

Wykład 10

Teoria kinetyczna i termodynamika

Prawa gazów doskonałych

Z doświadczeń wynika, że przy dostatecznie małych gęstościach, wszystkie gazy, niezależnie od składu chemicznego wykazują podobne zachowania:

- w stałej temperaturze iloczyn ciśnienia i objętości danej masy gazu jest stały $pV = const$ - prawo Boyle'a - Mariotte'a;
- przy stałej objętości gazu stosunek ciśnienia i temperatury danej masy gazu jest stały $p/T = const$ - prawo Charlesa;
- dla stałego ciśnienia stosunek objętości do temperatury danej masy gazu jest stały $V/T = const$ - prawo Gay - Lussaca.

W XIX w Clapeyrona uogólnił te trzy prawa doświadczalne w postaci jednego prawa

$$pV = NkT \quad , \quad (10.1)$$

gdzie p , V i T - ciśnienie, objętość i temperatura gazu; N - liczba cząstek gazu w objętości V , $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ jest stałą, która nazywa się *stałą Boltzmana*.

Ze wzoru (10.1) widać, że jeżeli rozważmy różne gazy zawierające jednakowe liczby cząstek ($N = const$), to dla takich gazów

$$\frac{pV}{T} = Nk = const \quad . \quad (10.2)$$

W fizyce za taką liczbę cząstek przyjmuje się *liczba Avogarda*:

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \quad . \quad (10.3)$$

Liczba ta jest liczą doświadczalną i jest to liczba atomów izotopu węgla ^{12}C w 12 gramach tego izotopu. Ilość substancji zawierającej N_A cząstek nazywa się *molem substancji*.

Dla jednego mola gaza równanie (10.3) przyjmuje postać

$$pV = (N_A k) \cdot T = R \cdot T \quad . \quad (10.4)$$

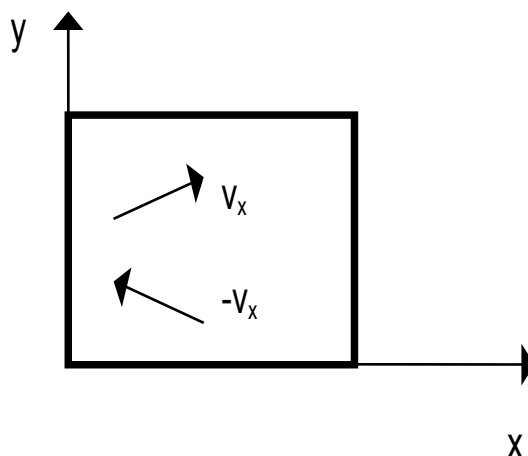
Tu przez R oznaczyliśmy nową stałą, która nazywa się *stałą gazową*

$$R = N_A k = 6,02252 \cdot 10^{23} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8,31 \text{ J/mol} \quad . \quad (10.5)$$

Równanie (10.4) nazywa się *równaniem stanu gazu doskonałego*.

Z punktu widzenia mikroskopowego, gazom doskonałym będziemy nazywały taki rozrzedzony gaz, dla którego oddziaływaniami między cząstkami możemy zaniedbać. W gazie doskonałym cząstki znajdujący się w naczyniu zderzają się tylko ze ściankami naczynia. Zderzenia między cząstkami (oddziaływania między cząstkami) są takie rzadkie, że możemy ich nie rozważać.

Wyprowadzimy teraz prawa gazów doskonałych traktując cząsteczki gazu jako małe, twarde kulki o punktowych wymiarach zamkniętych w sześcianie o objętości V . Wskutek zderzenia cząstek ze ściankami naczynia gaz będzie wywierał na tę ścianki ciśnienie. Oszacujemy to ciśnienie, zakładając, że kulki zderzają się sprężysto ze ściankami naczynia. Znajdziemy najpierw liczbę zderzeń cząstek gazu za czas Δt z jedną ścianką prostopadłą do osi x (rys.10.1).



