

CHEMIA FIZYCZNA
ZESTAW 2
TEORIA KINETYCZNO-MOLEKULARNA

Model kinetyczny

Kinetyczny model gazów opiera się na trzech założeniach:

1. Gaz składa się z cząsteczek o masie m pozostających w nieustannym, chaotycznym ruchu, stosującym się do zasad mechaniki klasycznej.
2. Wielkość cząsteczek jest zaniedbywalna w tym sensie, że ich średnica jest dużo mniejsza niż średnia odległość, jaką pokonuje cząsteczka pomiędzy kolejnymi zderzeniami.
3. Cząsteczki oddziałują z sobą wyłącznie podczas krótkich zderzeń sprężystych.

Zderzeniem sprężystym nazywamy takie zderzenie, w którym całkowita kinetyczna energia translacyjna cząsteczek jest zachowana (pozostaje stała).

Ciśnienie a prędkość cząsteczek

Ciśnienie i objętość gazu powiązane są ze sobą zależnością:

$$pV = \frac{1}{3}nMv_{rms}^2 \quad (1)$$

w której: $M = mN_A$ jest masą molową cząsteczek, v_{rms}^2 prędkością średnią kwadratową cząsteczek (pierwiastkiem kwadratowym ze średniej kwadratów prędkości v cząsteczek):

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad (2)$$

Równanie (1) jest jednym z kluczowych wyników modelu kinetycznego. Jeżeli prędkość średnia kwadratowa cząsteczek zależy tylko od temperatury, to w stałej temperaturze: $pV = \text{const}$ co stanowi treść prawa Boyle'a. Co

więcej, jeśli równ. (1) ma być dokładnie równaniem stanu gazu doskonałego, to prawa jego strona musi być równa nRT . Aby warunek ten był spełniony, prędkość średnia kwadratowa cząsteczek w gazie w danej temperaturze T musi być opisana następującym wyrażeniem:

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (3)$$

Przykład 1

Oblicz prędkość cząsteczek N_2 w temperaturze $25^\circ C$, $M = 28,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0,02802 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Można uwzględnić także średnią prędkość v_{sr} i najbardziej prawdopodobną prędkość v_{np} , które wynoszą:

$$v_{sr} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{rms} = 475 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{np} = \sqrt{\frac{2}{3}} v_{rms} = 420 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Rozkład prędkości Maxwella-Boltzmann

Równanie (2) jest wyrażeniem opisującym średnią kwadratową prędkość cząsteczek. Jednakże w rzeczywistości prędkości poszczególnych cząsteczek w gazie obejmują szeroki zakres wartości, a ich wzajemne zderzenia powodują, że prędkości te ulegają ciągłej redystrybucji pomiędzy cząsteczkami. Poruszająca się szybko cząsteczka może ulec w wyniku zderzenia przyspieszeniu do bardzo dużych prędkości, a następnie w wyniku kolejnego zderzenia może zostać spowolniona. Ułamek cząsteczek mających prędkość w zakresie od v do $v + dv$ jest proporcjonalny do szerokości tego zakresu, co zapisujemy jako $f(v)dv$, a funkcja $f(v)$ zwana jest rozkładem prędkości. Należy zwrócić uwagę, że, podobnie do innych funkcji rozkładu, $f(v)$ uzyskuje znaczenie fizyczne jedynie wtedy, gdy jest pomnożona przez określony zakres prędkości.

Ułamek cząsteczek o prędkości z zakresu od v do $v + dv$ jest dany przez iloczyn $f(v)dv$, w którym:

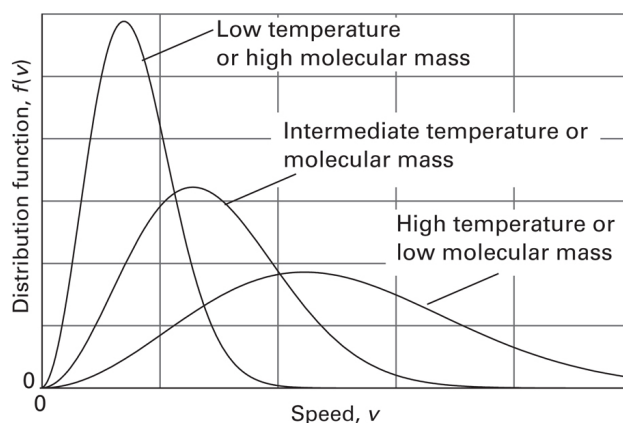
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \quad (4)$$

Funkcja $f(v)$ jest zwana **rozkładem prędkości Maxwella-Boltzmann**.

