objętości, to w cylindrze tym znajduje się $(\pi d^2 vt)n_v$ punktów materialnych (patrz rys. 24-3). Ponieważ w rzeczywistości nasza cząsteczka i punkty materialne *działają* na siebie wzajemnie siłami, wielkość ta równa jest liczbie zderzeń, w których bierze udział cząsteczka w czasie t . Cylinder z rys. 24-3 będzie w istocie rzeczy cylindrem połamanym, o kierunku osi zmieniającym się przy każdym zderzeniu.



Rys. 24-2. (a) Gdy, przy zbliżeniu cząsteczek na odległość wzajemną d , następuje zderzenie, można to opisać w sposób równoważny (b), traktując jedną z cząsteczek jako cząsteczkę o efektywnej średnicy $2d$, a drugą jako masę punktową



Rys. 24-3. Cząsteczka o efektywnej średnicy $2d$, poruszająca się z prędkością v , w czasie t przebiega cylinder o podstawie πd^2 i długości vt . Doznaje ona zderzenia z każdą inną cząsteczką, której środek leży w obrębie tego cylindra

Średnia droga swobodna $\bar{\lambda}$ jest to średnia odległość pomiędzy punktami kolejnych zderzeń. $\bar{\lambda}$ jest więc całkowitą odległością vt przebywaną w czasie t , podzieloną przez liczbę zderzeń, które zachodzą w tym czasie, czyli

$$\bar{\lambda} = \frac{vt}{\pi d^2 n_v vt} = \frac{1}{\pi n_v d^2}.$$

Równanie to jest oparte na modelu cząsteczki uderzającej w nieruchomy obiekt. W rzeczywistości cząsteczki uderzają w cel poruszający się. W rezultacie częstość zderzeń rośnie (patrz poniżej), a średnia droga swobodna maleje do wartości

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_v d^2}. \quad (24-1)$$

Gdy bombardowane cząsteczki poruszają się, dwie prędkości v występujące w pierwszym z powyższych równań są różne. Prędkość w liczniku ($= \bar{v}$) jest średnią prędkością cząsteczki względem zbiornika. Prędkość w mianowniku ($= \bar{v}_{wzgl}$) jest średnią *prędkością względną* w stosunku do innych cząsteczek; ta właśnie prędkość determinuje częstość zderzeń.

Można przekonać się jakościowo, że $\bar{v}_{wzgl} > \bar{v}$. Na przykład, dwie cząsteczki biegnące naprzeciw siebie z prędkościami v mają prędkość względną $2v (> v)$; dwie cząsteczki poruszające się względem siebie pod kątem prostym z prędkościami v mają prędkość względną $\sqrt{2}v$ (także $> v$); dwie cząsteczki poruszające się z prędkościami v w tym sa-

mym kierunku mają prędkość względną zero ($< v$). A więc cząsteczki nadbiegające ze wszystkich kierunków objętych przednią półkulą i z części kierunków objętych tylną półkulą mają $\bar{v}_{wzgl} > \bar{v}$. Cząsteczki nadbiegające z pozostałych kierunków tylnej półkuli mają $\bar{v}_{wzgl} < \bar{v}$, lecz dzięki temu, że ich liczba jest mniejsza, nie one będą decydować o charakterze uśredniania po obu półkulach i uśrednianie da wynik $\bar{v}_{wzgl} > \bar{v}$. Oszacowanie ilościowe, w którym uwzględnia się rzeczywisty rozkład prędkości cząsteczek, daje $\bar{v}_{wzgl} = \sqrt{2}\bar{v}$.

Przykład 1. Obliczmy długość średniej drogi swobodnej i częstość zderzeń dla cząsteczek powietrza w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1 atm.

Jako efektywną średnicę cząsteczki d przyjmujemy $2 \cdot 10^{-8}$ cm. W danych warunkach średnia prędkość cząsteczek wynosi około $1 \cdot 10^5$ cm/s, a cząsteczek jest około $3 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$. Średnia droga swobodna jest więc równa

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n_v d^2} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} (3 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3) (2 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}.$$

Jest to około tysiąca średnic cząsteczkowych.

Odpowiednia częstość zderzeń wynosi

$$\frac{v}{\bar{\lambda}} = \frac{1 \cdot 10^5 \text{ cm/s}}{2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} = 5 \cdot 10^9/\text{s}.$$

Przeciętnie więc każda cząsteczka zderza się pięć miliardów razy w ciągu sekundy!

W atmosferze ziemskiej na poziomie morza (760 mm Hg), jak widzieliśmy, średnia droga swobodna cząsteczki powietrza wynosi około $2 \cdot 10^{-5}$ cm. Na wysokości 100 km nad Ziemią (10^{-3} mm Hg) średnia droga swobodna jest równa 2 mm. Na wysokości 300 km (10^{-6} mm Hg) wynosi ona 15 cm, a jeszcze jest w tym obszarze 10^8 cząsteczek/ cm^3 . Świadczy to dobitnie o tym, że cząsteczki są istotnie małe. Na dostatecznie wielkich wysokościach pojęcie średniej drogi swobodnej traci sens, ponieważ poruszające się do góry cząsteczki biegną po torach balistycznych i mogą uciekać z atmosfery.

W laboratorium pojęcie średniej drogi swobodnej można używać w sytuacjach takich jak opisana w przykładzie 1. Jednakże już nawet przy niezbyt wysokich próżniach laboratoryjnych pojęcie to traci trochę swój sens, ponieważ prawie wszystkie zderzenia zachodzą ze ściankami cylindra zawierającego gaz, a nie z innymi cząsteczkami. Weźmy pudełko o krawędzi 10 cm, zawierające powietrze o ciśnieniu 10^{-7} mm Hg. Średnia droga swobodna wynosi około 150 cm, tak że zderzenia pomiędzy cząsteczkami zdarzają się rzeczywiście rzadko. A i tak pudełko to zawiera jeszcze 10^{12} cząsteczek!

Nawet w „pudle” o skończonych rozmiarach istnieją jednak pewne warunki, przy których cząsteczka może przebywać duże odległości nie uderzając w jego ścianki. W typowym synchrotronie protonowym, służącym do przyspieszania protonów do energii rzędu miliardów elektronowoltów, protony są zmuszane przez pole magnetyczne do ruchu po torze kołowym i mogą przebywać w czasie przyspieszania drogę rzędu miliona kilometrów. Rozważania dotyczące średniej drogi swobodnej są słuszne, jeśli możemy przyjąć, że w zasadzie protony nie zderzają się z cząsteczkami resztek powietrza. W tym przypadku efektywny przekrój czynny protonu jest o tyle mniejszy od przekroju dla cząsteczek powietrza, że gdy próżnia jest rzędu 10^{-6} mm Hg, w wiązce protonów nie ma w zasadzie strat na rozpraszanie na cząsteczkach gazu we wnętrzu komory próżniowej.

24-2. Rozkład prędkości cząsteczek

W rozdziale 23 omawialiśmy prędkość średnią kwadratową cząsteczek gazu. Jednakże prędkości poszczególnych cząsteczek są różne, w szerokim zakresie wartości; dla danego gazu istnieje charakterystyczny rozkład prędkości cząsteczek, który zależy, o czym przekonamy się poniżej, od temperatury. Gdyby wszystkie cząsteczki gazu miały taką samą prędkość v , taka sytuacja nie mogłaby trwać bardzo długo, ponieważ prędkości cząsteczek zmieniałyby się na skutek zderzeń. Z drugiej strony nie możemy jednak spodziewać się, żeby wiele cząsteczek miało prędkości $\ll v_{\text{śr.kw.}}$ (to jest, bliskie zera), ani $\gg v_{\text{śr.kw.}}$, ponieważ pojawienie się takich prędkości wymagałoby mało prawdopodobnego następowania wyróżnionych zderzeń.

Clerk Maxwell pierwszy rozwiązał zagadnienie najbardziej prawdopodobnego rozkładu prędkości wielkiej liczby cząsteczek gazu. Jego prawo rozkładu prędkości cząsteczek, dla próbki gazu zawierającej N cząsteczek, ma postać*

$$N(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}. \quad (24-2)$$

W równaniu tym $N(v)dv$ jest liczbą cząsteczek w próbce gazu mających prędkości zawarte między v a $v+dv$. T jest temperaturą bezwzględną, k -stałą Boltzmanna, a m -masą cząsteczki. Zauważmy, że dla danego gazu rozkład prędkości zależy tylko od temperatury. Całkowitą liczbę cząsteczek w próbce N znajdziemy dodając (tj. całkując) liczby odpowiadające każdemu różniczkowemu przedziałowi prędkości od zera do nieskończoności, czyli

