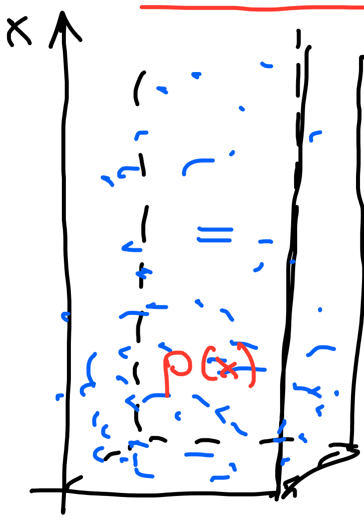
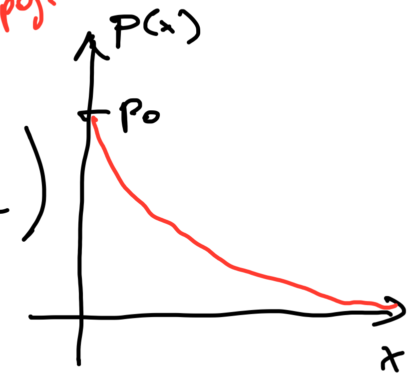
Koło olimpijskie - klasy III 21.11.2020

#5 Termodynamika fenomenologiczna

■ ROZKŁAD MAXWELLA-BOLTZMANNA

$$\frac{dp}{dx} = -\rho(x)\, g(x) \implies p(x) = \underset{p(x=0)}{p_0} \exp\left(-\frac{\overset{\text{masa poj. cząsteczki}}{m} g x}{k_B T}\right)$$





$g = \text{const}$, $T = \text{const}$

$$pV = nRT = \frac{M}{\mu} RT \implies \rho = \frac{p\mu}{RT}$$

$$\overline{E}_{kin} = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} k_B T \rightarrow k_B T = \frac{2}{3} \overline{E}_{kin}$$

średnie en. kin. poj. cząsteczki

$$E_{pot} = mgx$$

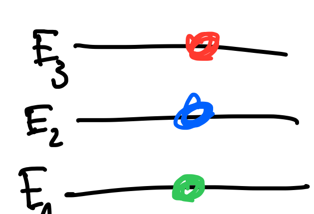
$$P = \frac{p(x)}{p_0} = \exp\left(-\frac{E_{pot}}{\frac{2}{3}\overline{E}_{kin}}\right) \leftarrow T = \text{const}$$

jakie jest prawdopodobieństwo, że znajdę cząsteczkę na wysokości x.

Jeżeli temperatura otoczenia i układu jest stała i wynosi T, wtedy prawdopodobieństwo, że atom będzie w stanie energetycznym o energii E jest dane rozkładem Boltzmanna:

$$P(E) = N e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

stała normalizacyjna



każdy z 2 poziomów jest zajmowany tylko raz.

$$P(E_1) + P(E_2) + P(E_3) = 1$$

$$N e^{-E_1/k_B T} + N e^{-E_2/k_B T} + N e^{-E_3/k_B T} = 1$$

$$N = \frac{1}{e^{-E_1/k_B T} + e^{-E_2/k_B T} + e^{-E_3/k_B T}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{3} e^{-E_i/k_B T}}$$

stała normalizacyjna

Prawdopodobieństwo, że cząsteczka gazu będzie miała skł. x prędkości równą v_x wynosi

$$dP_x([v_x, v_x+dv_x]) = N \underbrace{e^{-\frac{m v_x^2}{2k_BT}}}_{e^{-v_x^2/v_T^2}} dv_x \quad , \quad v_T = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} N e^{-\frac{m v_x^2}{2k_BT}} dv_x = 1 \Rightarrow N = \frac{1}{v_T\sqrt{\pi}}$$

Jakie jest prawdopodobieństwo, że wartość prędkości cząsteczki wynosi v?

$$dP([v, v+dv]) = dP_x([v_x, v_x+dv_x])\, dP_y([v_y, v_y+dv_y]) \cdot dP_z([v_z, v_z+dv_z])$$

