

11. Molekulová fyzika

Anotace

11. Molekulárně kinetická teorie látek.

Základy statistického popisu. Tlak a teplota, Boltzmannův vztah a entropie. Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení. Střední volná dráha, počet srážek, Brownův pohyb. Difúze, tepelná vodivost, vnitřní tření.

- **Mikroskopický popis** na základě statistické fyziky, teorie *pravděpodobnosti* a Newtonovské mechaniky (střední počet molekul, střední rychlosti, náhodné jevy...) diskrétní → spojité hodnoty
- Vlastnosti **makroskopických systémů** (složených z obrovského množství částic)
- **Rozdělovací zákony** (seskupení částic v silovém poli, rozdělení podle rychlostí)
- **Tlak, teplota, transportní jevy** ... – mikroskopický popis

Literatura

Literatura:

R.Feynman : Feynmanovy přednášky, kap. 39-41,46

R.Bakule, E. Svoboda : Molekulová fyzika

P.Atkins, J.dePaula: Fyzikální chemie, kap.15

P.Atkins: 4 zákony, které řídí vesmír

Hodnoty základních veličin

Veličina	Plyn		Veličina	Plyn	
	H_2	O_2		H_2	O_2
hustota molekul N_V (10^{25} m^{-3})	2,68	2,69	střední rychlosť (m s^{-1})	1 699	425
průměr molekuly (z viskozitních měření) d (nm)	0,218	0,296	střední volná dráha (nm)	112	65
počet srážek za 1 s (s^{-1})	$1,5 \cdot 10^{10}$	$6,6 \cdot 10^9$	doba trvání srážky (s)	$\sim 10^{-13}$	

Pravděpodobnost

Relativní četnost:

$$w_i = \frac{N_i}{N}$$

Pravděpodobnost

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}$$

N_i - počet příznivých jevů

N - počet možných jevů

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1$$

Hustota
pravděpodobnosti

$$\rho(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{w(x, x + \Delta x)}{\Delta x} = \frac{dw}{dx}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x) dx = 1$$

u spojitéch náhodných
veličin

- pravděpodobnost, že
výsledek se nachází v
intervalu $(x, x+dx)$

Pravděpodobnost, že hodnota leží v intervalu $(v, v+dv)$: $dw(v) = \rho(v) dv$

Střední hodnota

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx$$

$$f(\bar{x}) = \int_a^b f(x) \rho(x) dx$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^k x_i w_i$$

Rozptyl hodnot

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 \rho(x) dx$$

$$\sigma^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \bar{x}^2 - 2\bar{x}\bar{x} + \bar{x}^2 = \bar{x}^2 - \bar{x}^2$$

$$\sigma^2 = \sum (x_i - \bar{x})^2 w_i = \sum (x_i - \sum x_k w_k)^2 w_i = \sum x_i^2 w_i - (\sum x_i w_i)^2 > 0$$

Rozptyl náhodné veličiny - střední kvadratická (směrodatná) odchylka - charakterizuje odchylky výsledků náhodných pokusů od střední hodnoty.

Model ideálního plynu

- Plyn v tepelné rovnováze
 - N identických atomů či molekul, hmoty m_0 , které se neuspořádaně (chaoticky) pohybují, vzájemně se **srážejí** mezi sebou a se stěnami nádoby
 - Srážky – jsou **dokonale pružné** (i se stěnou).
 - Při srážkách se mění směr a velikost rychlosti, přičemž **žádný směr není preferován**
 - Mezi srážkami je pohyb rovn.přímočarý, **zanedb. vzájemné působení** (tj. $E_{\text{pot}} \ll E_{\text{kin}}$)
- Newtonovská mechanika (?)
- Statistické metody, pravděpodobnostní popis

Makroskopický S. – dostatečně "obsáhlý" (i nejmenší vydělená část obsahuje velké množství molekul), prakticky – vše co "vidíme" (i pod optickým mikroskopem)

Tlak, teplota

- makroskopické pojmy
- nemá smysl o nich mluvit u 1 molekuly
- vztahují se k systému jako celku

Tlak plynu

Nárazy molekul na stěnu → předávání hybnosti

Předpoklady:

- **veličnost rychlosti je závislá na směru pohybu (ní pravdělnější směr)**
- **složky rychlosti jsou navzájem nezávislé vlivy**
- **srážky jsou dokonalé pravé (se stěnou, mezi molekulami)**

$$dw(v_1) = \rho(v_1) dv_1 \leftarrow \begin{array}{l} \text{pp., že } x\text{-ová složka rychlosti bude ležet v intervalu } (v_1, v_1 + dv_1) \\ = \frac{dN(v_1)}{N} \quad dN(v_1) - \text{počet molekul s rychlostí v intervalu } (v_1, v_1 + dv_1) \\ \quad N \text{ celkový počet molekul} \end{array}$$

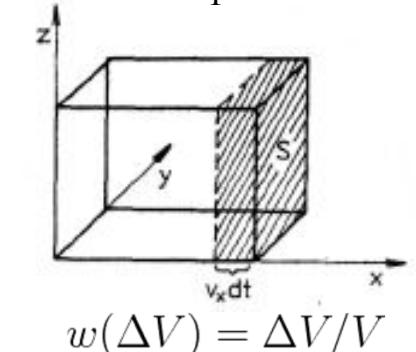
- na stěnu dopadnou pouze ty molekuly, které jsou od stěny vzdáleny o méně než $v_1 \Delta t$:

$$dN(v_1) = N \rho(v_1) dv_1 \cdot \frac{\Delta V}{V} = N \rho(v_1) dv_1 \frac{S v_1 \Delta t}{V}$$

- změna hybnosti po odrazu $v_1 \rightarrow -v_1$: $\Delta p_{1hyb} = 2m_0 v_1 dN(v_1)$

$$\text{Tlak: } dp = \frac{dF}{S} = \frac{\Delta p_{1hyb}}{S \Delta t} = \frac{2m_0 v_1 dN(v_1)}{S \Delta t} = 2m_0 N \frac{v_1^2}{V} \rho(v_1) dv_1$$

$$p = \frac{2m_0 N}{V} \int_0^\infty v_1^2 \rho(v_1) dv_1 = m_0 \frac{N}{V} \int_{-\infty}^\infty v_1^2 \rho(v_1) dv_1 = m_0 \frac{N}{V} \langle v_1^2 \rangle$$



$$v_1^2 = v_2^2 = v_3^2 = \frac{v^2}{3}$$

Tlak:	$p = \frac{N}{3V} m_0 \langle v^2 \rangle$	$\rightarrow p = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$	$v_k \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} \dots \text{střední kvadratická rychlosť}$
			$\rightarrow v_k \sim 450 \text{ m/s (dusík při 300 K)}$

Teplota molekulárního systému

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm_0}{V} \langle v^2 \rangle \rightarrow p = \frac{1}{3} N_V m_0 \langle v^2 \rangle \quad \text{kde } N_V = N/V \quad \text{hustota molekul}$$

m_0 hmota jedné molekuly

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{1}{2} m_0 v^2 \right\rangle \Rightarrow \text{střední K.E. chaot.pohybu molekul je vlastností pouze teploty}$$

\Rightarrow **zavedení teploty** ... porovnáním se stav.rcí id.plynu, $pV=nRT$

\Rightarrow **Zavedení teploty:**

Definujeme teplotu: $\frac{2}{3} \left\langle \frac{1}{2} m_0 v^2 \right\rangle \equiv kT$, k ...konstanta, tedy:

$$\left. \begin{array}{l} pV = kNT \\ pV = nRT \end{array} \right\}$$

$$kN = nR \quad \Rightarrow \quad k \equiv k_B = \frac{R}{N_A}$$

Boltzmannova konst.,
 $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K

$$pV = Nk_B T, \quad pV = nRT$$

... stavová rovnice id. plynu (nezávisí na plynu)

$$T = \frac{2}{3k_B} \left\langle \frac{1}{2} m_0 v^2 \right\rangle$$



$$v_k \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{m_M}}$$

$$v_k \sim \sqrt{T}, \quad \sim 1/\sqrt{m_M}$$

$m_M = m_0 N_A$... molární hm.

