

Kinetická teorie plynu

Kinetická teorie plynu, která v první polovině 19. století dokázala úspěšně spojit klasickou fenomenologickou termodynamiku s mechanikou, považuje plyn za soustavu velkého počtu nepatrných hmotných částic – molekul, které jsou v neustálém pohybu (tzv. **neuspořádaný pohyb**), a pomocí mechanických vlastností těchto částic (jejich hmotnosti, rychlosti, hybnosti, mechanické energie) vysvětluje termodynamické veličiny plynu (tlak a teplotu plynu, jeho vnitřní energii, a také pojem tepelné energie).

Nejjednodušší je aplikace kinetické teorie na **ideální plyn**, jehož chování jsme popsali v minulé otázce. Zopakujme si jeho základní vlastnost – že molekuly tohoto plynu na sebe vzájemně nepůsobí žádnými silami (případně je možno dodat – kromě nepatrných okamžiků vzájemných pružných srážek molekul).

Důsledkem nulových sil mezi molekulami ideálního plynu je potom také nulová potenciální energie každé molekuly (neboť tato energie je stanovena prací působící síly, jak je známo z mechaniky).

Z toho dále plyne, že celková mechanická energie (každé) molekuly je tedy tvořena pouze její energií kinetickou, a že vnitřní energie plynu jako součet všech energií všech jeho molekul je pak dána celkovou kinetickou energií těchto molekul.

Druhou vlastností ideálního plynu je zanedbatelná velikost jeho molekul - jsou to prakticky hmotné body – pak můžeme zanedbat rotační pohyb molekuly a samozřejmě i energii tohoto pohybu.

Toto zanedbání bude zřejmě velmi dobře vyhovovat při porovnání s reálnými „jednoatomovými“ molekulami (He, Ne, Ar, ... a také například pro v plazmatu běžně se vyskytující ionizované atomy), jejichž vlastní moment setrvačnosti je jistě zanedbatelně malý.

U větších molekul, skládajících se ze dvou a více atomů pak ovšem bude nutno započítat i kinetickou energii rotace molekuly, případně i energii jejích kmitů.

Kinetická teorie plynu je považována za teoretický základ vakuové fyziky

1. Rozdělení rychlostí

Neuspořádaný pohyb molekul plynu a jejich stále probíhající vzájemné srážky (a samozřejmě i srážky se stěnami nádoby) vede k tomu, že okamžité rychlosti molekul – jejich směry i velikosti – se neustále mění. Jistě si umíme představit, jak se nějaká vybraná molekula po několika „vhodných srážkách“ téměř zastaví, nebo jak naopak dojde k mnohonásobnému zvýšení její rychlosti (i když to jsou zřejmě méně pravděpodobné situace), proto můžeme předpokládat, že v jakémkoliv čase mají molekuly plynu různé rychlosti v celém intervalu možných velikostí – tj. od nuly do nekonečna.

Z důvodu obrovského počtu částic (řádu Avogadrova čísla) není ovšem možno sledovat pohyb každé částice a určovat její rychlost, případně její polohu. Přitom rychlosti částic určitě závisejí i na celkovém stavu plynu – například při zahřívání se jistě zvyšuje podíl rychlejších částic.

Metodami matematické statistiky se podařilo r. 1852 **Maxwellovi** (James Clerk Maxwell) stanovit tzv. rozdělení rychlostí molekul ideálního plynu ve stavu termodynamické rovnováhy :

Pro počet dN molekul {z celkového počtu N }, jejichž velikost rychlosti se nachází v intervalu dv , tj. které mají velikosti svých rychlostí v zadaném intervalu $(v, v + dv)$ platí :