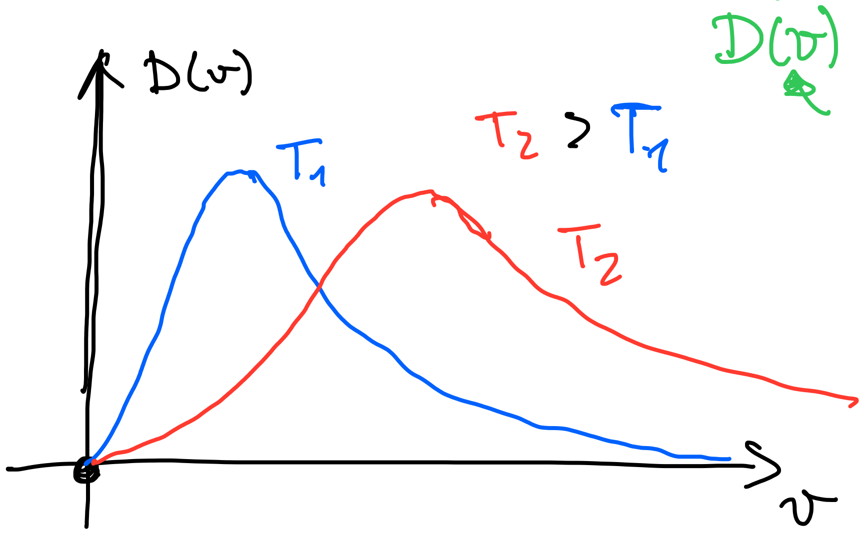
$v > 0$

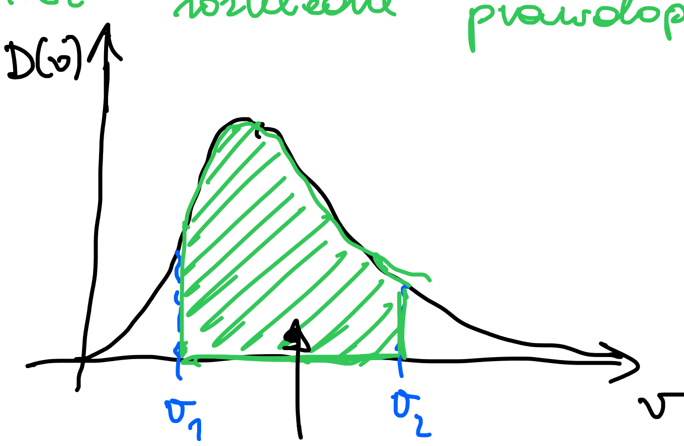
$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$$= \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} \cdot 4\pi v^2 \exp\left[-\frac{m v^2}{2k_BT}\right]}_{D(v)} dv$$

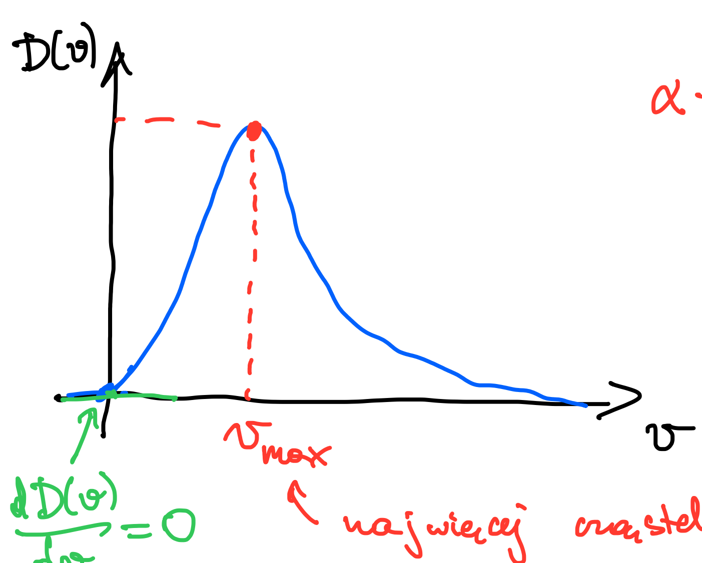
rozkład Maxwella-Boltzmanna

gęstość rozkładu prawdopodobieństwa





$$P(v \in [v_1, v_2]) = \int_{v_1}^{v_2} D(v)\, dv$$



najwięcej cząsteczek ma w gazie tą prędkość

$$\alpha = \frac{m}{2k_BT} = v_T^2$$

$$D(v) = 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} v^2 e^{-\alpha v^2}$$