Teplota molekulárního systému

Teplota

- je určena **střední hodnotou K.E.** molekul
- charakterizuje **energii chaotického pohybu** molekul
- statistická veličina (rovněž tlak p)
- teplota jedné molekuly ??
- ? teplota kapaliny, pevné látky (krystalu) → vibrační a rotační pohyb atomů/molekul

$$\left\langle \frac{1}{2}m_0v^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

Důsledky:

Stejné objemy plynů mají při téže T a p stejný počet molekul $\Leftarrow pV = NkT$

Vyrovnání tlaků, teplot:

$$N_{V1} \left\langle \frac{1}{2}m_{01}v_1^2 \right\rangle = N_{V2} \left\langle \frac{1}{2}m_{02}v_2^2 \right\rangle \rightarrow \langle E_{k1} \rangle = \langle E_{k2} \rangle$$

Určení molárních hmotností: $pV = nRT = \frac{m}{m_M} RT \Rightarrow p = \frac{\rho R}{m_M} T$

ze směrnice závislosti $p = f(T)$ ⇒ **molární hmotnost m_M**
a je-li známo $N_A \Rightarrow$ **hmotnost molekul m_0**

Energie molekulárního systému

1- atomový plyn (kulová symetrie částic)

$$pV = Nk_B T$$

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{1}{2} m_0 v^2 \right\rangle$$

$$pV = \frac{2}{3} U$$



$$\frac{U}{N} = \langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

[J, eV] ... K.E. jedné molekuly

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

vnitřní energie id.plynu
 $U = U(T)$, $U \neq U(p, V)$

1-atomová molekula – 3 stupně volnosti



Ekvipartiční teorém:

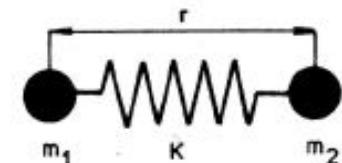
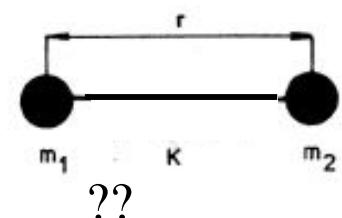
Na každý stupeň volnosti i molekuly připadá kin.energie = $k_B T/2$

$$E_{k(i)} = \frac{i}{2} k_B T$$

2-atomová molekula: $2 \times 3 = 6$ st.v.

(3 translační + 2 rotační + 2 vibrační st.v.)

$$\langle E_k \rangle = \frac{5}{2} k_B T \quad \text{nebo také} \quad \langle E_k \rangle = 3k_B T \quad \text{anebo} \quad = \frac{7}{2} k_B T \dots ?$$



Ot.: Jak ověřit ekvipartiční teorém a zjistit skutečný počet st.volnosti?

Energie molekulárního systému

Plyn: i stupňů volnosti

$$U = \frac{i}{2} N k_B T = \frac{i}{2} n R T$$

Molární tepla:

$$C_{Vm} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \begin{cases} C_{Vm} = \frac{i}{2} k_B N_A = \frac{i}{2} R, \\ C_{pm} = C_{Vm} + R = \frac{i+2}{2} R \end{cases}$$

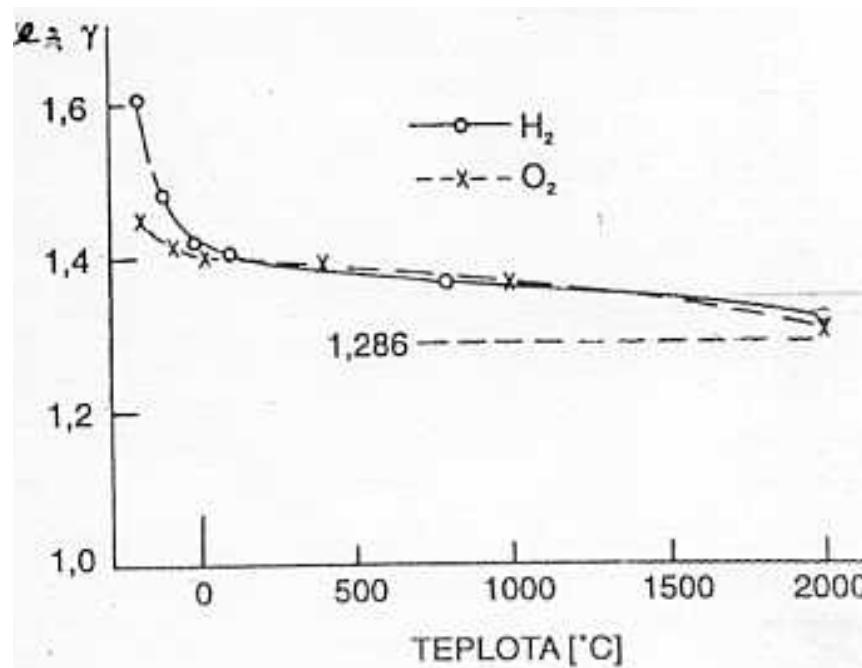
Poissonova konst.:

$$\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}} = \frac{i+2}{i}$$

... $pV^\kappa = \text{konst}$ adiabat.zákon, odvodit!

$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{2}$	$\frac{7}{2}$	
∞	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{9}{7}$	
1.67	1.4	1.33	1.28		

Plyn	T (°C)	$\kappa \approx \gamma$
He	-180	1,660
Kr	19	1,680
Ar	15	1,668
H_2	100	1,404
O_2	100	1,399
HI	100	1,400
Br_2	300	1,320
I_2	185	1,300
NH_3	15	1,310
C_2H_6	15	1,220



Př. 8 at.molekula: K.E. = $8 \times 3/2 \rightarrow 24/2 k_B T$, $\kappa \rightarrow 1$

Energie molekulárního systému

Selhání klasické fyziky – ekvipartiční teorém: správně dokázaná poučka dává *někdy* nesprávné výsledky (... Maxwell)

→ některé stupně volnosti při nízkých teplotách zamrzají (Jeans)
(pro složité molekuly – nesouhlas roste!)

$$\text{Rotace H}_2: E_r = n(n+1) \frac{\hbar^2}{2J} \underset{n=1}{\rightarrow} 0.015 \text{ eV} \rightarrow 5.1 \times 10^{12} \text{ Hz}$$

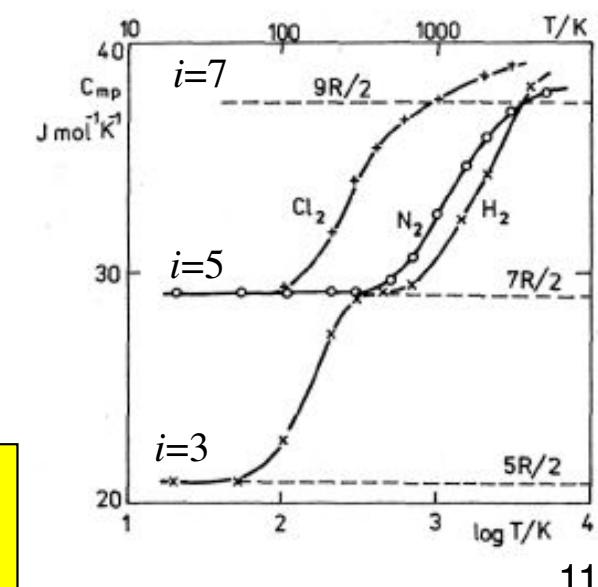
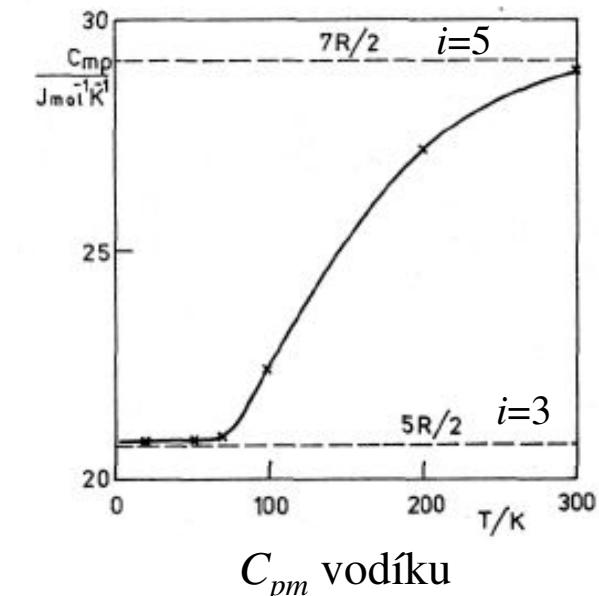
$$k_B T = 0.026 \text{ eV} \text{ (pro 300 K)}$$

$$\text{Vibrace H}_2: E_v = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \hbar \omega = 0.386 \text{ eV}$$

(při vysokých T nutno započítat P.E. i K.E.
vibrací, vazba není pevná → $i = 7$ pro 2 at.mol.)

Závěry experimentů ⇒ na ∀ *translační i rotační* stupeň volnosti připadá energie $k_B T/2$, na ∀ *vibrační* stupeň volnosti energie $k_B T$
(harm.osc.: K.E. $\sim v^2$, P.E. $\sim x^2$) ⇒

Ekvipartiční teorém: Na každý kvadratický člen určující energii molekuly připadá v průměru energie = $k_B T/2$



Maxwell-Boltzmannova statistika

Otázky:

- Jaké je seskupení částic (molekul, atomů) v prostoru v silovém poli?
- Jaké je rozdělení částic podle rychlostí?
- ...

