Kinetická teorie ideálního plynu

The dynamical theory also tells us what will happen if molecules of different masses are allowed to knock about together. The greater masses will go slower than the smaller ones, so that, on an average, every molecule, great or small, will have the same energy of motion.

James Clerk Maxwell,
„Molecules“, *Nature*, Sept. 1873, pp. 437-441.

8.

Kinetická teorie ideálního plynu,
Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí,
rozdělení energií,
mezimolekulové srážky,
srážkový průřez,
frekvence srážek,
střední volná dráha.

Kinetická teorie (ideálního) plynu

Nutnou podmínkou bimolekulární elementární reakce je setkání molekul…

Předpoklady modelu:

(1) soubor velkého počtu kulových částic o hmotnosti m a průměru d, které vykonávají náhodné (tlak plynu je izotropní) translační pohyby (ne vibrace a rotace)

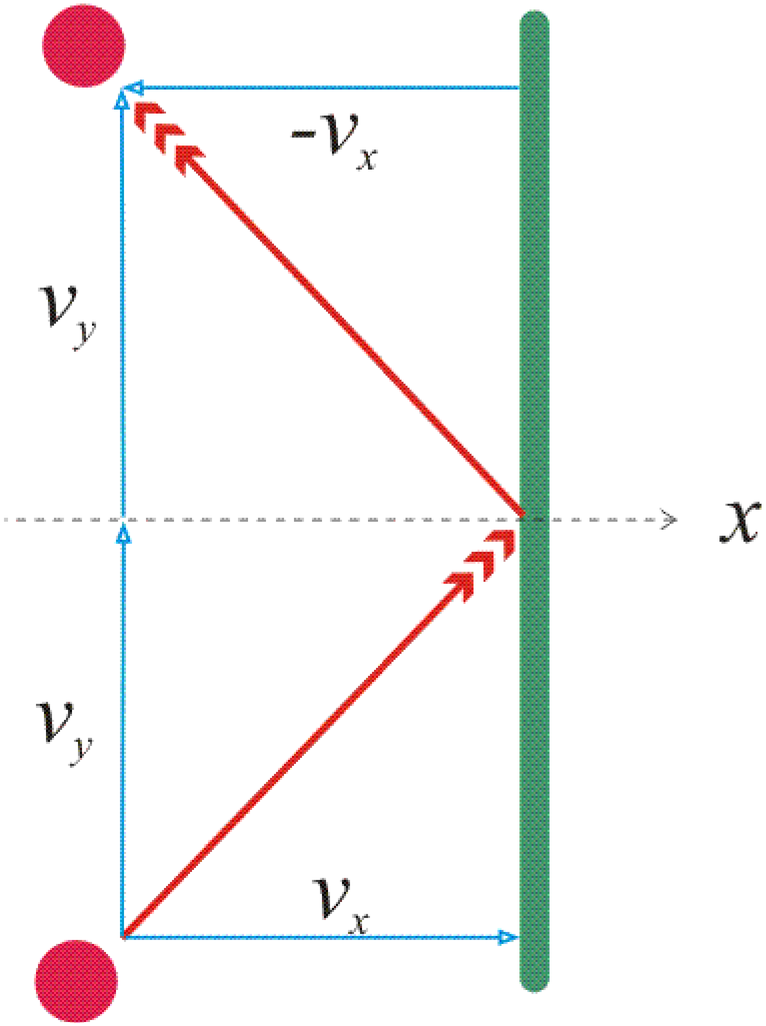
(2) $d \ll \lambda$ … průměr d je zanedbatelný vůči střední volné dráze λ

(3) částice interagují jen pružnými srážkami (zachovává se hybnost)
… srážky zajišťují ustanovení rovnovážného rozdělení
(z maximálního chaosu na úrovni molekul vyvstane makroskopický zákon)

základní veličiny:

hmotnost m, délka λ, čas $\frac{1}{z}$ $\longrightarrow$ libovolná mechanická vlastnost

TLAK PLYNU



$\text{tlak} = \dfrac{\perp\ \text{síla}}{\text{plocha}}$ ← nárazy částic na stěnu

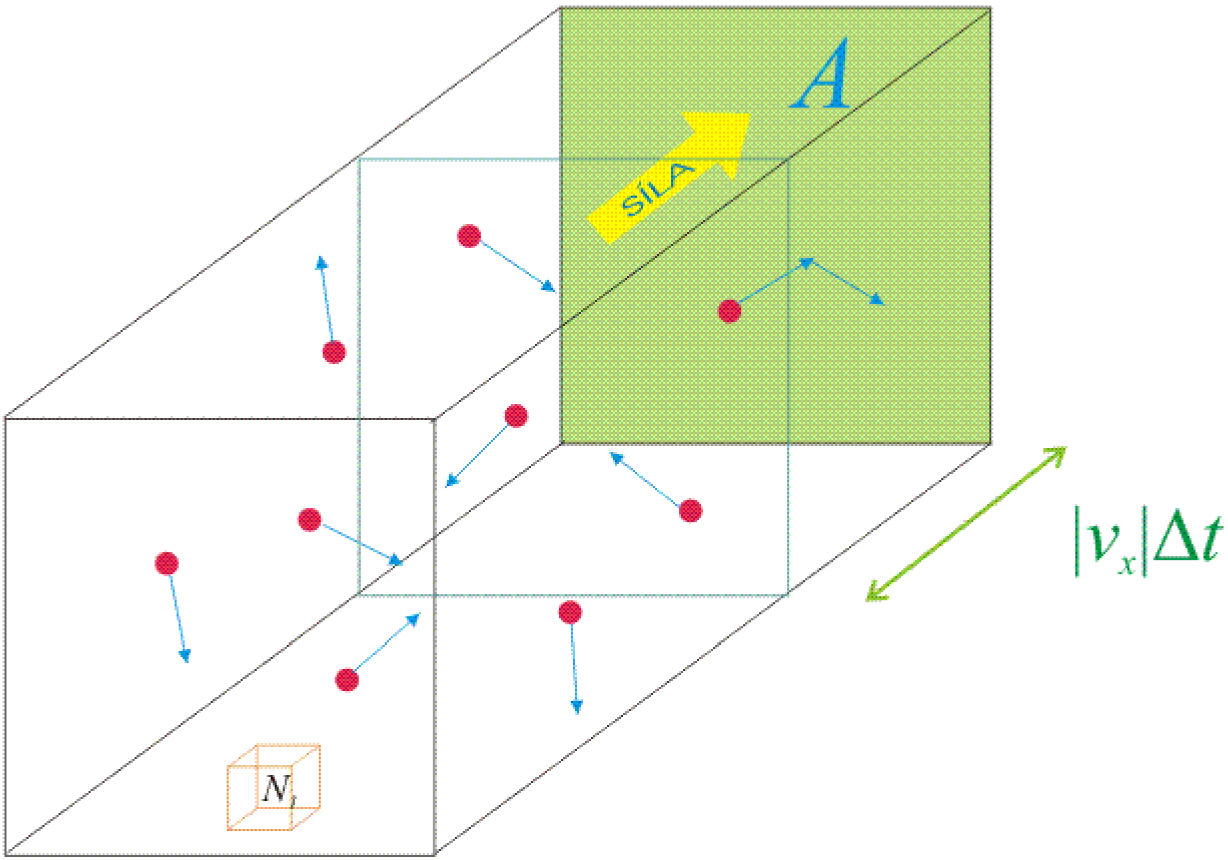
(fluktuace, průměr)