Najbardziej prawdopodobna wartość prędkości:

$$\left.\frac{dD(v)}{dv}\right|_{v = v_{max}} = 0$$

$$\frac{dD(v)}{dv} = 4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \underbrace{2v}_{(v^2)'} \underline{e^{-\alpha v^2}} + 4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} v^2 \underbrace{e^{-\alpha v^2}(-2\alpha v)}_{(e^{-\alpha v^2})'} =$$

$$= 8\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2}\left[v - \alpha v^3\right] =$$

$$= 8\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} v \underbrace{\left[1-\alpha v^2\right]}_{0} \overset{!}{=} 0$$

$v=0$, $v \to \infty$, $\underline{v_{max} = \frac{1}{\alpha^{1/2}} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}}$

N_2 : $m = 28u$, $1u = 1{,}66 \cdot 10^{-27}\,kg$, $T = 300K$

$$v_{max} = 422\ \frac{m}{s}$$

Prędkość średnia:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\,D(v)\,dv = 4\pi\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty v^3 e^{-\alpha v^2} dv}$$

suma po wszystkich prędkościach

wartości prędkości v

waga prędkości v

$$\int_0^\infty \underbrace{v^3 e^{-\alpha v^2}}_{} dv = \left\{ \begin{array}{l} u = v^2 \\ du = 2v\,dv \end{array} \right\} = \frac{1}{2}\int_0^\infty \underset{f}{u}\, \underset{g'}{e^{-\alpha u}} du =$$

$$\underbrace{v^2 e^{-\alpha v^2}}_{u e^{-\alpha u}} \quad \underbrace{v\,dv}_{\frac{1}{2}du} \qquad \frac{du}{dv} = 2v$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} (fg)' = f'g + fg' \\ \frac{d(fg)}{dx} = \frac{df}{dx}\cdot g + f\frac{dg}{dx} \quad \cdot | dx \Rightarrow \int \underbrace{d(fg)}_{fg} = \int \underbrace{f'}_{\frac{df}{dx}} \cdot g\,dx + \int f \cdot g'\,dx \end{array} \right\}$$

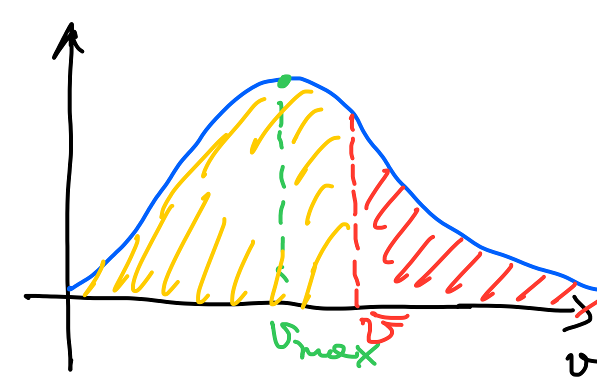
$$= \left\{ \begin{aligned} &\int f g' dx = fg - \underline{\int f' g\, dx} \\ &f = u \longrightarrow \frac{df}{du} = 1 \\ &g' = e^{-\alpha u} \longrightarrow g = \int e^{\overbrace{-\alpha u}^{y}} du = \left\{ \begin{aligned} & y = -\alpha u \\ & \frac{dy}{du} = -\alpha \Rightarrow dy = -\alpha du \end{aligned} \right\} = \\ &= \int e^{y} \frac{dy}{-\alpha} = e^{-\alpha u} \frac{1}{-\alpha} \end{aligned} \right\}$$