Hledáme zákonitosti uspořádání částic systému při rovnováze

např.: rozložení plynu v atmosféře, rozdělení rychlostí částic, rovnovážná poloha atomů v molekule, rozložení elektronů v energetických slupkách atomu,...

→ **rozdělení (distribuce) částic** v energetických stavech (tj. poli popsaném energií E)

Rozdělovací (distribuční) fce: $f = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z, \dots, m_0, N_V, T \dots)$

Základní předpoklady kinetické teorie plynů:

- Neinteragující rozlišitelné částice
- Popis v rámci klasické fyziky – použití pro ideální plyny v TD rovnováze (tj. kvantové a relativistické efekty zanedbáváme)

Boltzmannovo rozdělení

Příklad: plyn v silovém poli (viz. barometrická rce - tekutiny)

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\rho_0 gh}{p_0}\right), \quad p = N_V k_B T, \quad \rho = N_V m_0 \quad \Rightarrow \quad N_V = N_{V0} \exp\left(-\frac{m_0 gh}{k_B T}\right) = N_{V0} \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)$$

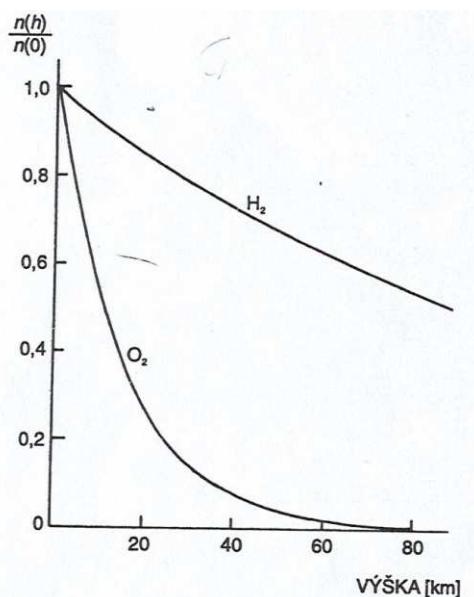
Pro kontrolu odvození pro konzervativní síly popsané potenciálem:

$$0 = \frac{\partial p}{\partial x} - G = \frac{\partial (N_V k_B T)}{\partial x} + N_V \frac{\partial E_p}{\partial x} = k_B T \frac{\partial N_V}{\partial x} + N_V \frac{\partial E_p}{\partial x} \quad \Rightarrow \quad 0 = \frac{\partial}{\partial x} (\ln N_V + E_p / k_B T) \quad \text{integrací:}$$

$$N_V = A \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)$$

Boltzmann - rozdělení částic v pot. poli

- předp. síly jsou konzervativní (jinak nemůže nastat rovnováha)
- **rovnováhu určuje jediný parametr: T**
- pozn. E_p je energie jedné molekuly



Boltzmannovo rozdělení

Zobecnění – nalezení molekuly ve stavu popsaném spojitým nebo diskrétním rozložením energie E , tj. hledáme rozdělení částic v energetických stavech E , jež jsou v termální rovnováze

Meze použití: klasická mechanika, tj. hustota částic nízká, dostatečně vysoká T (kdy kvantové jevy lze zanedbat), nerelativistické rychlosti

Předpoklady: izolovaný systém o objemu V obsahující N neintergujících částic o energii E_i , tj. celk. en. $E = N E_i$, tzv. *mikrokanonický* soubor (NVE soubor)

Diskrétní energie E_i :

nalezení částice (molekuly) ve stavu E_i (tj. v prostorové konfiguraci určené E_i) je úměrné $\sim \exp(-E_i/kT)$

$$n_i = A \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad n_0 = A \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) \quad \frac{n_i}{n_0} = \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{k_B T}\right) \text{ tj. } n_i = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

n_i ... počet částic ve stavu s energií E_i – je vždy menší než v základním stavu
 E_0 ... základní stav (základní hladinu možno volit libovolně, např. $E_0 = 0$)



pro stálou hodnotu ΔE - rovnoměrné obsazení sousedních stavů

Boltzmannovo rozdělení

$$p_i = \frac{n_i}{N} = A \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

p_i ... pravděpodobnost obsazení stavu E_i

n_i ... počet částic ve stavu E_i

$N = \sum n_i$... celk. počet částic

E_i ... energie mikrostavu i , $E = \sum n_i E_i$... celková energie

Normování: $\sum_i p_i = 1 = \sum_i A \exp(-E_i/k_B T) \rightarrow A = 1 / \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$

$$\rightarrow p_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_j \exp(-E_j/k_B T)} \equiv \frac{1}{q} \exp(-E_i/k_B T)$$

Boltzmannovo rozdělení - udává pravděpodobnost nalezení částice v dané prostorové konfiguraci s energií E_i

q – stavová suma (partiční funkce)

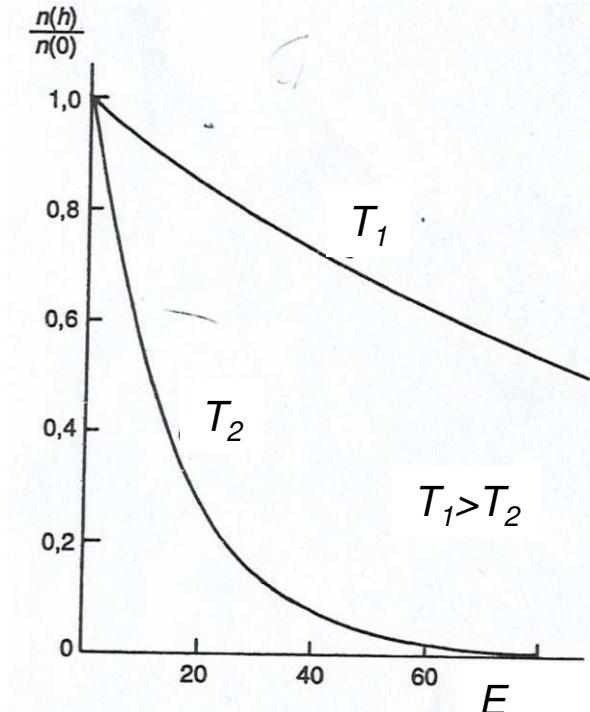
Důsledky: rozdělení částic je určeno energií E_i a závisí pouze na jediném vnějším parametru - teplotě T

Boltzmannovo rozdělení

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{q} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Důsledky:

- a) obsazení hladin s vyšší energií je méně pravděpodobné
- b) obsazení sousedních stavů je rovnoměrné



- pro $k_B T \ll E_1$ (nízké teploty) je pravděpodobnost obsazení vyšší hladiny E_1 velmi malá
⇒ všechny částice budou ve stavech s nejnižší energií (v základním stavu E_0) – systém (pohyb) je "zamrzlý", nepřispívají k tepelné kapacitě, viz ekvipartiční teorém
- při zvyšování T roste pravděpodobnost obsazení vyšších stavů
- pro T velmi vysoké: $k_B T \gg E_1 \dots$ obsazeno mnoho stavů → rovnoměrné obsazení → energetické kontinuum → klasická fyzika

Maxwell-Boltzmannova statistika

Rozdělení rychlostí (K.E.) molekul – Maxwellovo rozdělení

pro neinteragující částice – molekuly/atomy ideálního plynu jsou v základním stavu, tj. veškerá energie je ve formě kinetické energie - chaotického pohybu částic, (g_i je konstantní pro všechna i)

$$E_{ki} = m_i v_i^2 / 2 = m_i (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2) / 2 \quad \begin{array}{l} \text{energie } i\text{-té částice,} \\ \text{předp.identické částice } m_i \equiv m_0 \end{array}$$

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{q} \exp(-E_{ki}/k_B T) = \frac{1}{q} \exp\left(-m_0 (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2) / 2k_B T\right) (*) \quad \text{kde} \quad q = \sum_j \exp(-E_j/k_B T)$$

Předp.: rozdělení je úměrné hustotě pp. $\rho(v_x)$ nalezení částice s danou složkou rychlosti v_x (\rightarrow tj. přechod ke spojitému rozdělení):

$$\text{pro složku } v_x: \quad \rho(v_x) = \frac{c}{q} \exp(-m_0 v_x^2 / 2k_B T)$$

$$\text{normování:} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \rho(v_x) dv_x = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{c}{q} \exp(-m_0 v_x^2 / 2k_B T) dv_x \quad \Rightarrow \quad c = q \sqrt{m_0 / 2\pi k_B T}$$

$$\text{platí:} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$$

$$\Rightarrow \quad \rho(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2k_B T}\right) \quad \dots \text{rozdělení pro složky rychlosti } v_{x,y,z} \quad (\text{hustota pravděpodobnosti})$$

Maxwell-Boltzmannova statistika

$$\rho(v_x) = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_0 v_x^2}{2k_B T}\right)$$

rozdělení pro složky rychlosti

(rozdělení je pro všechny 3 složky stejné – zákl. předpoklad)

Rozdělení $\rho(v)$ pro vektor rychlosti v :

rce (*) na min.str. + předp.: $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = v^2/3 \Rightarrow$

➤ hustota pp. pro částici s vektorem rychlosti vektor rychlosti $v = (v_x, v_y, v_z)$:

$$\rho(v_x, v_y, v_z) = \rho(v_x) \rho(v_y) \rho(v_z) = \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right)$$

Graf !