$$dN = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv$$

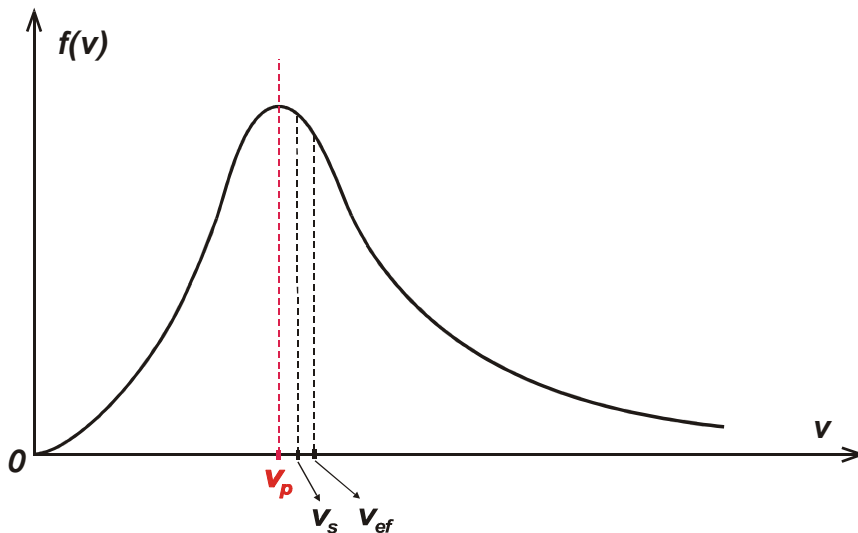
Maxwellovův rozdělovací zákon

(m je hmotnost jedné molekuly, k je Boltzmannova konstanta a T je absolutní teplota.)

Podíl obou diferenciálů, který má smysl počtu částic v jednotkovém intervalu rychlostí (v místě dané rychlosti v - lze také použít termín hustota částic na ose rychlostí) - se pak označuje jako rozdělovací funkce :

$$f(v) = \frac{dN}{dv} = 4\pi N \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$$

Maxwellova rozdělovací funkce



Fyzikální smysl rozdělovací funkce:

$$f = \frac{dN}{d\Phi}$$

má obecně význam hustoty bodů (částic, přesně - obrazů stavů částic) v daném místě fázového prostoru - tj. jejich počet v jednotce objemu fázového prostoru.

V našem případě:

$$f(v) = \frac{dN}{dv}$$

je hustota částic na ose velikosti rychlosti v , tj. jejich počet v jednotkovém intervalu rychlostí, v místě dané rychlosti v na této ose.

Průběh rozdělovací funkce potvrzuje naši úvahu, že počty částic s rychlostmi velmi malými a velmi vysokými jsou nepatrné, neboť platí :

$$f(0) = 0 \quad \lim_{v \rightarrow \infty} f(v) = 0;$$

Mezi těmito hodnotami pak rozdělovací funkce má maximum – tzn. v jeho okolí jsou největší počty částic – jsou to tedy nejpravděpodobnější stavy molekul plynu .

Proto polohu maxima označujeme jako nejpravděpodobnější rychlost molekul a platí pro ni vztah (který vypočteme ze vztahu $\frac{df}{dv} = 0$) :

$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{\underline{\underline{nejpravděpodobnější rychlost}}}$$

Ve statistice nás ovšem nejvíce zajímají střední hodnoty, kterými můžeme vždy charakterizovat celý soubor N částic, a proto definujeme střední rychlost jako aritmetický průměr z rychlostí všech molekul :

$$v_s = \bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_N}{N}$$

Za použití rozdělovací funkce lze převést tento součet jako vážený aritmetický průměr na určitý integrál přes celý obor rychlostí a relativně lehce vypočítat (jde o tzv. Laplaceův integrál) :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot dN = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot f(v) \cdot dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad \text{\underline{\underline{střední rychlost molekul}}}$$

Dále se počítá střední kvadratická rychlost molekul jako aritmetický průměr ze všech kvadrátů jednotlivých rychlostí molekul :

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) \cdot dv = \frac{3kT}{m} \quad \text{\underline{\underline{střední kvadratická rychlost}}}$$

Tato veličina je fyzikálně nejdůležitější, protože určuje střední energii molekuly – přes „klamný“ název rychlost má ovšem smysl kvadrátu rychlosti, proto ji musíme ještě odmocnit, abychom získali veličinu s fyzikálním rozměrem rychlosti :

$$v_{ef} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad \text{\underline{\underline{efektivní rychlost}}}$$

Je zajímavé, že obě tyto střední rychlosti se příliš neliší (asi o 10 %) od nejpravděpodobnější rychlosti, která určuje polohu maxima rozdělovací funkce (viz obr) :

Mezi těmito rychlostmi platí následující vztahy:

$$\bar{v} = 0,920 \cdot v_{ef} \quad v_p = 0,815 \cdot v_{ef} \quad \text{tedy: } v_p < \bar{v} < v_{ef}$$

Lze ukázat, že v intervalu $\left(\frac{1}{2}\bar{v}, \frac{3}{2}\bar{v}\right)$ leží rychlosti asi $\frac{3}{4}$ všech molekul. Proto při hrubých odhadech je možné si představit, že všechny molekuly mají stejnou rychlost rovnou \bar{v} .

