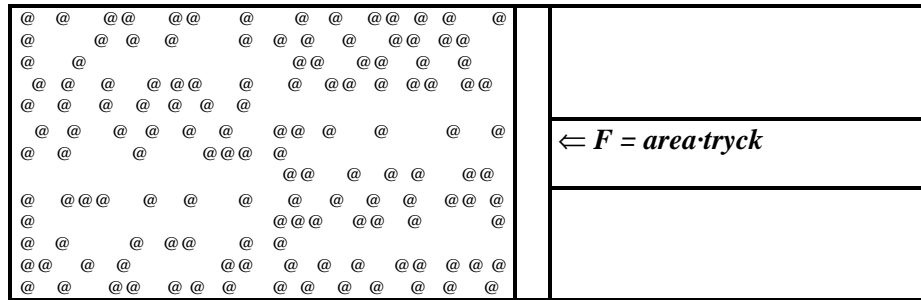


Kinetisk gasteori



Newtons 2:a lag på impulsformen: $dp/dt = F$, där $p = mv$

Impulsöverföringen till kolven när en molekyl reflekteras i kolvytan A är $Dp = 2mv_x$. De molekyler som når fram till ytan A under tiden dt är alla som finns inom avståndet $dt \cdot v_x$ d v s om vi har N/V molekyler per volymenhet så blir antalet stötar på tiden dt : $N/V \cdot (dt \cdot v_x) \cdot A$ eller per sekund $(N/V) \cdot v_x A$. Kraften från stötarna är då $F = (N/V)(v_x A) \cdot (2mv_x)$ d v s trycket blir

$$p = 2(N/V)mv_x^2 \quad (1)$$

Men alla molekyler har ju inte samma hastighet så i (1) måste förstås ett medelvärde sättas in istället för v_x^2 . D v s vi får istället

$$p = (N/V)m \langle v_x^2 \rangle \quad (2)$$

2:an försvann då ju lika många molekyler far åt vänster som åt höger. Vi vet även att alla riktningar har samma sannolikhet d v s

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = (1/3) \langle v^2 \rangle$$

där v är de enskilda molekylernas fart. Det hela utmynnar nu i

$$p = (1/3) \cdot (N/V)m \langle v^2 \rangle \quad \mathbf{P} \quad pV = (2/3) \cdot N \cdot \langle E_{kin} \rangle \quad (3)$$

Men i en enatomig tunn gas, bestående av punktformiga partiklar, är kinetiska translationsenergin den enda energin d v s (3) kan även skrivas

$$pV = (2/3)U \quad (4)$$

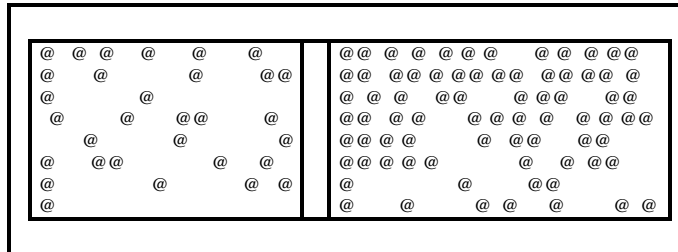
Där U är gasens totala energi (inre energin). Vi misstänker redan här att högersidan av (4) borde ha med gasens temperatur att göra på något sätt. Låt oss undersöka detta!

Observera att vi ännu inte definierat vad som menas med temperatur.

T.1

Jämvikt och temperatur

Låt oss nu undersöka hur begreppet kinetisk energi och temperatur hänger ihop. Vi utgår ifrån att två system t ex två gasvolymen som får växelverka tillräckligt länge kommer i jämvikt d v s har samma temperatur. Betrakta de två gasmassorna i figuren nedan:



Vi antar att de två systemen är fullständigt isolerade från omgivningen och åtskilda med en fritt rörlig kolva som även den är adiabatisk d v s den släpper inte igenom värme mellan systemen.