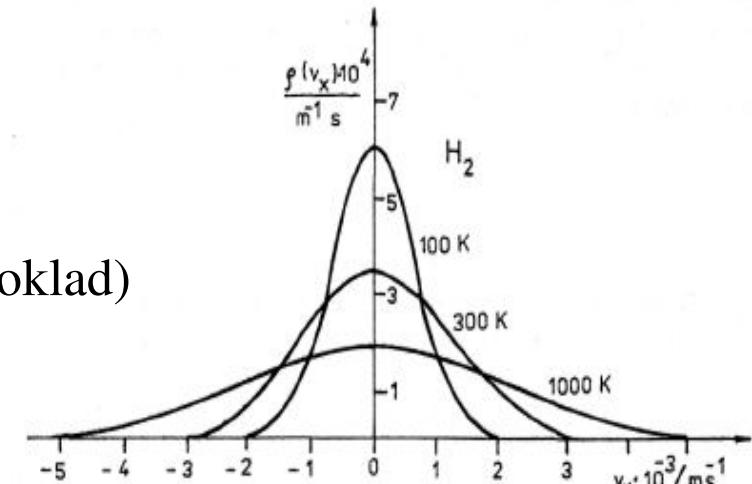
➤ pp. nalezení částice s rychlostí v intervalu $(v_x, v_x + dv_x); (v_y, v_y + dv_y); (v_z, v_z + dv_z)$ je:

$$\rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

➤ pp., že částice má *velikost* rychlosti v intervalu $(v, v+dv)$: $\rho(v) dv = \rho(v_1, v_2, v_3) \cdot 4\pi v^2 dv$

$$\Rightarrow \boxed{\rho(v) dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) dv}$$

Maxwellův rozdělovací zákon rychlostí



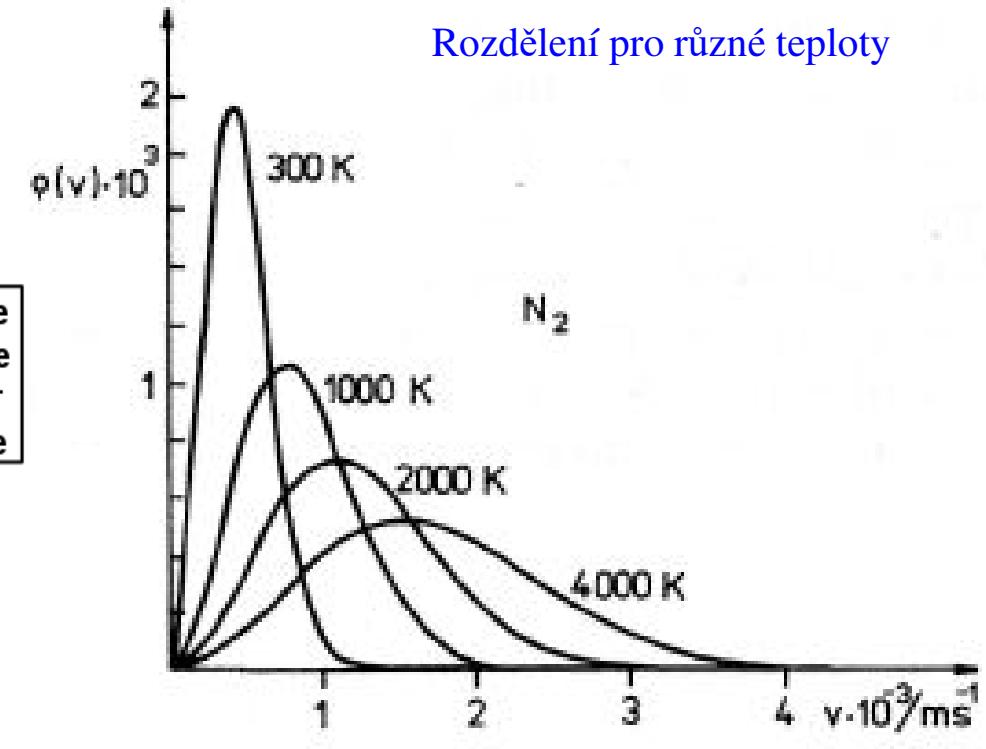
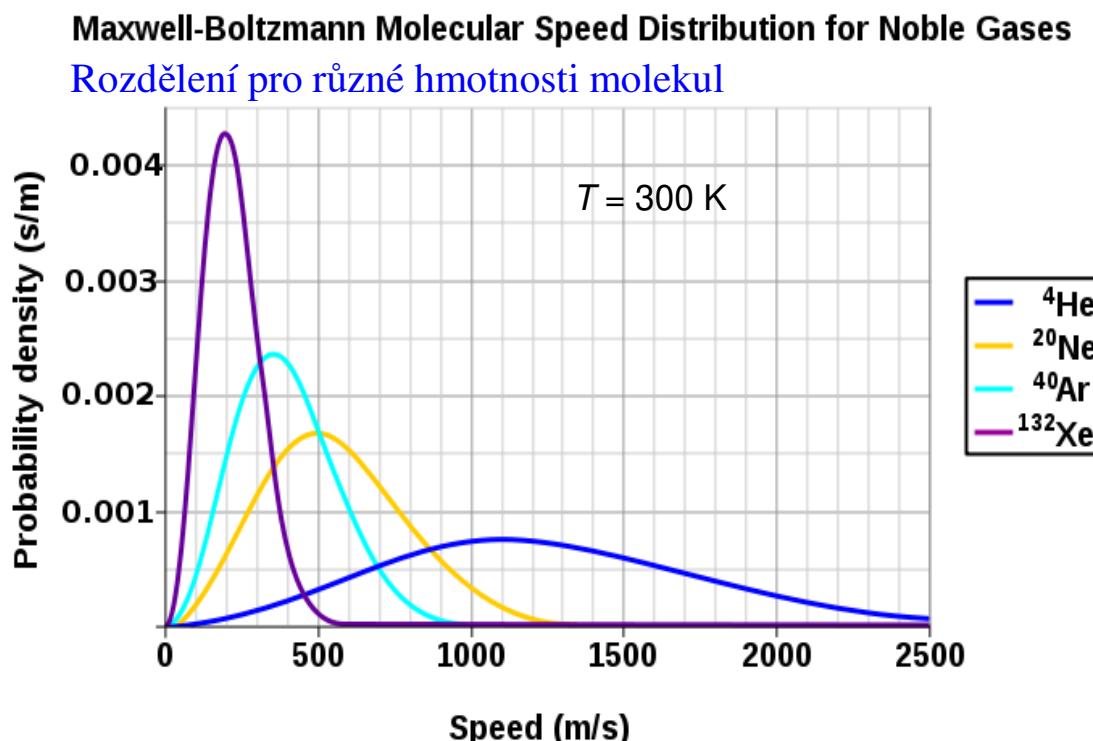
Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

$$\rho(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right)$$

**Maxwell-Boltzmannův
rozdělovací zákon rychlostí**

- počet molekul s rychlostí v intervalu $(v, v+dv)$:

$$dN = N \rho(v) dv = 4\pi N v^2 \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right) dv$$



Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

$$\rho(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}\right)$$

Výpočet rychlostí molekul z rozdělení $\rho(v)$:

Nejpravděpodobnější rychlosť

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{m_M}}$$

$$\frac{d}{dv} \rho(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0}{2kT} \right)^{3/2} v e^{-m_0 v^2 / 2kT} \left(2 - \frac{m_0 v^2}{kT} \right) = 0$$

