# 8. KINETICKÁ TEÓRIA PLYNOV

**Učebné ciele**

Osvojiť si základné pojmy a poznatky, na ktorých sa buduje kinetická teória ideálneho plynu. Študent z týchto poznatkov má pochopiť odvodenie vzťahov pre tlak, energiu, prácu, voľnú dráhu a rozdelenie častíc plynu podľa ich rýchlostí. Taktiež má získať predstavu o prenosových javoch v ideálnom plyne.

## 8.1.1 Tlak, teplota a vnútorná energia plynu.

Ak máme v uzavretej nádobe plyn, jeho častice nepretržite narážajú na steny nádoby. Dôsledkom týchto nárazov je tlak plynu, ktorý definujeme ako podiel sily $F$ a veľkosti plochy $S$, na ktorú táto sila pôsobí

$$p = \frac{F}{S} .$$

Sila $F$ pochádza od všetkých častíc, narážajúcich na plochu $S$. Vypočítame najprv silu vytvorenú nárazom jednej častice na stenu. Častica, ktorá letí oproti stene má hybnosť $mv$. Smer jej pohybu nech je kolmý na stenu a po náraze bude mať častica hybnosť $-mv$, pretože náraz je pružný a častica pri ňom nestráca kinetickú energiu. Znamienko mínus vyjadruje, že častica sa po náraze pohybuje opačným smerom. Impulz sily pôsobiacej na stenu bude $F_0\delta\tau = mv - (-mv) = 2mv$, kde $F_0$ je sila, ktorá vznikne nárazom na stenu, $\delta t$ je trvanie nárazu. Ako vidíme, orientácia sily je rovnaká ako orientácia hybnosti pred nárazom, t.j. do steny.

Ďalší výpočet nás privedie k vzťahu pre tlak plynu

$$p = \frac{1}{3} nm\overline{v^2} , \qquad (8.1.1.1)$$

kde $n$ je koncentrácia častíc plynu v nádobe. Koncentrácia je definovaná ako počet častíc v jednotke objemu, alebo tiež ako celkový počet častíc plynu v nádobe delený objemom nádoby $n = N/V$. Vzorec pre tlak je základným vzťahom kinetickej teórie plynu. Tento vzťah viaže makroskopickú veličinu - tlak, ktorý je merateľný prístrojmi, s mikroskopickou veličinou (strednou kvadratickou rýchlosťou), ktorá charakterizuje posuvný pohyb častíc plynu.

Vzťah (8.1.1.1) môžeme ľahko prepísať pomocou strednej kinetickej energie plynu (rovnej súčtu stredných kinetických energií jednotlivých častíc)

$$p = \frac{2}{3} n\overline{E_k} . \qquad (8.1.1.2)$$

V oboch vzťahoch vystupuje v menovateli číslo 3, ktoré pochádza z predpokladu, že v smere kolmom na stenu nádoby sa pohybuje 1/3 častíc, ktoré sú v nádobe.

Energia plynu, ktorá sa skladá z kinetických energií jeho častíc pohybujúcich sa chaotickým tepelným pohybom sa nazýva vnútorná energia plynu.

Ak budeme zohrievať nádobu s plynom, pričom steny nádoby sú pevné, dodávané teplo D*Q* sa zmení na nárast vnútornej, t.j. kinetickej energie plynu. Prírastok vnútornej energie plynu v nádobe je úmerný prírastku teploty plynu, množstvu častíc v nádobe a ich hmotnosti. **Teplota plynu** tu vystupuje ako nová veličina, ktorá je nejakým spôsobom zviazaná s pohybom častíc, resp. s ich kinetickou energiou. Môžeme napísať

$$\Delta U = \Delta Q = cmN(T - T_0) = cmNT - cmNT_0 = U - U_0 \ , \qquad (8.1.1.3)$$

kde $m$ je hmotnosť jednej častice plynu, $c$ je konštanta charakterizujúca časticu plynu, tzv. *merná tepelná kapacita,* a $N$ je počet častíc v nádobe. $T_0$ a $U_0$ sú teplota a vnútorná energia plynu pred ohrevom, $T$ a $U$ po ohreve.