Vad kommer nu att hända med våra system? Vi vet att om t ex trycket är högre i den vänstra volymen så kommer kolven att röra sig mot höger och sedan fram och tillbaka tills den stannar på ett sådant ställe att de två gasernas tryck är lika. Detta innebär om vi använder sambandet (3) att

$$n_1 \cdot \langle m_1 v_1^2 / 2 \rangle = n_2 \cdot \langle m_2 v_2^2 / 2 \rangle \quad (5)$$

där n_1 och n_2 är de två gasernas partikelstätheter ($n = N/V$).

Men är detta allt som kommer att hända? Är de två systemen nu i jämvikt? Nja, trycket är ju i verkligheten ingen fullständigt konstant och jämn kraft d v s den består ju av kollisioner av partiklar från båda hållen. Kraften varierar alltså med tiden även om tidsmedelvärdet är konstant över lite längre tidsintervall. Kolven rör sig med andra ord mikroskopiskt hela tiden och överför därmed impuls tillbaka till partiklarna på båda sidor. Sambandet (5) ovan kan ju upprätthållas även om t ex $\langle v_1 \rangle > \langle v_2 \rangle$ om $n_1 < n_2$ d v s gas 1 består av få men snabba partiklar och gas 2 av många men långsamma. Men de snabba partiklarna i gas 1 kommer ju ibland att ge kolven en ordentlig knuff som i sin tur kommer att överföras till partiklar i gas 2. Om vi låter systemet vara i fred så kommer alltså en ny jämvikt till stånd. Hur denna ter sig skall vi nu försöka visa.

Vi börjar med att betrakta en gas bestående av två slags partiklar med olika massor m_1 och m_2 . Vi kan t ex tänka oss att m_1 -partiklarna i början står helt still medan m_2 -partiklarna far omkring med en viss medelhastighet. Så småningom kommer kollisioner mellan partiklarna att bringa systemet i ett slags jämvikt. Frågan är hur denna jämvikt ser ut.

Med hjälp av Newtons lagar om elastiska stötar kan man nu visa att följande gäller för kollisionen mellan två partiklar med massorna m_1 och m_2 och med hastigheterna v_1

T.1

resp v_2 : Hastigheten för systemets (de två partiklarnas) masscentrum $v_{CM}=(m_1v_1+m_2v_2)/(m_1+m_2)$ förblir oförändrad vid kollisionen emedan den relativa hastigheten $w=v_1-v_2$ efter kollisionen av symmetriskäl har samma sannolikhet i alla riktningar. Den sista utsagan är faktiskt svår att bevisa så vi får ta den som en *empirisk lag på mikronivå*. Det hela utmynnar nu i att medelvärdet $\langle w \cdot v_{CM} \rangle = 0$ då ju alla riktningar jämfört v_{CM} är lika sannolika för vektorn w . Uttryckt i matematikens klarspråk innebär detta:

$$\begin{aligned}\langle w \cdot v_{CM} \rangle &= \langle (v_1 - v_2)(m_1v_1 + m_2v_2)/(m_1 + m_2) \rangle = \\ &= [(m_1 \langle v_1^2 \rangle - m_2 \langle v_2^2 \rangle) + (m_2 - m_1) \langle v_1 \cdot v_2 \rangle] / (m_1 + m_2) = 0\end{aligned}\quad (6)$$

d v s då ju $\langle v_1 \cdot v_2 \rangle = 0$ (av symmetriskäl) så får vi att $\langle m_1 v_1^2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 \rangle$!!

Det sista ger nu till slut att om en gas består av två olika partikelmassor så innebär jämvikt mellan dessa att medeltalet av de två olika partiklarnas kinetiska energier är lika! D v s

$$\langle m_1 v_1^2 / 2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 / 2 \rangle \quad (7)$$

För vårt ursprungliga system med två gaser skilda åt av en kolv gäller nu uppenbarligen samma sak. Dessutom får själva kolven så småningom samma medelkinetiska energi som gasernas partiklar d v s *jämvikt eller som vi kallar samma temperatur* innebär att de två systemens partiklar har samma medelvärde på kinetiska energin!