Rys.10.1. Gaz doskonały

Założmy, że w objętości V znajduje się N cząstek gazu, które mogą poruszać się tylko w kierunku osi x , y albo z . Przypuśćmy też, że wszystkie cząstki mają takie same co do wartości bezwzględnej prędkości v . Wskutek założenia, że zderzenia cząstek są sprężyste z N cząstek gazu ($N/3$) cząstek będą poruszały się między ściankami naczynia prostopadłymi do osi x . ($N/3$) cząstek będą poruszały się między ściankami naczynia prostopadłymi do osi y i ($N/3$) cząstek będą poruszały się między ściankami naczynia prostopadłymi do osi z .

Rozważmy cząstkę poruszającą się wzdłuż osi x . Ponieważ zderzenia cząstki ze ścianką powoduje tylko odwrót kierunku prędkości cząstki, za czas Δt droga tej cząstki będzie wynosiła $L = v \cdot \Delta t$. Jeżeli oznaczymy przez l odległość między ściankami sześcianu, to za czas Δt cząstka zderzy się z dwoma prostopadłymi do osi x ściankami naczynia $L/l = (v/l) \cdot \Delta t$ razy. Z jedną ścianką prostopadłą do osi x liczba zderzeń wynosi $(v/2l) \cdot \Delta t$. Ponieważ w kierunku osi x poruszają się $(N/3)$ cząstek za czas Δt jedna ścianka prostopadła do osi x dozna $(v/2l) \cdot (N/3) \cdot \Delta t$ zderzeń. Dzieląc tą liczbę na czas Δt otrzymujemy liczbę zderzeń cząstek za jednostkę czasu ze ścianką prostopadłą do osi x

$$v = \frac{Nv}{6l} = \frac{1}{6} n v \cdot S, \quad (10.6)$$

gdzie $n = N/l^3 = N/V$ jest liczbą cząstek w jednostce objętości i $S = l^2$ jest pole powierzchni ścianki.

Łatwo sprawdzić, że liczbę zderzeń cząstek za jednostkę czasu ze ściankami prostopadłymi do osi y oraz osi z określa również wzór (10.6).

W rzeczywistości cząstki gazu mają różne prędkości i poruszają się w dowolnych kierunkach. Jeżeli oznaczymy przez N_1 liczbę cząstek, które mają składową prędkości wzdłuż osi x równą v_1 , przez N_2 - liczbę cząstek, które mają składową prędkości wzdłuż osi x równą v_2 , ..., przez N_i - liczbę cząstek, które mają składową prędkości wzdłuż osi x równą v_i , to cząstki i - tej grupy zderzą się za jednostkę czasu ze ścianką prostopadłą do osi x

$$v_i = \frac{N_i v_i}{6l} = \frac{1}{6} n_i v_i \cdot S, \quad (10.7)$$

razy.

Wypadkowa liczba zderzeń będzie wynosiła

$$v = \sum_i v_i = \frac{1}{6} S \cdot \sum_i n_i v_i. \quad (10.8)$$

Wprowadzając średnią wartość prędkości cząstek

$$\langle v \rangle = \frac{\sum_i n_i v_i}{n}, \quad (10.9)$$

wzór (10.8) możemy zapisać w postaci

$$\mathbf{v} = \frac{1}{6} n \langle \mathbf{v} \rangle \cdot S . \quad (10.10)$$

Przejdziemy teraz do obliczenia ciśnienia, które wywiera gaz na ścianki naczynia. Cząstka, i - tej grupy po zderzeniu ze ścianką zmienia kierunek swej prędkości. Zmiana pędu cząstki przy tym wynosi $m\mathbf{v}_i - m(-\mathbf{v}_i) = 2m\mathbf{v}_i$. Zgodnie z prawem zachowania pędu cząstka przekazuje przy zderzeniu ściance pęd równy $2m\mathbf{v}_i$. Liczba zderzeń cząstek grupy i - tej określa wzór (10.7), a zatem cząstki grupy i -tej zmieniają pęd ścianki za czas Δt o

$$\Delta p_i = 2m\mathbf{v}_i \cdot \frac{1}{6} n_i \mathbf{v}_i \cdot S \cdot \Delta t = \frac{1}{3} m n_i \mathbf{v}_i^2 \cdot S \cdot \Delta t .$$

A więc wypadkowa zmiana pędu ścianki wskutek zderzenia z cząstkami gazu wynosi

$$\Delta P = \frac{1}{3} m n \langle \mathbf{v}^2 \rangle \cdot S \cdot \Delta t . \quad (10.11)$$

Tutaj przez $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ oznaczyliśmy

$$\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{\sum_i n_i \mathbf{v}_i^2}{n} , \quad (10.12)$$

prędkość średniokwadratową cząstek.

