

Zakon idealnog plina

Duje Jerić-Miloš

5. srpnja 2024.

1 Izvod zakona idealnog plina

Pretpostavimo da imamo spremnik idealnog plina. Ovo su točkaste mase (nemaju protežnost, tj. ne zauzimaju volumen) koje ne međudjeluju. Čestice stoga jedino međudjeluju (sudaraju se) sa stijenkama spremnika u kojem se nalaze. Pretpostavimo da nema energetske gubitake pri sudaru, tj. iznos brzine prije sudara sa stijenkom spremnika mora biti jednak iznosu brzine nakon (inače bi se kinetička energija smanjila). Recimo da je plin takav da imamo u prosjeku $n = N/V$ čestica u jedinici volumena (gdje je V volumen spremnika, a N ukupan broj čestica u spremniku).

Želimo pronaći tlak u spremniku. Kako je tlak samo sila po jedinici površine, moramo pronaći srednju silu na stijenku, što možemo na sljedeći način. Uzmimo neki mali vremenski period t te izmjerimo broj sudara koji će se u tom periodu dogoditi i izmjerimo srednju silu (unutar tog perioda) pri svakom sudaru. Broj sudara pomnožen s iznosom sile je ukupna sila na stijenku.

Prvo, pri frontalnom sudaru (čestica udara okomito na stijenku), brzina prijeđe iz v u $-v$ (ne mijenja iznos, nego se kreće gibati u suprotnom smjeru). Ovo znači da je promjena brzine $\Delta v = 2v$ jer su v i $-v$ udaljeni za $2v$. Naime, $\Delta v = v - (-v) = 2v$, isto kao što su 5 i -5 udaljeni za 10.

Pretpostavimo sada da vidimo česticu neko malo vrijeme t prije sudara. Nakon sudara joj se brzina promijenila za $2v$, stoga je srednja akceleracija za to vrijeme $a = \frac{2v}{t}$, a sila na česticu (pa samim time i na stijenku - Newtonov 3. zakon) je iznosa $F = ma = m\frac{2v}{t}$.

Recimo da je stijenka okomita na x os. Sada, ako se čestica giba nekom brzinom prema stijenki (pod nekim kutem), nakon sudara jedino njena x

komponenta brzine se promijeni te prijeđe iz v_x u $-v_x$. Dakle, sila na stijenku je $F = m \frac{2v_x}{t}$.

Ako se sudar dogodi unutar vremena t , onda je čestica unutar udaljenosti $d = v_x t$ od stijenke. Ako je stijenka površine A , onda se čestica nalazi u dijelu spremnika volumena $V' = Ad = Av_x t$. Kako unutar volumena V' imamo $N' = n \cdot V'$ čestica, vrijedi da se unutar tog volumena nalazi $N' = nt v_x A$ mnogo čestica. Nadalje, od tih čestica pola ih se u prosjeku giba prema stijenki, a pola u suprotnom smjeru (od stijenke) jer su svi smjerovi jednako vjerojatni pa se otprilike $N_{prema} = \frac{1}{2} nt v_x A$ mnogo čestica giba prema stijenki.

Kada bi se sve čestice gibale istom brzinom, onda bismo očekivali N_{prema} mnogo sudara unutar vremena t . Dakle, sila na stijenku zbog jedne čestice je $m \frac{2v_x}{t}$, a unutar vremena t dogodit će se $N_{prema} = \frac{1}{2} nt v_x A$ mnogo sudara. Ukupna sila je stoga:

$$N_{prema} m \frac{2v_x}{t} = \frac{1}{2} nt v_x A m \frac{2v_x}{t} = n v_x^2 A m$$

Naravno, nije istina da se sve čestice gibaju istom brzinom (neke će udariti jače o stijenku, a neke slabije). Ovo što smo dobili je sila koju predviđa samo jedna čestica (kada bi sve druge bile slične njoj). Dakle, ne možemo samo pozbrajati sve sile nego ih moramo i usrednjiti. Sila je dakle $F = n \langle v_x^2 \rangle A m$, a tlak:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{n \langle v_x^2 \rangle A m}{A} = n m \langle v_x^2 \rangle$$