srážka:

$mv_x \longrightarrow -mv_x$ (v_y a v_z se nemění)

změna hybnosti jedné částice:

$\Delta mv_x = 2|mv_x|$



počet nárazů za čas Δt =
počet částic, které
dorazí ke stěně za Δt :

$$\underbrace{|v_x|\Delta t}_{\text{délka}} \times \underbrace{A}_{\text{plocha}} \times N_1 \times \underbrace{\frac{1}{2}}_{\text{ke stěně}}$$

N_1 je hustota částic

(= počet částic v jednotce objemu)

celková změna hybnosti za Δt : $\frac{1}{2} N_1 A |v_x| \Delta t \times 2m|v_x| = m N_1 A v_x^2 \Delta t$

Newton: $F = \frac{dmv}{dt}$ ... $F = m N_1 A v_x^2$, $p = \frac{F}{A} = m N_1 v_x^2$

v_x^2 je průměrné ... $\langle v_x^2 \rangle$ ... $p = m N_1 \langle v_x^2 \rangle$

v_x^2 je průměrné ... $\left\langle v_x^2 \right\rangle$ ... $p = mN_1 \left\langle v_x^2 \right\rangle$

nádoba s plynem je v klidu $\leftarrow$ pohyb částic je náhodný, izotropní

$$\Rightarrow \left\langle v_x^2 \right\rangle = \left\langle v_y^2 \right\rangle = \left\langle v_z^2 \right\rangle$$

rychlost je vektor: $(\vec{v})^2 = |\vec{v}|^2 = \vec{v}.\vec{v} = v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

střední kavdaratická rychlost: $c^2 = \left\langle v^2 \right\rangle = \left\langle v_x^2 \right\rangle + \left\langle v_y^2 \right\rangle + \left\langle v_z^2 \right\rangle = 3\left\langle v_x^2 \right\rangle = 3\left\langle v_y^2 \right\rangle = 3\left\langle v_z^2 \right\rangle$

$$\Rightarrow \left\langle v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{3}c^2 \quad \rightarrow \quad p = mN_1 \left\langle v_x^2 \right\rangle = p = \frac{1}{3}mN_1c^2$$ (ideální monoatomický plyn)

$$N_1 = \frac{N}{V} = \frac{nN_\mathrm{A}}{V} \quad \Rightarrow \quad p = \frac{1}{3}m\frac{nN_\mathrm{A}}{V}c^2 \quad \Rightarrow \quad pV = nRT = nN_\mathrm{A}kT = \frac{1}{3}nN_\mathrm{A}mc^2$$

$c = \left(\frac{3kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ ... $E_\mathrm{tr} = \frac{1}{2}mc^2 = \frac{1}{2}m\frac{3kT}{m} = \frac{3}{2}kT = 3\times\frac{1}{2}kT$ ... ekvipartiční princip

STŘEDNÍ HODNOTY A DISTRIBUCE

diskrétní hodnoty :

$X_1 \quad X_2 \quad X_3, \quad \dots, \quad X_i \quad \dots, \quad X_z$ výsledky měření

$N_1 \quad N_2 \quad N_3 \quad \dots, \quad N_i \quad \dots, \quad N_z$ četnost výsledku $\sum N_i = N$ $\quad [N \to \infty]$

střední hodnota: $\langle X \rangle = \dfrac{\sum X_i N_i}{\underbrace{\sum N_i}_{N}} = \sum X_i \underbrace{\dfrac{N_i}{N}}_{P_i} = \langle X \rangle = \sum X_i P_i, \quad P_i = \dfrac{N_i}{N}, \quad \sum P_i = 1$

spojité hodnoty:

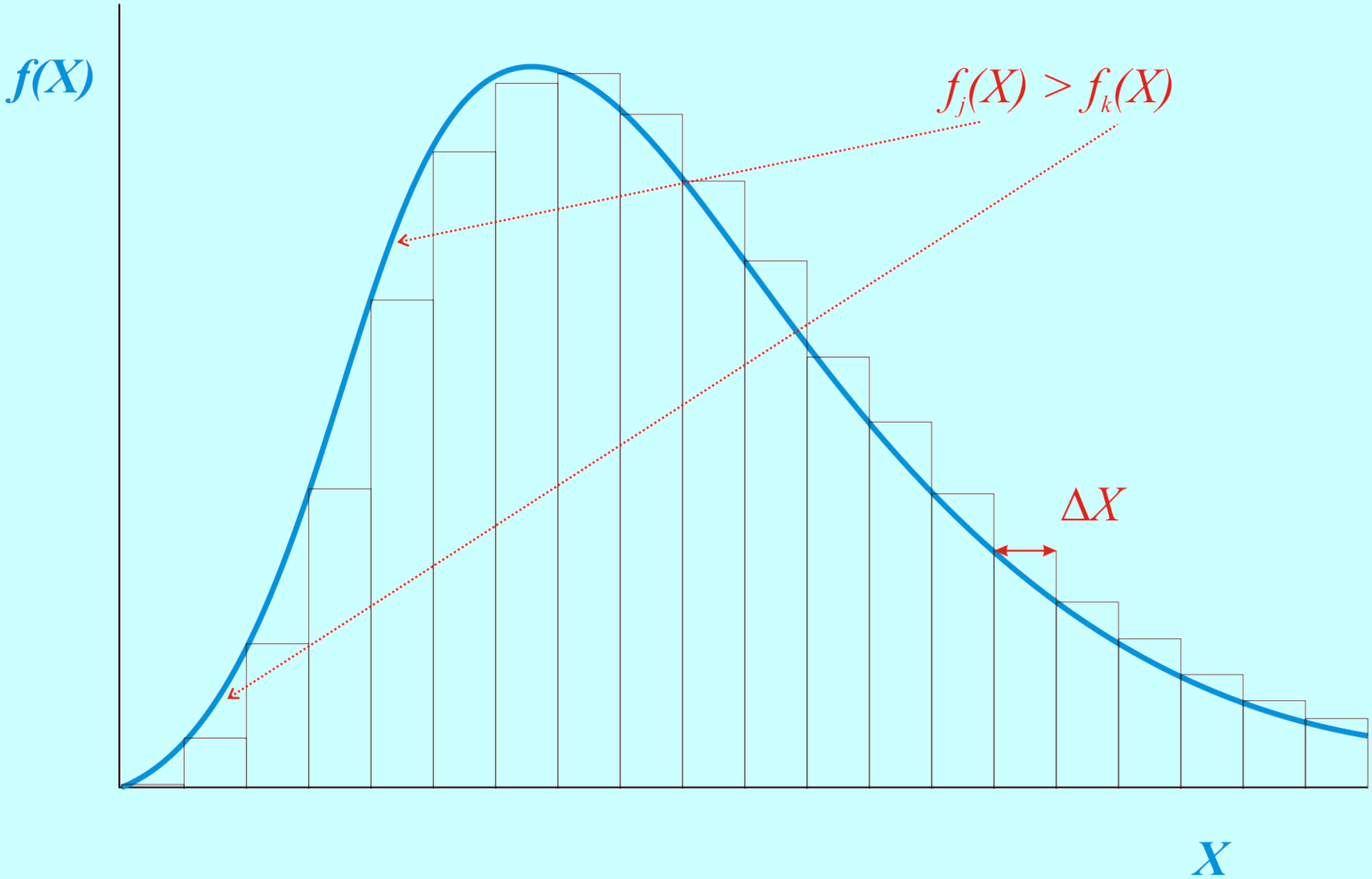
přibližně:

$N(X)$ je počet měření, kdy hodnota padne do intervalu $(X + \Delta X)$ ... $P(X)$

$$\Rightarrow \quad P(X) = \frac{N(X)}{N} \quad \dots \quad N(X) \propto \Delta X \Rightarrow P(X) \propto \Delta X \quad \text{pro malé } \Delta X$$

$$\Rightarrow \quad P(X) = f(X)\Delta X$$

$\langle X \rangle \approx \sum\limits_{\text{intervaly}} X_i P(X_i) = \sum\limits_{\text{intervaly}} X_i f(X_i)\Delta X$ ... platí tím lépe, čím je ΔX menší


$f(X)$
$f_j(X) > f_k(X)$
ΔX
X

spojité hodnoty:

přesně: $\Delta X \rightarrow dX, \quad \sum \rightarrow \int$

$$\langle X\rangle \approx \sum_{\text{intervaly}} X_i P(X_i) = \sum_{\text{intervaly}} X_i f(X_i)\Delta X \quad \rightarrow \quad \langle X\rangle = \int X f(X)\, dX$$

$$P(X) = f(X)\Delta X \quad \rightarrow \quad dP = f(X)\, dX, \qquad \int dP = \int f(X)\, dX = 1$$

rozdělovací (distribuční) funkce $f(X)$ je nástroj k výpočtu pravděpodobnosti;
$f(X)$ určuje pravděpodobnost toho, že vlastnost leží v intervalu $X + dX$

MĚŘENÍ VÍCE NEZÁVISLÝCH VLASTNOSTÍ SOUČASNĚ X & Y

diskrétní: $P(X_i, Y_i) = P(X_i)P(Y_i)$

příklad: 1000 lidí = 495 mužů + 505 žen ... $P(\text{muž}) = 0.495$, $P(\text{žena}) = 0.505$

110 leváků + 890 praváků ... $P(\text{levák}) = 0.110$, $P(\text{pravák}) = 0.890$