Zgodnie z drugą zasadą Newtona zmiana pędu określa siłę

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{1}{3} m n \langle \mathbf{v}^2 \rangle \cdot S . \quad (10.13)$$

Właśnie siła (10.13) jest tą siłą z którą cząstki gazu działają na ściankę naczynia. Z określenia, ciśnienie P to jest siła która działa na jednostkę powierzchni ($p = F/S$). A zatem ciśnienie które wywiera gaz doskonały na ścianki naczynia wynosi

$$p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3} m n \langle \mathbf{v}^2 \rangle . \quad (10.14)$$

Biorąc pod uwagę, że $n = N/V$ jest koncentracją cząstek, wzór (10.14) możemy zapisać w postaci

$$pV = N \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \left(\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} \right) \equiv \frac{2}{3} N \langle T_{cz} \rangle, \quad (10.15)$$

gdzie przez

$$\langle T_{cz} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (10.16)$$

oznaczyliśmy średnią wartość energii kinetycznej cząstki gazu.

Jeżeli porównajmy teraz wzór (10.15) ze wzorem (10.2), to możemy stwierdzić, że

$$\langle T_{cz} \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (10.17)$$

Ze wzoru (10.17) wynika prosta kinetyczna interpretacja temperatury: temperatura substancji jest związana z wewnętrznymi ruchami cząstek i jest wprost proporcjonalna do średniej energii kinetycznej gazu.

Średniokwadratową prędkość cząstek gazu łatwo wyliczyć ze wzorów (10.16) i (10.17)

$$v_{sr.kw.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (10.18)$$

Zerowa zasada termodynamiki

Z doświadczeń wiemy, że jeżeli dwa ciała o różnych temperaturach zetkniemy ze sobą (i odizolujemy od innych) to po dostatecznie długim czasie ich temperatury wyrównają się. Mówimy, że te ciała są w *równowadze termicznej* ze sobą. *Jeżeli ciała 1 i 2 są w równowadze termicznej i ciała 2 i 3 są w równowadze termicznej to ciała 1 i 3 są w tej samej równowadze termicznej.* Zdanie to czasami nazywają *zerową zasadą termodynamiki*. Z równania (10.17) wynika, że jeżeli dwa kontaktujących się gazy znajdują się w stanie równowagi termicznej a więc mają takie same temperatury, to średnie energie kinetyczne ruchu postępowego (na cząsteczkę) są równe. Natomiast największą średnią prędkość będzie miał, jak widać ze wzoru (10.18), gaz lżejszy.

Ekwipartycja energii

Jeżeli tylko cząstka gazu nie ma kształtu kuli (nie jest cząstką jednoatomową) a ma pewną strukturę wewnętrzną to ta cząstka może wirować i drgać. Np. dwuatomowa w

kształcie hantli cząstka może zacząć obracać się po zderzeniu. Dla cząstki wykonującej rotację i drgania oprócz energii kinetycznej ruchu postępowego środka masy, występuję również energia kinetyczna związana z tymi dodatkowymi ruchami. Cząstka jednoatomowa może poruszać się tylko ruchem postępowym w trzech kierunkach x, y, z . Mówimy, że ta cząstka ma trzy *stopnie swobody*. Jeżeli cząstka ma strukturę i może na przykład wirować dookoła pewnej swej osi, to mówimy, że ta cząstka posiada dodatkowy czwarty stopień swobody. Na podstawie mechaniki statystycznej można pokazać, że *gdy liczba punktów materialnych jest bardzo duża i obowiązuje mechanika Newtonowska to w określonej temperaturze średnia energia kinetyczna przypadająca na każdy stopień swobody cząstki jest taka sama i wynosi $kT/2$* . To twierdzenie nazywamy *zasadą ekwipartycji energii*.