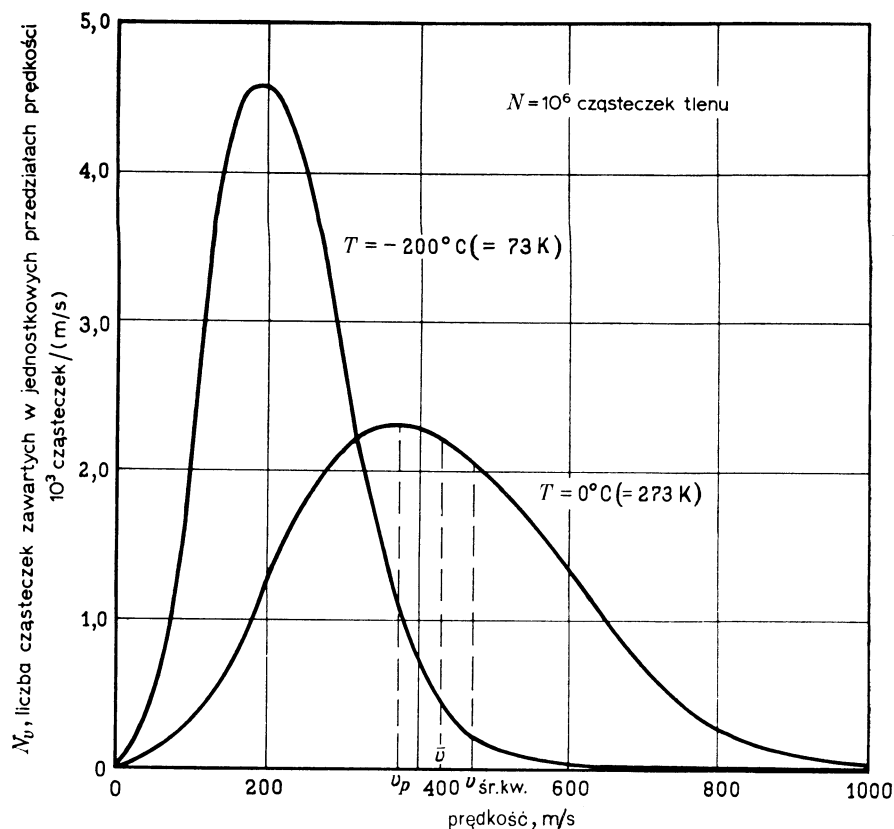
$$N = \int_0^{\infty} N(v)dv. \quad (24-3)$$

Jednostką $N(v)$ może być, na przykład, liczba cząsteczek/(cm/s).

Na rysunku 24-4 wykreśliśmy rozkłady Maxwella prędkości cząsteczek tlenu w dwóch różnych temperaturach. Liczba cząsteczek o prędkościach zawartych między v_1 i v_2 równa się polu powierzchni pod krzywą, pomiędzy liniami pionowymi przechodzącymi przez punkty v_1 i v_2 . Jak wynika z równania (24-3), pole pod krzywą rozkładu prędkości, które dane jest całką w tym równaniu, równa się całkowitej liczbie cząsteczek w próbce. W dowolnej temperaturze liczba cząsteczek o prędkościach zawartych w danym przedziale** Δv wzrasta ze wzrostem prędkości, aż do maksimum (najbardziej prawdopodobna prędkość v_p), a następnie maleje asymptotycznie do zera. Krzywa rozkładu nie jest symetryczna względem prędkości najbardziej prawdopodobnej, ponieważ najmniejsza prędkość musi być równa zeru, podczas gdy w ujęciu klasycznym górna granica prędkości dostępnych cząsteczek nie istnieje. W tym wypadku *średnia prędkość* $\bar{v}$ jest trochę większa od wartości

* Wyprowadzenie równania (24-2) znajduje się w uzupełnieniu IV.

** Nie możemy wykreślić po prostu „liczby cząsteczek mających prędkość v ” w funkcji v , ponieważ liczba cząsteczek jest skończona, a liczba możliwych prędkości nieskończona. Dlatego też prawdopodobieństwo tego, że cząsteczka ma ściśle określoną prędkość, równą na przykład 279,343 276... m/s, jest dokładnie równe zeru. Możemy natomiast podzielić cały zakres prędkości na przedziały i wówczas prawdopodobieństwo tego, że cząsteczka ma prędkość leżącą gdzieś w danym przedziale (np. od 279 m/s do 280 m/s) będzie miało określoną, niezerową wartość.



Rys. 24-4. Maxwellowskie rozkłady prędkości 10^6 cząsteczek tlenu w dwóch różnych temperaturach. Liczba cząsteczek o prędkościach leżących w określonym przedziale (powiedzmy od 300 m/s do 600 m/s) jest równa polu powierzchni pod odpowiednim odcinkiem krzywej. Pełne pole powierzchni pod każdą krzywą jest równe całkowitej liczbie cząsteczek (wynoszącej 10^6); pole to musi być takie samo dla każdej temperatury, jeśli tylko — jak w tym przypadku — krzywe odnoszą się do tej samej liczby cząsteczek. Ciśnienie tlenu musi być mniejsze od atmosferycznego, ponieważ w temperaturze 73 K, przy ciśnieniu 1 atm tlen jest cieczą

najbardziej prawdopodobnej. Prędkość średnia kwadratowa, $v_{\text{sr.kw.}}$, będąca pierwiastkiem kwadratowym z wartości średniej *kwadratów* prędkości, jest jeszcze większa.

Gdy temperatura rośnie, rośnie również prędkość średnia kwadratowa $v_{\text{sr.kw.}}$ (a także $\bar{v}$ i v_p), zgodnie z naszą interpretacją mikroskopową temperatury. Obszar typowych prędkości jest teraz większy, a więc rozkład poszerza się. Ponieważ pole pod krzywą rozkładu (równe całkowitej liczbie cząsteczek w próbce) pozostaje takie samo, więc ze wzrostem temperatury rozkład musi także ulegać spłaszczeniu. Dlatego też liczba cząsteczek, mających prędkości większe od jakiejś danej prędkości, rośnie ze wzrostem temperatury (patrz rys. 24-4). Tłumaczy to wiele zjawisk, takich jak wzrost szybkości przebiegu reakcji chemicznych towarzyszących zwiększeniu temperatury.

Rozkład prędkości cząsteczek cieczy również jest podobny do rozkładów z rys. 24-4. Wyjaśnia to, dlaczego niektóre cząsteczki cieczy (te najszybsze) mogą uciekać z powierzchni cieczy (parować) w temperaturach znacznie niższych od temperatury wrzenia. Tylko takie

cząsteczki mogą przewyższyć siły przyciągania przez cząsteczki na powierzchni cieczy i opuścić ją w procesie parowania. W związku z tym, średnia energia kinetyczna pozostałych w cieczy cząsteczek maleje, co powoduje obniżenie temperatury. Tłumaczy to, dlaczego parowanie jest procesem chłodzącym.

Z równania (24-2) widzimy, że rozkład prędkości cząsteczek zależy w równym stopniu od masy cząsteczki, jak i od temperatury. Im mniejsza jest masa, tym większa jest, w danej temperaturze, liczba cząsteczek o dużych prędkościach. Dlatego wodór może łatwiej uciekać z górnych warstw atmosfery niż tlen i azot. Przypuszcza się, że Księżyc może mieć rzadką atmosferę. Przyciąganie grawitacyjne Księżyca jest jednak tak słabe, że pomimo panujących tam niskich temperatur możemy oczekiwać, że atmosfera ta powinna składać się z cząsteczek lub atomów cięższych pierwiastków, aby nie miały one zbyt wielkich szans ucieczki poza obszar przyciągania. Są dane wskazujące na występowanie na Księżycu ciężkich gazów szlachetnych, takich jak krypton i ksenon, które powstały głównie na drodze rozpadu promieniotwórczego we wczesnej jego historii. Ciśnienie atmosferyczne na Księżycu jest około 10^{-13} razy mniejsze niż ziemskie ciśnienie atmosferyczne.

Przykład 2. Prędkości dziesięciu cząsteczek są (w m/s) równe: 0, 1,0, 2,0, 3,0, 3,0, 3,0, 4,0, 4,0, 5,0 i 6,0. Obliczyć: (a) prędkość średnią, (b) prędkość średnią kwadratową oraz (c) prędkość najbardziej prawdopodobną tych cząsteczek.

(a) Prędkość średnia jest równa

$$\bar{v} = \frac{0 + 1,0 + 2,0 + 3,0 + 3,0 + 3,0 + 4,0 + 4,0 + 5,0 + 6,0}{10} = 3,1 \text{ m/s.}$$

(b) Średni kwadrat prędkości wynosi

$$\overline{v^2} = \frac{0 + 1,0^2 + 2,0^2 + 3,0^2 + 3,0^2 + 3,0^2 + 4,0^2 + 4,0^2 + 5,0^2 + 6,0^2}{10} = 12,5 \text{ m}^2/\text{s}^2,$$

a prędkość średnia kwadratowa

$$v_{\text{śr. kw.}} = \sqrt{12,5 \text{ m}^2/\text{s}^2} = 3,5 \text{ m/s.}$$

(c) Wśród dziesięciu cząsteczek trzy mają prędkość 3,0 m/s, dwie prędkość 4,0 m/s, a pozostałe pięć różne prędkości. Dlatego też najbardziej prawdopodobną prędkością cząsteczki v_p jest

$$v_p = 3,0 \text{ m/s.}$$

Przykład 3. Korzystając z równania (24-2) określić prędkość średnią $\bar{v}$, prędkość średnią kwadratową $v_{\text{śr. kw.}}$ i prędkość najbardziej prawdopodobną v_p cząsteczek gazu, w zależności od parametrów charakteryzujących gaz.