Střední rychlosť:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m_M}}$$

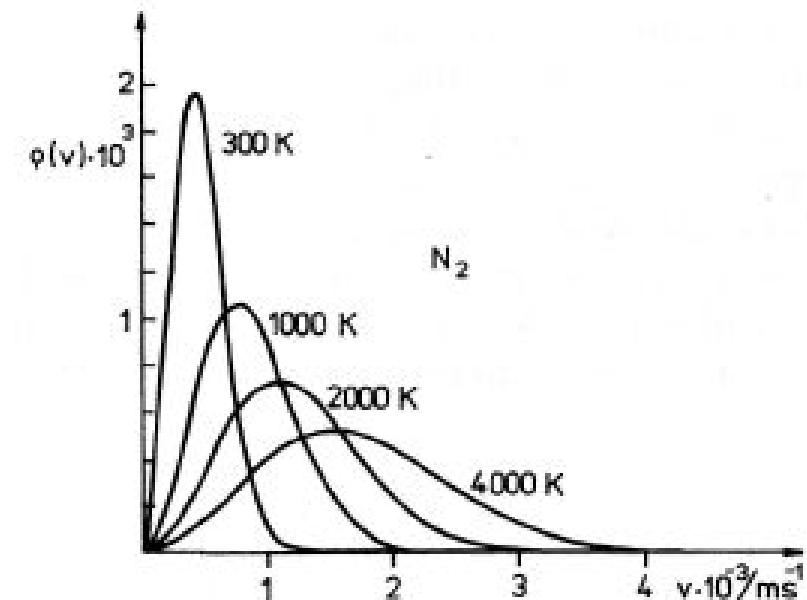
$$\bar{v} = \int_0^\infty v \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-m_0 v^2 / 2kT} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}$$

Střední kvadratická rychlosť:

$$v_k = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}} = \sqrt{\frac{3RT}{m_M}}$$

$$v_k = \left(\int_0^\infty v^2 \rho(v) dv \right)^{1/2}$$

Rozptyl (kvadratická fluktuace) rychlostí: $\sigma^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{k_B T}{m_0} \left(3 - \frac{8}{\pi} \right)$, $\sigma = 0.42 \langle v \rangle$



Kinetická teorie plynů

Rovnováha molekul

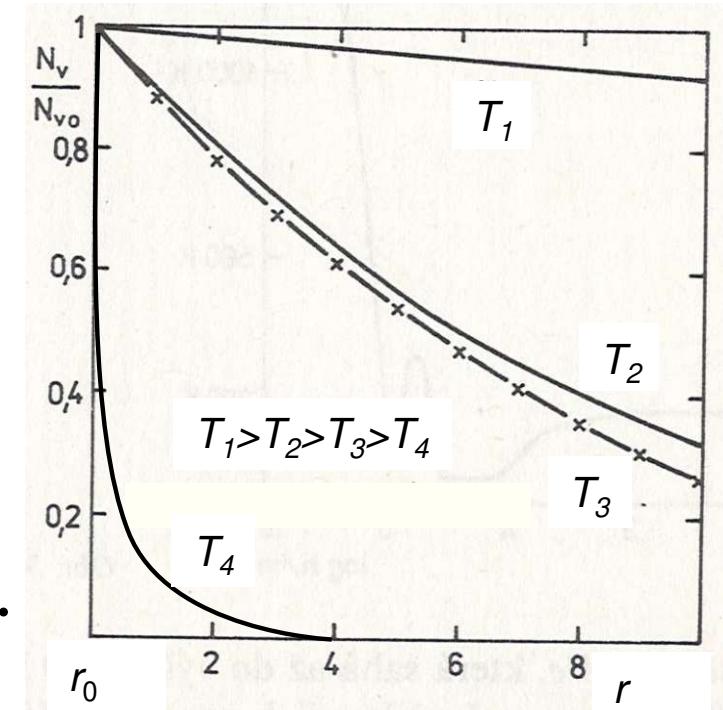
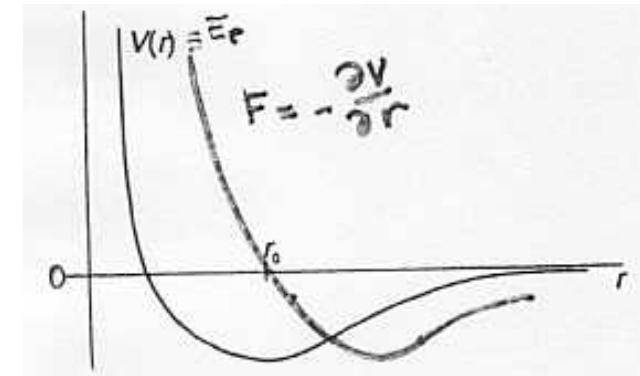
- mezimolekulární síly závisí na vzdálenosti r_{ij}

- rozložení molekul (atomů) ...

$$\exp\left(-\sum E_p(r_{ij})/k_B T\right)$$

- Pro **vysoké T** , $k_B T \gg E_p$... malý exponent (slabě závislý na T) ... homogenní rozložení v prostoru
⇒ Pro vysoké T , tj. velká K.E. \gg P.E. ... atomy se budou se stejnou pravděpodobností nacházet ve všech vzdálenostech
- Pro $E_p \gg k_B T$, **nízké T** , nejpravděpodobnější vzdálenost $\sim r_0$... atomy se shlukují → kapaliny, krystaly
- Př. 2 atomy - pp., že se nacházejí ve vzdálenosti r
- je maximální pro $E_p \rightarrow E_{p,min}$

Nejpravděpodobnější konfigurace odpovídá minimu P.E.
(Mayer, Boltzmann)



Maxwell-Boltzmannova statistika

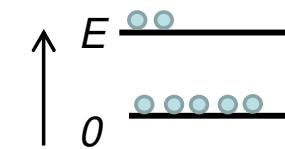
Př.1: 2-hladinový systém

hladiny: 0, E (tj. vzdálenost hladin E)

teplota T

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{q} \exp(-\beta E_i)$$

$$q = \sum_i \exp(-\beta E_i), \beta = 1/k_B T$$



Ř.: stavová suma pro 2-hl.systém:

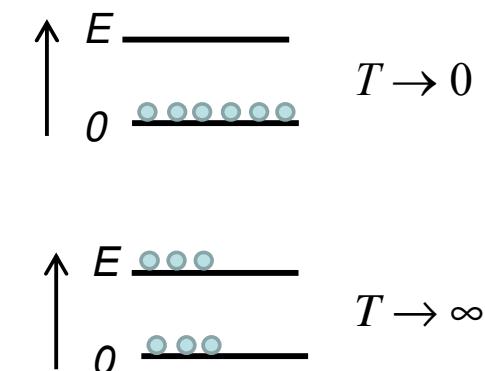
$$q = 1 + \exp(-\beta E)$$

$$p_i = \exp(-\beta E_i) / (1 + \exp(-\beta E))$$

$$p_0 = \frac{1}{1 + \exp(-\beta E)}, \quad p_1 = \frac{\exp(-\beta E)}{1 + \exp(-\beta E)} \quad p_0 + p_1 = 1$$

viz graf vpravo dole

- při $T = 0$ obsazena pouze nižší hladina, $p_0 = 1, p_1 = 0$
- při $T = \infty$ obě hladiny obsazeny rovnoměrně, $p_0 = p_1 = 1/2$

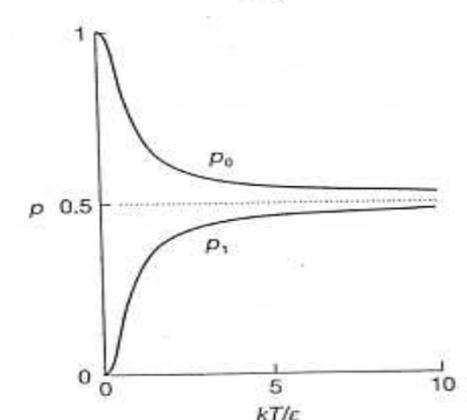


Pozn1.

zavedení teploty pomocí Boltz. rozdělení na 2-hlad.systému:

$$\frac{p_1}{p_0} = \exp(-\beta E) \Rightarrow T = \frac{E/k_B}{\ln(p_0/p_1)}$$

Pozn2. pokud dojde k inverzi obsazení (tj. na vyšší hladině je více částic) \rightarrow záporné abs. teploty, $T < 0$



19.7 The fraction of populations of the two states of a two-level system as a function of temperature [eqn 17]. Note that, as the temperature approaches infinity, the populations of the two states become equal (and the fractions both approach 0.5).

