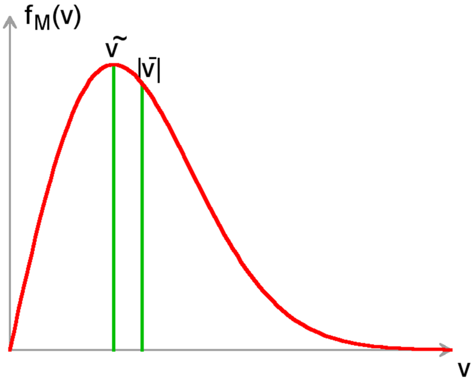
9. óra

Maxwell-féle sebesség-eloszlás – *folytatás*



Kiszámoltuk az impulzus eloszlását:

$$f_M(p) = N\frac{4\pi}{(2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}}}p^2 e^{-\frac{p^2}{2mk_BT}}dp$$

és a sebesség *n*-ik hatványának várható értékét:

$$\overline{v^n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{n}{2}} \cdot \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right),$$

ahonnan a sebesség várható értéke:

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \underbrace{\Gamma(2)}_{=1} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}.$$

A maximális sebességet szélsőérték kereséssel találhatjuk meg, vagyis meg kell nézzük, hogy az eloszlás deriváltja mikor 0.

$$f_M(p)' \equiv 0$$

$$0 = 2pe^{-\frac{p^2}{2mk_BT}} - p^2\frac{1}{2mk_BT}2p\, e^{-\frac{p^2}{2mk_BT}}$$

$$0 = 2p \cdot e^{-\frac{p^2}{2mk_BT}} \cdot \left(1 - p^2\frac{1}{2mk_BT}\right)$$

A nem triviális megoldást keresve:

$$0 = 1 - p^2\frac{1}{2mk_BT},$$

tehát

$$\tilde{p} = \sqrt{2mk_BT} \;\Longrightarrow\; \tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}}$$

A <u>sebesség abszolút értékének szórása</u>:

$$\sigma^2 = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{2k_BT}{m} \cdot \underbrace{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)}_{=\frac{3}{4}\sqrt{\pi}} - \frac{8k_BT}{\pi m} = \frac{2k_BT}{m}\left(\frac{3}{2} - \frac{4}{\pi}\right) = \tilde{v}^2\left(\frac{3}{2} - \frac{4}{\pi}\right)$$

Fontos látni, hogy az eloszlás nem éles (mint pl egy makroszkopikus rendszer esetén)! Az egyes jellemzők közti eltérések a karakterisztikus sebesség nagyságrendjébe esik.

A <u>kinetikus energia átlaga</u>:

$$\bar{\varepsilon} = \overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\left[\frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{2k_BT}{m}\cdot\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\right] = \frac{1}{2}m\frac{3k_BT}{m} = \frac{3}{2}k_BT$$

A <u>kinetikus energia szórása</u>:

$$\sigma_\varepsilon^2 = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 = \frac{1}{4}m^2\overline{v^4} - \frac{9}{4}(k_BT)^2,$$

ahol ki kell számoljuk $\overline{v^4}$-t:

$$\overline{v^4} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^2\cdot\underbrace{\Gamma\left(\frac{7}{2}\right)}_{=\frac{15}{8}\sqrt{\pi}} = \frac{15(k_BT)^2}{m^2}$$

Ezt felhasználva, a kinetikus energia szórása:

$$\sigma_\varepsilon^2 = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 = \frac{1}{4}m^2\overline{v^4} - \frac{9}{4}(k_BT)^2 = \frac{1}{4}m^2\frac{15(k_BT)^2}{m^2} - \frac{9}{4}(k_BT)^2 = \frac{3}{2}(k_BT)^2$$

Nézzünk egy konkrét példát: Számoljuk ki CO gázban a molekulák átlagos sebességét, annak szórását, valamint az energia átlagát és annak szórását T = 800 K hőmérsékleten!

Egy CO molekula tömege: $m_{\mathrm{CO}} = 28\,u$,

ahol u az atomi tömegegység ($u = 1{,}66\cdot 10^{-27}kg$).

Továbbá tudjuk, hogy a Boltzmann-állandó: $k_B = 1{,}38\cdot 10^{-23}J/K$.