Wielkość $N(v)dv$ jest liczbą cząsteczek w próbce, których prędkości zawarte są pomiędzy v i $v+dv$, przy czym $N(v)$ jest dane równaniem (24-2). Prędkości średniej $\bar{v}$ szukamy stosując normalną procedurę: mnożymy liczbę cząsteczek, mających prędkości zawarte w danym przedziale, przez prędkość v charakterystyczną dla tego przedziału; dodajemy te iloczyny dla wszystkich przedziałów i dzielimy wynik przez całkowitą liczbę cząsteczek. Zastępując sumowanie całkowaniem otrzymujemy

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

Podstawiając $N(v)$ z równania (24-2) i wykonując całkowanie*

* Niech $\lambda = m/2kT$. Z tablic całek

$$\int_0^{\infty} v^2 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}}; \quad \int_0^{\infty} v^3 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda^2}; \quad \int_0^{\infty} v^4 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}.$$

otrzymujemy

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,59 \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (\text{prędkość średnia}).$$

Średni kwadrat prędkości dany jest zależnością

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^{\infty} N(v) v^2 dv}{N},$$

z której wynika

$$v_{\text{śr. kw.}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1,73 \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (\text{prędkość średnia kwadratowa}).$$

Prędkość najbardziej prawdopodobna v_p jest prędkością, dla której $N(v)$ przybiera wartość maksymalną. Znajdujemy ją żądając, by

$$\frac{dN(v)}{dv} = 0.$$

Podstawiając $N(v)$ z równania (24-2) otrzymujemy

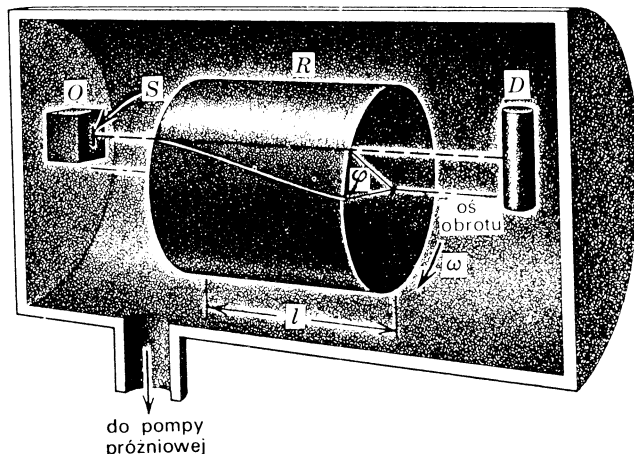
$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = 1,41 \sqrt{\frac{kT}{m}} \quad (\text{prędkość najbardziej prawdopodobna}),$$

o czym Czytelnik może sam się przekonać.

Na rysunku 24-4 zaznaczyliśmy v_p , $\bar{v}$ i $v_{\text{śr. kw.}}$ dla rozkładu prędkości cząsteczek tlenu w temperaturze 0°C .

24-3. Doświadczalne potwierdzenie rozkładu Maxwella

Maxwell wyprowadził swoje prawo rozkładu prędkości cząsteczek [równanie (24-2)] w 1859 roku. Nie było wówczas możliwości sprawdzenia tego prawa w bezpośrednich pomiarach; pierwszej poważnej próby uczynienia tego dokonał dopiero Stern. W następnych latach techniki pomiarów były przez różnych badaczy bardzo szybko ulepszane, lecz naprawdę precyzyjnej doświadczalnej weryfikacji tego prawa dokonali dopiero w 1955 roku (dla cząsteczek gazu) Miller i Kusch z Columbia University.



Rys. 24-5. Aparatura użyta przez Millera i Kusch do sprawdzania prawa rozkładu prędkości Maxwella. Nie pokazano tu mechanizmu obracającego cylinder. W celu zredukowania liczby zderzeń między wylatującymi w postaci wiązki ze szczeliny S cząsteczkami talu, a znajdującymi się w komorze cząsteczkami gazu, w całej aparaturze wytwarza się wysoką próżnię

Ich aparatura jest przedstawiona na rysunku 24-5. Ściany pieca O , w którym umieszczono trochę talu, w jednej z serii doświadczeń były nagrzane równomiernie do temperatury 870 ± 4 K. W tej temperaturze pary talu, o ciśnieniu $3,2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, wypełniały cały piec. Niektóre cząsteczki pary talu wydostają się przez szczelinę S do opróżnionej przestrzeni na zewnątrz pieca i padają na obracający się cylinder R . W cylindrze, który ma długość l , znajduje się kilka spiralnych rowków, z których jeden widać na rys. 24-5. Przy danej prędkości kątowej ω cylindra tylko cząsteczki o ściśle określonej prędkości v będą przelatywać wzdłuż rowków bez zderzeń ze ściankami. Prędkość v można obliczyć z wzoru:

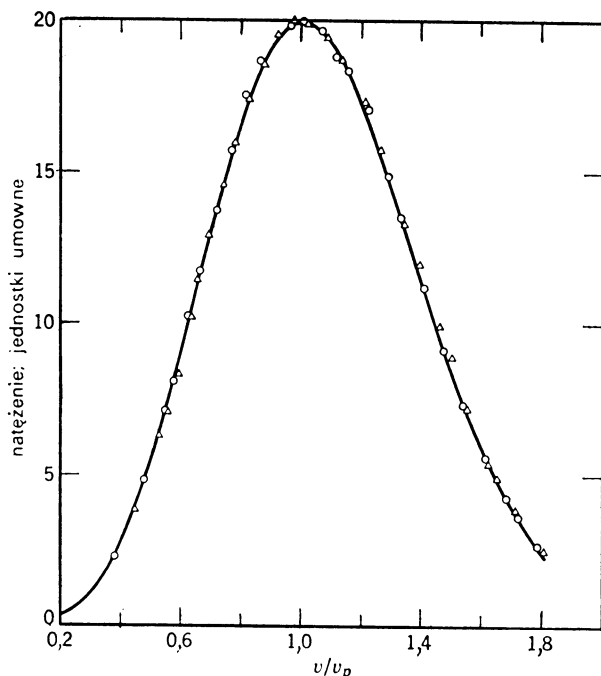
$$\text{czas przelotu wzdłuż rowka} = \frac{l}{v} = \frac{\varphi}{\omega},$$

czyli

$$v = \frac{l\omega}{\varphi}, \quad (24-4)$$

w którym φ (patrz rys. 24-5) jest przesunięciem kątowym między wejściem i wyjściem rowka. Obracający się cylinder jest więc *filtrem prędkości*, przy czym wybrana prędkość jest proporcjonalna do (kontrolowanej) prędkości kątowej ω , co widać z równania (24-4). W doświadczeniach obserwuje się natężenie wiązki rejestrowanej przez detektor D , jako funkcję wybranej prędkości v . Rysunek 24-6 wskazuje dobrą zgodność teorii (linia ciągła) z doświadczeniem (trójkątki i kółka) dla par talu.

Rozkład prędkości w *wiązce* (w odróżnieniu od rozkładu prędkości w piecu) nie jest proporcjonalny do $v^2 e^{-mv^2/2kT}$, jak w równaniu (24-2), lecz do $v^3 e^{-mv^2/2kT}$. Rozważmy grupę cząsteczek znajdujących się w piecu, o prędkościach leżących w pewnym małym przedziale ($v_1, v_1 + \Delta v$), gdzie v_1 jest mniejsze od prędkości najbardziej prawdopodobnej v_p . Zawsze możemy znaleźć inny przedział prędkości Δv o tej samej szerokości rozciągający się od v_2 do $v_2 + \Delta v$, dla którego v_2 (większe niż v_p) jest tak dobrane, żeby te dwa



Rys. 24-6. Linia ciągła przedstawia prawo rozkładu prędkości Maxwella. Kółeczka (o) oznaczają punkty doświadczalne dla atomów talu wylatujących z pieca o temperaturze 870 K; trójkątki (Δ) odpowiadają temperaturze 944 K. Na osi poziomej odłożono v/v_p , gdzie v_p jest prędkością najbardziej prawdopodobną. Przy takim sposobie skalowania osi prędkości krzywe rozkładu dla różnych temperatur powinny się pokrywać. W temperaturze 870 K, $v_p = 376$ m/s, a w temperaturze 944 K wynosi ona 395 m/s. (Z pracy Millera i Kuscha, *Phys. Rev.*, **99**, 1314 (1955))

przedziały zawierały taką samą liczbę cząsteczek. Ponieważ jednak cząsteczki z drugiego przedziału częściej „bombardują” szczelinę, dokładnie v_2/v_1 razy częściej, więc w wiązce wychodzącej ze szczeliny S znajduje się więcej cząsteczek z drugiego przedziału niż z pierwszego. Tak więc, przy zachowaniu równości innych cech, cząsteczki szybsze mają korzystniejsze, proporcjonalnie do swej prędkości, warunki ucieczki przez szczelinę niż cząsteczki z pierwszego przedziału, w związku z czym rozkład cząsteczek w wiązce jest proporcjonalny do v^3 , a nie do v^2 . Efekt ten został uwzględniony przy obliczaniu krzywej teoretycznej z rys. 24-6.

Przekonywające doświadczalne potwierdzenie prawa rozkładu prędkości Maxwella dali również Rainwater i Havens (1946) (Columbia University), którzy używali „gazu” neutronowego. Neutrony były wytwarzane (jako szybkie neutrony) w ciągłej serii krótkich „rozbłysków” w cyklotronie, po czym wpadały w blok parafinowy. Dzięki wielokrotnym zderzeniom z jądrami bloku neutrony były spowalniane, aż do osiągnięcia stanu równowagi termicznej z blokiem, i dalej zachowywały się jak „gaz neutronowy” w zbiorniku. Taki zbiornik jest jednak nieuszczelny, ponieważ neutrony dyfundują poza ścianki i rozbiegają się po całym laboratorium. Istnieje możliwość zmierzenia (przy użyciu urządzeń elektronowych) czasu, jaki upływa od chwili wytworzenia neutronów w cyklotronie do chwili ich dotarcia do odległego detektora po opuszczeniu bloku parafinowego. Można w ten sposób znaleźć rozkład prędkości skolimowanej wiązki wybiegających neutronów i porównać go z przewidywaniami Maxwella. Zgodność teorii z doświadczeniem jest doskonała.