Příklad:

Stanovte konkrétní hodnoty uvedených rychlostí pro dusík, vodík, argon a xenon při teplotě 0 °C. Pro výpočet upravte příslušné vztahy, například :

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2T}{m} \frac{R}{N_A}} = \sqrt{\frac{2RT}{M_{mol}}}$$

| molekula | $v_p [ms^{-1}]$ | $\bar{v} [ms^{-1}]$ | $v_{ef} [ms^{-1}]$ |
|----------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| N ₂ | 403 | 454 | 493 |
| H ₂ | 1 507 | 1 700 | 1 846 |
| Ar | 337 | 380 | 413 |
| Xe | 186 | 210 | 228 |

2. Vnitřní energie ideálního plynu

Uvažme ideální plyn jako soustavu velkého počtu N hmotných bodů (molekul), všechny o stejné hmotnosti m . Jestliže nějaká určitá molekula má okamžitou rychlost v , potom její kinetická energie je:

$$\epsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$$

Celkovou kinetickou energii této soustavy dostaneme sečtením energií všech molekul :

$$E_k = \sum_i \epsilon_{k_i}$$

Tento obrovský součet (řádu Avogadrova čísla) nepatrných členů (protože jsou takové hmotnosti molekul) lze jistě nahradit integrálem přes celý obor rychlostí. Přitom využijeme Maxwellova rozdělení rychlostí, podle kterého dN molekul má rychlosti v intervalu dv , tedy v intervalu $(v, v+dv)$ – tj. všechny tyto molekuly mají prakticky stejnou rychlost v , tedy i stejnou energii ϵ_k :

$$E_k = \sum_i \varepsilon_{k_i} = \int_{v=0}^{\infty} \varepsilon_k \cdot dN = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 \cdot f(v) dv = \frac{1}{2} m \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \cdot \frac{N}{N}$$

Po vynásobení a vydělení počtem částic se nám v rovnici přímo objeví definice střední kvadratické rychlosti, což odůvodňuje tvrzení v minulém odstavci, že střední kvadratická rychlost určuje kinetickou energii. Za tuto rychlost můžeme hned dosadit a dostaneme :

$$E_k = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \cdot N = \frac{1}{2} m \cdot \frac{3kT}{m} \cdot N = \frac{3}{2} kT \cdot N$$

Vykrácení hmotnosti znamená, že všem N molekulám soustavy můžeme přiřadit jednoduchou střední hodnotu kinetické energie:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad \text{střední energie jedné molekuly}$$

Dostáváme tak jeden ze zásadních výsledků kinetické teorie, totiž že střední energie molekuly ideálního plynu **nezávisí na hmotnosti** molekuly, tj. na druhu plynu.

A také vidíme, že jednoduchým vynásobením této veličiny počtem částic vzniká celková kinetická energie. Když dále použijeme definice látkového množství a molární plynové konstanty, dostaneme :

$$E_k = \frac{3}{2} kT \cdot N = \frac{3}{2} kT \cdot \nu N_A = \frac{3}{2} \nu RT$$

Stejná látková množství různých plynů mají stejné celkové kinetické energie.

Protože potenciální energie ideálního plynu je zanedbatelná, tvoří námi vypočítaná kinetická energie veškerou vnitřní energii plynu :

$$U = E_{kin} = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T \quad \text{vnitřní energie ideálního plynu}$$

Vidíme, že také vnitřní energie ideálního plynu nezávisí na druhu plyn - je **funkcí** pouze dvou stavových veličin – teploty a látkového množství :

$$U = U(\nu, T)$$

A tedy při zadaném konstantním množství plynu je vnitřní energie dána pouze teplotou plynu, což nás přivádí k **určení významu teploty jako fyzikální veličiny**:

Teplota je mírou kinetické energie neuspořádaného pohybu částic látky za stavu termodynamické rovnováhy (u ideálního plynu je přímo úměrná celkové energii).