1.) $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 800}{3{,}14\cdot 28\cdot 1{,}66\cdot 10^{-27}}} \approx \sqrt{\frac{8800}{146}}\cdot\sqrt{10^4} = 7{,}7\cdot 10^2\left[\frac{m}{s}\right]$

2.) $\sigma = \sqrt{\frac{2k_BT}{m}\left(\frac{3}{2}-\frac{4}{\pi}\right)} = \sqrt{\frac{2\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 800}{28\cdot 1{,}66\cdot 10^{-27}}\left(\frac{3}{2}-\frac{4}{\pi}\right)} \approx \sqrt{\frac{500}{46}}\cdot\sqrt{10^4} = 3{,}2\cdot 10^2\left[\frac{m}{s}\right]$

3.) $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}k_BT = 1{,}5\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 800 = 1{,}6\cdot 10^{-20}[J]$

4.) $\sigma_\varepsilon = \sqrt{\frac{3}{2}}k_BT = 1{,}22\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 800 = 1{,}35\cdot 10^{-20}[J]$

HF.: Számítsd ki oxigén (O_2) és hidrogén (H_2) gázok esetén T = 200 K és T = 400 K hőmérsékleteken a molekulák átlagos, maximális sebességét és a sebesség szórását. Ábrázold (akár csak hozzávetőlegesen kézzel vagy akár gnuplot-tal/programmal) a négy esetben a sebesség $\left(f_M(v)\right)$ vagy impulzus $\left(f_M(p)\right)$ eloszlását.

Számítsuk ki az ekvipartíció tétel segítségével egy több (d) atomos molekula (pl NH_3 vagy CH_4) moláris hőkapacitását szobahőmérsékleten!

Az ekvipartíció tételre támaszkodva tudjuk, hogy minden termodinamikai szabadsági fokra átlagosan $\frac{1}{2}k_BT$ energia jut. Egy több atomos molekula 3 irányba (x,y,z) végezhet transzlációs mozgást, így ezekből összesen $\frac{3}{2}k_BT$ energia származik. Ha a molekula nem lineáris (mint az ammónia, vagy a metán), akkor a térben 3 irányba végezhet forgást (x,y,z tengelyek körül), így ezekre is egyenként $\frac{1}{2}k_BT$ – összesen $\frac{3}{2}k_BT$ energia jut. A molekula ezen felül még rezgéseket is képes végezni és minden egyes rezgési módushoz k_BT energia tartozik. Viszont ez utóbbiak szobahőmérsékleten befagynak, nem adnak járulékot. Így az összes energia a transzlációból és a rotációból (N molekulára):

$$U = N\frac{3}{2}k_BT + N\frac{3}{2}k_BT = N\left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}\right)k_BT = 3Nk_BT$$

Innen a hőkapacitás:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk_B$$

Moláris hőkapacitást akkor kapunk, ha N helyébe az Avogadro-számot írjuk be:

$$C_m = 3N_Ak_B = 3\cdot 6\cdot 10^{23}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23} = 18\cdot 1{,}38 \approx 24{,}8\ \left[\frac{J}{\mathrm{mol}\cdot K}\right]$$

Mi történik, ha olyan hőmérséklet tartományban vagyunk, ahol már a rezgések megjelennek?

Ha a rezgéseket is figyelembe vesszük, akkor eltérő értékeket kapunk az energiára és a hőkapacitásra – például az ammónia és a metán esetén. Mindenekelőtt meg kell állapítani, hogy a molekulákban mennyi a rezgési módusok száma. Ezt úgy kaphatjuk meg, hogy a molekulát felépítő atomok számát (d) megszorozzuk 3-mal (ez lesz az összes módus száma), majd ebből levonjuk a transzlációból és a rotációból származó szabadsági fokok számát:

- rezgési módusok száma ammónia esetén: $(4\cdot 3) - 3 - 3 = \mathbf{6}$
- rezgési módusok száma metán esetén: $(5\cdot 3) - 3 - 3 = \mathbf{9}$

Így az energiák és a moláris hőkapacitások a két anyag esetén:

$$U^{NH_3} = N\left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}+6\right)k_BT = 9Nk_BT$$

$$U^{CH_4} = N\left(\frac{3}{2}+\frac{3}{2}+9\right)k_BT = 12Nk_BT$$

$$C_m^{NH_3} = 9N_Ak_B = 9\cdot 6\cdot 10^{23}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23} = 54\cdot 1{,}38 \approx 74{,}5\ \left[\frac{J}{\mathrm{mol}\cdot K}\right]$$

$$C_m^{CH_4} = 12N_Ak_B = 12\cdot 6\cdot 10^{23}\cdot 1{,}38\cdot 10^{-23} = 74\cdot 1{,}38 \approx 99{,}3\ \left[\frac{J}{\mathrm{mol}\cdot K}\right]$$