W zwykłych warunkach rozkład Maxwella prędkości cząsteczek zgadza się całkiem dobrze z doświadczeniem, natomiast zawodzi przy dużych gęstościach, gdy nie są już spełnione podstawowe założenia teorii kinetycznej. W tych warunkach musimy posługiwać się rozkładami prędkości znalezionymi na podstawie założeń kwantowych, rozkładami Fermiego–Diraca i Bosego–Einsteina. Rozkłady kwantowe pokrywają się z rozkładem Maxwella w obszarze klasycznym (małe gęstości) i są zgodne z doświadczeniem w obszarze, gdzie rozkład klasyczny zawodzi. Istnieją więc granice stosowalności rozkładu Maxwella prędkości, podobnie jak w przypadku każdej innej teorii.

24-4. Ruchy Browna

Przypisywanie dużego znaczenia teorii atomowej i cząsteczkowej w ostatnim ćwierćwieczu dziewiętnastego stulecia nie znajdowało uznania wielu znanych naukowców. Pomimo doskonałej ilościowej zgodności pomiędzy wieloma przewidywaniami teorii kinetycznej i zachowaniem się gazów nie uzyskano żadnych bezpośrednich dowodów oddzielnego istnienia atomów i cząsteczek, ani nie dokonano żadnych obserwacji, w których naocznie przejawiałby się nieustanny ruch cząsteczek. Ernst Mach (1838–1916) nie widział żadnych powodów do „myślenia o świecie jako mozaice, nie możemy bowiem zbadać jej pojedynczych kawałków”. Już całkiem wcześniej, w początkach teorii kinetycznej, ustalono, że atom powinien mieć średnicę rzędu 10^{-7} cm lub 10^{-8} cm. Nikt wówczas nie spodziewał się, że atom można zobaczyć lub że można zarejestrować działanie pojedynczego atomu.

Przywódcą opozycjonistów teorii atomowej był Wilhelm Ostwald, słusznie uważany za ojca chemii fizycznej. Był on propagatorem zasady zachowania energii i uważał energię za jedyną realność. Ostwald twierdził, że z rozważań termodynamicznych można dowiedzieć się wszystkiego, co jest istotne dla badanego procesu i że dalsze założenia dotyczące mechanizmu działań są niesprawdzalnymi hipotezami. Zerwał on z teoriami atomowymi i cząsteczkowymi i walczył o uwolnienie nauki od „hipotetycznych koncepcji, które nie prowadzą do konkluzji natychmiast sprawdzalnych doświadczalnie”. Inni znakomici fizycy również bronili się przed uznaniem istnienia atomu za ustalony fakt naukowy.

Ludwig Boltzmann poczuł się zmuszony zaprotestować przeciw takiej postawie, pod-

kreślając w artykule opublikowanym w 1897 roku nieodzowność przyjęcia atomizmu w naukach przyrodniczych. Postępem nauki często rządzą analogie dostrzegane przez umysły badaczy. Teoria kinetyczna była taką mechaniczną analogią. Jak większość analogii, nasuwa ona pomysły doświadczeń, mających na celu sprawdzenie słuszności naszych konstrukcji myślowych, a także prowadzi do dalszych badań i bardziej przejrzystej wiedzy.

Jak zawsze, przy pojawieniu się takich kontrowersji w nauce, czynnikiem rozstrzygającym pozostaje doświadczenie. Najwcześniejszym i najbardziej bezpośrednim dowodem doświadczalnym na realność atomów było potwierdzenie teorii kinetycznej dostarczone przez ilościową analizę ruchów Browna. Obserwacje ich przekonały zarówno Macha, jak i Ostwalda o słuszności teorii kinetycznej i atomowego obrazu materii, na którym opiera się ta teoria. Teoria atomowa uzyskała nie kwestionowane uznanie w latach późniejszych, kiedy to cała obszerna rozmaitość doświadczeń prowadziła do tych samych wartości podstawowych stałych atomowych.

Nazwa ruchów Browna jest związana z angielskim botanikiem Robertem Brownem, który w 1827 roku odkrył, że pyłek kwiatowy rozproszony w wodzie w postaci zawiesiny wykazuje podczas oglądania go pod mikroskopem nieustanny, chaotyczny ruch. Początkowo ruch ten był uważany za formę życia, ale wkrótce stwierdzono, że małe cząsteczki nieorganiczne zachowują się podobnie. Aż do czasów rozwinięcia teorii kinetycznej nie było żadnego ilościowego wyjaśnienia tego zjawiska. Dopiero w roku 1905 Albert Einstein sformułował teorię ruchów Browna*. W swej autobiografii (*Autobiographical Notes*) pisze: „Głównym moim celem było tu znalezienie faktów, które w sposób możliwie najpełniejszy mogłyby udowodnić istnienie atomów o skończonych rozmiarach. W ramach tych poszukiwań odkryłem, że zgodnie z teorią atomistyczną powinien wystąpić możliwy do zaobserwowania ruch mikroskopowych cząstek zawiesiny, nic nie wiedząc o tym, że obserwacje dotyczące ruchów Browna były już od dawna znane”.

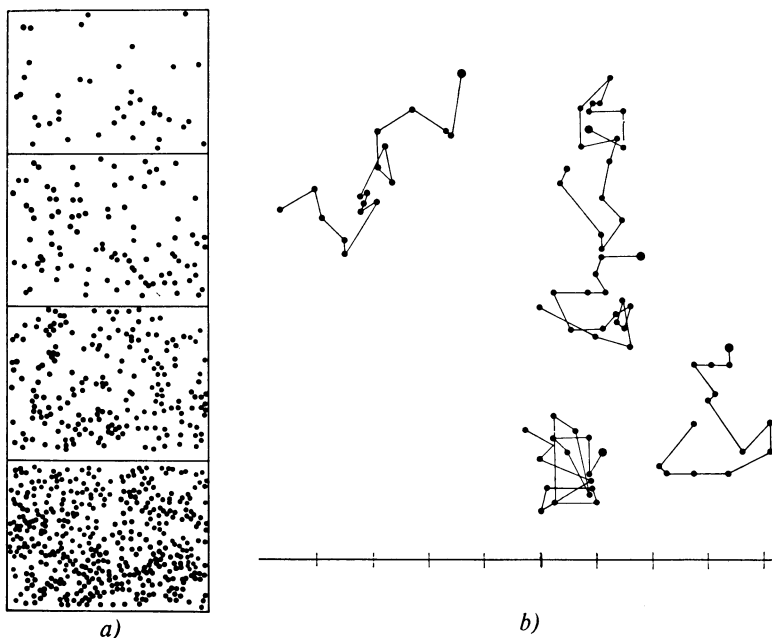
Zasadniczym założeniem przyjętym przez Einsteina było to, że cząstki zawieszone w cieczy lub w gazie uczestniczą w cieplnym ruchu ośrodka i że średnio biorąc translacyjna energia kinetyczna każdej z tych cząstek jest równa $\frac{3}{2}kT$, co jest w zgodzie z zasadą ekwipartycji energii. W takim ujęciu ruchy Browna są spowodowane uderzeniami cząsteczek płynu, w wyniku których cząstki zawiesiny uzyskują taką samą średnią energię kinetyczną jak cząsteczki płynu.

Cząstki zawiesiny są ogromne w porównaniu z cząsteczkami płynu, przez które są one nieustannie ze wszystkich stron bombardowane. Gdy cząstki zawiesiny mają dostatecznie wielkie rozmiary, a liczba cząsteczek płynu jest dostatecznie duża, to w każdej chwili z różnych stron w cząstki zawiesiny uderzają jednakowe ilości cząsteczek płynu. Przy mniejszych cząstkach zawiesiny i mniejszej ilości cząsteczek płynu liczba uderzeń z różnych stron w dowolnej chwili czasu, będąca głównie sprawą przypadku, nie musi być taka sama; pojawiają się więc fluktuacje. Wobec tego cząstka zawiesiny doznaje w każdej chwili działania niezrównoważonej siły, powodującej jej ruch w tym lub innym kierunku. Nasza

* Teoria Einsteina ukazała się w formie artykułu w tym samym tomie *Annalen der Physik*, który zawierał jego słynną pracę na temat szczególnej teorii względności, a także pracę o teorii zjawiska fotoelektrycznego. Właśnie za pracę na temat zjawiska fotoelektrycznego Einstein dostał w roku 1921 nagrodę Nobla. [Warto zauważyć, że w tym samym czasie teorię ruchów Browna podał polski fizykochemik Marian Smoluchowski (przyp. tłum.).]

cząstka zachowuje się więc jak bardzo wielka cząsteczka płynu i jej ruchy powinny być jakościowo takie same jak ruchy cząsteczek płynu. Gdyby liczba Avogadra była nieskończenie wielka, nie byłoby statystycznego niezrównoważenia (fluktuacji), ani ruchów Browna. Gdyby liczba Avogadra była bardzo mała, ruchy Browna byłyby bardzo duże. Powinniśmy więc móc uzyskać wartość liczby Avogadra z obserwacji ruchów Browna. W obrazie tym głęboko tkwi idea ruchu cząsteczkowego i małości rozmiarów cząsteczek. Dlatego też ruchy Browna stanowią wspaniały test doświadczalny pozwalający sprawdzić hipotezę teorii kinetycznej.