Wielkość k_B nosi nazwę stałej Boltzmann i definiuje się ją jako stosunek:

$$k_B = \frac{N_A}{R}$$

Istotne cechy rozkładu Maxwella-Boltzmann (pokazane na rysunku 1) są następujące:



Rysunek 1: Rozkład prędkości cząsteczek w zależności od temperatury i masy molowej. Należy zwrócić uwagę, że najbardziej prawdopodobna prędkość (odpowiadająca maksimum funkcji rozkładu) rośnie wraz ze wzrostem temperatury i ze zmniejszeniem się masy molowej, przy czym równocześnie rozkład ulega rozszerzeniu

- Równanie (4) zawiera funkcję zanikającą eksponencjalnie (dokładniej - funkcję Gaussa). Jej obecność oznacza, że ułamek cząsteczek o bardzo dużej prędkości jest niewielki, bo e^{-x^2} staje się bardzo małe dla dużych wartości x .

- Czynniki $M/(2RT)$, przez który mnożone jest v^2 w wykładniku eksponenty, ma dużą wartość przy dużej masie molowej M , dlatego czynnik eksponencjalny zmierza do zera tym szybciej, im M jest większe. Jest zatem mało prawdopodobne znalezienie ciężkich cząsteczek mających bardzo duże prędkości.
- Odwrotna tendencja wynika z zależności temperaturowej. Gdy temperatura T jest wysoka, czynnik $M/(2RT)$ w wykładniku eksponenty jest mały i dlatego czynnik eksponencjalny zmierza do zera względnie wolno wraz ze wzrostem v . Innymi słowy, większa część cząsteczek osiąga duże prędkości w wysokich temperaturach niż w niskich.
- Czynniki v^2 mnoży czynnik eksponencjalny. Ten czynnik zmierza do zera, gdy v też zbliża się do zera, a więc ułamek cząsteczek o bardzo małej prędkości także jest niewielki, niezależnie od ich masy.
- Pozostałe czynniki (wyrażenie w nawiasie w równaniu 4 i mnożnik 4π) zapewniają po prostu, że sumowanie udziałów cząsteczek po całym zakresie prędkości od zera do nieskończoności prowadzi do wartości 1 (co oznacza, że funkcja jest znormalizowana).

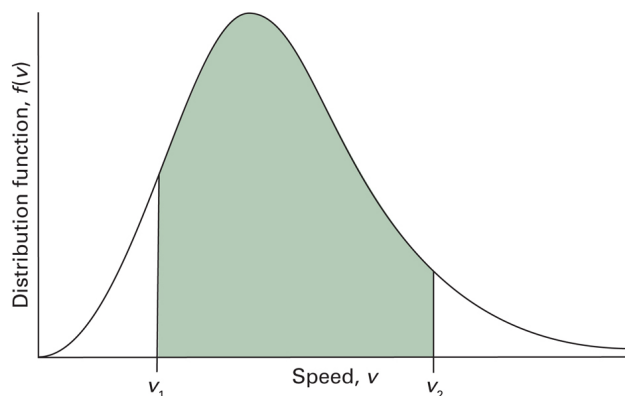
Wartości średnie

Dysponując równaniem rozkładu Maxwella-Boltzmannna możemy obliczyć średnią wartość dowolnej potęgi prędkości przez wyznaczenie odpowiednich całek. Na przykład, aby wyznaczyć ułamek cząsteczek o prędkości z zakresu od v_1 , do v_2 , obliczamy całkę:

$$F(v_1, v_2) = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv \quad (5)$$

Ta całka jest równa polu powierzchni pod wykresem zależności funkcji f od v .

Wartość tej całki, poza specjalnymi przypadkami, jest obliczana numerycznie z wykorzystaniem odpowiedniego oprogramowania matematycznego (rys. 2).