Ovdje imamo samo x-komponentu brzine (onu komponentu koja ide prema stijenki i bitna je za silinu sudara). Cijela brzina je

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle.$$

Ako pretpostavimo da su svi smjerovi jednako vjerojatni, onda $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Ovo daje: $\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$, tj. $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

Dakle,

$$p = n m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$$

Konačno, imamo $pV = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$. Sada definiramo $\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ tako da se $\frac{2}{3}$ i $\frac{3}{2}$ pokrate:

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \frac{3}{2} kT = N kT$$

2 Toplinski kapacitet idealnog plina

Možemo dati eksplicitan izraz za toplinski kapacitet idealnog plina. Prvo, unutrašnja energija je samo srednja ukupna energija, što je za idealni plin (čestice ne međudjeluju) samo srednja ukupna kinetička energija. Dakle, ako imamo N čestica, unutrašnja energija je $U = N\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$. Sjetimo li se definicije temperature za idealni plin $\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$, onda $U = \frac{3}{2}NkT$.

Pretpostavimo da idealnom plinu dovodimo energiju u obliku topline i pretpostavimo da se volumen plina ne mijenja. Dakle, sva topline odlazi na povećanje unutrašnje energije (a rad koji plin obavlja je 0). Kada se temperatura idealnog plina poveća za 1K, njegova unutrašnja energija će se povećati za $\frac{3}{2}Nk$ prema gornjoj formuli. Ovo znači da je toplinski kapacitet idealnog plina $C_V = \frac{3}{2}Nk$.

Nije lagano raditi direktno s brojem čestica N jer je to obično izuzetno veliki broj. Zato uvodimo pojam množine n koji mjerimo u mol (molima). Kažemo da imamo 1 mol tvari, kada imamo točno $N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23}$ čestica te tvari (ovo je tzv. **Avogadrova konstanta**). Dakle, 2 mola bi bilo otprilike $2 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 12.044 \cdot 10^{23}$ čestica. Općenito, ako imamo n mola tvari, onda to znači da imamo $N = n \cdot N_A$ čestica te tvari.

Masa tvari, recimo, ovisi o količini čestica i masi svake čestice. Tako će 1mol vodika biti puno lakši od 1mol željeza jer, iako imamo isti broj čestica, jedan atom željeza je puno masivniji od jednog atoma vodika. Primijetimo da broj mola tvari možemo pronaći tako da izmjerimo cjelokupnu masu tvari i podijelimo je s masom jednog mola te tvari (tzv. molarna masa).

Pitanje je onda kako dobiti masu jednog mola. Zapravo, vjerojatno nije jasno uopće zašto je 1mol definiran baš tim brojem čestica. Ranija definicija je bila drukčija, a ideja je bila da N_A bude otprilike broj protona (ili neutrona jer oni imaju vrlo sličnu masu) koji su potrebni da bismo imali 1g tvari. Molarnu masu dakle lagano dobijemo ako znamo koliko nukleona (proton + neutron) ima u jednoj molekuli te tvari. Ako je riječ o vodi (H_2O), kisik ima 16 nukleona (6 protona i 10 neutrona), a vodik 1 proton, stoga u vodi imamo ukupno 18 nukleona, tj. masa jednog mola vode je 18g. Iz ovoga je jasno da mole možemo koristiti bez da ikad izmjerimo stvarni broj čestica pa su oni puno praktičniji¹.