Teplota je stavová veličina, která charakterizuje rovnovážný stav celé termodynamické soustavy (jako celku, tzv. makrostav , uvnitř soustavy jsou pak mikrostavy jednotlivých částic).

Podmínka termodynamické rovnováhy je samozřejmě **velmi omezující** , proto se ve fyzice definuje teplota i při tzv. lokální termodynamické rovnováze (v daném místě soustavy).

Poznámka : Přesto však někdy teplota neexistuje, např. elektrický výboj v zářivce je typickým silně nerovnovážným systémem: elektrony mají teplotu 25000 K, ionty a molekuly pouze 350 K, nelze tedy stanovit celkovou teplotu

Protože je vnitřní energie jednoznačně určena stavovými veličinami – teplotou a látkovým množstvím – je sama také jednoznačně přiřazena danému stavu - a je ji proto možno rovněž považovat za stavovou veličinu (vidíme ovšem určitý rozdíl, proto se někdy stavové veličiny rozlišují na stavové proměnné a stavové funkce, případně termodynamické potenciály).

Dále : Jestliže se nám podařilo určit přesný funkční vztah pro vnitřní energii, můžeme nyní vypočítat její nekonečně malý přírůstek (změnu), tzv. úplný diferenciál , jako matematický diferenciál funkce dvou proměnných :

$$dU = dU(v, T) = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \cdot dv + \frac{3}{2} \cdot v \cdot R \cdot dT$$

Při daném množství plynu pak jednodušeji :

$$dU = dU(T) = \frac{dU}{dT} \cdot dT = \frac{3}{2} \cdot v \cdot R \cdot dT$$

V termodynamice jsme odvodili pro přírůstek energie ideálního plynu obecný vztah :

$$dU = v \cdot C_V \cdot dT$$

Porovnáním ihned získáme vyjádření pro molární tepelnou kapacitu ideálního plynu :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R$$

Tato veličina je tedy konstantní :

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot 8,314 = 12,47 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

To ale souhlasí s experimentálními hodnotami pouze pro jednoatomové plyny (He, Ne, Ar, ...Hg, ...). U dvouatomových plynů je C_V okolo 20 J/K.mol a s teplotou roste až na 29 J/K.mol . Víceatomové plyny se pak odchylují ještě více.

Vysvětlení tkví v tom, že pouze jednoatomová molekula se skutečně podobá hmotnému bodu, jehož kinetická energie je tvořena pouze kinetickou energií translace, kdežto u větších molekul je už nutno započítat energii rotačního pohybu.

Klasická fyzika se pokusila tento problém řešit následujícím způsobem :

Pohyb hmotného bodu je popsán třemi stejně významnými souřadnicemi a jeho kinetickou energii lze také formálně rozepsat na tři stejné části :

$$E = E_{kin.} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

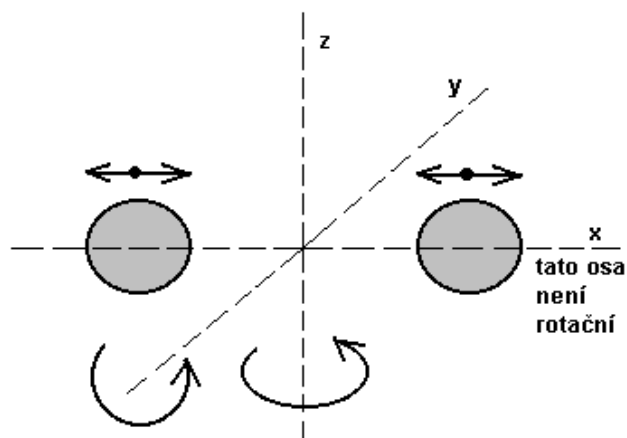
A stejně tak lze formálně rozepsat vztah pro střední energii molekuly a pro výslednou molární tepelnou kapacitu plynu :

$$\bar{E} = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T = \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + \frac{1}{2} \cdot k \cdot T + \frac{1}{2} \cdot k \cdot T$$