Ovanstående innebär att medelvärdet av kinetiska energin i en gas beror endast av temperaturen och inte på gasen!! Temperaturen är m a o någon funktion av gasens medelkinetiska energi. Vi skulle nu kunna definiera denna funktion godtycklig t ex genom att säga att temperaturen är proportionell mot sagda medelenergi. Detta har gjorts på följande sätt för att stämma överens med andra definitioner av temperaturen:

$$\langle E_{kin} \rangle = (3/2) \cdot k_B T \quad (8)$$

där k_B är Boltzmanns konstant = $1.38066 \cdot 10^{-23}$ J/K (Joul/Kelvin).

Ekvation (3) ger nu tillsammans med ekvation (8) följande lag för gaser (observera att vi hela tiden egentligen har antagit att inga krafter råder mellan partiklarna och att dessa upptar försumbar volym):

$$pV = Nk_B T \quad (9)$$

Det bör sägas här att sambandet (8) kan visas även för en gas där yttre konservativa krafter råder och även om sådana krafter finns mellan partiklarna själva!

Observera att det vi nu visat m h a Newtons lagar är att alla gaser som upptar samma volym vid samma tryck och temperatur har samma antal partiklar!!!

Sambandet $U=(3/2)k_B T$ visar att storheten $(1/2)k_B T$ är medelkinetiska energin per frihetsgrad i gasen. Faktorn $(3/2)$ gäller för gaser bestående av en sorts atomer s k enatomära gaser. Om gasen bestod av t ex tvåatomära molekyler, som O_2 eller N_2 , så

T.1

utökas antalet frihetsgrader i gasen d v s den kinetiska energin kan lagras på flera sätt än enbart i translationsrörelsen. För dessa gaser blir den naturliga konstanten inte $(3/2)$ utan $(7/2)$, d v s totala energin i en gas bestående av tvåatomiga molekyler borde bli $(7/2)Nk_B T$. Detta stämmer nu inte alls för t ex syre eller kväve där man får m h a experiment $(5/2)$ vid normala förhållanden (100-500K) och $(3/2)$ vid låga temperaturer!

Ovanstående oförklarliga resultat fick man redan på 1800-talet och detta var ett av den klassiska fysikens mysterier. Förklaringen kom inte förr än i och med kvantfysiken d v s då man förstod att molekylernas rotations och vibrationsenergi är kvantiserade. Visserligen är även translationsrörelseenergierna kvantiserade men här ligger energierna så tätt att man kan i praktiken bortse från kvantiseringen (det krävs försvinnande liten termisk energi för att utveckla dessa).

Numer kan man alltså konstatera att t ex de tvåatomiga gasernas kinetiska energier är olika mycket utvecklade vid olika temperatur. Då temperaturen är mycket låg finns i praktiken endast translationsenergi vilket ger inre energin $(3/2)Nk_B T$. När temperaturen ökas fås successivt högre faktor framför $Nk_B T$ vilket t ex för de vanliga gaserna O_2 och N_2 m fl innebär $(5/2)$ vid rumstemperatur (två frihetsgrader till p g a utvecklad rotation).

Slutsatsen blir som sagt att varje *utvecklad* energifrihetsgrad i en gas ger ett bidrag till inre energin av $(1/2) \cdot Nk_B T$. Dessa frihetsgrader blir tillgängliga för energin vid olika temperaturer beroende på molekylernas struktur t ex de ingående atomernas massor, det topologiska utseendet och krafterna mellan atomerna (se ruta sist i detta papper).