Maxwell-Boltzmannova statistika

Př.2: více hladin - obsazení ekvidistantních hladin energie: $E_i = 0, E_p, 2E_p \dots$
 (např. kvantový harmonický oscilátor.)

$$\check{R}.: p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{q} \exp(-\beta E_i) \quad q = \sum_i \exp(-\beta E_i), \beta = 1/k_B T$$

Relativní obsazení stavu i vůči stavu $i-1$:

$$\frac{n_i}{n_{i-1}} = \exp(-\beta E_i) / \exp(-\beta E_{i-1}) = \exp(-\beta E_p)$$

- obsazení všude stejné, závisí jen na rozdílu en.
- obsazení stavu s vyšší energií je méně pravděpodobné

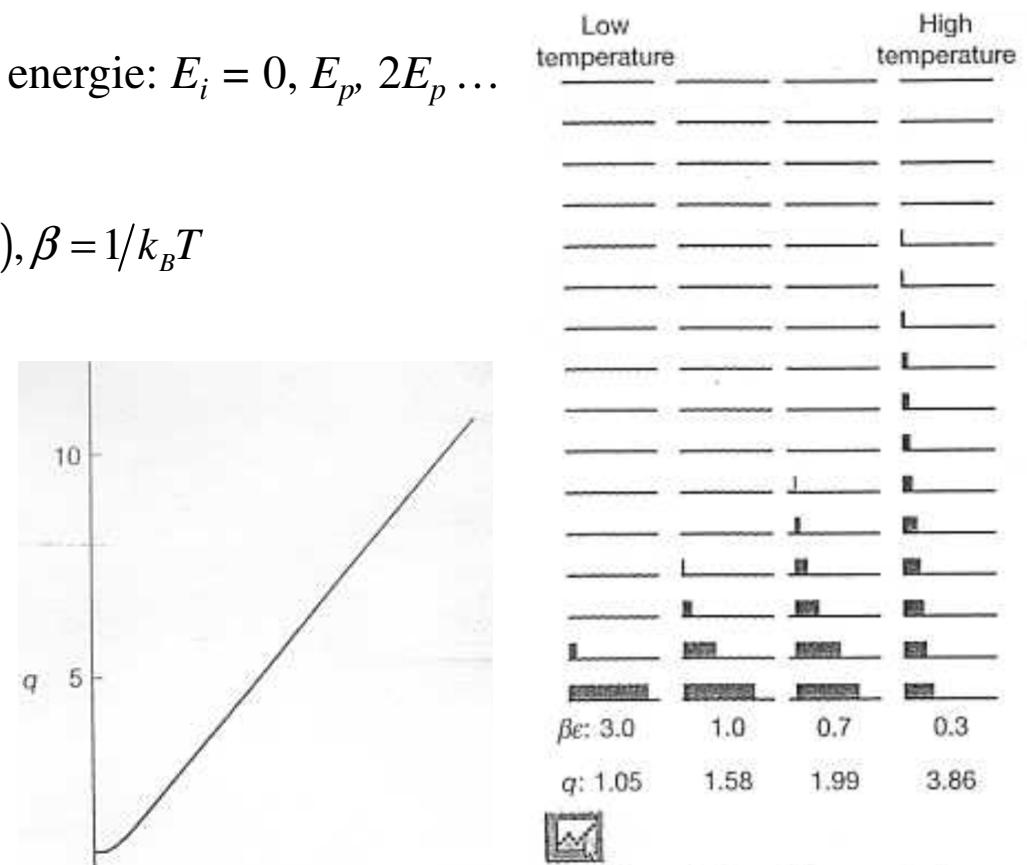
$$q = 1 + \exp(-\beta E_p) + \exp(-2\beta E_p) + \dots \\ = 1 / (1 - \exp(-\beta E_p)) \quad (\rightarrow 1 \text{ pro } T = 0)$$

Tedy obsazení hladin p_i (viz též obvpavo):

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \exp(-\beta E_{pi}) (1 - \exp(-\beta E_p)) \quad \rightarrow \text{pro } T \rightarrow 0: p_0 = 1, p_i = 0 \text{ pro } i \geq 1, \text{ jen spodní hladina je obsazena}$$

\rightarrow při vyšších T se postupně obsazují vyšší hladiny

\rightarrow pro $T \rightarrow \infty$: rovnoměrné obsazení všech hladin



19.6 The populations of the energy levels of the system shown in Fig. 19.3 at different temperatures, and the corresponding values of the partition function calculated in Example 19.2. Note that $\beta = 1/kT$.

Transportní (přenosové) jevy

Úspěchy kin.teorie plynů:

- Boylův zákon, stavová rce, MB rozdělovací funkce
- Molární hmotnosti, hmotnosti molekul
- Transportní jevy - koeficienty difúze, viskozity, tepelné & elektrické vodivosti,...
- Rozměry molekul
- Brownův pohyb
- Avog.konst. N_A , Boltz.konst k_B
-

Transportní (přenosové) jevy

popisují přenos různých fyzikálních veličin (energie, materiálu látky, el.náboje,...) v termodynamických soustavách

a) Přenos tepla \Rightarrow tepelná vodivost

b) Přenos látky \Rightarrow difúze

c) Přenos el.náboje \Rightarrow elektrická vodivost



výpočty koeficientů
transportních jevů

Pokud odchylky od rovnovážného stavu nejsou příliš velké, lze předpokládat, že hustota toku veličiny A je úměrná jejímu gradientu - **1. Fickův zákon**:

$$\mathbf{a} = -\alpha \operatorname{grad} A$$

přenos veličiny A se uskutečňuje ve směru poklesu hodnot A , α – koeficient transp.jevu např.:

tok tepla ($\mathbf{a} \sim$ gradientu teploty ∇T , α - koef.tepel.vodivosti)

difúzní tok ($\mathbf{a} \sim$ gradientu koncentrace ∇c , α - difúzní koeficient)

Transportní (přenosové) jevy

- hlavní roli při transportních jevech hraje **tepelný pohyb molekul**
- a mírou intenzity pohybu molekul může být např. **střední rychlosť molekul**
- v důsledku srážek molekul → **rychlosti transportních jevů ≠ rychlosť molekul!**

Střední volná dráha

$$N_V = N/V \text{ hustota částic}$$

r poloměr molekuly

$$\sigma_c = 4\pi r^2 \text{ účinný (srážkový) průřez}$$

$$\text{objem válce: } \Delta V = 4\pi r^2 \bar{v} \Delta t$$

Počet srážek za jednotku času: $\bar{z} = N \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{\Delta t} = N_V \sigma_c \bar{v}$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$$

Střední doba života:

(doba mezi 2 srážkami)

$$\bar{\tau} = 1/\bar{z} = 1/N_V \sigma_c \bar{v}$$

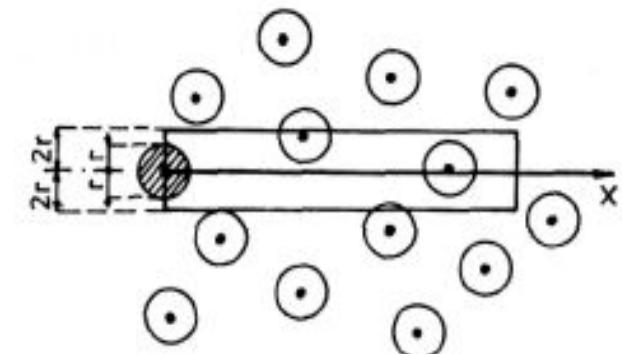
Střední volná dráha:

$$\bar{l} = \bar{\tau} \bar{v} = 1/N_V \sigma_c$$

tedy $\bar{l} \sim 1/p, \neq f(\bar{v}, T)$

Pozn. přesnější výpočet (zahnutím vlastního pohybu molekul):

$$\bar{l} = 1/\sqrt{2} N_V \sigma_c \quad \sigma_c^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{K}{T} \right)$$



Po dusík:

$$N_V = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$r = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\bar{v} = 450 \text{ ms}^{-1}$$

$$\bar{z} = 4 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$\bar{l} = 70 \text{ nm}$$

voda: $\bar{z} = 10^{14} \text{ s}^{-1}$

Transportní (přenosové) jevy

Srážky se stěnou

Počet srážek se stěnou: $\bar{z} = N \Delta V / V = N_V \bar{v}_1 S \Delta t$

Počet molekul dopadající na 1tk.plochu za 1tk.čas:

$$\bar{z}_w = N_V \bar{v}_1 = N_V \int_0^\infty v_1 \rho(v_1) dv_1 = N_V \sqrt{\frac{m_0}{2\pi k_B T}} \int_0^\infty v_1 \exp\left(-\frac{m_0 v_1^2}{2k_B T}\right) dv_1 = N_V \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_0}}$$