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R = \frac{1}{2} \cdot R + \frac{1}{2} \cdot R + \frac{1}{2} \cdot R$$

Byl proto vysloven **ekvipartiční teorém** - že na každou souřadnici (stupeň volnosti) pohybu připadá hodnota energie $\frac{1}{2} \cdot k \cdot T$, které pak v tepelné kapacitě odpovídá příspěvek $\frac{1}{2} \cdot R$

Tento teorém pak lze úspěšně použít na složitější molekuly, například dvouatomovou molekulu (viz obr.):



- translace těžiště : 3 souřadnice
- rotace kolem osy jdoucí těžištěm : 2 souřadnice (2 osy)
- kmitání v podélné ose : 2 souřadnice (viz energie kmitání)

Celkem tedy 7 souřadnic (stupňů volnosti) a podle ekvipartičního teorému bude molární tepelná kapacita mít velikost:

$$C_V = \frac{7}{2} \cdot R = \frac{7}{2} \cdot 8,314 \approx 29 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

Dodatek:

Zopakujme ještě na závěr všechny vlastnosti vnitřní energie jako stavové veličiny :

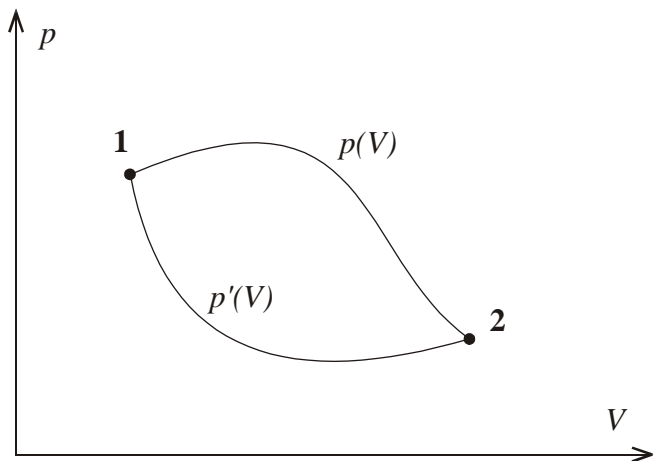
Ze získaného vztahu pro její přírůstek můžeme určit celkovou změnu vnitřní energie - při nějakém termodynamickém procesu – např. při přechodu ze stavu 1 (určeného stavovými veličinami p_1, V_1, T_1, ν) do stavu 2 (p_2, V_2, T_2, ν) :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot dT = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

Po roznásobení vidíme, že změna vnitřní energie je jednoduše dána rozdílem vnitřních energií v počátečním a koncovém stavu :

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T_2 - \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T_1 = U_2 - U_1$$

Termodynamický proces můžeme graficky znázornit jako křivku spojující počáteční a koncový stav v nějaké „soustavě souřadnic“ stavových veličin, např. v oblíbeném ***p-V diagramu*** :



Pak můžeme konstatovat, že náš výpočet změny vnitřní energie při určitém termodynamickém procesu nezávisí na „dráze“ – integrační cestě (křivce procesu), ale závisí pouze na počátečním a koncovém stavu.

Pro dva různé procesy (vedoucí od 1. do 2. stavu), tj. pro dvě různé křivky $p(V)$ a $p'(V)$ spojující tyto stavy, tedy bude platit rovnost integrálů :

$$\int_{(p)}^2 dU = \int_{(p')}^2 dU$$

Převědeme na levou stranu a upravíme :

$$\int_{(p)}^2 dU - \int_{(p')}^2 dU = 0$$

$$\int_{(p)}^2 dU + \int_{(p')}^1 dU = 0$$

A protože se jedná o libovolné dva stavy a libovolné křivky mezi těmito stavy, dostáváme na levé straně rovnice integrál platný pro libovolnou uzavřenou křivku :

$$\oint dU = 0$$

Celková **změna vnitřní energie je tedy nulová** při jakékoliv uzavřené integrační cestě (křivce) – tj. při tzv. **uzavřeném** („kruhovém“) termodynamickém procesu.