Fotongas

Liknande utredning, som den på föregående sidor, kan göras på en fotongas i en behållare (som t ex fotonerna i mycket varma stjärnor). Skillnaden blir den att fotonerna ju inte har någon vilomassa men väl rörelsemängd d v s i stället för $2mv_x$ för en molekyl så skriver vi $2p_x$ för fotonen. Detta leder till följande uttryck för trycket

$$p = 2(N/V)p_x v_x \quad (10) *$$

vilket kan skrivas på följande sätt om man inför medelvärden av rörelsemängden och hastigheten d v s vektorerna \mathbf{p} och \mathbf{v}

$$pV = N \cdot \langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} \rangle / 3 \quad (11)$$

Men för fotoner är ju $\langle \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} \rangle = \langle E_{kin} \rangle$ och $N \cdot \langle E_{kin} \rangle$ gasens totala energi d v s

$$pV = U/3 \quad (12) \text{ (fotongas)}$$

där U är fotongasens totala energi.

Ekvationerna (9) & (12) kallas tillståndsekvationer d v s de visar på enkla samband mellan de variabler som antas beskriva systemen. Dessa samband kan nu användas för att få fram andra intressanta samband samt för att teoretiskt beräkna olika

T.1

observabler för systemen och sedan jämföra med experimentella värden på samma observabler.

Som exempel på härledda samband i fotonfallet kan nämnas Stefan-Boltzmanns lag för värmestrålning (den $\sigma k T^4$ -lagen) som går att härleda m h a (12) och lite termodynamik. Se ruta på nästa sida.

M h a (9) och termodynamik härleder man lätt ideala gasers volymutvidgningskoefficient (härligt ord va?) eller den isoterma eller adiabatiska kompressibiliteten o s v.

Alla mätbara makroskopiska observabler i ett system kan m h a termodynamik och systemets tillståndsekvationer beräknas och således jämföras med experimentella värden på dessa. Nedan ges ytterligare ett exempel på en tillståndsekvation i en ruta.

* I fotonfallet kommer det in en extra faktor 2 p g a att fotonerna kan ha olika polarisation.

Gummiband

Tillståndsekvationer kan, som vi sett, tas fram m h a kinetisk gasteori men t ex allmänna gaslagen, $pV=NkT$ ($=nRT$), togs egentligen fram rent experimentellt d v s man kunde konstatera att om man höll temperaturen konstant så gällde $p=\text{konst}\cdot 1/V$ och att om man höll t ex volymen konstant så gällde $p=\text{konst}\cdot T$ o s v. Detta ger ju direkt allmänna gaslagen så när som på konstanten (k eller R).

Den mest generella teorin för framtagande av tillståndsekvationer är statistisk fysik där man t ex m h a kvantmekanik tar reda på systemets energinivåer och utifrån det kan ta fram systemets s k tillståndssumma (partitionsfunktion) varefter systemets olika termodynamiska tillståndsfunktioner kan framtas och därmed tillståndsekvationerna.

Men som vi sagt tidigare så räcker ofta enkel klassisk mekanik.

Låt oss använda Hooke's lag för elastisk töjning för att försöka ta fram en tillståndsekvation för ett gummiband. Vi antar att systemet kan beskrivas makroskopiskt fullständigt med variablerna längd (L), sträckkraft (J) och temperatur (T). Vi antar även att när bandet förlängs isotermiskt (vid konstant temperatur) så stannar volymen konstant, d v s vi antar att gummibandets volym endast beror på temperaturen. Hooke's lag ser ut så här:

$$J/A = Y \cdot (DL/L_0) \quad (1)$$

där A är bandets tvärsnittsarea, Y elasticitetskonstanten, DL förlängningen och L_0 bandets otöjda längd. Uttrycket inom parentes i högerledet i (1) kan skrivas om till $((L-L_0)/L_0)$ och om vi tar L utanför parentesen samt noterar att den aktuella volymen är $V=L\cdot A$ så kan vi skriva om ekvationen till följande form:

$$J = Y \cdot V \cdot (1/L_0 - 1/L) \quad (2)$$

Men volymen beror ju på temperaturen. Vi antar den enklaste av modeller d v s att volymen ökar linjärt med temperaturen d v s:

$$V = V_0(1 + \mathbf{b} \cdot (T - T_0)) \quad (3)$$

där V_0 är volymen vid temperaturen T_0 och \mathbf{b} volymutvidgningskoefficienten för gummit. Detta ger oss tillslut den kompletta tillståndsekvationen:

$$J = Y \cdot V_0 \cdot (1 + \mathbf{b} \cdot (T - T_0)) \cdot (1/L_0 - 1/L) \quad (4)$$