Cząstki zawiesiny znajdują się pod działaniem sił ciężkości, powinny więc opaść na dno zbiornika płynu, gdyby nie bombardowanie cząsteczek przeciwstawiające się tej tendencji. Ponieważ cząstki zawiesiny zachowują się jak cząsteczki gazu, więc nie powinno nas dziwić, jeśli dowiemy się, że podobnie jak to jest z cząsteczkami atmosfery, ich gęstość maleje wykładniczo z wysokością warstwy płynu; tworzą one „atmosferę w miniatursze” (patrz przykład 1, rozdział 17; zadanie 26, rozdział 23 i zadanie 21 w niniejszym rozdziale). Francuski fizykochemik Jean Perrin potwierdził te przewidywania, zliczając ilości cząsteczek gumiguty znajdującej się w postaci zawiesiny na różnych poziomach w kropli wody (rys. 24-7a). Na podstawie swoich wyników ocenił on liczbę Avogadra na $N_0 =$



Rys. 24-7. (a) Zawiesina gumiguty znajdująca się w szklanym naczyniu, oglądana pod mikroskopem przez Perrina w roku 1909. Początkowo rozkład cząstek był równomierny, lecz z biegiem czasu rozmieszczały się one zgodnie z przedstawionym rozkładem. Cząstki gumiguty mają średnice równe $0,6 \cdot 10^{-3}$ cm, a linie poziome są oddalone od siebie o $10 \cdot 10^{-3}$ cm. (b) Szkic wykonany przez V. Henriego w 1908 roku na podstawie jego własnych kinematograficznych badań ruchów Browna. Henri używał mikroskopu współdziałającego z kamerą filmową o szybkości 20 klatek/s i czasie ekspozycji każdej klatki $\frac{1}{320}$ s. Linie łamane łączą kolejne położenia pięciu mikroskopijnych cząstek kauczuku zarejestrowanych przez kolejne klatki. Linie te nie obrazują rzeczywistych dróg cząstek, ponieważ w czasie pomiędzy ekspozycjami cząstki mogą poruszać się po podobnie zawitych drogach. 1 podziałka skali pod rysunkiem równa jest 1 mikrometrowi (skrót μm ; wartość 10^{-6} m)

$= 6 \cdot 10^{23}$ cząsteczek/mol. Perrin wykonał również pomiary brownowskich przemieszczeń cząsteczek w wielu równych odcinkach czasu i stwierdził, że dają one rozkład statystyczny zgodny z teorią kinetyczną oraz średnie przemieszczenie kwadratowe takie, jak przewidział Einstein (rys. 24-7b).

Autorem jednego z następnych doświadczeń był w roku 1931 Kappler, który obserwował brownowskie ruchy dosyć dużego przedmiotu, a mianowicie małego lusterka (o powierzchni $0,77 \text{ mm}^2$) umocowanego na sprężystej cienkiej nici, od którego odbijało się światło, padając następnie na poruszającą się błonę filmową. Zwierciadełko takie umieszcza się w komorze z gazem pod niskim ciśnieniem (10^{-2} mm Hg); zapis na taśmie filmowej daje funkcję $\theta(t)$ (przesunięcie kątowe w funkcji czasu). Wykazuje ono jasno rotacyjny ruch brownowski lusterka, składający się z całej serii przesunięć kątowych wywołanych przez nierównoważone uderzenia cząsteczek. Gdy ciśnienie gazu wzrasta, wówczas następuje stopniowy zanik ruchu. Z zapisu fotograficznego możemy odczytać przesunięcie kątowe θ oraz prędkość kątową ω . Zasada ekwipartycji energii wymaga, by

$$\frac{1}{2} I \overline{\omega^2} = \frac{1}{2} \kappa \overline{\theta^2} = \frac{1}{2} kT,$$

ponieważ $\frac{1}{2} I \overline{\omega^2}$ jest średnią energią kinetyczną ruchu obrotowego układu, a $\frac{1}{2} \kappa \overline{\theta^2}$ — średnią energią potencjalną układu. I jest tu momentem bezwładności układu, a κ współczynnikiem skręcenia nici. Na podstawie swoich obserwacji Kappler mógł obliczyć stałą Boltzmanna k , a następnie z zależności $N_0 = R/k$ mógł uzyskać wartość liczby Avogadra. Otrzymał on wartości: $k = 1,36 \cdot 10^{-23} \text{ J/cząsteczka} \cdot \text{K} \pm 3\%$ (przyjmowana obecnie wartość $1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/cząsteczka} \cdot \text{K}$ mieści się w granicach błędu) oraz $N_0 = 6,1 \cdot 10^{23}$ cząsteczek/mol.

24-5. Równanie stanu Van der Waalsa

W poprzednim rozdziale omówiliśmy zachowanie się gazu doskonałego. Podstawowym równaniem gazu doskonałego w skali makroskopowej jest równanie stanu

$$pV = nRT.$$

Korzystając z tego równania oraz z zasad termodynamiki możemy udowodnić, że energia wewnętrzna U gazu zależy wyłącznie od temperatury. Gazy rzeczywiste podlegają całkiem dobrze podanemu równaniu przy małych gęstościach, lecz ich zachowanie staje się w istotny sposób różne przy wzroście gęstości. Przy dokładnych pracach naukowych nie możemy pominąć tych odchyśleń od idealnego zachowania się. Na przykład, w celu określenia termodynamicznej skali Kelvina w laboratorium musimy wiedzieć, jak dokonywać niezbędnych poprawek do skali termometru gazowego o stałej objętości. Musimy więc znać dość dokładnie zachowanie się gazu rzeczywistego. Być może jeszcze ważniejszą sprawą jest to, że zachowanie się gazów rzeczywistych dostarcza nam informacji o naturze sił międzycząsteczkowych i strukturze cząsteczek.

Teoria kinetyczna daje nam mikroskopowy opis zachowania się gazu doskonałego. Mówiliśmy już o tym, że założenia teorii kinetycznej mogą okazać się niesłuszne przy zastosowaniach do gazów rzeczywistych. W pewnych warunkach może nie być uzasadnione zaniedbywanie tego, że cząsteczki zajmują część objętości dostępnej dla gazu i że zasięg działania sił międzycząsteczkowych jest większy niż rozmiary cząsteczek. Nie możemy zwłaszcza pomijać tych efektów przy dużych gęstościach.

J. D. Van der Waals (1837—1923) wyprowadził zmienione równanie stanu gazu, które w prosty sposób uwzględnia te czynniki. Wyobraźmy sobie, że cząsteczki są sztywnymi kuleczkami o średnicy d . Średnica każdej cząsteczki odpowiada takiej odległości

między cząsteczkami, przy której w czasie zderzenia zaczynają odgrywać rolę duże siły zderzeniowe. Podczas ruchu cząsteczki jej środek nie może zbliżyć się na odległość mniejszą niż $d/2$ do dowolnej ścianki, a na odległość mniejszą niż d do środka innej cząsteczki. Rzeczywista objętość dostępna cząsteczkom jest więc mniejsza od objętości cylindra, w którym się one znajdują; o ile mniejsza, to zależy od ilości znajdujących się tam cząsteczek. Oznaczmy objętość przypadającą na jeden mol V/n (tzw. *objętość molową*), przez v . „Objętość swobodna” przypadająca na jeden mol będzie od niej mniejsza o „objętość własną” cząsteczek b . Ażeby to uwzględnić, piszemy równanie stanu gazu $p v = R T$ w zmodyfikowanej postaci

$$p(v-b) = R T.$$

Ze względu na zmniejszoną objętość liczba uderzeń w ścianki zmniejsza się, przyczyniając się do wzrostu ciśnienia; ta zależność była po raz pierwszy wyprowadzona przez Clausiusa.

W prosty sposób możemy również uwzględnić efekt występowania sił przyciągających między cząsteczkami. Wyobraźmy sobie płaszczyznę, poprowadzoną przez gaz i rozważmy siły międzycząsteczkowe działające poprzez tę płaszczyznę w jakiejś chwili. Każda cząsteczka z lewej strony będzie przyciągać, a także będzie przyciągana przez pewną niewielką liczbę n cząsteczek po prawej stronie tej płaszczyzny. Porównajmy tę sytuację z inną sytuacją, identyczną pod każdym względem, z wyjątkiem tego, że liczba cząsteczek w jednostce objętości jest dwa razy większa. Teraz każda wybrana cząsteczka z lewej strony będzie oddziaływać średnio z $2n$ cząsteczkami z prawej, ponieważ zasięg sił międzycząsteczkowych jest taki sam, a w granicach tego zasięgu znajduje się obecnie dwa razy więcej cząsteczek. Ponieważ z lewej strony znajduje się również dwa razy tyle cząsteczek co poprzednio i wszystkie one oddziałują w podobny sposób, jasne jest, że liczba par przyciągających się poprzez płaszczyznę rośnie czterokrotnie. Skutek działania tych sił zmienia się więc jak *kwadrat* liczby cząsteczek na jednostkę objętości, czyli jak odwrotność kwadratu objętości molowej, tzn. jak $1/v^2$. Z powodu tych wiązań międzycząsteczkowych, przy zadanym ciśnieniu zewnętrznym gaz powinien zajmować objętość mniejszą niż objętość zajmowana przez gaz doskonały, w którym nie działają siły przyciągające. W równoważny sposób można powiedzieć, że gaz zachowuje się tak, jakby był poddany pewnej nadwyżce ciśnienia ponad ciśnienie wywierane z zewnątrz. Ta nadwyżka ciśnienia jest proporcjonalna do $1/v^2$, czyli równa a/v^2 , gdzie a jest stałą. Stąd otrzymujemy *równanie stanu gazu Van der Waalsa*

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R T. \quad (24-5)$$

Wartości a i b należy wyznaczać doświadczalnie i w tym sensie równanie to jest równaniem empirycznym. Powinniśmy sobie zdawać sprawę z tego, że poprawki wprowadzone do równania stanu gazu doskonałego są poprawkami najprostszego rodzaju i że równanie Van der Waalsa zawodzi w pewnych szczególnych przypadkach, co jest dowodem tego, że nasze założenia są w tych przypadkach zbyt uproszczone. Nie jest znana żadna prosta formuła, która stosowałaby się do wszystkich gazów w dowolnych warunkach*.