Vnitřní energie plynu je tak formálně matematicky podobná potenciální energii v konzervativním silovém poli. Vnitřní energie se proto řadí mezi tzv. **termodynamické potenciály** a vzniklo nám pro ni několik ekvivalentních podmínek :

U je stavová veličina



existuje úplný diferenciál dU



$$\int_1^2 dU = konst$$

(změna vnitřní energie závisí pouze na počátečním a koncovém stavu).



$$\oint dU = 0$$

(při uzavřeném procesu se vnitřní energie nezmění)

Tyto vztahy jsou teoreticky velmi užitečné a umožňují jednoznačné a pohodlné rozlišení stavových a „nestavových“ veličin v termodynamice. Povšimněte si také formální podoby s podmínkami konzervativnosti silových polí.

3. Vysvětlení tlaku plynu

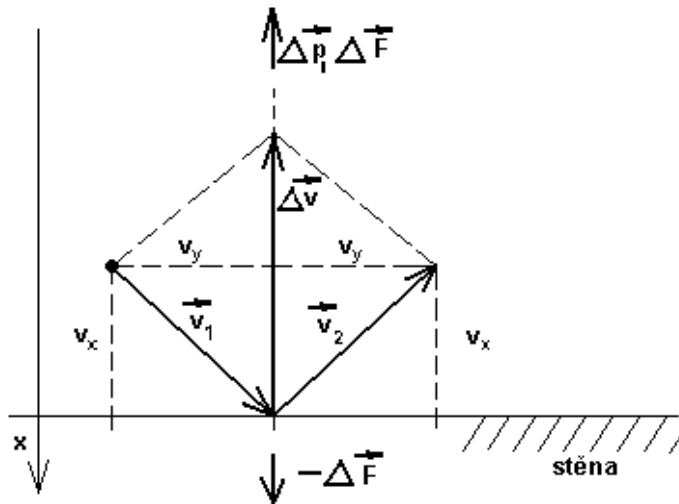
V této kapitole prozkoumáme vzájemné působení ideálního plynu (za termodynamické rovnováhy) s povrchem pevné látky, která ho obklopuje (stěny nádoby) a vysvětlíme (a vypočítáme) tlak plynu jako důsledek mechanických nárazů hmotných částic - molekul na tuto stěnu.

Z předchozích kapitol již víme, že plyn lze považovat za soustavu velkého počtu nepatrných hmotných částic – molekul, které se neustále pohybují tzv. neuspořádaným pohybem a srážejí se navzájem, i se stěnami vakuového systému.

V případě **ideálního plynu** pak můžeme zanedbat jejich vzájemné působení (síly). Molekuly se pak chovají jako **volné částice** a pohybují se (mezi srážkami) podle Newtonova zákona setrvačnosti **rovnoměrným přímočarým pohybem**. Důsledkem neuspořádaného pohybu a náhodných srážek jsou zcela náhodné jak velikosti rychlostí molekul tak i jejich směry pohybů, proto i na obklopující stěny dopadají molekuly také s libovolnými rychlostmi a pod zcela náhodnými úhly.

Jistě je velmi přijatelná představa, že se nepatrná molekula podobá malému pružnému míčku, který se odrazí od podlahy pod stejným úhlem (od kolmice) a se stejnou velikostí rychlosti jako dopadl - proto se vrátí zpět do stejné výšky, ze které padal. Při tomto **pružném odrazu** se tedy nezmění velikost rychlosti, pouze její směr - a nedochází ke ztrátě kinetické energie.

Na obrázku vidíme, jak při takovém odrazu vypadají vektory rychlosti dopadající a odražené molekuly :



Původní rychlost \vec{v}_1 (před dopadem) se po dopadu změní na \vec{v}_2 . Nastane tedy **změna rychlosti** :

$$\Delta\vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

Je zřejmé, že vektory rychlostí lze zapsat :

$$\vec{v}_1 = (v_x, v_y) \quad \vec{v}_2 = (-v_x, v_y)$$

Vektor změny rychlosti je tedy :

$$\Delta\vec{v} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1 = (-2v_x, 0)$$

A pro jeho velikost platí :

$$\Delta v = 2v_x.$$

Změně rychlosti molekuly $\Delta\vec{v}$ odpovídá ovšem **změna hybnosti** :

$$\Delta\vec{p} = m \cdot \Delta\vec{v}$$

jejíž velikost pak je:

$$\Delta p = m\Delta v = 2mv_x,$$

To podle **2. Newtonova zákona** znamená, že na molekulu ve směru od stěny působila síla:

$$\Delta\vec{F} = \frac{\Delta\vec{p}}{\Delta t}$$

Ale podle **3. Newtonova zákona** (akce a reakce) také molekula působila na stěnu silou stejně velikou, ale opačně orientovanou:

$$-\Delta\vec{F}$$

Tato síla je kolmá na stěnu a je zřejmou příčinou tlaku plynu.