T.1

Inre energin i fotongas och ideal gas

Nedanstående härledning kräver kunskaper som inte ännu gåtts igenom. Gå tillbaka till denna ruta efter genomgången av termodynamiken, speciellt Maxwells relationer.

M h a kinetisk gasteori kommer man fram till följande uttryck för trycket i ideal gas resp fotongas som funktion av gasens energidensitet (u):

$$\text{Ideal gas:} \quad p = (2/3) \cdot u \quad (1)$$

$$\text{Fotongas:} \quad p = (1/3) \cdot u \quad (2)$$

$$\text{där} \quad u = U/V \quad (3) \quad (U = \text{totala inre energin})$$

$$\text{1:a HS på entropiformen ger:} \quad (dU/dV)_T = T \cdot (dS/dV)_T - p$$

vilket ger m h a (3) och en Maxwell [$(dS/dV)_T = (dp/dT)_V$] :

$$u + V \cdot (du/dV)_T = T \cdot (dp/dT)_V - p \quad (4)$$

För ideal gas gäller Joules lag $dU/dV = 0$ ($N = \text{konstant}$) $dV/dV = 1$ & (1) ger nu ($dU/dV = 0$):

$$0 = T \cdot (2/3) \cdot (dp/dT)_V - (2/3) \cdot u$$

$$\text{dV/dV efter integrering} \quad u = C \cdot T \quad (C = \text{konstant})$$

För fotongas gäller att energidensiteten är oberoende av volymen $dU/dV = 0$ (Obs! $N \neq \text{konstant!}$). M h a (4) & (2) fås nu:

$$u = T \cdot (1/3) \cdot (dp/dT)_V - (1/3) \cdot u$$

$$\text{och efter integrering} \quad u = C_I \cdot T^4 \quad (5) \quad (C_I = \text{konstant})$$

Ekvation (5) innebär att en kropp utstrålar elektromagnetisk effekt (ljus) som är proportionell mot T^4 . Detta kallas Stefan-Boltzmanns lag och gäller generellt alla kroppar med temperatur över 0K!

Strålningens våglängdsfördelning går inte att härleda klassiskt, detta kräver kvanthypotesen och det anses ha varit kvantfysikens födelse när Planck kom på denna finess. Även värdet på konstanten C_I ovan kräver kvantfysik för att kunna beräknas!

Den vanliga formen på Stefan-Boltzmanns lag är $P = A\sigma T^4$ där A är den strålade arean och konstanten σ har kunnat tas fram m h a experiment, $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$. Men för att räkna ut värdet teoretiskt behöver man som sagt kvantmekanik.

Partitionsprincipen (likadelningsprincipen)

Det faktum att kinetiska energin delas lika mellan de olika utvecklade frihetsgraderna är en av den statistiska fysikens kraftfullaste satsar. Satsen går att härleda men är egentligen inte särskilt svår att förstå. P s s som vi kom fram till att i en gas med partiklar med olika massor i jämvikt så måste de olika partiklarna ha samma medelvärde på kinetiska energin, d v s samma temperatur, så måste samma gälla de olika sätten att lagra den totala energin. Om man t ex startade med en gas bestående av tvåatomiga molekyler, där rotationsenergierna vore små jämfört med den termiska energin per partikel, och där vi antog att energierna från start endast var translationsenergierna så skulle kollisionerna så småningom leda till en utjämning så att när vi uppnått jämvikt så var "temperaturen" i rotationen den samma som den i translationen.

Samma resonemang ger att om det finns potentiella energier så delar även dessa lika på den totala energin.