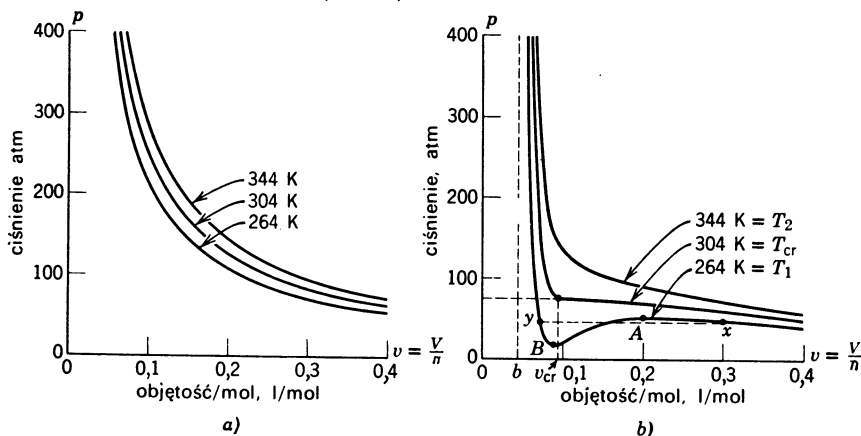
* Interesujące omówienie tego i związanych z nim zagadnień można znaleźć w artykule: J. G. Powles, Liquids — The Awkward In-between, *Contemporary Physics*, September 1974.

Widzieliśmy, że gazy rzeczywiste nie spełniają praw gazu doskonałego. Z naszej dyskusji wynika, że energia wewnętrzna U gazu rzeczywistego zależy nie tylko od temperatury, ale także od objętości. Ponieważ pomiędzy cząsteczkami działają siły przyciągające (długiego zasięgu), więc energia potencjalna rośnie ze wzrostem średniej odległości między cząsteczkami. Moglibyśmy więc oczekiwać, że energia wewnętrzna większości gazów rzeczywistych powoli rośnie ze wzrostem objętości w niezbyt wysokich temperaturach. Przekonano się, że istotnie tak jest. Oczywiście zderzenia można uważać za skutek działania sił odpychających. Gdyby cząsteczki poruszały się dostatecznie szybko i doznawały bardzo wielu zderzeń, energia potencjalna sił odpychających (krótkiego zasięgu) mogłaby mieć większe znaczenie niż energia związana z siłami przyciągającymi i energia wewnętrzna mogłaby maleć ze wzrostem objętości. Tak właśnie jest z wodorem i helem w zwykłych temperaturach. W każdym razie jednak energia wewnętrzna U nie jest wyłącznie funkcją temperatury, ale zależy od objętości. Zależność energii wewnętrznej gazów od objętości można łatwo wykryć na podstawie rezultatów doświadczenia z rozprężaniem swobodnym, omówionego w rozdziale 22.

Przykład 4. Porównaj na wykresie pV zachowanie się gazu doskonałego w stałej temperaturze z zachowaniem gazu Van der Waalsa.

Na rysunku 24-8a wykreśliłmy izotermy (krzywe stałej temperatury T), opisane prawem $pv = RT$. Rysunek 24-8b przedstawia izotermy opisane prawem

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$



Rys. 24-8. (a) Izotermy gazu doskonałego. (b) Izotermy gazu Van der Waalsa. Przyjęliśmy, że $a = 3,59 \text{ l}^2 \cdot \text{atm/mol}^2$ oraz $b = 0,0427 \text{ l/mol}$ [stałe z równania (24-5)]. Wartości te dają najlepszą zgodność tego równania z danymi eksperymentalnymi p , V , T dla rzeczywistego gazowego CO_2 . $T_{kr}(= 304 \text{ K})$ jest temperaturą krytyczną

Każda izoterma gazu doskonałego jest jedną gałęzią równobocznej hiperboli $pv = \text{const}$. Dla gazu Van der Waalsa ciśnienie zmienia się wraz z objętością jak

$$p = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{v^2}. \quad (24-6)$$

Gdy objętość molowa maleje od jakiejś bardzo wielkiej wartości, ciśnienie rośnie, ale wyraz a/v^2 , który obniża ciśnienie, również rośnie i to na tyle szybko, że dla dostatecznie niskiej temperatury T ciśnienie osiąga lokalne maksimum w pewnym punkcie A . Gdy v nadal maleje, wyraz $RT/(v-b)$ rośnie coraz szybciej, tak że ciśnienie przechodzi w punkcie B przez minimum, a następnie rośnie nieograniczenie przy zbliżaniu

się v do wartości b . W sąsiednich wyższych temperaturach maksima i minima są mniej wyraźne i coraz bardziej zbliżają się do punktu przegięcia leżącego między nimi. W tak zwanej temperaturze krytycznej ($T = T_{kr}$) pokrywają się one z leżącym na poziomym odcinku krzywej punktem przegięcia, nazywanym punktem krytycznym. W temperaturach znacznie wyższych niż temperatura krytyczna, T_{kr} , izotermy van der Waalsa nie mają punktu przegięcia i stają się podobne do równobocznych hiperbol, będących izotermami gazu doskonałego. Krytyczna temperatura dwutlenku węgla wynosi 304 K, a jego ciśnienie w punkcie krytycznym jest równe 72,9 atm.

Ciśnienie p_{kr} , objętość molową v_{kr} i temperaturę T_{kr} w punkcie krytycznym możemy całkiem ogólnie znaleźć z warunków, że styczna do izotermy jest tu pozioma ($dp/dv = 0$, kiedy $T = \text{const}$) i że punkt ten jest punktem przegięcia ($d^2p/dv^2 = 0$, kiedy $T = \text{const}$). Otrzymujemy więc

$$\frac{dp}{dv} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0 \quad (T = \text{const})$$

oraz

$$\frac{d^2p}{dv^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0 \quad (T = \text{const}),$$

stąd

$$v_{kr} = 3b$$

oraz

$$T_{kr} = \frac{8a}{27bR}.$$

Podstawiając te wartości do równania (24-6) otrzymujemy

$$p_{kr} = \frac{a}{27b^2}.$$

Na podstawie tych izoterm można w pewnym stopniu przewidywać rzeczywiste, doświadczalne zachowanie się cieczy i gazów. Maksima i minima izoterm poniżej temperatury krytycznej są zazwyczaj obserwowane w doświadczeniach. W pewnym punkcie gaz zaczyna się skraplać. Gdy objętość maleje, ciśnienie pozostaje stałe (linia przerywana) aż do punktu y , w którym cały gaz jest zamieniony w ciecz. Jeśli po przejściu przez punkt y nadal zmniejszamy objętość, ściskamy już ciecz, w wyniku czego nawet do małej zmiany objętości potrzebny jest bardzo gwałtowny przyrost ciśnienia. W rzeczywistości można osiągnąć eksperymentalnie również odcinki xA i By izoterm, jeśli używa się bardzo czystych gazów i cieczy. Mamy wówczas do czynienia z parą przesyconą i z cieczą przechłodzoną*, znajdującymi się w stanie metastabilnym. Odcinka AB nie można zrealizować doświadczalnie; odpowiada on stanom nietrwałym.

Stałe a i b w równaniu Van der Waalsa można obliczyć z wyznaczonych doświadczalnie wartości parametrów krytycznych. Wyras a/v^2 często jest nazywany ciśnieniem wewnętrznym. Interesujące są niektóre wartości dla powietrza. Dla powietrza w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem zewnętrznym $p = 1,00$ atm, ciśnienie wewnętrzne wynosi 0,0028 atm; w 0°C i przy ciśnieniu zewnętrznym 100 atm ciśnienie wewnętrzne jest równe 26 atm. Dla powietrza w -75°C odpowiednie wartości ciśnienia wewnętrznego wynoszą 0,0056 atm i 84,5 atm. Gdy gaz rozpręża się pod ciśnieniem, wykonując pracę przeciw zewnętrznym siłom ściskającym, musi on również wykonywać pracę przeciw siłom wewnętrznym. Dla powietrza w warunkach -75°C i 100 atm praca wykonana przeciwko siłom wewnętrznym jest prawie tak duża, jak praca przeciw siłom zewnętrznym. Istnieje jednak poważna różnica pomiędzy pracą wewnętrzną i zewnętrzną. W wypadku pracy zewnętrznej energia przenosi się z rozważanego ciała do jakiegoś ciała zewnętrznego; w przypadku pracy wewnętrznej występuje jedynie przekształcenie energii jednego rodzaju w energię innego rodzaju w obrębie tego samego ciała, na przykład energii potencjalnej

* Patrz: David Turnbull, The Undercooling of Liquids, *Scientific American*, January 1965.

w kinetyczną. Stała b jest różna dla różnych gazów, ale zwykle wielkość jej jest rzędu $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Objętość własna jest więc równa około $0,15\%$ swobodnej objętości zajmowanej przez gaz w warunkach normalnych.

Chociaż wzór Van der Waalsa jest dobrym przewodnikiem jakościowym, to przy zachowaniu stałych wartości a i b nie da się uzgodnić z nim doświadczalnych danych ilościowych w dowolnych warunkach. Przyczyną jest to, że model, na którym opiera się ten wzór, jest ciągle jeszcze zbyt uproszczony. Zamiast na przykład zakładać, że cząsteczki mają zawsze dobrze określoną średnicę, powinniśmy brać pod uwagę rzeczywiste siły międzycząsteczkowe (rys. 23-3). Na tej drodze można uzyskać znacznie dokładniejszą korekcję modelu gazu doskonałego. Van der Waals wiedział zresztą, że przy dokładniejszych badaniach ilościowych będzie to niezbędne.