Zgodnie z tą zasadą energia wewnętrzna gazu, zawierającego N cząstek o 6 stopniach swobody, czyli wykonujących oprócz ruchu postępowego ruchy obrotowe dookoła trzech osi, jest równa

$$U = 6 \cdot \frac{1}{2} kTN = 3NkT \quad (10.19)$$

Zwróćmy uwagę, że mówimy tu o energii "ukrytej" (wewnętrznej) cząstek a nie o energii makroskopowej (związanej z ruchem masy). O tej energii mówiliśmy przy zasadzie zachowania energii (energia indywidualnych cząstek nie zawarta w energii kinetycznej czy potencjalnej ciała jako całości). Energię wewnętrzną oznacza się zazwyczaj przez U i takie oznaczenie będziemy dalej stosować.

Pierwsza zasada termodynamiki

To jest po prostu inna wersja zasady zachowania energii, w której mamy rozdzieloną energię ciała na część makroskopową i mikroskopową. Makroskopowa to energia ruchu masy (energia mechaniczna). Mikroskopowa to "ukryta" energia cząstek (energia wewnętrzna).

Gdy dwa układy (ciała) o różnych temperaturach zetkniemy ze sobą to wskutek przepływu energii od cieplejszego ciała do ciała chłodniejszego zachodzi wyrównanie temperatur ciał. Tą energię, która przepływa z ciała cieplejszego do chłodniejszego nazywamy *cieplem*. Jednostką pomiaru ilości ciepła jak energii i pracy jest dżul. Wcześniej dla pomiaru ilości ciepła była stosowana jednostka - *kaloria*. 1 kaloria jest równa 4,18 dżuli (1 cal = 4,18 J). Zgodnie z zasadą zachowania energii, ciepło ΔQ pobrane przez układ musi być równe wzrostowi energii wewnętrznej układu ΔU plus pracy ΔA wykonanej przez układ nad otoczeniem zewnętrznym czyli

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta A \quad (10.20a)$$

To jest sformułowanie *I zasady termodynamiki*.

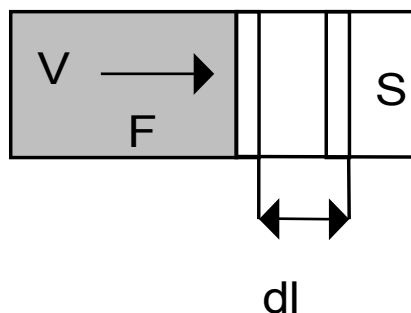
Zasada ta jest słuszna "w obie strony" tzn., gdy nad układem zostanie wykonana praca to układ może oddawać ciepło. To równanie bardzo często przybiera postać

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta A \quad (10.20b)$$

Obliczymy jako przykład pracę, którą wykonuje rozprężający się gaz przeciw sile nacisku tłoka. Gaz działa na tłok z siłą $F = pS$, gdzie S jest pole powierzchni tłoka. Zgodnie z rys.10.2 praca wynosi

$$dA = \vec{F}d\vec{l} = (F/S)(Sdl) = pdV \quad (10.21)$$

Praca ta jest dodatnia.



Rys.10.2 Praca rozprężającego się gazu.

Jeżeliby tłok ścisnął gaz to wtedy siła \vec{F} i przemieszczenie $d\vec{l}$ przeciwnie kierunki i praca byłaby ujemna. Po podstawieniu (10.21) do wzoru (10.20b) otrzymujemy

$$dU = dQ - pdV \quad (10.22)$$

Ciepło właściwe

Ciepło właściwe to jest ciepło dQ które musimy dostarczyć do jednostki masy ciała aby jego temperatura zwiększyła się o dT . Matematyczne ciepło właściwe jest określone wzorem

$$c = \frac{dQ}{dT} \quad (10.23)$$

Jeżeli jako jednostkę masy ciała rozważamy gram substancji to ciepło właściwe nazywamy *wagowym*. Jeżeli jako jednostkę masy ciała rozważamy masę mola substancji to ciepło właściwe nazywamy *molowym*.