Ako vieme, stredná kinetická energia častice priamo súvisí s teplotou plynu, ktorá je makroskopickou merateľnou veličinou. Tiež môžeme prehlásiť, že ak dva plyny majú rovnakú teplotu, potom stredné kinetické energie ich častíc (atómov, molekúl) sú rovnaké, a to aj vtedy, ak nádoby s plynmi sú od seba ľubovoľne vzdialené. Ak by sa plyn v nádobe skladal z dvoch druhov častíc s rôznymi hmotnosťami, tak všetky častice by mali tú istú strednú kinetickú energiu. To znamená, že ťažšie častice sa pohybujú pomalšie.

Pre strednú kinetickú energiu jednej častice platí vzťah

$$\overline{E}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT \, . \qquad (8.1.1.4)$$

Toto je základná rovnica kinetickej teórie plynu pre energie (tiež sa nazýva Boltzmannovou rovnicou) a tvrdí, že stredná kinetická energia posuvného pohybu častíc pri ich tepelnom pohybe je priamo úmerná teplote plynu (v kinetickej teórii plynov používame Kelvinovu teplotnú stupnicu). Konštanta $k = 1{,}381.10^{-23}$ J.K$^{-1}$ je Boltzmannova konštanta, je to jedna zo základných fyzikálnych konštánt.

Zo vzťahu (8.1.1.4) vzhľadom na nemožnosť dosiahnuť $T = 0$ vyplýva, že nikdy neustane tepelný pohyb častíc plynu.

Ak si vezmeme časticu plynu guľového tvaru zanedbateľných rozmerov, môžeme ju považovať za hmotný bod. Tento má 3 stupne voľnosti (t.j. jeho polohu v priestore udávajú tri voliteľné súradnice). Zo vzťahu (8.1.1.4) vyplýva, že na každý stupeň voľnosti pripadá energia $kT/2$. Toto rovnomerné rozdelenie energie medzi stupne voľnosti sa nazýva ekvipartičný teorém. Napriek tomu, že bol stanovený pre najjednoduchšiu časticu, zovšeobecňuje sa aj pre častice zložené, ktoré majú viac stupňov voľnosti.

Počet stupňov voľnosti pre dvojatómovú molekulu (napr. $O_2$) určíme takto: polohu jedného atómu určíme tromi voliteľnými súradnicami. Druhý atóm sa môže otáčať okolo prvého po guľovej ploche, ktorá má polomer rovnajúci sa dĺžke spojky oboch atómov. Polohu atómu na guľovej ploche určujú dve súradnice, t.j. spolu máme 5 voliteľných súradníc). Pre molekuly z viac ako 3 atómov počet stupňov voľnosti určíme ako v prípade dvojatómovej molekuly, ale pridáme ešte možný otáčavý pohyb tretieho atómu okolo osi tvorenej spojnicou prvých dvoch atómov. Polohu otočenej molekuly udáva jedna uhlová súradnica, t.j. spolu máme 6 voliteľných súradníc, alebo 6 stupňov voľnosti. Potom

$$\overline{E}_k = \frac{i}{2}kT\,,\; i = 3, 5, 6 \,, \qquad (8.1.1.5)$$

Pre $i$ > 3 predpokladáme, že molekula predstavuje teleso, ktoré okrem posuvného pohybu môže vykonávať aj rotačný pohyb. Potom celková stredná energia molekuly má aj zložky prislúchajúce rotačnému pohybu. V zložitejšom prípade, keď molekula nie je tuhá a môžu v nej atómy kmitať, sa objavujú ďalšie zložky energie.

## 8.1.2 Maxwellovo rozdelenie molekúl podľa rýchlostí

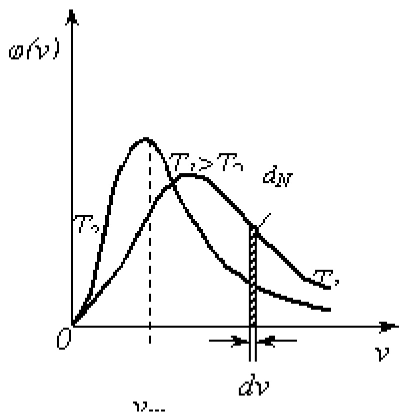
V plyne v dôsledku chaotického pohybu častíc a zrážok medzi nimi sa ustáli rovnovážny stav, ktorý sa prejavuje rovnomerným rozdelením teploty a koncentrácie častíc v nádobe. Jednotlivé častice sa pohybujú rôznymi smermi a môžu mať rôzne rýchlosti $v$.