Pytania

1. Rozważmy sytuację, w której średnia droga swobodna jest większa od najdłuższej z linii prostych, jakie możemy poprowadzić w naczyniu? Czy próżnia, jaka wówczas panuje w naczyniu, jest próżnią doskonałą?

2. Wymień skuteczne sposoby zwiększenia liczby zderzeń międzycząsteczkowych w gazie na jednostkę czasu.

3. Podać jakościowe wyjaśnienie zależności, jaka istnieje między średnią drogą swobodną cząsteczek amoniaku znajdujących się w powietrzu, a czasem, jaki upływa od chwili otwarcia butelki z amoniakiem w jednym miejscu, do chwili pocucia zapachu w innym miejscu pokoju.

4. Rozważmy prawo Archimedeasa w odniesieniu do gazu. Czy jest prawdą, że gdy zgadzamy się na wynikający z teorii kinetycznej model gazu, potrzebujemy nowego wyjaśnienia tego prawa? Przypuśćmy na przykład, że średnia droga swobodna jest porównywalna z głębokością zanurzenia ciała w gazie, lub nawet większa; jakie jest wówczas pochodzenie siły wyporu? (Patrz: Alan J. Walton, *Archimedes Principle in Gases, Contemporary Physics*, March 1969).

5. Dwie przeciwległe ścianki zbiornika gazu są utrzymywane w różnych temperaturach. Opisać mechanizm przewodzenia ciepła przez ten gaz.

6. Gaz może przenosić tylko takie fale dźwiękowe, dla których długość fali jest duża w porównaniu ze średnią drogą swobodną. Czy potrafisz to wyjaśnić? Z czego może wynikać to ograniczenie?

7. Jaki sens można byłoby przypisać wielkości d w równaniu (24-1), gdyby cząsteczki nie były kuliste? W jakich gazach cząsteczki powinny się zachowywać w sposób najbardziej zbliżony do sztywnych kuleczek?

8. Załóżmy, że rezygnujemy z hipotezy zderzeń sprężystych i traktujemy cząsteczki jako centra sił działających na odległość. Czy pojęcie średniej drogi swobodnej zachowuje w tych warunkach jakiś sens?

9. Ponieważ rzeczywiste siły działające między cząsteczkami zależą od wzajemnej odległości tych cząsteczek, siły te mogą powodować odchylenie nawet wtedy, gdy cząsteczki są dalekie od bezpośredniego „kontaktu” jednej z drugą. Ponadto odchylenie cząsteczek powinno zależeć od tego, przez jak długi czas działają na nie te siły, a więc od względnej prędkości cząsteczek. (a) Czy w związku z tym można oczekiwać, że zmierzona średnia droga swobodna powinna zależeć od temperatury, nawet przy zachowaniu stałej gęstości? (b) Jeżeli tak, to czy przewiduje się, że $\bar{\lambda}$ wzrośnie, czy że zmaleje ze wzrostem temperatury? (c) W jaki sposób ta zależność wchodzi do równania (24-1)?

10. Uzasadnić jakościowo stwierdzenie, że w mieszaninie różnych gazów, pozostających w zupełnej równowadze ze sobą, każdy rodzaj cząsteczek ma taki sam maxwellowski rozkład prędkości, jaki miałby, gdyby nie było innych gazów.

11. Jaka obserwacja jest dobrym potwierdzeniem tego, że w danej temperaturze nie wszystkie cząsteczki ciała poruszają się z taką samą prędkością?

12. Na rysunku 24-4 przedstawiony jest maxwellowski rozkład wartości prędkości cząsteczek gazu. Jak, według Czytelnika, powinien wyglądać maxwellowski rozkład prędkości traktowanych wektorowo? Jaki powinien być wektor prędkości średniej?

13. Liczba cząsteczek o prędkościach zawartych w przedziale Δv wokół prędkości średniej kwadratowej maleje ze wzrostem temperatury. Wyjaśnić dlaczego?

14. (a) Czy w warunkach równowagi termicznej połowa cząsteczek w gazie ma prędkości większe niż v_p niż $\bar{v}$ niż $v_{sr.kw.}$? (b) Która z prędkości, v_p , $\bar{v}$ czy $v_{sr.kw.}$, odpowiada cząsteczce mającej średnią energię kinetyczną?

15. Układ szczelinowy urządzenia przedstawionego na rys. 24-5 przepuszcza tylko te cząsteczki, które poruszają się w dodatnim kierunku osi x . Czy podważa to wartość tego doświadczenia, jako doświadczenia, w którym mierzy się rozkład prędkości cząsteczek poruszających się w różnych kierunkach?

16. Dlaczego Rainwater i Havens do swoich badań rozkładu prędkości neutronów (strona 607) wybrali parafinę jako materiał doprowadzający szybkie neutrony do stanu równowagi cieplnej?

17. Wymień przykłady ruchów Browna w zjawiskach fizycznych.

18. Czy ruchy Browna mają miejsce w przestrzeni bez pola grawitacyjnego?

19. Pod sufitem zawieszono na długiej nici piłkę golfową. Wyjaśnij szczegółowo, dlaczego jej brownowski ruch nie jest wyraźnie widoczny.

20. Symbolem n_0 oznaczyliśmy liczbę cząsteczek na jednostkę objętości gazu. Gdybyśmy wyznaczyli n_0 dla bardzo małej objętości gazu, powiedzmy objętości dziesięć razy większej niż objętość atomu, zaobserwowalibyśmy fluktuacje n_0 w czasie, w zakresie od zera do jakiejś wartości maksymalnej. Jak więc można uzasadnić stwierdzenie, że n_0 ma określoną wartość w każdym punkcie przestrzeni zajmowanej przez gaz?

21. Wykazać, że gdy objętość molowa rośnie, wówczas równanie Van der Waalsa zbliża się do równania stanu gazu doskonałego.

22. Często przyjmuje się, że objętość własna b w równaniu Van der Waalsa jest równa czterem rzeczywistym objętościom samych cząsteczek gazu. Jakie czynniki powinno się wziąć pod uwagę, żeby dostać taki wynik?

23. Jak można odróżnić pojęcie energii wewnętrznej od pojęcia temperatury, biorąc pod uwagę to, że energia wewnętrzna ciała składa się z energii kinetycznej oraz energii potencjalnej cząsteczek?

Zadania

Paragraf 24-1

1. Średnia droga swobodna cząsteczek azotu w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1 atm wynosi $0,80 \cdot 10^{-5}$ cm. W tych warunkach temperatury i ciśnienia w gazie znajduje się $2,7 \cdot 10^{19}$ cząsteczek/cm³. Jaka jest średnica cząsteczki?

Odp.: $3,2 \cdot 10^{-8}$ cm.

2. W pewnym akceleratorze cząstek protony lecą po torze kołowym o średnicy koła 22,5 m, w komorze w której ciśnienie wynosi 10^{-6} mm Hg, a temperatura 273 K. (a) Oszacuj liczbę cząsteczek gazu w jednym centymetrze sześciennym przy takim ciśnieniu. (b) Jaka jest średnia droga swobodna cząsteczek gazu w tych warunkach, jeśli średnica cząsteczki jest równa $2,0 \cdot 10^{-8}$ cm?

3. Dla jakiej częstotliwości długość fali akustycznej będzie miała wartość tego samego rzędu co średnia droga swobodna cząsteczek tlenu w temperaturze 0°C , pod ciśnieniem 1 atm? Przyjąć, że średnica cząsteczki tlenu jest równa $3 \cdot 10^{-8}$ cm.

Odp.: $3,5 \cdot 10^9$ Hz.

4. Jaka jest średnia droga swobodna dla 15 kulistych ziarenek znajdujących się w torbie, którą energicznie potrząsamy? Przyjąć, że objętość torby wynosi 1,0 l, a kuleczki mają średnice równe 1,0 cm.

5. Na wysokości 2500 km powyżej powierzchni Ziemi gęstość wynosi około jednej cząsteczki na m³. (a) Jaka średnia droga swobodna wynika z równ. (24-1) i (b) jakie jest znaczenie tego pojęcia w tych warunkach?

Odp.: (a) $7 \cdot 10^9$ km. (b) Odpowiedź podana w punkcie (a) ma w tych warunkach niewielki sens, ponieważ na tej wysokości prawie wszystkie cząsteczki poruszają się bezkolizyjnie, po torach balistycznych w ziemskim polu grawitacyjnym, a wiele z nich ucieka z atmosfery.

6. Średnią drogę swobodną cząsteczki można określić metodami doświadczalnymi (np. z pomiarów lepkości gazów). W temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 75 cm Hg pomiary takie prowadzą do wartości $\bar{\lambda}_{Ar}$ (argonu) = $9,9 \cdot 10^{-6}$ cm oraz $\bar{\lambda}_{N_2}$ (azotu) = $27,5 \cdot 10^{-6}$ cm. (a) Obliczyć stosunek średnic efektywnych przekrojów czynnych argonu i azotu. (b) Jaka będzie wartość średniej drogi swobodnej dla argonu w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 15 cm Hg? (c) Jaka będzie średnia droga swobodna dla argonu w warunkach: -40°C i 75 cm Hg.