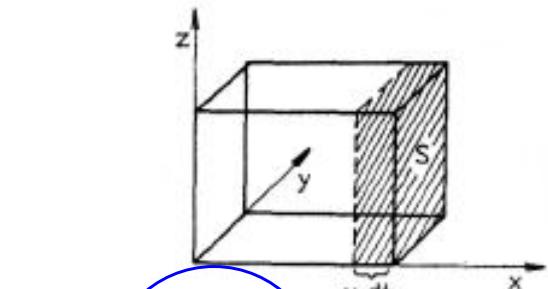
$\bar{v}/4$

$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$

formálně: $\bar{v}_1 \rightarrow \frac{\bar{v}}{4}$

$$\boxed{\bar{z}_w = \frac{1}{4} N_V \bar{v}} = N_V \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_0}} \quad \bar{z}_w \sim p, \sqrt{T}, 1/\sqrt{m_0}$$

(= rychlosť unikania častíc otvorem 1tk.plochy)



$$N_V = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$p = 10^5 \text{ Pa},$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$\bar{z}_w = 3 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{s}^{-1}$$

Transportní jevy - viskozita

Vnitřní tření - viskozita

u - rychlosť proudenia plynu

→ **přenos hybnosti** mezi vrstvami (nahoru/dolů)

$$\left. \begin{aligned} n^+ &= N_V S \bar{v}_1 \Delta t = N_V S \bar{v} \Delta t / 4 = n^- \\ \Delta p_{hyb} &= n^\pm m_0 (u_2 - u_1) \\ u_2 - u_1 &= 2\bar{l} \cdot du/dx \end{aligned} \right\}$$

Newtonův viskózní zákon: $\sigma_t = \eta \frac{du}{dx}$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_t &= \frac{F}{S} = \frac{\Delta p_{hyb}}{S \Delta t} = \frac{1}{4} N_V m_0 \bar{v} \cdot 2\bar{l} \frac{du}{dx} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

Dynamická viskozita plynu:

$$\eta = \frac{1}{2} N_V m_0 \bar{v} \bar{l} \quad \boxed{= \frac{1}{\sigma_c} \sqrt{\frac{m_0 k_B T}{\pi}}} = \left(\frac{1}{2} \rho \bar{v} \bar{l} \right)$$

Kapaliny:

En. nutná k separaci molekul
 $\sim E_a / k_B T$

$$\eta \sim \exp(-E_a / k_B T)$$

$$\eta \sim \sqrt{T}, \sqrt{m_0} \quad \eta \neq f(p, \rho, N_V)$$

$$\bar{l} = 1/\sqrt{2} N_V \sigma_c$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$$

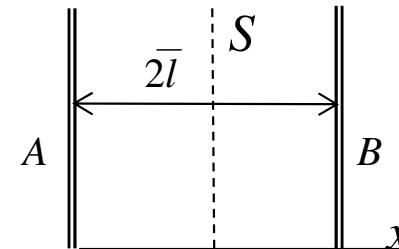
Viz. teplovody

určení rozměrů molekul ... σ_c 28

Transportní jevy – tepelná vodivost

Tepelná vodivost – přenos energie

→ přenos energie mezi vrstvami:
(tok "tepla" mezi 2 vrstvami)



$$Q = \lambda \frac{dT}{dx} S \Delta t$$

$$q = \frac{Q}{S \Delta t} = n^\pm (E_B - E_A) = \frac{1}{4} N_V \bar{v} 2\bar{l} \frac{dE}{dx} = \frac{1}{2} N_V \bar{v} \bar{l} \frac{dE}{dT} \frac{dT}{dx} = \frac{1}{2} N_V \bar{v} \bar{l} m_0 c_v \frac{dT}{dx}$$

$\lambda \equiv \frac{dE}{dT} \equiv m_0 c_v$

$$n^\pm = N_V \bar{v} / 4 \quad E_B - E_A = 2\bar{l} \cdot dE/dx$$

$$\lambda = \frac{1}{2} N_V m_0 \bar{v} \bar{l} c_v = \frac{c_v}{\sigma_c} \sqrt{\frac{m_0 k_B T}{\pi}} = \eta c_v \quad \text{koef. tepelné vodivosti plynů}$$

$$\lambda \sim \sqrt{T}, \sqrt{m_0} \quad \lambda \neq f(p, \rho, N_V), \quad \text{pozor: } c_v = f(T)$$

určení rozměrů molekul ... tj. σ_c

$$\bar{l} = 1/\sqrt{2} N_V \sigma_c$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$$

Transportní jevy – tepelná vodivost

$$\lambda = \frac{1}{2} N_V m_0 \bar{v} \bar{l} c_v = \frac{c_v}{\sigma_c} \sqrt{\frac{m_0 k_B T}{\pi}}$$

$$\lambda \sim \sqrt{T}, \sqrt{m_0} \quad \eta \neq f(p, \rho, N_V)$$

Nízké tlaky: platí: $\lambda, \eta \sim \bar{l}$

vysokovakuová podmínka: $\bar{l} \gg d$ (d charakt.rozměr aparatury)

potom: $\lambda \sim p, \rho$

Pro izolaci vakuem je nezbytné, aby $l > d$, tj. tlak je třeba snížit na hodnotu ca 10^{-5}

$$\bar{l} \leftrightarrow d, \quad N_V = \frac{p}{k_B T}, \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}} \Rightarrow \lambda = \frac{8c_v}{3\pi\bar{v}} pd$$

Dewarovy nádoby (termosky)

Piraniho vakuometr

$$p = 1 \text{ Pa}, \quad \bar{l} = 1 \text{ cm}, \quad N_V = 10^{20} \text{ m}^{-3}$$

laboratoř: $p_{min} = 10^{-13} \text{ Pa}, N_V = 10^7 \text{ m}^{-3}$ < meziplanet.prostor

Povrch látky:

adsorbovaná vrstva molekul $N_S \approx 10^{15}$ molekul/cm²

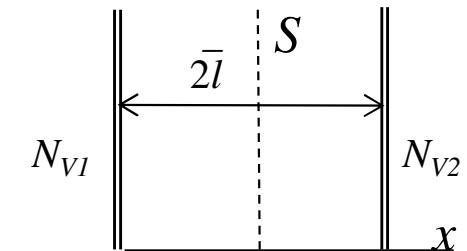
(odplynění, bombardování ionty, odštípnutí...)

Transportní jevy – difúze

Difúze: pronikání molekul jedné látky do látky druhé - přenos hmoty

Driftová rychlosť

Př.: 2 plyny, roztoky, dotace polovodičů...



Soustava v nerovnovážném stavu → transport hmoty (uspořádaný pohyb) → přechod do rovnovážného stavu

Gradient koncentrace

$$\left. \begin{aligned} M &= D \frac{d\rho}{dx} S \Delta t \\ q_d &= \frac{M}{S \Delta t} = (N_{V2} - N_{V1}) m_0 \bar{v}_1 = 2\bar{l} \frac{dN_V}{dx} m_0 \frac{1}{4} \bar{v} = \frac{1}{2} \bar{v} \bar{l} \frac{d\rho}{dx} \end{aligned} \right\} \rightarrow$$

$$D = \frac{1}{2} \bar{v} \bar{l} = \frac{1}{\sigma_c N_V} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi m_0}} \sim \frac{\sqrt{T}}{p \sqrt{m_0}}$$

difúzní koeficient

$$\bar{l} = 1/\sqrt{2} N_V \sigma_c$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$$

Difúzní koeficienty:

vzduch: $p = 10^5$ Pa, $\bar{l} = 10^{-7}$ m, $N_V = 10^{25}$ m⁻³, $\bar{v} = 400$ ms⁻¹ $D = 1,8 \cdot 10^{-5}$ m² s⁻¹

Kapaliny: $D = 10^{-9}$ m² s⁻¹

Pevné látky (polovodiče apod.): $D = 10^{-12}$ (při 1500 K) .. 10^{-24} m² s⁻¹ (při 300 K)

Termodifúze: vlivem gradT v homog.systému (směs plynů, pevná látka) → separace molekul (lehčí mol. → ve směru gradientu) ... implantace příměs.atomů, čištění látok

Transportní jevy – shrnutí

- transportní jev probíhá tím rychleji, čím intenzivnější bude **termální pohyb molekul**
- mírou intenzity pohybu molekul může být např. **střední rychlosť molekul**
- vzájemné srážky molekul → **rychlosti transportních jevů** jsou jiné než rychlosť molekul!