Hodnota najpravdepodobnejšej rýchlosti je

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \,. \qquad (8.1.2.1)$$

Výpočet najpravdepodobnejšej energie je v príklade 7.1.8.3.

Obr. 7.1.6 Maxwellovo rozdelenie častíc podľa ich rýchlostí




Obr. 7.1.6 Maxwellovo rozdelenie èastíc pod¾a ich rýchlostí

Grafické znázornenie Maxwellovej rozdeľovacej funkcie je na obr. 7.1.6. Plochy ohraničené krivkami a vodorovnou osou sú rovnaké a rovné počtu všetkých častíc $N$. Vo vyšrafovanom pásiku je $dN$ častíc, ktoré majú rýchlosti od $v$ do $v+dv$. Z grafu vidno, že pravdepodobnosť nulovej rýchlosti častice je nulová, čo znamená, že pri nijakej teplote sa nezastaví tepelný pohyb častíc plynu. Tiež vidíme, že čím je teplota plynu vyššia, tým sa závislosť stáva viac plochou a najpravdepodobnejšia rýchlosť nadobúda vyššie hodnoty, t.j. viac častíc má vysoké rýchlosti. Graf nie je symetrický, čo znamená, že najpravdepodobnejšia rýchlosť $v_m$ nebude totožná so strednou rýchlosťou $\bar{v}$ ani so strednou kvadratickou rýchlosťou $v_k$. Najjednoduchšie je získať strednú kvadratickú rýchlosť zo (8.1.1.4):

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT, \quad \text{odkial} \quad v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad \text{Potom}$$

$$v_m = \sqrt{\frac{2}{3}}v_k = 0{,}816\, v_k \qquad (8.1.2.2)$$

a stredná rýchlosť (príklad 7.1.8.1)

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}v_k = 0{,}921 v_k .$$

---

**Príklad 8.1.2.1**

Klasická teória považuje voľné elektróny v kove za elektrónový plyn. Vypočítajte strednú kvadratickú rýchlosť elektrónu v kove, ak je teplota kovu 20 °C.

Riešenie:

Použijeme (8.1.1.2), z ktorého vyplýva

$$v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m}} .$$

Po dosadení $T = 293$ K a hmotnosti elektrónu $m = 9{,}11 . 10^{-31}$ kg a $k = 1{,}381.10^{-23}$ J/K dostaneme $v_k = 1{,}162 . 10^5$ ms$^{-1}$

---

**Príklad 8.1.2.2**

V nádobe s objemom 1 m$^3$ je 1 kg argónu pri teplote 200 °C. Aká je stredná kvadratická rýchlosť? Koľko atómov argónu je v nádobe?

Riešenie:
Zo vzorca (8.1.1.2) vypočítame strednú kvadratickú rýchlosť tak ako v príklade 8.1.2.1. Z periodickej tabuľky prvkov zistíme, že relatívna atómová hmotnosť argónu je 40, čo vynásobíme hmotnosťou nukleónu 1,67.10$^{-27}$ kg, čím získame hmotnosť atómu argónu (jednoatómový plyn): 6,68.10$^{-26}$ kg . Pri teplote $T = 473$ K je $v_k = 541{,}6$ m/s.
Počet atómov v nádobe získame vydelením celkovej hmotnosti plynu hmotnosťou jedného atómu:

$$N = \frac{1}{6{,}68.10^{-26}} = 6{,}68.10^{26}\,.$$

## 8.1.3 Stavová rovnica ideálneho plynu

Z rovnice (8.1.1.2) vyplýva (po jej vynásobení objemom nádoby)

$$pV = \frac{2}{3}n\bar{E}_k V = \frac{2}{3}nV\left(\frac{1}{2}m\overline{v^2}\right) = \frac{2}{3}N\frac{m\overline{v^2}}{2}\,,$$

kde $N$ je počet častíc plynu v nádobe. V rovnici vystupuje stredná kinetická energia jednej častice násobená počtom častíc, čo dáva celkovú kinetickú energiu, ktorá ako vieme, sa rovná vnútornej energii plynu. Môžeme napísať

$$pV = \frac{2}{3}U = \frac{2}{3}N\left(\frac{3}{2}kT\right) = NkT\text{, t.j. } pV = NkT\,. \tag{8.1.3.1}$$