$$= \underbrace{\frac{1}{2} u \cdot \frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha u} \Big|_0^{\infty}}_{\overset{\shortparallel}{0}} - \underbrace{\frac{1}{2}\int_0^{\infty} 1 \cdot e^{-\alpha u} \frac{1}{-\alpha} du}_{-\frac{1}{2\alpha^2} e^{-\alpha u} \Big|_0^{\infty}} = \frac{1}{2\alpha^2}$$

$$\bar{v} = \frac{1}{2\alpha^2} 4\pi \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} = 2\sqrt{\frac{1}{\pi \alpha}} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{m \pi}}$$

N_2: $\quad m = 28u$, $\quad T = 300K$

$$\bar{v} \simeq 476{,}3 \frac{m}{s}$$



$$v_{śr.kw.} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$$

średnie prędkości kwadratowe

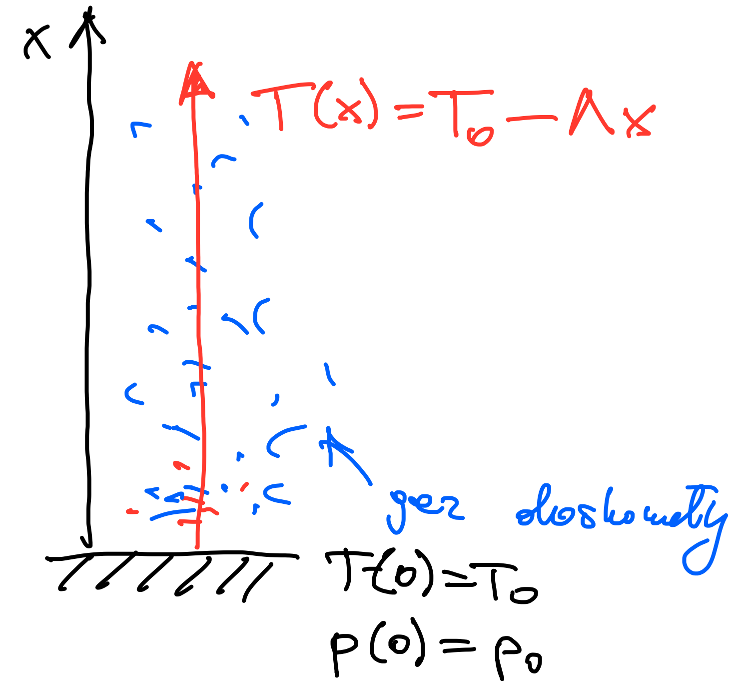
$$\int_0^{\infty} v^2 D(v)\, dv$$

jest związana z śr. energią kinetyczną

$$\bar{E}_{kin} = \frac{m}{2} \overline{v^2}$$

Zawsze zachodzi, że: $\boxed{v_{max} < \bar{v} < v_{śr.kw.}}$

■ KONWEKCJA I GRADIENT TEMPERATUR W ATMOSFERZE



$$\frac{dp}{dx} = -\rho(x)\, g(x)$$

$g = \text{const}$

$$pV = nRT = \frac{M}{\mu} \Rightarrow p = \rho \frac{RT}{\mu}$$

$$\Rightarrow \rho(p) = \frac{\mu p}{RT}$$

$$\frac{dp}{d\cancel{x}} = -\frac{\mu p g}{R T(x)}$$

Separacja zmiennych

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{R[T_0 - \Lambda x]}\, dx$$

$$\underbrace{\int_{p_0}^{p(x)} \frac{dp'}{p'}}_{\ln p \big|_{p_0}^{p(x)}} = -\frac{\mu g}{R} \int_0^x \frac{dx'}{T_0 - \Lambda x'} = -\frac{\mu g}{R} \int_{T_0}^{T_0-\Lambda x} \left(-\frac{1}{\Lambda}\right) \frac{du}{u} = +\frac{\mu}{R\Lambda} \ln u \Big|_{T_0}^{T_0 - \Lambda x}$$

$$\begin{cases} u = T_0 - \Lambda x \\ \dfrac{du}{dx} = -\Lambda \Rightarrow du = -\Lambda\, dx \end{cases}$$