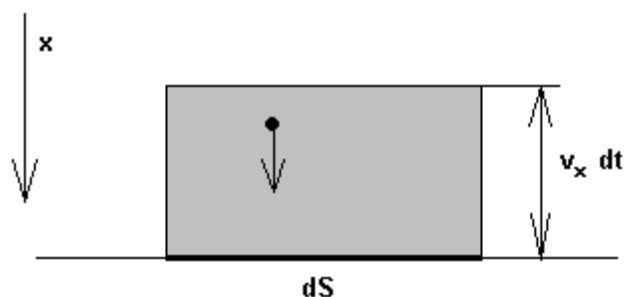
Nyní vypočítáme konkrétně, kolik molekul za čas dt dopadne na zvolenou plošku stěny dS . Aby molekula mohla na tuto stěnu vůbec dopadnout, musí vektor její rychlosti směřovat ke stěně – tedy při orientaci osy x podle obrázku musí být : $v_x > 0$.

Pro tuto souřadnici vektoru rychlosti, která spoluurčuje velikost rychlosti, bude zřejmě existovat nějaká (zatím neznámá) rozdělovací funkce $f(v_x)$, která určuje hustotu částic na ose v_x a která nám umožní vypočítat počet dN molekul {z celkového počtu N , v celém objemu plynu V }, jejichž souřadnice rychlosti se nachází v intervalu dv_x , tedy které mají souřadnice rychlosti v zadaném intervalu ($v_x, v_x + dv_x$):

$$dN = dN(v_x) = f(v_x) \cdot dv_x.$$

Ale všechny tyto molekuly za čas dt na stěnu nedopadnou, neboť některé jsou od stěny daleko. Tedy dopadnou pouze ty molekuly, jejichž vzdálenost od plošky dS není větší než $v_x dt$ (délka dráhy rovnoměrného pohybu rychlostí v_x za čas dt) - a to jsou všechny molekuly v objemu (viz obr.):

$$dS \cdot v_x \cdot dt.$$



Jak bylo výše řečeno, počet molekul $dN(v_x)$ je definován v celém objemu plynu V – potom v jednotkovém objemu je jich $\frac{dN(v_x)}{V}$ a uvažovaný objem velikosti $v_x dS dt$ obsahuje počet molekul:

$$\frac{dN(v_x)}{V} \cdot v_x dS dt.$$

Každá z těchto molekul během doby dt dopadne na dS a po odrazu od ní má změnu hybnosti $2mv_x$.

Tedy **celková změna hybnosti** všech těchto molekul bude :

$$dp' = \frac{dN(v_x)}{V} v_x 2mv_x dS dt = 2mv_x^2 \frac{dN(v_x)}{V} dS dt$$

Časová změna této hybnosti pak je síla, vlastně jen část celkové síly - od této skupiny molekul:

$$dF = \frac{dp'}{dt}$$

Když tuto sílu vydělíme velikostí plochy dS , dostaneme tlak, vlastně opět jen část celkového tlaku - od této skupiny molekul :

$$dp = \frac{dF}{dS} = \frac{dp'}{dt dS} = 2m v_x^2 \frac{dN(v_x)}{V}$$

A nakonec **výsledný tlak** na plošce dS je pak součtem (integrálem) přes všechny možné rychlosti v_x :

$$p = \int_{v_x=0}^{\infty} dp = \frac{2m}{V} \cdot \int_0^{\infty} v_x^2 dN(v_x)$$

po dosazení za počet částic dostaneme:

$$p = \frac{2m}{V} \cdot \int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x.$$