Ciepło właściwe przy stałej objętości

Jeżeli ciało otrzymuje albo oddaje ciepło przy stałej objętości, to zgodnie z (10.22) mamy $dU = dQ$, a zatem

$$c_v = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{V=const} = \frac{dU}{dT} . \quad (10.24)$$

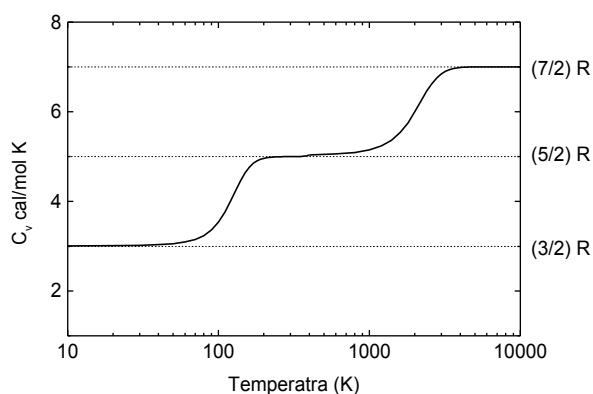
Dla gazu jednoatomowego (dla jednego mola) $U = (3/2)kT \cdot N_A$, a więc

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} R . \quad (10.25)$$

Dla cząsteczki dwuatomowej $U = (5/2)kT \cdot N_A$ a więc spodziewamy się, że

$$c_v = \frac{5}{2} R . \quad (10.26)$$

Dla cząstki wieloatomowej $U = 3kT \cdot N_A$, a zatem



Rys.10.3. Temperaturowa zależność ciepła właściwego c_v dla wodoru (H_2).

$$c_v = \frac{dU}{dT} = 3R. \quad (10.27)$$

Niedoskonałością modelu opartego na mechanice klasycznej jest to, że przewiduje ciepło właściwe niezależne od temperatury, a badania pokazują, że jest to prawdziwe tylko dla gazów jednoatomowych. Dla pozostałych ciał ciepło właściwe c_v rośnie z temperaturą.

Na rys.10.3 jest przedstawiona zależność temperaturowa c_v dla wodoru (H_2) (w skali logarytmicznej). W temperaturach niższych od 100 K, $c_v = (3/2)R$ co wskazuje, że w tak niskich temperaturach nie ma rotacyjnych stopni swobody. Rotacja staje się możliwa dopiero w temperaturach wyższych ($c_v = (5/2)R$). Ale w temperaturach powyżej 2000 K, c_v osiąga wartość $(7/2)R$. Wytlumaczenie tych zjawisk nie jest możliwe na gruncie mechaniki klasycznej. Dopiero mechanika kwantowa daje wyjaśnienie tych zmian. Gdyby cząstka miała moment pędu to musiałby on być równy co najmniej $L_{min} = h/2\pi \approx 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$ (analogia do modelu Bohra atomu wodoru). Energia kinetyczna ruchu obrotowego dana jest wyrażeniem

$$E_{rot} = \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I}.$$

Dla cząsteczki H_2 $m=1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, a $R \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}$, więc $I = 2mR^2 \approx 8.3 \cdot 10^{-48} \text{ kg m}^2$.

Ponieważ na jeden stopień swobody przypada energia $kT/2$ więc

$$\frac{1}{2}kT = \frac{L^2}{2I},$$

czyli

$$T = \frac{L^2}{kI}.$$

Stąd dla L_{min} otrzymujemy $T_{min} \approx 90 \text{ K}$.

Dla niższych temperatur energia jest za mała aby wzbudzić rotacje co wymaga pewnej minimalnej energii. Podobnie jest dla ruchu drgającego, który także jest skwantowany. $E_{drg,min} = hv$. Dla typowej cząsteczkowej częstotliwości drgań 10^{14} Hz (zakres widzialny) otrzymujemy energię drgań $\approx 6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ co odpowiada temperaturze około 4000 K. Tak więc z zasady ekwipartycji energii wynika, że w tak wysokich temperaturach średnia energia drgań

$E_{drg} = kT/2$. Oprócz energii kinetycznej tego ruchu istnieje jeszcze jego energia potencjalna. Zatem średnia energia wewnętrzna na cząsteczkę wynosi

$$U = E_{sr.kin.post} + E_{sr.kin.rot.} + E_{sr/kin.drg.} + E_{sr.pot.drg.}$$

albo

$$U = (3/2)kT + (2/2)kT + (1/2)kT + (1/2)kT = (7/2)kT .$$

Skąd dla jednego mola znajdujemy wynik zgodny z wysokotemperaturową wartością ciepła właściwego molekularnego wodoru

$$c_v = \frac{dU}{dT} = \frac{7}{2} R . \quad (10.28)$$

Ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

Ze wzoru (10.24) wynika, że

$$dU = c_v \cdot dT . \quad (10.29)$$

A zatem z pierwszej zasady termodynamiki mamy

$$dQ = dU + pdV = c_v dT + pdV . \quad (10.30)$$

Dla jednego mola gazu doskonałego przy stałym ciśnieniu $dV = RdT / p$, więc

$$dQ = c_v dT + RdT . \quad (10.31)$$

Z (10.31) otrzymujemy następujący wzór na ciepło właściwe mierzone przy stałym ciśnieniu

$$c_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p=const} = c_v + R . \quad (10.32)$$