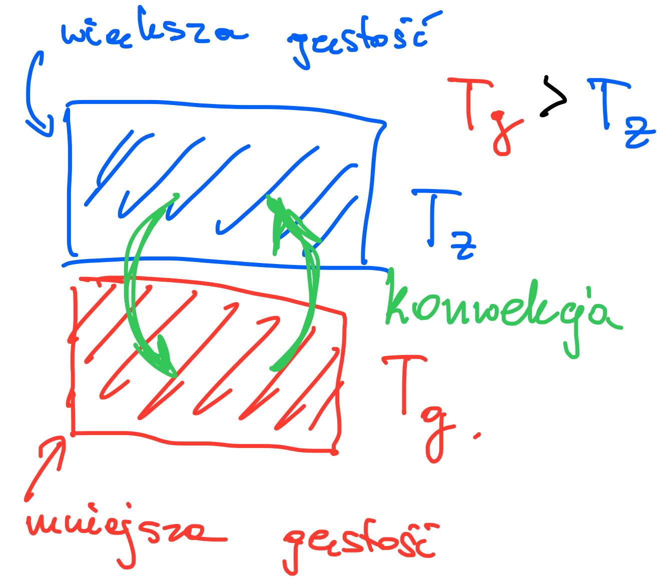
$$\ln\left(\frac{p(x)}{p_0}\right) = \frac{\mu g}{R\Lambda} \ln\left(\frac{T_0 - \Lambda x}{T_0}\right) = \frac{\mu g}{R\Lambda} \ln\left(1 - \frac{\Lambda x}{T_0}\right)$$

$$\ln\left(\frac{p(x)}{p_0}\right) = \ln\left(\left(1 - \frac{\Lambda x}{T_0}\right)^{\frac{\mu g}{R\Lambda}}\right)$$

$$\boxed{p(x) = p_0 \left(1 - \frac{\Lambda x}{T_0}\right)^{\frac{\mu g}{R\Lambda}}}$$

pionowy gradient temperatury

Warunkiem konwekcji w atmosferze jest:



$$\rho(x) > \rho(0) \Rightarrow \frac{\rho(x)}{\rho(0)} > 1$$

$$\frac{\rho(x)}{\rho(0)} = \frac{\cancel{\mu}\, p(x)}{\cancel{R}\, T(x)} \frac{\cancel{R}\, T(0)}{\cancel{\mu}\, p(0)} =$$

$$\rho(p,T) = \frac{\mu p}{RT}$$

$$= \underbrace{\frac{p(x)}{p_0}}_{\left(1-\frac{\Lambda x}{T_0}\right)^{\frac{\mu g}{R\Lambda}}} \frac{T_0}{T(x)} = \left(1-\frac{\Lambda x}{T_0}\right)^{\frac{\mu g}{R\Lambda}} \underbrace{\frac{T_0}{T_0-\Lambda x}}_{\left(1-\frac{\Lambda x}{T_0}\right)^{-1}} = \left(1-\frac{\Lambda x}{T_0}\right)^{\frac{\mu g}{R\Lambda}-1}$$

Konwekcja zachodzi, gdy:

$$\frac{\rho(x)}{\rho(0)} > 1 \Rightarrow \underbrace{\left(1-\frac{\Lambda x}{T_0}\right)}_{\text{dodatnie i mniejsze od jedności}}^{\frac{\mu g}{R\Lambda}-1} > 1 \Rightarrow \frac{\mu g}{R\Lambda} - 1 < 0$$

$$\boxed{\Lambda > \frac{\mu g}{R}}$$

$$\Lambda_0 = \frac{\mu g}{R} = 0{,}034\,\frac{K}{m} \Rightarrow \Lambda_0 = 3{,}4\,\frac{^\circ C}{100\,m}$$