¹Pitanje doduše stoji - kako su ljudi uopće izmjerili da N_A ima navedenu vrijednost s tom ranijom definicijom? Možemo npr. koristiti Einsteinovu analizu Brownovog gibanja - on je dobio da difuzijska konstanta (koja se može mjeriti) ovisi o Avogadrovoj konstanti

Umjesto s Boltzmanovom konstantom, sada je lakše raditi sa tzv. **plin-skom konstantom** R , koja je definirana tako da vrijedi $Nk = nR$. Za 1mol plina onda imamo da (otprilike)

$$N_A k = 6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8.314 \text{ J/K}.$$

Dakle, konstanta R je dana izrazom $1\text{mol} \cdot R = N_A k = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}}$ pa $R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$. Koristeći konstantu R , unutrašnja energija postane $U = \frac{3}{2}nRT$.

Dakle, toplinski kapacitet idealnog plina je $C_V = \frac{3}{2}nR$. Umjesto specifičnog kapaciteta koji mjeri toplinu koju je potrebno dovesti kilogramu tvari, ovdje je zgodnije koristiti **molarni toplinski kapacitet** $c_n = \frac{C}{n}$, tj. toplinu koju je potrebno dovesti molu tvari da bi se temperatura povisila za 1K. Dakle, $c_n = \frac{3}{2}R = 1.5 \cdot 8.314 = 12.471 \text{ J/Kmol}$ - da bismo zagrijali 1mol idealnog plina za 1K treba uložiti 12.471J energije.

3 Posebni slučajevi

Jednadžba stanja idealnog plina dakle glasi $pV = NkT$, odnosno ako koristimo plinsku konstantu $R = 8.314 \text{ J/K mol}$, koja je definirana relacijom $nR = Nk$, onda:

$$pV = nRT$$

Ovdje su p , V i T tlak volumen i temperatura plina (u kelvinima). n je količina tvari (množina) mjerena u mol (molima).

Primijetimo da nam zakon idealnog plina omogućuje da odredimo temperaturu apsolutne nule (u °C), odnosno leđište vode (u K). Naime, ako imamo idealni plin sačinjen od određenog broja čestica (množine n) te ga držimo na određenom tlaku, onda imamo da je $T = \frac{p}{nR}V = cV$ gdje je $c = \frac{p}{nR}$ konstanta koju lagano odredimo eksperimentalno (ohladimo sustav za npr. 1°C i vidimo koliko se volumen promijenio). Dakle, kako smanjujemo temperaturu, volumen opada. Apsolutna nula je hipotetska temperatura pri kojoj bi volumen ovakvog idealnog plina bio 0. Označimo temperaturu leđišta vode (u K) s a . Temperaturu u K (T) iz temperature u °C (T_C) dobijemo tako da dodamo a , dakle $T = T_C + a$. Zakon idealnog plina sada daje $T_C + a = cV$.

i još nekim parametrima (npr. viskoznost) koje isto možemo mjeriti. S druge strane, precizniji rezultat je došao iz mjerenja naboja elektrona (Millikan, 1910). Onda koristeći već izmjerenu Faradayevu konstantu (električni naboj mola elektrona) dobijemo broj elektrona u jednom molu.

Neka je V_0 volumen plina na $T_C = 0^\circ\text{C}$, onda temperaturu apsolutne nule dobijemo kao $a = cV_0$. Dobije se $a = 273.15$.

Eksperimentalno, vrijednost konstante R možemo pronaći na sljedeći način. Prvo odredimo volumen koji zauzima 1mol nekog plina (npr. 1g vodika) pri "standardnim uvjetima", tj. atmosferskom tlaku ($p_0 = 1\text{atm} = 101325\text{Pa}$) i temperaturi od $T_0 = 273.15\text{K} = 0^\circ\text{C}$. Dobije se otprilike $V_0 = 22.4\text{L}$, a ovo je dovoljno da iz zakona idealnog plina odredimo plinsku konstantu $R = \frac{p_0 V_0}{1\text{mol} \cdot T_0}$. Nakon što smo odredili R , možemo dobiti i Boltzmanovu konstantu k , ukoliko smo izmjerili Avogadrovu konstantu N_A jer $1\text{mol} \cdot R = N_A k$. Dakle, zakon idealnog plina omogućuje određivanje Boltzmanove konstante.