Molowe ciepła właściwe różnych rodzajów gazów doskonałych (teoretyczne) są zestawione w tabeli poniżej.

Typ gazu	c_v	c_p	c_p/c_v
Jednoatomowy	$(3/2)R$	$(5/2)R$	5/3
Dwuatomowy + rotacja	$(5/2)R$	$(7/2)R$	7/5
Dwuatomowy + rotacja + drgania	$(7/2)R$	$(9/2)R$	9/7
Wieloatomowy + rotacja (bez drgań)	$(6/2)R$	$(8/2)R$	4/3

Rozprężanie izotermiczne

Działanie silnika opiera się o rozprężanie zapalanej mieszanki gazowej. Zwykle mamy dwa przypadki:

- rozprężanie izotermiczne;
- rozprężanie adiabatyczne.

Przy rozprężaniu izotermicznym trzeba utrzymywać stałą temperaturę ścian cylindra, czyli tłok musi poruszać się wolno, żeby gaz mógł pozostawać w równowadze termicznej ze ściankami cylindra.

Ponieważ w tym przypadku $T = const$, więc $dU = c_v dT = 0$, a stąd - $dQ = dA$. W przypadku gazu doskonałego

$$\begin{aligned} \Delta Q &= Q_2 - Q_1 = \Delta A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{NkT}{V} \right) dV \\ &= NkT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = NkT \int_{V_1}^{V_2} d(\ln V) = NkT \cdot \ln(V) \Big|_{V_1}^{V_2} = NkT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned} \quad (10.33)$$

Rozprężanie adiabatyczne

Zwykle w silnikach tłok porusza się bardzo szybko, więc nie ma dość czasu na przepływ ciepła pomiędzy gazem, a ścianami cylindra. Wtedy $dQ = 0$ i z pierwszej zasady termodynamiki otrzymujemy

$$dU + p dV = 0 .$$

Dla jednego mola gazu możemy to przepisać w postaci

$$c_v dT + p dV = 0 . \quad (10.34)$$

W przypadku gazu doskonałego $pV = RT$, skąd różniczkując mamy

$$p dV + V dp = R \cdot dT .$$

Stąd

$$dT = \frac{p}{R} dV + \frac{V}{R} dp . \quad (10.35)$$

Po podstawieniu (10.35) do (10.34) znajdujemy

$$c_v \left(\frac{p dV}{R} + \frac{V dp}{R} \right) + p dV = \left(\frac{c_v + R}{R} \right) \cdot p dV + \frac{c_v V}{R} \cdot dp = 0$$

Zastępujemy teraz $c_v + R = c_p$ i otrzymujemy

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0,$$

gdzie $\gamma = c_p / c_v$.

Całkując to równanie znajdujemy

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

gdzie *const* oznacza stałą całkowania.

Z tego równania mamy

$$\ln(pV^\gamma) = \text{const},$$

czyli

$$pV^\gamma = \text{const}. \quad (10.36)$$

Wzór (10.36) możemy również zapisać jako:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma. \quad (10.37)$$

Zadanie: Silnik benzynowy ma tak zwany stopień spręża 10 tzn. $V_2 / V_1 = 10$. Jaki jest stosunek temperatury gazów wydechowych do temperatury spalania?

Korzystając z równania (10.37) znajdujemy

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma.$$

Dla gazu doskonałego

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} \right).$$

Porównując te równania otrzymujemy

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} .$$

Powietrze jest głównie dwuatomowe, więc $\gamma = 1.4$. Stąd otrzymujemy

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{1}{10} \right)^{0.4} \approx \sqrt{0.1} \approx 0.3 .$$