Vezmime si 1 mól plynu. Jeden mól je také množstvo látky, ktoré obsahuje $N_A$ častíc (molekúl, atómov). Potom $N = N_A = 6{,}023.10^{23}$ mol$^{-1}$ , čo je Avogadrova konštanta, ktorá predstavuje počet častíc v jednom móle látky (plynu). Vzťah (8.1.3.1) sa zmení

$$pV = N_A kT\,. \tag{8.1.3.2}$$

Súčin dvoch konštánt $N_A k$ dáva novú konštantu, ktorú nazývame molárnou plynovou konštantou a jej hodnota je $R$ = 8,317 J.K$^{-1}$.mol$^{-1}$. Takže pre jeden mól plynu máme

$$pV = RT\ , \tag{8.1.3.3}$$

čo je stavová rovnica ideálneho plynu pre jeden mól plynu. Ak máme iný počet mólov, treba pravú stranu (7.1.7) násobiť týmto počtom. Veličiny *p, T* určujú stav plynu, nazývame ich stavovými veličinami. Rovnica (7.1.7) sa môže prepísať do tvaru

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}\,, \tag{8.1.3.4}$$

kde indexy 1, 2 zodpovedajú dvom rôznym stavom plynu. Táto rovnica platí pre každé množstvo plynu.

Stavová rovnica (8.1.3.3), (8.1.3.4) platí pre každý dej v plyne. Z tejto rovnice môžeme získať rovnice pre špeciálne prípady:

a) izotermický dej pri $T = const$. Potom

$$pV = const\ , \quad \text{alebo aj} \quad p_1V_1 = p_2V_2\,. \tag{8.1.3.5}$$

Tieto rovnice sú matematickým vyjadrením Boyle-Mariottovho zákona. Indexy 1, 2 v druhej rovnici zodpovedajú dvom rôznym stavom plynu.

b) izobarický dej pri $p = const$. Potom

$$\frac{V}{T} = const \ , \quad \text{alebo aj} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \ . \tag{8.1.3.6}$$

c) izochorický dej pri $V = const$. Potom

$$\frac{p}{T} = const \ , \quad \text{alebo aj} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \ . \tag{8.1.3.7}$$

Rovnice v bodoch b, c sú matematickým vyjadrením Gay-Lussacových zákonov pre izobarický a izochorický dej.

---

**Príklad 8.1.3.1**

V nádobe s objemom 1 m$^3$ je kyslík s teplotou 27 °C a tlakom 10$^5$ Pa. Napíšte stavovú rovnicu pre tento stav. Aká je hmotnosť plynu v nádobe?

Riešenie:

Použijeme (8.1.3.3), avšak pravú stranu musíme násobiť počtom mólov. Budeme mať

$$pV = \frac{m}{\mu} RT \ ,$$

kde $m$ je hmotnosť plynu a m je hmotnosť 1 mólu plynu. Pre molekulu $O_2$ je to 2 x atómová hmotnosť kyslíka x hmotnosť nukleónu x Avogadrova konštanta = 2.16.1,67.10$^{-27}$.6,02.10$^{23}$ = 0,032 kg (poznámka: táto hmotnosť vyjadrená v gramoch sa číselne (nie rozmerom) rovná relatívnej atómovej hmotnosti). Hmotnosť plynu v nádobe je

$$m = \frac{\mu\, pV}{RT} \ .$$

Po dosadení číselných hodnôt $m$ = 1,28 kg.

## 8.1.4 Tepelné kapacity plynov

Ak dodáme plynu teplo bez toho aby sa mohol rozpínať (nádoba je pevná), potom všetko dodané teplo sa premení na prírastok vnútornej energie. Vezmeme 1 mól plynu, potom z (8.1.3.1) dostaneme vnútornú energiu 1 mólu ako $N_A$ násobok strednej kinetickej energie jednej častice plynu

$$U = N_A \frac{i}{2} kT = \frac{i}{2} RT \ .$$

Molárna tepelná kapacita $C_V$ pri konštantnom objeme je definovaná ako množstvo tepla $\Delta Q$, ktoré treba 1 mólu plynu dodať, aby sa jeho teplota zvýšila o 1 K. Mól plynu sa teda zohreje z teploty $T$ na teplotu $(T+1)$. Prírastok vnútornej energie bude