Rysunek 2: Aby wyznaczyć prawdopodobieństwo tego, że prędkość cząsteczki będzie zawarta w zakresie od v_1 do v_2 , należy scałkować rozkład prędkości w tych granicach. Całka ta jest równa polu powierzchni pod krzywą w określonych granicach

Aby wyznaczyć średnią wartość v^n , należy obliczyć całkę:

$$\langle v^n \rangle = \int_0^{\infty} v^n f(v) dv \quad (6)$$

W szczególności, całkowanie funkcji dla $n = 2$ prowadzi do równ. (3) dla średniej kwadratowej prędkości (v^2) cząsteczek w temperaturze T . Można stwierdzić, że średnia kwadratowa prędkość cząsteczek gazu jest proporcjonalna do pierwiastka z temperatury i odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z masy molowej. Zatem, im wyższa temperatura, tym wyższa średnia kwadratowa prędkość, a w danej temperaturze ciężkie cząsteczki poruszają się wolniej niż lekkie. Fale dźwiękowe są falami ciśnienia i aby mogły rozchodzić się w przestrzeni, cząsteczki gazu muszą poruszać się w ten sposób, aby powstawały obszary wysokiego i niskiego ciśnienia. Dlatego też należy oczekiwać, że średnia kwadratowa prędkość cząsteczek jest zbliżona do prędkości dźwięku

w powietrzu ($340 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Rzeczywiście, jak obliczaliśmy wcześniej, średnia kwadratowa prędkość cząsteczek N_2 wynosi $515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ w temperaturze 298 K.

Przykład 2

Oblicz średnią prędkość v_{sr} cząsteczek N_2 w powietrzu o temperaturze 25°C .

Średnią prędkość obliczamy rozwiązując następującą całkę:

$$v_{\text{sr}} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

przy czym $f(v)$ dana jest równaniem 4. Aby obliczyć tę całkę korzystamy z podanej w zestawie tablicy całek G4.

$$v_{\text{sr}} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-Mv^2/2RT} = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

Podstawiając odpowiedni dane otrzymujemy:

$$v_{\text{sr}} = \left(\frac{8 \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{\pi \cdot 28,02 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)^{1/2} = 475 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

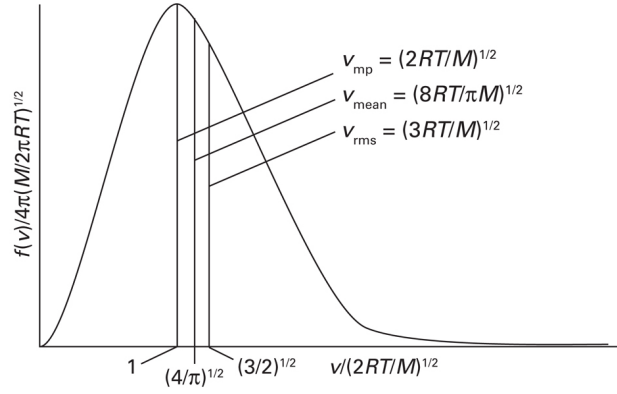
Jak pokazano w Przykładzie 2, możemy użyć rozkładu Maxwella-Boltzmanna do wyznaczenia średniej prędkości cząsteczek v_{sr} w gazie:

$$v_{\text{sr}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} v_{\text{rms}} \quad (7)$$

Możemy także podać najbardziej prawdopodobną prędkość, v_{np} , na podstawie położenia maksimum krzywej rozkładu:

$$v_{\text{np}} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} v_{\text{rms}} \quad (8)$$

Położenie maksimum krzywej rozkładu można wyznaczyć, różniczkując $f(v)$ względem v i znajdując wartość v (inną niż $v = 0$ i $v = \infty$) dla której pochodna jest równa zero. Na rysunku 3 podsumowano te wyniki.



Rysunek 3: Podsumowanie wniosków wynikających z rozkładu Maxwella dla cząsteczek o masie molowej M w temperaturze T : $v_{mp} = v_{np}$ - oznacza prędkość najbardziej prawdopodobną, $v_{mean} = v_{sr}$ - prędkość średnią, v_{rms} - prędkość średnią kwadratową

Średnia prędkość względna, v_{wzgl} , tj. średnia prędkość, z jaką cząsteczka zbliża się do drugiej cząsteczki tego samego rodzaju, może być także obliczona na podstawie funkcji rozkładu:

$$v_{wzgl} = \sqrt{2}v_{sr} \quad (9)$$

Wzór (9) można uogólnić na przypadek dwóch cząsteczek o różnych masach m_A i m_B :

$$v_{wzgl} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (10)$$

gdzie: μ nosi nazwę masy zredukowanej i można ją obliczyć:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Zderzenia

Dzięki modelowi kinetycznemu jakościowy opis gazu jako zbioru nieustannie poruszających się i zderzających cząsteczek staje się bardziej ilościowy.