$P(\text{muž, levák}) = 0.495 \times 0.110 = 0.054 \ \ (1:18.5)$

spojité: X padne do $X + dX$ ... $dP(X) = f(X)dX$

Y padne do $Y + dY$ ... $dP(Y) = f(Y)dY$

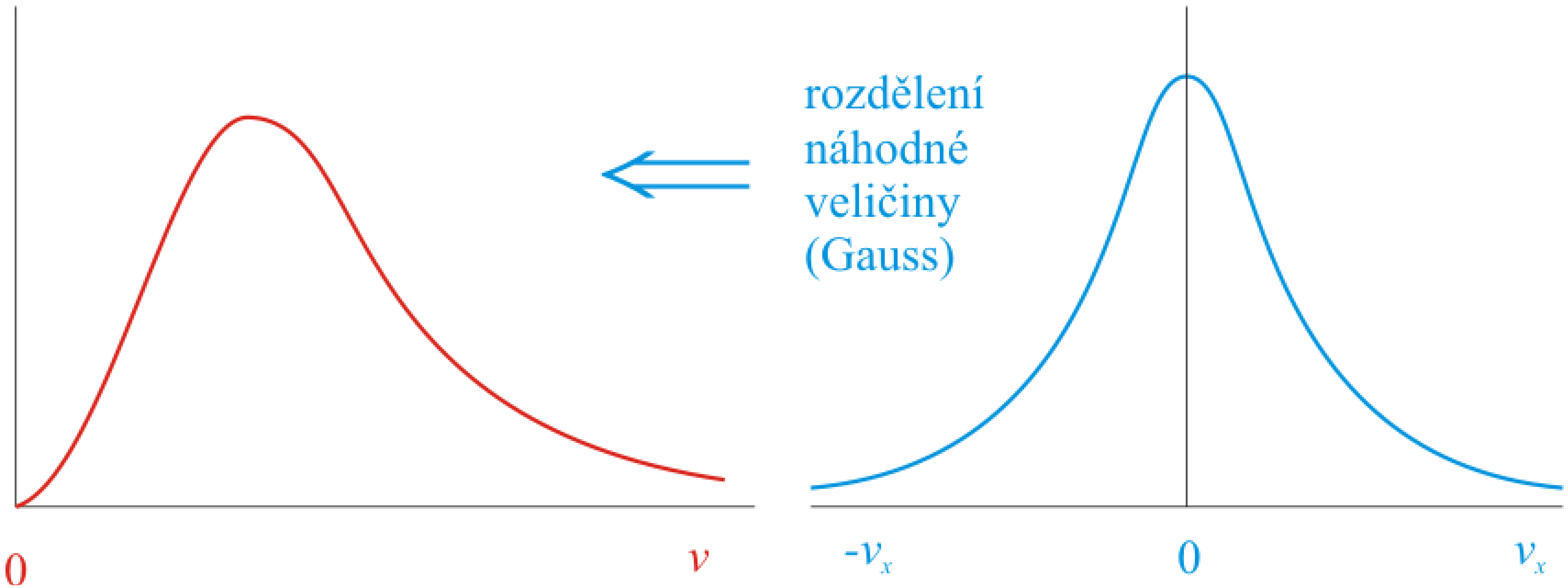
$$dP = f(X,Y)dXdY = dP(X)dP(Y) = f(X)f(Y)dXdY$$

pravděpodobnost toho, že X padne do intervalu $(X + dX)$

a Y současně padne do intervalu $(Y + dY)$

pravděpodobnost nezávislých jevů se násobí $\left[\text{návod na vytvoření } f(X,Y)\right]$

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí - *kvalitativní posouzení:*



$$v \geq 0 \qquad\qquad v_x \in (-\infty, \infty)$$

$$P(0) = 0 \qquad\qquad P(-v_x) = P(v_x)$$

$$P(\infty) \to 0 \qquad\qquad P(-\infty) = P(\infty) \to 0$$

$$\langle v \rangle \neq 0 \qquad\qquad \langle v_x \rangle = 0$$

DISTRIBUCE MOLEKULOVÝCH RYCHLOSTÍ

(1) vzájemná nezávislost složek: v_x, v_y, v_z jsou vzájemně nezávislé $\Rightarrow$

$$F\left(v_x, v_y, v_z\right) dv_x\, dv_y dv_z = f\left(v_x\right) f\left(v_y\right) f\left(v_z\right) dv_x\, dv_y dv_z$$

(2) nezávislost velikosti $\left|\vec{v}\right| = \left|v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}\right|$ na směru:

příklad : (1, 2, 3) má stejnou pravděpodobnost jako (–3, 1, 2) ... $v = \sqrt{14}$ km s^{-1}

$F\left(v_x, v_y, v_z\right)$ závisí pouze na $\left|\vec{v}\right|$, ne na složkách $\Rightarrow$

$$F\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) = f\left(v_x\right) f\left(v_y\right) f\left(v_z\right) = f\left(v_x^2\right) f\left(v_y^2\right) f\left(v_z^2\right)$$

$$f\left(v_x\right) = f\left(v_x^2\right)$$

$$f(v_x) = f(v_x^2)$$

příklad :

v_x	$+1$	$+2$	$+3$	$\mathrm{km\ s^{-1}}$
N_i	3	6	1	$\sum N_i = 10$
P_i	0.3	0.6	0.1	$\sum P_i = 1$
v_x^2	1	4	9	$\mathrm{km^2\ s^{-2}}$

$$\langle v_x \rangle = \frac{1\times 3 + 2\times 6 + 3\times 1}{10} = \frac{18}{10} = 1.800 \neq \sqrt{\langle v_x^2 \rangle}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1\times 3 + 4\times 6 + 9\times 1}{10} = \frac{36}{10} = 3.6 \quad \ldots \quad \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = 1.897$$

$$P(v_x = 2) = P(v_x^2 = 4) = \frac{6}{10} = 0.60 \quad \ldots \quad f(v_x) = f(v_x^2)$$

pravděpodobnosti jsou stejné, střední hodnoty se liší

$$F\left(v_x^2+v_y^2+v_z^2\right)=f\left(v_x^2\right)f\left(v_y^2\right)f\left(v_z^2\right),\qquad f\left(v_x\right)=f\left(v_x^2\right)$$

$$e^x e^y e^z=e^{(x+y+z)}\quad\Rightarrow\quad e^{\left(x^2+y^2+z^2\right)}=e^{x^2}e^{y^2}e^{z^2};$$

$$v^2=v_x^2+v_y^2+v_z^2\qquad\left[v\neq v_x+v_y+v_z\right]$$

$$f\left(-v_x\right)=f\left(v_x\right)=f\left(\left|v_x\right|\right)=f\left(v_x^2\right)=K\exp\left(\pm\xi v_x^2\right)$$ ... obecná exponenciála

$$\boxed{\pm?}\quad\lim_{v_x\to\infty}f\left(v_x\right)=0\quad\Rightarrow\quad\boxed{-}$$

integrály z Gaussových funkcí:

$I_n=\int_0^\infty x^n e^{-ax^2}dx;\quad n=$	0	1	2	3	4
$I_n=$	$\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2a}$	$\frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2a^2}$	$\frac{3}{8}\left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{\frac{1}{2}}$

$$f(v_x) = f(v_x^2) = K\exp(-\xi v_x^2)$$

$$v_x \in (-\infty, \infty), \quad |v_x| \in \langle 0, \infty)$$

normalizace: $\int\limits_{-\infty}^{\infty} dP = 1 = 2\int\limits_{0}^{\infty} f(v_x)\,dv_x = 2K\int\limits_{0}^{\infty} \exp(-\xi v_x^2)\,dv_x = K\left(\dfrac{\pi}{\xi}\right)^{\frac{1}{2}} = 1$

$$\Rightarrow \quad K = \left(\frac{\xi}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \longrightarrow f(v_x) = \left(\frac{\xi}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\xi v_x^2)$$

střední kvadratická rychlost (výpočet pomocí rozdělovací funkce):

$$\langle v_x^2 \rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \underbrace{f(v_x)\,dv_x}_{dP} = \left(\frac{\xi}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp(-\xi v_x^2)\,dv_x = \left(\frac{\xi}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \times 2 \times \underbrace{\frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{\xi^3}\right)^{\frac{1}{2}}}_{I_2} = \frac{1}{2\xi}$$

$$c^2 = 3\langle v_x^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad c^2 = \frac{3}{2\xi} = \frac{3kT}{m}\,[\text{vyjádření tlaku}] \Rightarrow \quad \xi = \frac{m}{2kT}$$

Maxwell (1860) - Boltzmannovo rozdělení :

$$f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2}\frac{1}{kT}\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_x}{kT}\right)$$

$\left[\text{Gaussovo rozdělení náhodné veličiny s maximem pro } v_x = 0\right]$

rozdělení $|\vec{v}|$:

$$F(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)\, f(v_y)\, f(v_z) =$$

$$F(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2}\frac{1}{kT}\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2}\frac{1}{kT}\right) \quad \ldots \quad \frac{mv^2}{2} = \varepsilon \;\rightarrow\; \text{rozdělení energie}$$

$F(v)$ je normalizována:

$$F(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2}\frac{1}{kT}\right)$$

$$\int_0^\infty x^2 e^{-ax^2}\,dx = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_0^\infty F(v)\,dv = \int_0^\infty 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2}\frac{1}{kT}\right) dv = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^2 e^{\left(-\frac{mv^2}{2}\frac{1}{kT}\right)} dv$$

$$x = v, \quad a = \frac{m}{2kT}; \;\; \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4}\left(\pi\frac{\pi^3}{\pi^3}\frac{2^3k^3T^3}{m^3}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4}\left(\frac{\pi}{\pi^{2/3}}\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} = \frac{1}{4}\left(\pi^{1/3}\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$1 = \cancel{4}\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{\cancel{4}}\left(\pi^{1/3}\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{3}{2}} = \pi\left(\pi^{1/3}\frac{\cancel{m}}{\cancel{2}\pi\,\cancel{kT}}\frac{\cancel{2}\,\cancel{kT}}{\cancel{m}}\right)^{\frac{3}{2}} = \pi\left(\frac{\pi^{1/3}}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} = \pi\left(\pi^{-2/3}\right)^{\frac{3}{2}} = 1$$

$$F(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2}\frac{1}{kT}\right) \quad \ldots \quad \frac{\mathrm{kg}^{3/2}\ \mathrm{s}^3\ \mathrm{K}^{3/2}}{\mathrm{kg}^{3/2}\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{K}^{3/2}}\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}^2} = \frac{\mathrm{s}}{\mathrm{m}}$$

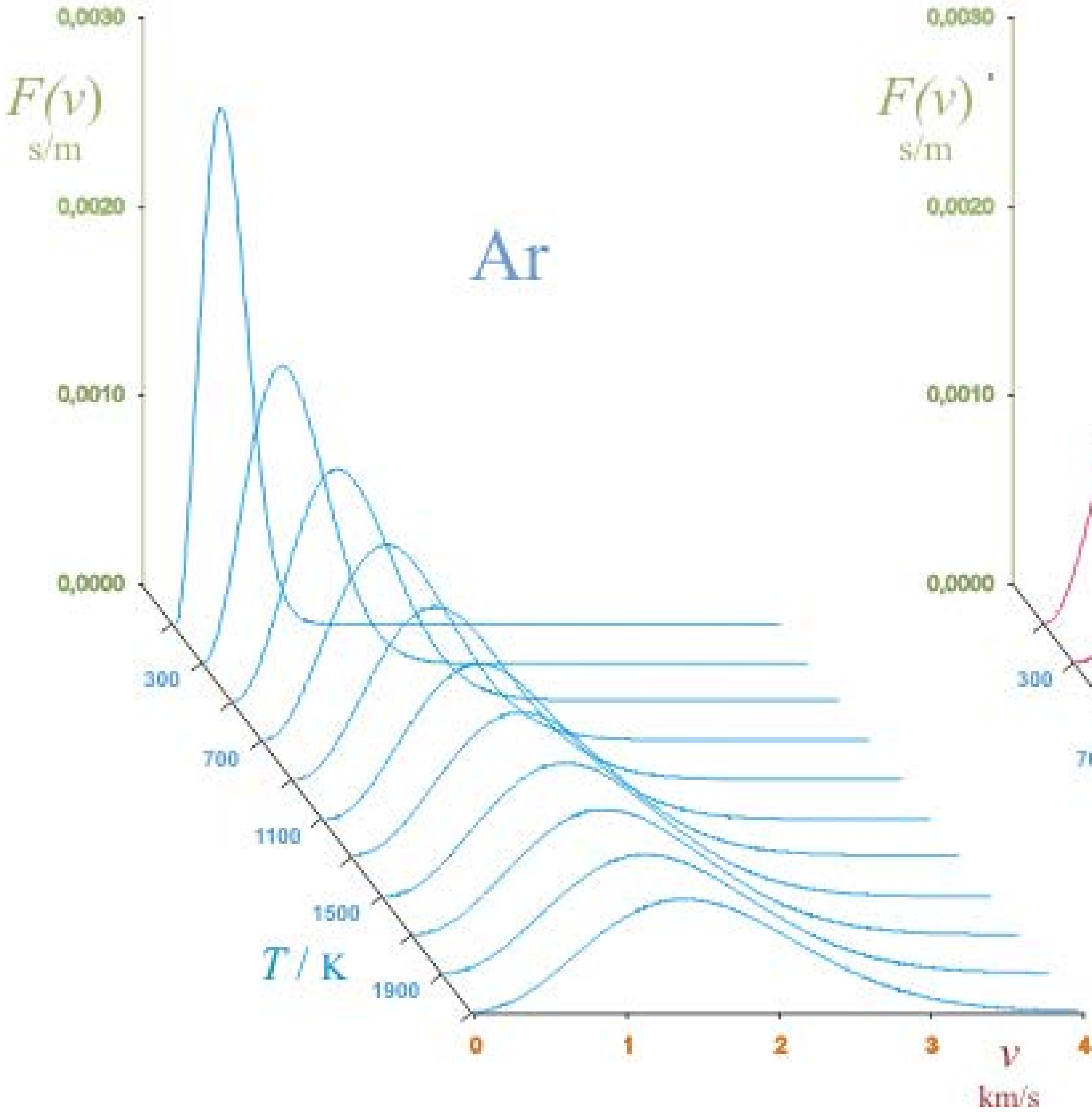
$$F(v) = 4\pi\left(\frac{m_\mathrm{u}}{2\pi k}\right)^{\frac{3}{2}} \times \left(\frac{m_\mathrm{r}}{\mathrm{T}}\right)^{\frac{3}{2}} \times v^2 \times \exp\left\{\left(-\frac{m_\mathrm{u}}{2k}\right)\left(\frac{m_\mathrm{r} v^2}{T}\right)\right\}$$