Uvážíme-li, že žádný směr rychlostí není při neuspořádaném pohybu preferovaný, pak rozdělovací funkce souřadnic musí být sudá :

$$f(v_x) = f(-v_x),$$

Pak můžeme rozšířit integrační obor a po jednoduché úpravě vznikne v rovnici zřejmá střední hodnota kvadrátu souřadnice rychlosti :

$$p = \frac{2m}{V} \frac{1}{2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x \cdot \frac{N}{N} = \frac{m}{V} \cdot \overline{v_x^2} \cdot N.$$

Tuto střední hodnotu lze jednoduše bez výpočtu odvodit použitím vztahu pro velikost rychlosti a následným úsudkem :

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

Představíme si formálně zapsanou střední hodnotu levé i pravé strany a uvážíme, že všechny tři střední hodnoty na pravé straně musí být stejné (protože žádná souřadnice při neuspořádaném pohybu není preferována) :

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2}$$

Tedy střední hodnota kvadrátu souřadnice rychlosti má jednoduchou souvislost se známou střední hodnotou kvadrátu velikosti rychlosti :

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

Po dosazení do poslední rovnice pro tlak a po malé úpravě (vynásobení a vydělení dvojkou) uvidíme, že vlastně obsahuje veličinu celkové kinetické energie všech molekul plynu, což se u ideálního plynu rovná vnitřní energii :

$$p = \frac{m}{V} \cdot \frac{1}{3} \overline{v^2} \cdot N \cdot \frac{2}{2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_k}{V} = \frac{2}{3} \cdot \frac{U}{V}$$

Po vynásobení objemem :

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot U$$

Součin pV je tedy mírou nejen množství látky, ale také vnitřní energie.

Často se uvádí tvar pro jednotkový objem plynu :

$$p = \frac{2}{3} \cdot U$$

základní rovnice kinetické teorie

Tato rovnice už v první polovině 19. století ukázala jednoznačné spojení termodynamických veličin s mechanickými vlastnostmi částic plynu a položila základ dále úspěšně rozvíjené statistické termodynamice, později pak na kvantovém základě.

Za vnitřní energii ještě dosadíme vyjádření pomocí teploty, které jsme našli v minulé kapitole :

$$U = \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T$$

A dostaneme :

$$p \cdot V = \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{2} \cdot \nu \cdot R \cdot T = \nu \cdot R \cdot T$$

Vznikla tedy známá rovnice :

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$$

stavová rovnice ideálního plynu

Aplikací zákonů klasické mechaniky na termodynamickou soustavu jsme dostali přesný standardní tvar stavové rovnice ideálního plynu se všemi čtyřmi stavovými veličinami.

Na závěr tohoto odstavce, který přinesl velmi zásadní výsledek, uvedeme překvapivý fakt : ukázalo se, že výchozí předpoklad našeho výpočtu – pružné srážky molekul se stěnami - **je chybný**.

Ve skutečnosti pouze část molekul (např. 50 %) se odráží od povrchu pružně – ostatní odrazy jsou výrazně nepružné, tzn. rychlost odražené molekuly je menší než rychlost molekuly dopadající (část kinetické energie dopadající molekuly se přemění na teplo).

Tento proces je pak dále zkomplikován tzv. jevem adsorpce, při kterém jsou molekuly „zachyceny“ povrchovými silami a určitou dobu na povrchu setrvávají, a teprve po uplynutí této doby se od povrchu odpoutávají (tzv. jev desorpce) - přitom jejich rychlost může být menší i větší než původní rychlost dopadu.

??

Situaci zachraňuje velký počet molekul plynu a předpoklad **termodynamické rovnováhy plynu** – včetně **stěn nádoby**, která plyn uzavírá. To konkrétně znamená, že plyn i stěny musí mít stejnou a stálou teplotu (tento stav podle 1. principu termodynamiky vždy nastane – po uplynutí tzv. **relaxační doby**).

Pak budou mít molekuly na stěnu dopadající a molekuly stěnu opouštějící v průměru stejné rychlosti - jako při pružném odrazu. Kdyby totiž byly různé, například kdyby molekula, která opouští stěnu, měla nižší rychlost – tedy nižší kinetickou energii – rozdíl energií by dostala stěna a musela by se zahřát na vyšší teplotu – což je spor s předpokladem rovnovážného stavu