W szczególności możemy obliczyć częstość zderzeń cząsteczek oraz średnią drogę, jaką cząsteczka przebywa pomiędzy zderzeniami.

Częstość zderzeń

Teoria kinetyczno-molekularna zakłada, że cząsteczki są punktami materialnymi, mimo to do ich zderzenia może dojść tylko wtedy, gdy środki dwóch cząsteczek zbliżą się na odległość d , przy czym d oznacza średnicę zderzenia, która jest rzędu rzeczywistej średnicy cząsteczek (dla nieprzenikających się twardych kul jest równa ich średnicy). Jak zobaczymy w Przykładzie 3, kinetyczną teorię gazów można zastosować do wyprowadzenia wzoru opisującego częstość zderzeń, z , tj. liczbę zderzeń pojedynczej cząsteczki w jednostce czasu. Jeśli w objętości V znajduje się N cząsteczek, to wzór na częstość zderzeń przyjmuje postać:

$$z = \sigma v_{wzgl} \mathcal{N} \quad (11)$$

gdzie $\mathcal{N} = N/V$, a v_{wzgl} dana jest równaniem 9 lub 10. Powierzchnia $\sigma = \pi d^2$ nosi nazwę przekroju poprzecznego na zderzenie cząsteczki. Częstość zderzeń jako funkcja ciśnienia dana jest wzorem:

$$z = \frac{\sigma v_{wzgl} p}{k_B T} \quad (12)$$

Z równani (11) wynika, że przy stałej objętości częstość zderzeń rośnie ze wzrostem temperatury. Natomiast równ. (12) wskazuje, że w stałej temperaturze częstość zderzeń jest proporcjonalna do ciśnienia. Proporcjonalność ta jest uzasadniona, ponieważ im wyższe ciśnienie, tym większa jest liczba cząsteczek w próbce, a częstość, z jaką one się zderzają, rośnie, nawet jeśli ich średnia prędkość pozostaje stała.

Przykład 3

Oblicz częstość zderzeń cząsteczek N_2 w powietrzu w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 atm. Przekrój czynny cząsteczek N_2 na zderzenie wynosi $0,43 \text{ nm}^2$.

W warunkach stałego ciśnienia oraz stałej temperatury wartość częstości zderzeń cząsteczek wyznaczamy na podstawie równania 12. Aby skorzystać z powyższej zależności należy wcześniej wyznaczyć wartość względnej szybkości (9) cząsteczek N_2 :

$$v_{wzgl} = \sqrt{2}v_{sr} = \sqrt{2} \cdot 515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 728 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Wartość szybkości średniej ($515 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) wyznaczono w przykładzie 1.

Częstość zderzeń:

$$z = \frac{\sigma v_{wzgl} p}{k_B T} = \frac{0,43 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot 728 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 7,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

W jednej sekundzie cząsteczka azotu zderza się więc ok $8 \cdot 10^9$ razy.

Średnia droga swobodna

Znając częstość zderzeń, możemy obliczyć średnią drogę swobodną, λ (lambda), czyli średnią odległość, jaką cząsteczka pokonuje pomiędzy zderzeniami. Jeżeli cząsteczka zderza się z częstością z , to czas między zderzeniami jest równy $1/z$, a zatem przebyta droga wynosi $(1/z)v_{wzgl}$. Średnia droga swobodna cząsteczki jest więc równa:

$$\lambda = \frac{v_{wzgl}}{z} \quad (13)$$

Po podstawieniu wyrażenia (12) zamiast z otrzymujemy:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sigma p} \quad (14)$$

Podwojenie ciśnienia zmniejsza średnią drogę swobodną do połowy.