← maks. gradient temp. w atm. przy którym nie zachodzi konwekcja

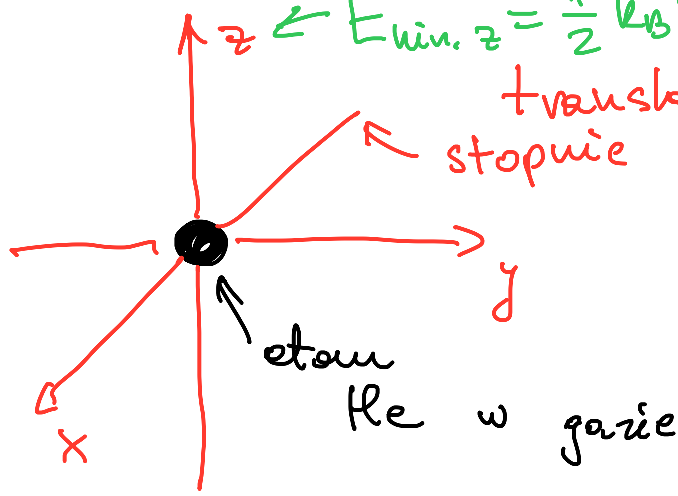
$\mu = 29\,\frac{g}{mol}$, $g = 9{,}8\,\frac{m}{s^2}$, $R = 8{,}31\,\frac{J}{mol \cdot K}$

ZASADA EKWIPARTYCJI ENERGII

$$E_{kin.} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

← gaz jednoatomowy.

$$\overline{E_{kin,z}} = \frac{1}{2}k_BT = \frac{m\overline{v_z^2}}{2}$$

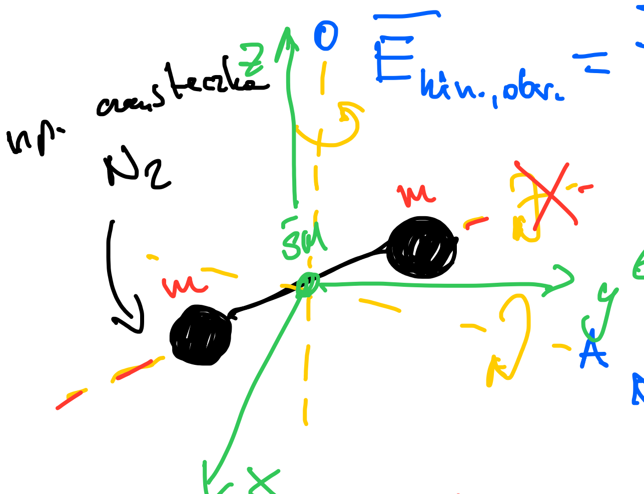


Na każdy z tych stopni swobody przypada energia wynosząca

$$\frac{1}{2}k_BT.$$

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

energia wewnętrzna gazu składającego się z N atomów.