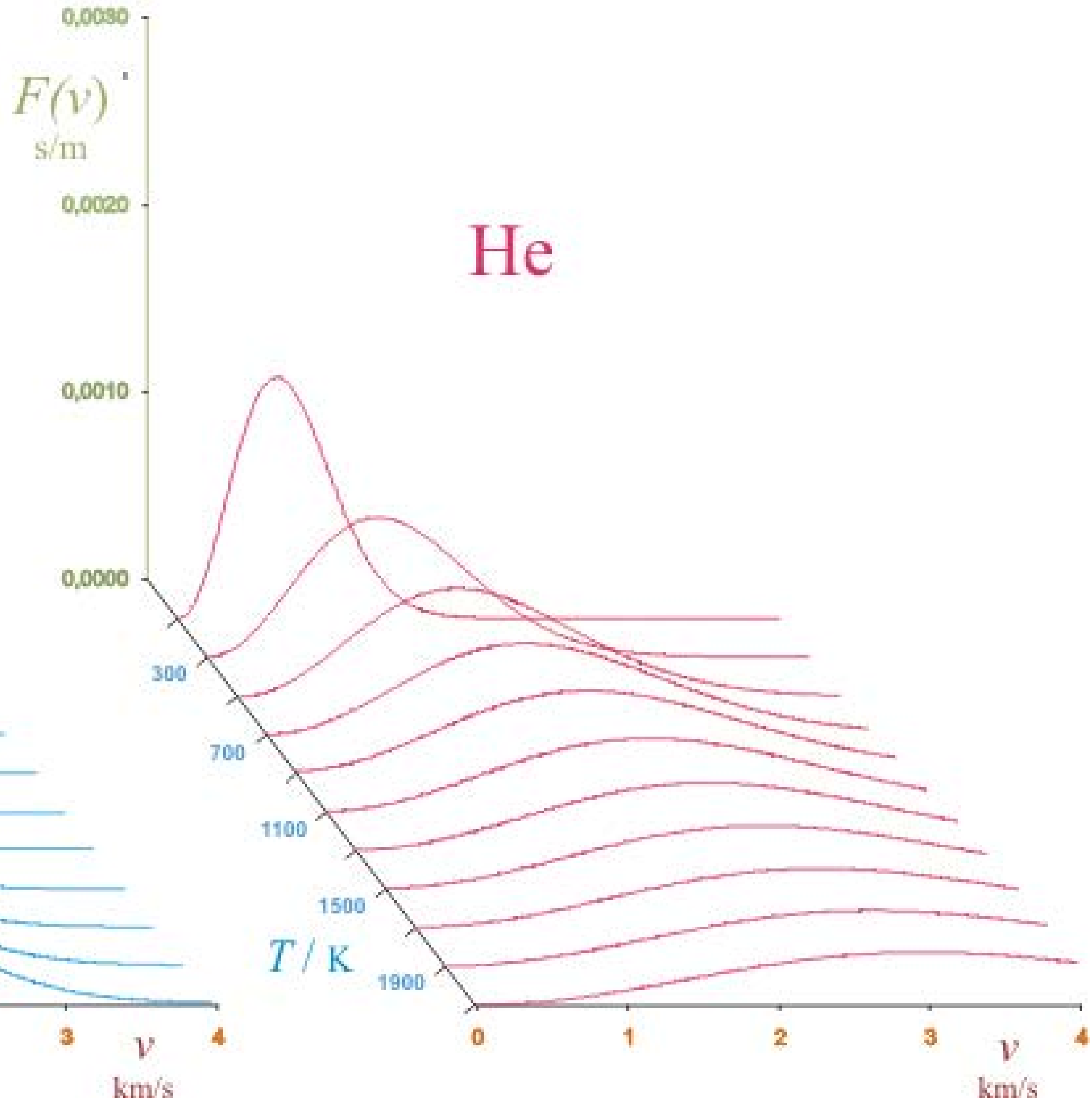
$$\pi = 3{,}14159; \quad m_\mathrm{u} = 1.660538 \times 10^{-27}\,\mathrm{kg}; \quad k = 1.38065 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$$

$$c^* = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \rightarrow \max F(v):\quad F(c^*) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2kT}{m}\right)\exp\left(-\frac{m}{2}\frac{1}{kT}\frac{2kT}{m}\right)$$

$$F(c^*) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2kT}{m}\right)\exp\left(-\frac{m}{2}\frac{1}{kT}\frac{2kT}{m}\right) = 4\pi\left(\frac{m^{3/2}}{2^{3/2}\pi^{3/2}k^{3/2}T^{3/2}}\frac{2kT}{m}\right)\exp\left(-\frac{\cancel{m}}{\cancel{2}}\frac{1}{\cancel{kT}}\frac{\cancel{2}\,\cancel{kT}}{\cancel{m}}\right) =$$

$$= 2\times\left(\frac{2^{1/2}m^{1/2}}{\pi^{1/2}k^{1/2}T^{1/2}}\right)\frac{1}{e} = \frac{2}{e}\left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8m}{e^2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \ldots \quad \frac{\mathrm{kg}^{1/2}\ \mathrm{s\ K}}{\mathrm{kg}^{1/2}\ \mathrm{m\ K}} = \frac{\mathrm{s}}{\mathrm{m}}$$