Przykład 4

Oblicz średnią drogę swobodną dla cząsteczek N_2 w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 1 atm.

$$\lambda = \frac{728 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{7,7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}} = 95 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

czyli 95 nm, to znaczy ok 10^3 średnic cząsteczki.

Chociaż w równaniu (14) pojawia się temperatura, w próbce o stałej objętości średnia droga swobodna jest od niej niezależna. Ciśnienie jest bowiem proporcjonalne do T , a stosunek T/p pozostaje stały, gdy temperatura rośnie. Średnia droga swobodna w przypadku gazu zamkniętego w zbiorniku o stałej objętości nie zależy zatem od temperatury. Droga między zderzeniami jest określona przez liczbę cząsteczek obecnych w danej objętości, a nie przez prędkość, z jaką się one poruszają.

Podsumowując należy powiedzieć, że typowy gaz (N_2 lub O_2) pod ciśnieniem 1 atm w temperaturze $25^\circ C$ można traktować jak zbiór cząsteczek poruszających się ze średnią prędkością około $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Każda cząsteczka ulega zderzeniu w ciągu 1 ns, a pomiędzy zderzeniami przebywa drogę odpowiadającą około 10^3 średnic cząsteczkowych. Jeżeli średnica cząsteczek jest dużo mniejsza od średniej drogi swobodnej ($d \ll \lambda$), kinetyczny model gazów jest poprawny (gaz zachowuje się w sposób prawie doskonały), gdyż wówczas cząsteczki spędzają większość czasu z dala od siebie.

Zadania:

- 1B.1(b) Wyznacz stosunki (i) średnich prędkości, (ii) średnich translacyjnych energii kinetycznych atomów: He i Hg w temperaturze 25°C.
- 1B.2(b) Oblicz średnie prędkości kwadratowe cząsteczek CO₂, i atomów He w temperaturze 20°C.
- 1B.3(b) Użyj rozkładu prędkości Maxwella-Boltzmannna do wyznaczenia ułamka cząsteczek CO₂, które w temperaturze 400 K mają prędkości w zakresie od 400 do 405 m · s⁻¹.
- 1B.4(b) Oblicz średnią prędkość względną cząsteczek O₂ i N₂ w temp. 25°C.
- 1B.5(b) Oblicz najbardziej prawdopodobną prędkość, średnią prędkość i średnią prędkość względną cząsteczek H₂ w powietrzu o temperaturze 20°C.
- 1B.6(b) Oblicz częstość zderzeń cząsteczek O₂ pod ciśnieniem 1,00 atm w temp. 25°C. Przyjmij $\sigma = 0,40 \text{ nm}^2$.
- 1B.7(b) Najlepsze laboratoryjne pompy próżniowe mogą uzyskiwać próżnię na poziomie 1 nTr. Zakładając że powietrze składa się z cząsteczek N₂ o średnicy zderzeń 395 pm, a jego temp. wynosi 25°C, oblicz (i) średnią prędkość cząsteczek, (ii) średnią drogę swobodną, (iii) częstość zderzeń.
- 1B.8(b) Pod jakim ciśnieniem średnia droga swobodna atomów argonu w temperaturze 20°C staje się porównywalna z dziesięciokrotnością średnicy tych atomów. Przyjmij $\sigma = 0,36 \text{ nm}^2$.
- 1B.9(b) Na wysokości 15 km temperatura wynosi 217 K, a ciśnienie 12,1 kPa. Jaka jest średnia droga swobodna cząsteczek N₂ w tych warunkach? Przyjmij $\sigma = 0,43 \text{ nm}^2$.

Przydatne całki dla funkcji:

a) wykładniczych

$$\text{E.1} \quad \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \text{gdzie: } n! = n(n-1) \cdot \dots \cdot 1, \quad 0! = 1$$

$$\text{E.2} \quad \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

b) gaussowskich

$$\text{G.1} \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\text{G.2} \quad \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\text{G.3} \quad \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

$$\text{G.4} \quad \int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

$$\text{G.5} \quad \int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\text{G.6} \quad \operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx$$

G.7

$$\int_0^{\infty} x^{2m+1} e^{-ax^2} dx = \frac{m!}{2a^{m+1}}$$

G.8

$$\int_0^{\infty} x^{2m} e^{-ax^2} dx = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1} a^m} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{gdzie: } (2m-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2m-1)$$