$$\overline{E_{kin,obr.}} = \frac{I_O}{2}\overline{\omega_O^2}$$

$$\overline{E_{kin,obr.}} = \frac{I_A}{2}\overline{\omega_A^2}$$

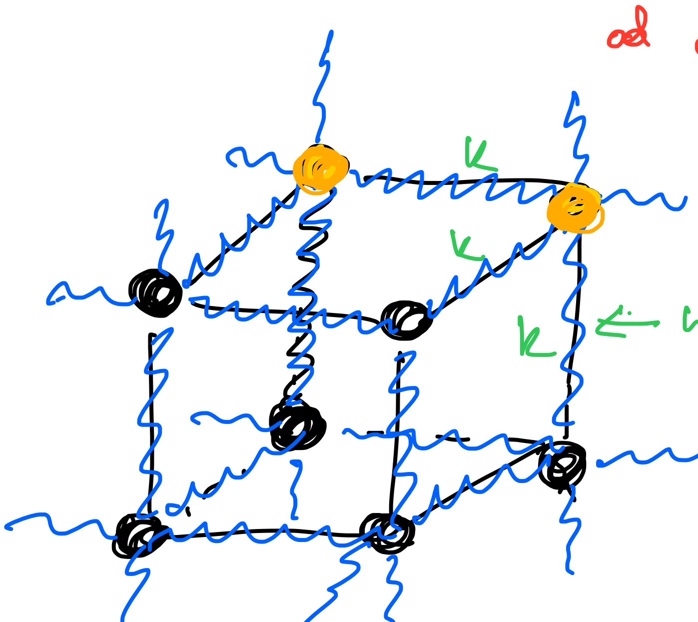
$$I = \sum_{i=1}^{N} m_i d_i^2$$

d_i – odl. masy m_i od osi obrotu

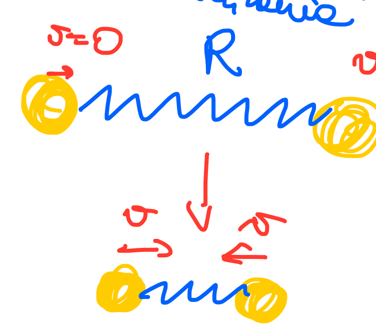
W tym przypadku mam 5 stopni swobody, czyli

$$U = \frac{5}{2}Nk_BT$$

szybkość zmian odl. wiązania $\rightarrow v_R = \frac{dR}{dt}$



wiązania chemiczne, które można traktować jak sprężyny o stałej sprężystości k



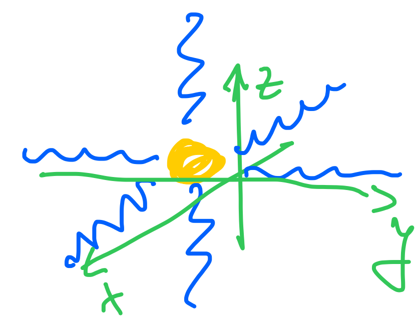
$$\overline{E_{kin,drg.}} = \frac{\mu_{red.}}{2}\overline{v_R^2} = \frac{1}{2}k_BT$$

$$\overline{E_{pot,drg.}} = \frac{k}{2}\overline{R^2} = \frac{1}{2}k_BT$$

Na każde drgające wiązanie mam przypadające k_BT energii, przy czym $\frac{1}{2}k_BT$ pochodzi od energii kin., a $\frac{1}{2}k_BT$ od energii potencjalnej.

Dla ciał stałych składających się z N atomów w odpowiednio wysokich temperaturach energia wewnętrzna wynosi:

$$U = 3Nk_BT$$



I zasada termodynamiki:

(*) $\underbrace{dU = dQ - pdV}_{dW}$ ← $dV = 0$, $V = \text{const}$

$$C_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$$

dW ← praca w procesie infinitezymalnym.

$X = V$ – proces jest prowadzony przy stałej objętości, wtedy

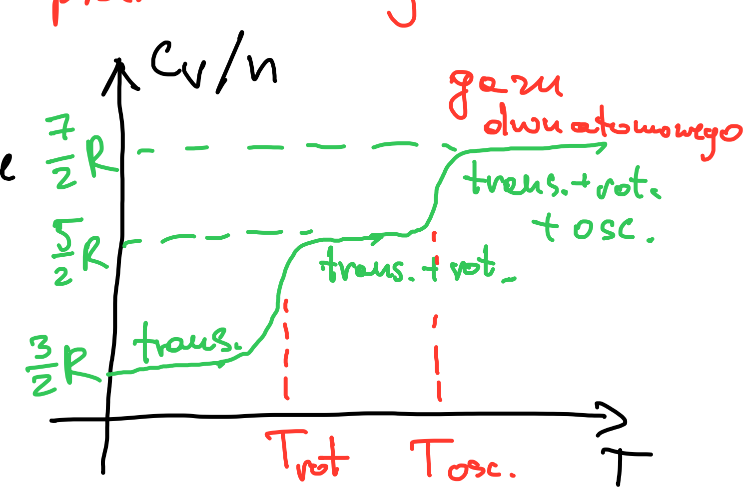
$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