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{i}{2}R(T+1) - \frac{i}{2}RT = \frac{i}{2}R = C_V \,, \quad \text{t.j.}$$

$$C_V = \frac{i}{2}R \,. \qquad (8.1.4.1)$$

Určíme teraz molárnu tepelnú kapacitu $C_p$ . Podľa definície je to množstvo tepla, ktoré treba dodať jednému mólu plynu pri konštantnom tlaku, aby sa jeho teplota zvýšila o 1 K. Použitím Mayerovho vzťahu $C_p = C_V + R$ dostaneme

$$C_p = C_V + R = \frac{i}{2}R + R = \frac{i+2}{2}R \,, \quad \text{t.j.}$$

$$C_p = \frac{i+2}{2}R \,. \qquad (8.1.4.2)$$

Namiesto k jednému molu môžeme vzťahovať tepelné kapacity k jednotke hmotnosti, čím dostaneme hmotnostné tepelné kapacity . Poissonova konštanta je definovaná ako pomer

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i} \,, \qquad (8.1.4.3)$$

ktorý závisí len od počtu stupňov voľnosti. Číselná hodnota tejto konštanty sa dosť dobre zhoduje s nameranými výsledkami, čo potvrdzuje, že teoretické predpoklady, z ktorých sme až doteraz vychádzali, boli v zásade správne. Experiment však ukázal, že hodnota $\gamma$ závisí od teploty a od stavby molekuly zložitejším spôsobom ako to udáva (8.1.4.3). Teoreticky zdôvodniť rozdiely hodnôt molárnych tepelných kapacít získaných experimentálne sa nepodarilo v rámci klasickej kinetickej teórie.

---

**Príklad 8.1.4.1**

V pevnej nádobe s objemom 1 m$^3$ je kyslík s teplotou 27 °C a tlakom $10^5$ Pa. Plynu sme dodali teplo 5 000 J. Vypočítajte teplotu a tlak po ohriatí.

Riešenie:

Objem plynu sa nemení, preto (pozri § 8.1.4, vzťah (8.1.4.1), kde $mN$ je hmotnosť plynu)

$$\Delta Q = mc_V(T_2 - T_1) = m\frac{iR}{2\mu}(T_2 - T_1) \,.$$

Pre dvojatómovú molekulu kyslíka je $i = 5$. Hmotnosť plynu $m$ a hmotnosť 1 mólu m sú vypočítané v príklade 8.1.3.1. Z tejto rovnice dostaneme

$$T_2 = \frac{2\mu\Delta Q}{iRm} + T_1 .$$

Po dosadení číselných hodnôt bude nová teplota 34,7 °C.

Zo stavovej rovnice pre izochorický dej máme vzťah (8.1.3.7), odkiaľ

$$p_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} = 10^5 \frac{(273+34{,}7)}{(273+27)} = 1{,}025.10^5 \ \mathrm{Pa} .$$

***Kontrolné otázky***

*1.Sformulujte Pascalov zákon pri pôsobení vonkajších síl!*

*2.Platí presne Pascalov zákon pre plyn v gravitačnom poli?*

*3.Nad vriacou vodou v otvorenom hrnci sa nachádza para a vzduch. Aký je tlak pár v porovnaní s vonkajším atmosferickým tlakom?*

*4.Majme 2 rôzne plyny v dvoch nádobách s rovnakým tlakom $p_1 = p_2$ a spojených ventilom. Aký bude po otvorení ventilu celkový tlak?*

*5. Závisí stredná kvadratická rýchlosť od počtu častíc v nádobe?*

*6. Najpravdepodobnejšia energia častice je kT/2. Stredná kinetická energia častice je však 3kT/2. Ktorých častíc je viac, s energiou kT/2, alebo s energiou 3kT/2?*

*7. Čím sa líšia hmotnosti a pohyb častíc dvoch rôznych plynov, ktoré majú rovnakú teplotu?*

*8.V oceľovej nádobe ohriatím zvýšime teplotu plynu. Ktoré parametre plynu sa ešte zmenia?*

*9.Trojatómová molekula má hmotnosť m a strednú kvadratickú rýchlosť $v_k$. Aká energia pripadá na jeden stupeň voľnosti, ak je teplota plynu T?*

*10. V nádobe ohrejeme plyn raz pri konštantnom tlaku a pokus znovu zopakujeme pri konštantnom objeme. Zakaždým plynu dodáme rovnaké množstvo tepla. V ktorom prípade bude konečná teplota plynu vyššia?*