Jednadžba idealnog plina nam govori da:

- Povećanjem količine tvari n pri konstantnoj temperaturi T i volumenu V moramo povećati i tlak p ne bi li jednakost vrijedila (povećamo li desnu stranu i lijeva se mora za istu vrijednost povećati) Ovo se događa npr. kada pumpamo gume na autu ili bicikli - zrak je na konstantnoj temperaturi unutar gume konstantnog volumena. Naime, ako više čestica udara o stijenke posude, tlak je tim veći.
- Povećanjem količine tvari n pri konstantnoj temperaturi i tlaku, moramo povećati volumen (kao što je slučaj kod balona za napuhivanje). Ako se stijenke posude mogu gibati, onda veći broj čestica ukupno jače udara o stijenke (ukupni transfer količine gibanja je veći) i stijenke će se pomaknuti prema vani (volumen se povećava).
- Držimo li količinu tvari konstantnom, povećanje temperature pri konstantnom volumenu mora dovesti do povećanja tlaka, tj. smanjenje temperature do smanjenja tlaka. Naime, ako povećamo temperaturu, povećavamo i brzinu nasumičnog gibanja čestica, što znači da one jačom silinom udaraju o stijenke. Primjerice, kada otvorimo frižider, topli zrak uđe unutra, a kada zatvorimo frižider taj topli zrak se ohladi (na konstantom volumenu = zapremnina frižidera), stoga unutar frižidera pada tlak. Vani je tlak uvijek isti (= atmosferskom), stoga je ovo razlog zašto je frižider teško otvoriti odmah nakon što smo ga zatvorili.
- Držimo li količinu tvari konstantnom, povećanje temperature mora pri konstantnom tlaku dovesti do povećanja volumena. Naime, ako se stijenke posude mogu gibati, kada povećamo temperaturu, povećat ćemo

i silinu kojom čestice udaraju o stijenke, stoga će se stijenke pomaknuti prema vani (volumen će se povećati). Primjerice, zagrijavamo li balon na napuhivanje, vidjet ćemo da se on polako počinje širiti.

Napomenimo da je zakon idealnog plina samo model ². Pravi plin se ne ponaša točno na takav način. Postoji bolji opis - Van der Waalsov model (koji je isto samo gruba aproksimacija stvarne situacije, ali uračunava sile među molekulama plina i konačni volumen čestica plina). Primjerice, u Van der Waalsovom modelu se može pokazati da plin ako ga dovoljno ohladimo ili komprimiramo mijenja agregatno/fazno stanje (s druge strane idealni plin ostaje plin koliko god ga mi hladili ili komprimirali).

4 Unutrašnja energija i ekviparticijski teorem

Valjalo bi malo detaljnije razmotriti definiciju $\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle$. Ovaj 3 možemo shvatiti kao dimenziju prostora u kojem se čestice plina gibaju. Naime:

- Pretpostavimo da imamo čestice mase m koje se gibaju samo duž x osi. Recimo da im je srednja brzina $\langle v_x^2 \rangle$. Onda je srednja kinetička energija $\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle$. Sada definirajmo (nova definicija!) $\frac{1}{2}kT = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle$.
- Za česticu koja se giba po nekoj ravnini, srednja kinetička energija ima dvije komponente (x i y): $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle$. Pretpostavimo li