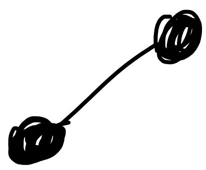
Pojemności cieplne:

- gazu jednoatomowego (doskonały): $C_V = \frac{3}{2}Nk_B = \frac{3}{2}nR$
- gazu dwuatomowego (doskonały): $C_V = \frac{5}{2}Nk_B = \frac{5}{2}nR$
- ciała stałego (kryształu): $C_V = 3Nk_B = 3nR$

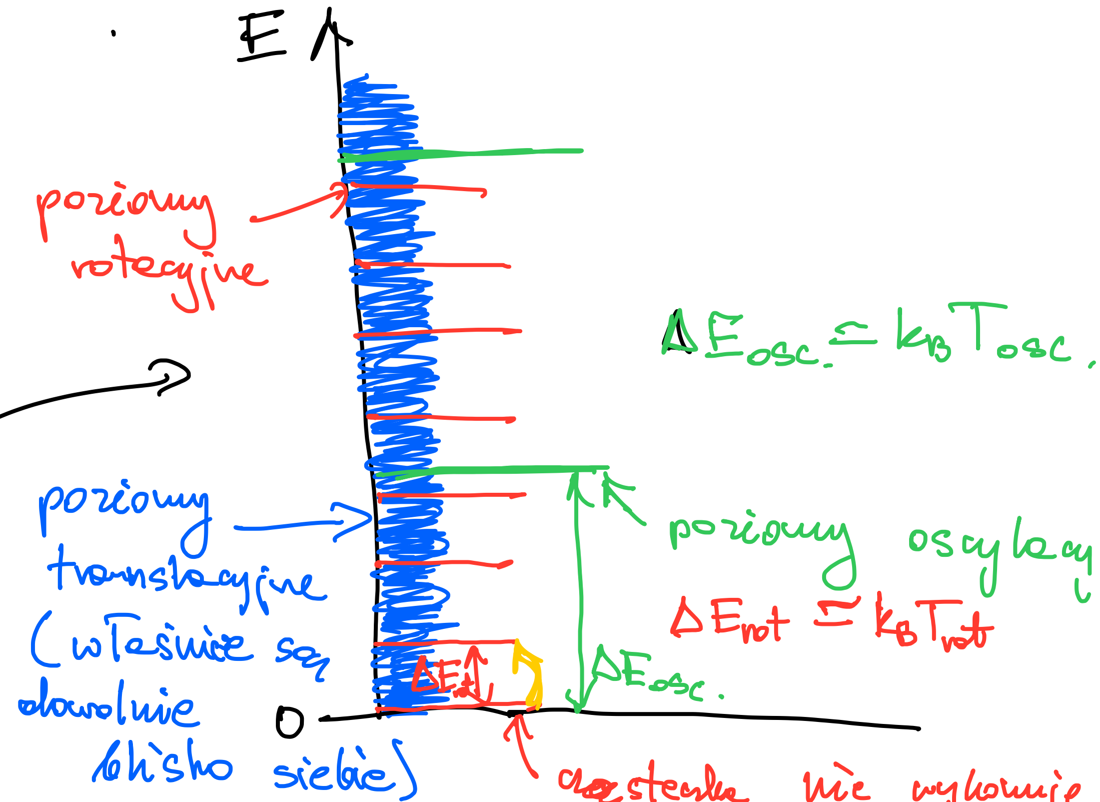
prawo Dulonga-Petita

W przypadku pełnej teorii cząsteczki posiadającej dyskretne poziomy rotacyjne i oscylacyjne, co oznacza, że te stopnie swobody ujawniają się tylko w odpowiednio wysokich temperaturach.





poziomy energetyczne dla cząsteczki dwuatomowej



ΔE_{rot} – odległość między poziomami rotacyjnymi

ΔE_{osc} – odległość między poziomami oscylacyjnymi