0,0030
$F(v)$
s/m
0,0020
0,0010
0,0000
Ar
300
700
1100
1500
1900
T / K
0
1
2
3
4
v
km/s


0,0030
$F(v)$
s/m
0,0020
0,0010
0,0000
He
300
700
1100
1500
1900
T / K
0
1
2
3
4
v
km/s

střední rychlost $\langle v \rangle$:

$$\overline{c} = \langle v \rangle = \int_0^\infty v F(v)\, dv \xrightarrow{I_1} \overline{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

střední kvadratická rychlost $\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$:

$$c = \langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

nejpravděpodobnější rychlost c^*:

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0 \;\Rightarrow\; c^* = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$c = 1.225\, c^*, \qquad \overline{c} = 1.128\, c^*$$

$$\boxed{c > \overline{c} > c^*}$$

rychlost molekul je měřitelná

při 25° C:

		c / m s^{-1}
He	⋯	1256
Ar	⋯	592
N_2	⋯	475
CO_2	⋯	379
C_6H_6	⋯	284

SRÁŽKY (vzájemné, se stěnou)

frekvence srážek je základní časový parametr plynu

(rozhoduje o rychlostech fyzikálních i chemických dějů a ustavení rovnováhy)

MEZIMOLEKULOVÉ SRÁŽKY

model : srážková trubice (ST) - jedna částice se pohybuje rychlostí $\bar{c}$ po dobu Δt

základna ST ... srážkový průřez: $\sigma\left(=\pi d^2\right)$

délka ST: $\bar{c}\Delta t$

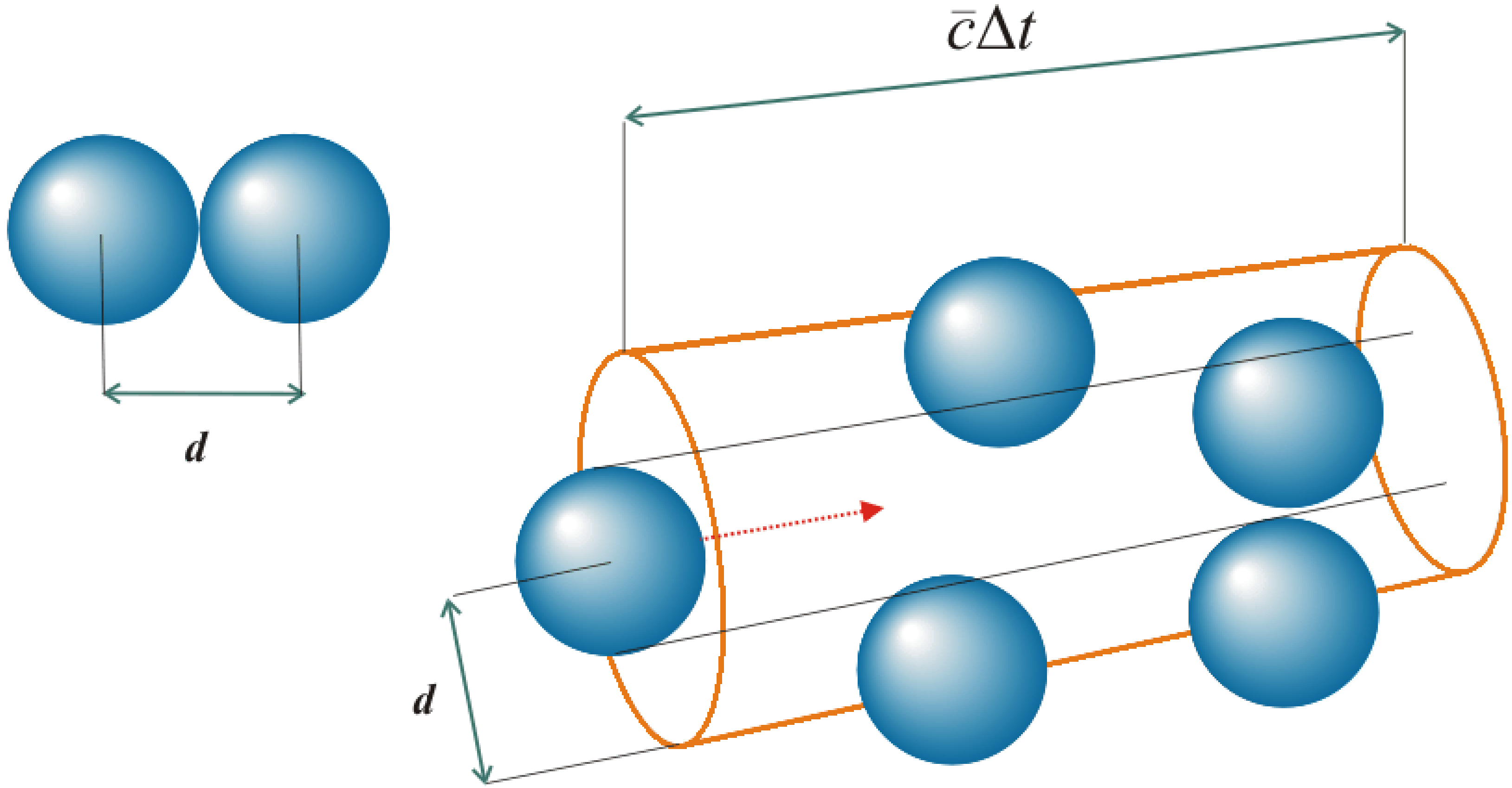
počet nárazů za Δt = počet částic v trubici = (objem ST) $\times N_1 = \sigma\bar{c}\Delta t N_1$

počet nárazů za časovou jednotku $= \sigma\bar{c}N_1$

částice se hýbou v průměru rychlostí $\bar{c}$, průměrná vzájemná orientace $\vec{v}$ je 90°