Transportní jevy v kapalinách a pevných látkách

- Difúze – podobný mechanismus, pomalejší, s teplotou rychle roste, v PL významná role "poruch"
- Vnitřní tření (viskozita) – odlišný mechanismus: v kap. "strhávání" vrstev vlivem vazbových sil, výrazná teplotní závislost

$$\eta \sim \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$$

E_a – aktivační energie, ~ 1 eV

- Tepelná vodivost – proudění (hlavní role, plyny i kapaliny)

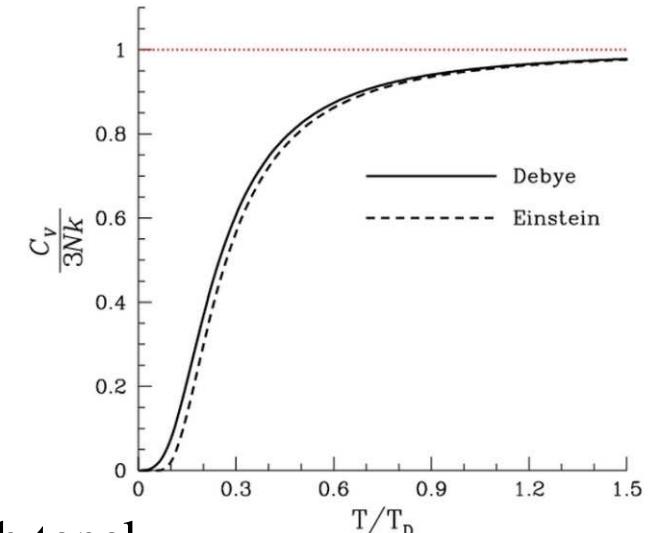
Tepelné vlastnosti pevných látek - krystalů

- Termální pohyb atomů
- Krystal – umístění atomů v minimech potenciální energie (průběh, harm.osc. viz kmity atomu v molekule)
- Netlumené harm.kmity kolem rovnovážných poloh
- Každý atom v krystalu - 3 vibrační stupně volnosti, na každý připadá energie $k_B T$
Vnitřní energie (Petit-Dulong):

$$U_m = 3N_A k_B T = 3RT$$

$$C_{Vm} = \left(\frac{dU_m}{dT} \right)_V = 3R \sim 25 \text{ J/(mol.K)}$$

(stejné pro všechny pevné látky, platí pro vysoké teploty)



- Einsteinova (1907), Debyeova (1912) teorie specifických tepel

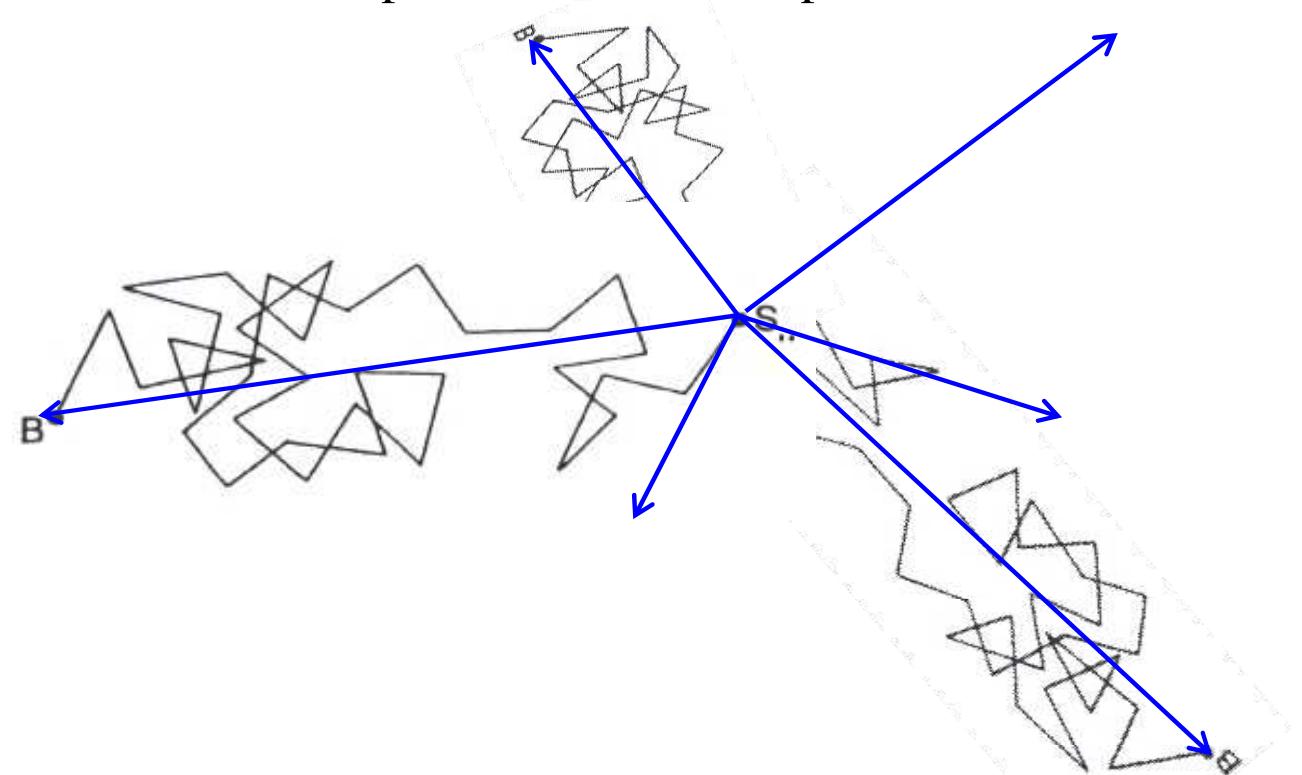
Brownův pohyb

Tepelný pohyb mikročásteček – účinky molekulárního pohybu, fluktuace

Náhodná procházka - vlastnosti:

- srážky jsou náhodné, každý krok je náhodný
- každý krok může nastat v lib. směru
- každý další krok nezávisí na kroku předchozím (informace o minulosti se ztrácí)

⇒ Nelze stanovit, kam se objekt dostane (ani pravděpodobnost)
avšak dokážeme stanovit střední vzdálenost od počátku , $r^2 \sim t$, viz příští strana



Brownův pohyb

Einstein, Smoluchowski:

$$m \frac{d^2 x_1}{dt^2} = F_1^{visk} + F_1^{ext} = -\mu \frac{dx_1}{dt} + F_1^{ext}$$

středování přes časový interval $\langle t, t + \Delta t \rangle \dots$ hledáme střední hodnoty veličin

evidentně: $\langle x_1 \rangle = \langle v_1 \rangle = \langle F^{ext} \rangle = 0 \dots$ všechny směry jsou stejně pravděpodobné, avšak $\langle x^2 \rangle = ?, \langle v^2 \rangle = ?$

$$mx_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \mu x_1 \frac{dx_1}{dt} = x_1 F_1^{ext} \rightarrow m \frac{d}{dt} \left(x_1 \frac{dx_1}{dt} \right) - m \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \mu \frac{d(x_1^2)}{dt} = x_1 F_1^{ext}$$

středováním:

$$0 - m \left\langle \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \mu \left\langle \frac{d(x_1^2)}{dt} \right\rangle = 0 \rightarrow -k_B T + \frac{1}{2} \mu \left\langle \frac{d(x_1^2)}{dt} \right\rangle = 0$$

integrací:

$$\left\langle x_1^2 \right\rangle = \frac{2k_B T}{\mu} \Delta t \rightarrow \left\langle r^2 \right\rangle = \frac{6k_B T}{\mu} \Delta t$$

Stokesův vzorec: $F = \mu v, \quad \mu = 6\pi r_0 \eta$

kde r_0 – poloměr zkušební kuličky

$$\left. \left\langle r^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{\pi r_0 \eta} \Delta t = \frac{RT}{\pi N_A r_0 \eta} \Delta t \right\}$$

Perrin 1910-15 \Rightarrow první přímé určení N_A, k_B 36

Fluktuace

2. TDZ : v cyklickém procesu nelze teplo přeměnit na práci, je-li vše na stejné teplotě

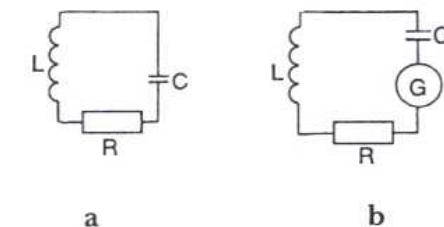
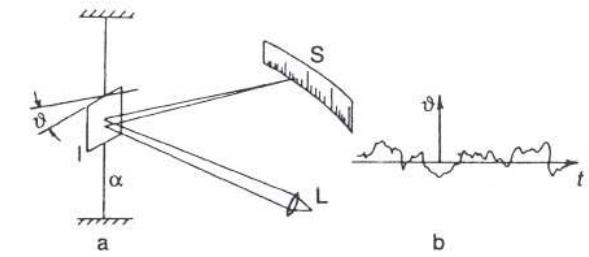
Molekulární stroje – lze využít fluktuace k práci?

Zrcátko a stupnice (galvanometr)

Elektrické obvody - tepelný (Johnsonův) šum

Rohatka se západkou (*tlumící mechanismus*)

Maxwellův démon



Feynman – kap. 46