²Filozofska digresija: ista je situacija i s drugim jednadžbama u fizici. Kada fizičari govore o "fundamentalnim zakonima" misle na najpreciznije zakone koje su do sada pronašli. Ti zakoni su, ipak, samo aproksimacija stvarnosti, a ne zakoni po kojima se priroda egzaktno ponaša. Fizika ne daje "istinu" o prirodi (što god to značilo), već modele koji više ili manje precizno mogu opisati prirodu. Primjerice, slobodni pad se može opisati kao djelovanje sile teže na neko tijelo (Newton) ili kao gibanje po geodeziku unutar prostor-vremena (Einstein). Ovaj potonji opis/model (Einstein) je točniji u svojim predviđanjima (time i poželjniji), ali istovremeno koristi kompleksniju matematiku pa je određivanje predviđanja teže. Dakle, preciznost dobijemo nauštrb jednostavnosti, što znači da stariji opis neće nestati preko noći (koristan je kada velika preciznost nije od pretjerane važnosti). Napomenimo da se do preciznijih modela često dođe rješavanjem kontradikcija/nekompatibilnosti među postojećim zakonima - tako Einsteinov opis gravitacije odbacuje problematični pojam sile koja djeluje instantno preko velikih udaljenosti (što nije u skladu s principom kauzalnosti). Na umu valja držati poznatu izreku iz statistike: *svaki model je pogrešan, ali neki modeli su korisni*.

da su svi smjerovi jednako vjerojatni (izotropnost), onda vrijedi $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle$. Dakle, $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = m\langle v_x^2 \rangle = kT$.

- Naravno, kada se čestice gibaju u 3D prostoru, imamo 3 komponente $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m\langle v_z^2 \rangle$, a izotropnost daje $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$. Dakle, $\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$, što odgovara staroj definiciji.

Unutrašnja energija je samo srednja ukupna energija pa za N čestica iznosi $U = N\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = N\frac{f}{2}kT$ gdje je $f = 1, 2, 3$ ovisno o tome nalazimo li se na pravcu, ravnini, ili u prostoru.

Dakle, ideja je da brojnik f broji "stupnjeve slobode" - za plin koji se može gibati samo duž 1D pravca to je 1, za plin koji se može gibati samo po nekoj 2D ravnini, to je 2, a za plin u 3D prostoru to je 3.

Znači, svaki stupanj slobode daje još $\frac{1}{2}kT$ termalne energije. Ekviparticijski teorem nam garantira da ovo ne vrijedi samo za translacijsko gibanje (kinetičku energiju), već se trend nastavlja čak i kada imamo npr. rotaciju ili vibraciju molekule. Oba efekta se isto mogu prikazati kao kvadratna funkcija, a iz toga slijedi da, nakon što usrednjimo energiju, dobijemo da je ona jednaka termalnoj energiji $\frac{1}{2}kT$. Recimo, vibracije molekule možemo shvatiti kao elastični efekt i modelirati ga kao oprugu kojoj je elastična potencijalna energija $\frac{1}{2}\kappa x^2$, a rotacije molekule daju rotacijsku energiju $\frac{1}{2}I\omega^2$.

Kada imamo dvoatomsku molekulu, ona se može gibati u prostoru, što daje 3 stupnja slobode. Molekula se može i rotirati, što daje još 2 stupnja slobode. Naime, energija rotacije u 3D prostoru je dana $\frac{1}{2}I_x\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_z^2$, što su zapravo 3 stupnja slobode, ali rotacija duž osi koja veže dva atoma molekule je zanemarive energije (ako uzmemo da su atomi točkasti, onda je moment inercije I duž te osi praktički 0).

Ako uračunamo vibracije tih dvaju atoma, to su još 2 stupnja slobode. Naime, ako promatramo dvije kuglice na opruzi koja se ne giba niti rotira, onda je ukupna energija zbroj kinetičke energije zbog međusobnog gibanja dvaju atoma (po pravcu koji ih povezuje) i potencijalne energije $\frac{1}{2}\kappa x^2$ zbog sabijanja opruge. Vidimo da plin dvatomskih molekula ima ukupno 7 stupnjeva slobode pa mu je, po ekviparticijskom teoremu, unutrašnja energija $U = N\frac{7}{2}kT$. U kontekstu ekviparticijskog teorema, temperaturu možemo shvatiti kao srednju energiju čestice po stupnju slobode.