$$\Rightarrow \bar{c}_{\text{rel}} = \sqrt{2}\,\bar{c}$$

SRÁŽKOVÁ TRUBICE



FREKVENCE VZÁJEMNÝCH SRÁŽEK $\mathrm{A}\cdots\mathrm{A}$

1 částice: $z = \sqrt{2}\,\sigma\bar{c}\,\frac{N}{V} = \sqrt{2}\,\sigma\bar{c}\,\frac{p}{kT}$ $\left[\leftarrow pV = nRT = \frac{N}{N_\mathrm{A}}RT = NkT\right]$

všechny částice: $z \times \frac{1}{2} N$ $[\text{srážka } \mathrm{A}\cdots\mathrm{A}' \equiv \mathrm{A}'\cdots\mathrm{A}]$

v jednotkovém objemu za jednotku času: $Z_\mathrm{AA} = \frac{1}{2} z \frac{N}{V} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma\bar{c}\left(\frac{N}{V}\right)^2$

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \rightarrow \quad Z_\mathrm{AA} = \sigma\left(\frac{4kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{N}{V}\right)^2 = \sigma\left(\frac{4kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} N_\mathrm{A}^2 [\mathrm{A}]^2$$

$$[\mathrm{A}] = \frac{n_\mathrm{A}}{\mathrm{V}}, \quad \sigma = \pi d^2$$

N_2, $T = 25°\,\mathrm{C}$, $p^{\ominus}$, $d = 280\ \mathrm{pm}$ ... $Z_\mathrm{AA} = 5\times 10^{34}\ \mathrm{s}^{-1}\ \mathrm{m}^{-3}$

FREKVENCE VZÁJEMNÝCH SRÁŽEK $\mathrm{A}\cdots\mathrm{B}$

$$m \longrightarrow \mu = \frac{m_\mathrm{A} m_\mathrm{B}}{m_\mathrm{A} + m_\mathrm{B}} \Rightarrow \bar{c}_\mathrm{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\sigma \longrightarrow \pi\left(\frac{d_\mathrm{A} + d_\mathrm{B}}{2}\right)^2, \ \text{počet } \mathrm{A}\cdots N, \ \text{počet } \mathrm{B}\cdots N'$$

počet srážek jedné A s N' B: $\sigma\bar{c}_\mathrm{rel}\dfrac{N'}{V}$; N částic A s N' částic B: $\sigma\bar{c}_\mathrm{rel}\dfrac{N'}{V}N$

v jednotkovém objemu za jednotku času: $Z_\mathrm{AB} = \sigma\bar{c}_\mathrm{rel}\dfrac{N'}{V}\dfrac{N}{V}$

$$Z_\mathrm{AB} = \sigma\bar{c}_\mathrm{rel}\frac{N'}{V}\frac{N}{V} = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{NN'}{V^2}\right) = \sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}} N_\mathrm{A}^2[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

Střední relativní rychlost částic A a B

$$\bar{c}_\mathrm{A} = \left(\frac{8kT}{\pi m_\mathrm{A}}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad \bar{c}_\mathrm{B} = \left(\frac{8kT}{\pi m_\mathrm{B}}\right)^{\frac{1}{2}};$$

průměrný úhel vektorů rychlosti částic A a B je $\pi/2$

$$(\bar{c}_\mathrm{rel})^2 = \left(\frac{8kT}{\pi m_\mathrm{A}}\right) + \left(\frac{8kT}{\pi m_\mathrm{B}}\right) = \left(\frac{8kT}{\pi}\right)\left(\frac{1}{m_\mathrm{A}} + \frac{1}{m_\mathrm{B}}\right) = \frac{8kT}{\pi}\frac{m_\mathrm{A} + m_\mathrm{B}}{m_\mathrm{A} m_\mathrm{B}} = \frac{8kT}{\pi}\frac{1}{\mu};$$

$$\bar{c}_\mathrm{rel} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{\frac{1}{2}};$$

μ je redukovaná hmotnost

STŘEDNÍ VOLNÁ DRÁHA λ

za jednotku času urazí částice dráhu rovnou $\bar{c}$ a srazí se z-krát (průměrná doba mezi srážkami je 1/z)

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{z} = \cancel{\bar{c}} \times \frac{kT}{\sqrt{2}\,\sigma\,\cancel{\bar{c}}\,p} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma}\frac{kT}{p}$$

CO_2, 25° C, 1 bar, $\sigma = 0.52\ \mathrm{nm}^2 \quad \cdots \quad \lambda = 55\ \mathrm{nm}$

SRÁŽKY SE STĚNOU

- $v \in \left\langle 0, \infty \right)$
- molekuly s $v_x \in \left\langle 0, -\infty \right)$ se pohybují špatným směrem
- na plochu $A,$ kolmou na osu x za čas Δt dopadnou molekuly ze vzdálenosti $\in \left\langle 0, v_x \Delta t \right\rangle$, tedy z objemu $A v_x \Delta t$ pro $v_x > 0$
- počet molekul v tomto objemu je $N_1 A v_x \Delta t$ (N_1 je částicová hustota)
- celkový střední počet nárazů na stěnu A za Δt je $\left\langle N_1 A v_x \Delta t \right\rangle$:

$$\left\langle N_1 A v_x \Delta t \right\rangle = N_1 A \Delta t \int_0^\infty v_x f\left(v_x\right) dv_x$$

$$\langle N_1 A v_x \Delta t \rangle = N_1 A \Delta t \int_0^{\infty} v_x f(v_x)\, dv_x, \quad \bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$I_1 = \int_0^{\infty} x e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}; \text{ pro } a = \frac{m}{2kT} \rightarrow I_1 = \frac{kT}{m}$$

$$\int_0^{\infty} v_x f(v_x)\, dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{m} =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT} \frac{k^2 T^2}{m^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{4}\bar{c}$$

$$Z_s = \frac{\text{počet nárazů na stěnu } A \text{ za } \Delta t}{A \Delta t} = \frac{1}{4}\bar{c} N_1 = \frac{1}{4}\bar{c}\frac{N}{V}$$