7. Cząsteczka wodoru (o średnicy $1,0 \cdot 10^{-8}$ cm) wylatuje z pieca ($T = 4000$ K) z prędkością równą

prędkości średniej kwadratowej i wpada do komory zawierającej cząsteczki zimnego argonu (średnica $3,0 \cdot 10^{-8}$ cm) o gęstości $4,0 \cdot 10^{19}$ atomów/cm³. (a) Jaka jest prędkość cząsteczki wodoru? (b) Jaka jest najmniejsza odległość pomiędzy środkami cząsteczki wodoru i atomu argonu podczas ich zderzenia, przy założeniu, że każda z cząsteczek ma kształt kulisty? (c) Ilu zderzeń na jednostkę czasu doznaje początkowo cząsteczka wodoru?

Odp.: (a) 7,1 km/s. (b) $2,0 \cdot 10^{-8}$ cm. (c) $5,0 \cdot 10^{10}$ zderzeń/s.

8. Średnia droga swobodna cząsteczki jest równa $\bar{\lambda}$. Udowodnić, że prawdopodobieństwo przebycia przez cząsteczkę przed następnym zderzeniem odległości równej co najmniej x wynosi $e^{-x/\bar{\lambda}}$.

9. Wykazać, że dla gazu, w którym wszystkie cząsteczki poruszają się z taką samą prędkością $\bar{v}$, $\bar{v}_{wzgl} = \frac{4}{3}\bar{v}$, a nie $\sqrt{2}\bar{v}$ (który to wynik uzyskaliśmy rozpatrując rzeczywisty rozkład prędkości cząsteczek). Patrz str. 601.

Paragraf 24-2

10. Zauważono, że prędkość najbardziej prawdopodobna cząsteczek gazu o temperaturze T_2 w stanie równowagi cieplnej jest taka sama jak prędkość średnia kwadratowa cząsteczek tego gazu w temperaturze T_1 w stanie równowagi cieplnej. Znaleźć T_2/T_1 .

11. Mamy następującą grupę cząsteczek (N_i jest liczbą cząsteczek o prędkościach v_i):

N_i	v_i (cm/s)
2	1,00
4	2,00
6	3,00
8	4,00
2	5,00

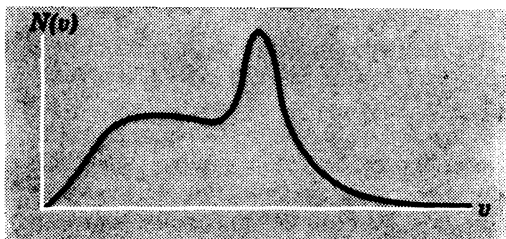
(a) Obliczyć prędkość średnią $\bar{v}$. (b) Obliczyć prędkość średnią kwadratową $v_{\text{sr.kw.}}$. (c) Która z pięciu wymienionych prędkości jest prędkością najbardziej prawdopodobną v_p w całej grupie?

Odp.: (a) 3,2 cm/s. (b) 3,4 cm/s. (c) 4,0 cm/s.

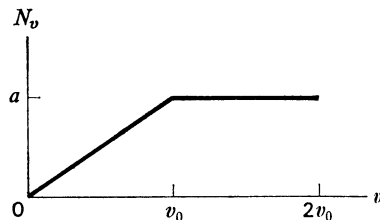
12. Rozważmy rozkład prędkości przedstawiony na rys. 24-9. (a) Uszeregować $v_{\text{sr.kw.}}$, $\bar{v}$ i v_p , w kolejności rosnących wartości. (b) Jak to wygląda w porównaniu z rozkładem Maxwella?

13. Probka gazu zawiera N cząsteczek. (a) Wykazać, że $v_{\text{sr.kw.}} \geq \bar{v}$, niezależnie od kształtu krzywej rozkładu prędkości. (b) Kiedy ma miejsce równość?

Odp.: (b) Gdy wszystkie cząsteczki mają taką samą prędkość.



Rys. 24-9. Zadanie 12



Rys. 24-10. Zadanie 14

14. W hipotetycznym gazie o N cząsteczkach rozkład prędkości jest taki jak na rys. 24-10 ($N_v = 0$ dla $v > 2v_0$). (a) Wyraż a przez N i v_0 . (b) Znajdź liczbę cząsteczek o prędkościach pomiędzy $1,5v_0$, a $2,0v_0$. (c) Znajdź średnią prędkość cząsteczek.

15. Zbiornik o objętości 1000 cm³ zawiera argon pod ciśnieniem $3,0 \cdot 10^5$ Pa, w temperaturze 300 K. Masa atomowa argonu wynosi 40. (a) Ile atomów argonu znajduje się w zbiorniku? (b) Jaka jest średnia prędkość tych atomów? (c) Ile atomów uderza w powierzchnię $1,0 \cdot 10^{-3}$ cm² na jednej ze ścian zbiornika w ciągu jednej sekundy? (d) Jeśli tą powierzchnią jest otwór i jeśli wszystkie atomy padające na otwór opuszczają zbiornik, to jak długo potrwa zanim liczba atomów w zbiorniku spadnie do 1/e części liczby początkowej?

Odp.: (a) $7,2 \cdot 10^{22}$. (b) 400 m/s. (c) $7,2 \cdot 10^{20}$. (d) 100 s.

Paragraf 24-3

16. W urządzeniu Millera i Kuscha (rys. 24-5) długość l obracającego się cylindra jest równa 20,4 cm, a kąt φ wynosi $(2\pi/74,7)$ radianów. Jaka prędkość obrotowa odpowiada wybranej wartości prędkości v , równej 200 m/s?

Paragraf 24-4

17. Obliczyć prędkość średnią kwadratową pyłków dymu o masie $5 \cdot 10^{-14}$ g w powietrzu o temperaturze 0°C i ciśnieniu 1 atm.

Odp.: 1,5 cm/s.

18. Cząsteczki o masie $6,2 \cdot 10^{-14}$ g są rozproszone w postaci zawiesiny w cieczy o temperaturze 27°C . Zaobserwowano, że ich prędkość średnia kwadratowa wynosi 1,4 cm/s. Na podstawie tych danych obliczyć z zasady ekwipartycji liczbę Avogadra.

19. Prędkość średnia cząsteczek wodoru w 0°C wynosi 1694 m/s. Obliczyć prędkość średnią cząsteczek koloidalnych, o „masie molowej” $3,2 \cdot 10^6$ g/mol.

Odp.: 1,3 m/s.

20. W przestrzeni międzygwiazdnej znajdują się bardzo małe cząstki substancji stałej, nazywane pyłkami. Są one nieustannie bombardowane przez atomy wodoru otaczającego je gazu międzygwiazdowego. W wyniku tych uderzeń pyłki podlegają brownowskiemu ruchowi translacyjnemu i rotacyjnemu. Załóżmy, że pyłki są jednorodnymi kulkami o średnicy $4,0 \cdot 10^{-6}$ cm i gęstości $1,0 \text{ g/cm}^3$ i że temperatura gazu wynosi 100 K. Oblicz: (a) prędkość średnią kwadratową pyłków w czasie między uderzeniami oraz (b) przybliżoną szybkość (obr/s), z którą pyłki się obracają.

21. W rozpuszczalniku pływają koloidalne cząsteczki zawiesiny. Niech ϱ' będzie gęstością cieczy (rozpuszczalnika), a ϱ — gęstością cząsteczek zawiesiny. Wykazać, że liczba cząsteczek zawiesiny na jednostkę objętości cieczy zmienia się wraz z wysokością zgodnie z równaniem

$$n_v = n_{v_0} \exp \left[-\frac{N_0}{RT} V(\varrho - \varrho')gh \right],$$

w którym V oznacza objętość cząsteczki zawiesiny. Wzór ten był sprawdzony przez Perrina w jego badaniach dotyczących ruchów Browna.

Paragraf 24-5

22. Stała a w równaniu Van der Waalsa wynosi (a) $0,37 \text{ N} \cdot \text{m}^4/\text{mol}^2$ dla CO_2 i (b) $0,025 \text{ N} \cdot \text{m}^4/\text{mol}^2$ dla wodoru. Obliczyć ciśnienia wewnętrzne tych gazów dla wartości v/v_0 (gdzie $v_0 = 22,4 \text{ l/mol}$) równych 1, 0,01 oraz 0,001.

23. (a) Stała b w równaniu Van der Waalsa dla CO_2 wynosi $43 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Korzystając z wartości a z poprzedniego zadania obliczyć ciśnienie tego gazu, jeżeli temperatura wynosi 0°C , a objętość molowa — $0,55 \text{ l/mol}$ (zakładamy, że gaz ściśle spełnia równanie Van der Waalsa). (b) Jakie jest ciśnienie w tych samych warunkach, przy założeniu, że CO_2 zachowuje się jak gaz doskonały?

Odp.: (a) $3,3 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. (b) $4,1 \cdot 10^6 \text{ Pa}$.

24. Stała b w równaniu Van der Waalsa dla tlenu równa jest $32 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Przyjmując, że b jest cztery razy większe od prawdziwej objętości kulistych cząsteczek znajdujących się w jednym molu tlenu, obliczyć średnicę cząsteczki O_2 .

25. Obliczyć pracę wykonaną przy izotermicznym rozprężaniu jednego mola gazu Van der Waalsa od objętości V_i do objętości V_f .

Odp.:

$$RT \ln \frac{V_f - b}{V_i - b} + a \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right).$$

26. Stałe a i b w równaniu Van der Waalsa są różne dla różnych gazów. Wykazać, że jeżeli za jednostki objętości molowej, ciśnienia i temperatury przyjmiemy odpowiednio v_{cr} , p_{cr} i T_{cr} , to równanie Van der Waalsa przyjmie identyczną postać dla wszystkich substancji.