$$w = \frac{e^{-\frac{3mv^2}{4\varepsilon}}}{\left(\frac{4\pi\varepsilon}{3m}\right)^{\frac{3}{2}}} \Delta\tau \qquad (6)$$

Vo vzorci (6) je $\varepsilon = \frac{E}{n} = \frac{\sum n_i \varepsilon_i}{n} = \frac{\sum n_i \frac{1}{2} m v_i^2}{n} = \frac{1}{2} m \frac{\sum n_i v_i^2}{n} = \frac{1}{2} m v_s^2$, kde $v_s = \sqrt{\frac{\sum n_i v_i^2}{n}}$ je tzv. *stredná rýchlosť* molekúl plynu. Vzorec (6) môžeme teda prepísať aj na tvar

$$w = \frac{e^{-\frac{3v^2}{2v_s^2}}}{\left(\frac{2}{3}\pi v_s^2\right)^{\frac{3}{2}}} \Delta\tau \qquad (7)$$

Relatívnu početnosť $f(v)\,\mathrm{d}v$ molekúl, ktoré sa pohybujú tak, že abs. hodnota ich rýchlosti je v intervale $v$ až $v + \mathrm{d}v$, pričom smer rýchlosti je akýkoľvek, dostaneme zrejme tak, že vo vzorci (7) píšeme: $\Delta\tau = 4\pi v^2\,\mathrm{d}v$. Vychádza:

$$f(v)\,\mathrm{d}v = \frac{4\pi v^2 e^{-\frac{3v^2}{2v_s^2}}}{\left(\frac{2}{3}\pi v_s^2\right)^{\frac{3}{2}}} \mathrm{d}v \qquad (8)$$

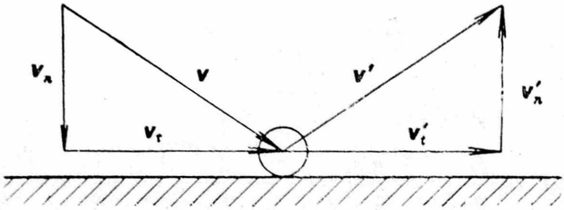
Názorný význam funkcie

$$f(v) = \frac{4\pi v^2 e^{-\frac{3v^2}{2v_s^2}}}{\left(\frac{2}{3}\pi v_s^2\right)^{\frac{3}{2}}} \qquad (9)$$

ktorá vyjadruje veľmi významný Maxwellov zákon rozdelenia molekúl podľa ich rýchlostí, nájdeme pomocou tejto jednoduchej úvahy: Nech je $F(v)$ relatívna početnosť tých molekúl, ktoré sa pohybujú rýchlosťami s absolútnymi hodnotami spadajúcimi do intervalu 0 až $v$. Potom $\mathrm{d}F(v) = F'(v)\,\mathrm{d}v$ je zrejme relatívna početnosť molekúl pohybujúcich sa rýchlosťami s absolútnymi hodnotami spadajúcimi do intervalu $v$ až $v + \mathrm{d}v$. Táto početnosť je však aj $f(v)\,\mathrm{d}v$. Z porovnania obidvoch vyjadrení tejto relatívnej početnosti vyplýva:

$$f(v) = \frac{\mathrm{d}F(v)}{\mathrm{d}v} \qquad (10)$$

**10.7. Tlak plynu na stenu.** Podľa kinetickej teórie plynov príčinou tlaku plynu na stenu nádoby, v ktorej sa plyn nachodí, sú ustavičné pružné nárazy jeho molekúl na túto stenu. Pri takomto náraze zložka hybnosti molekuly



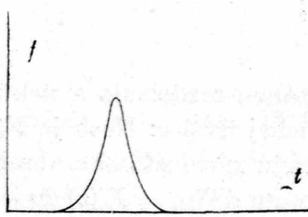

*Obr. 10.1*

plynu, ktorá je na stenu kolmá, mení svoj smer na opačný a zložka tangenciálna sa nemení *(obr. 10.1)*. Podľa prvej vety impulzovej zväčšenie hybnosti molekuly plynu pri jej odraze od steny sa rovná impulzu sily $\mathbf{f}'$, ktorou účinkuje stena na molekulu, takže impulz sily $\mathbf{f} = -\mathbf{f}'$, ktorou účinkuje molekula na stenu, rovná sa poklesu hybnosti molekuly:

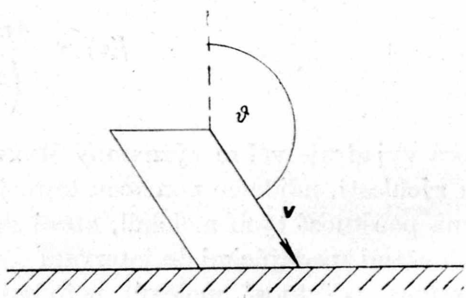
$$\int_0^t \mathbf{f}\,\mathrm{d}t = m\mathbf{v} - m\mathbf{v}' = m(\mathbf{v} - \mathbf{v}') = m(\mathbf{v}_n - \mathbf{v}'_n) = 2m\mathbf{v}_n$$

kde $t$ je ľubovoľne veľký čas, počítaný od ľubovoľne zvoleného okamžiku pred začiatkom nárazu, avšak dosť veľký, aby v čase $t$ bol už náraz ukončený *(obr. 10.2)*.

Nech je $n$ počet molekúl jednoatómového plynu v objemovej jednotke. Zo všetkých $n$ v objemovej jednotke plynu prítomných molekúl rýchlosťami




*Obr. 10.2*




*Obr. 10.3*

s absolútnou hodnotou z intervalu $v$ až $v + \mathrm{d}v$ sa pohybuje len $nf(v)\,\mathrm{d}v$ molekúl, pričom funkcia $f(v)$ je určená vzorcom (10.6.9). Z tohto počtu v smeroch spadajúcich do toho istého elementárneho priestorového uhla $\mathrm{d}\omega$ sa pohybuje len $\frac{n}{4\pi} f(v)\,\mathrm{d}v\,\mathrm{d}\omega$ molekúl. Zo všetkých molekúl plynu v dosť veľkej nádobe, ktoré sa v určitom okamžiku pohybujú v smeroch spadajúcich do tohože elementárneho priestorového uhla $d\omega$ v okolí smeru vektora $\mathbf{v}$, rýchlosťami s absolútnymi hodnotami z intervalu $v$ až $v + dv$, dopadnú za jednotku času na ten istý plošný element steny $dS$ len tie molekuly, ktoré sa nachodia v šikmom valci so základňou $dS$ a s povrchovými úsečkami rovnobežnými s vektorom $\mathbf{v}$ dĺžky $v$. Je ich *(obr. 10.3)*

$$-v \cos \vartheta \, dS \, . \, \frac{n}{4\pi} f(v) \, dv \, d\omega$$

Jedna z nich účinkuje na stenu silou $\mathbf{f}_i$, o ktorej platí:

$$\int_0^t f_i \, dt = 2mv_n = -2mv \cos \vartheta$$

Všetky dovedna účinkujú teda na plošný element steny $dS$ silou $dS \, . \, d^2p$, pričom táto sila, rovnajúca sa zmene hybnosti za jednotku času, je:

$$dS \, . \, d^2p = \frac{1}{t} \sum_i \int_0^t f_i \, dt = 2mv \cos \vartheta \, . \, v \cos \vartheta \, . \, dS \, . \, \frac{n}{4\pi} f(v) \, dv \, d\omega$$

Úpravou tejto rovnice a integráciou dostávame postupne:

$$d^2p = \frac{1}{2\pi} nmv^2 f(v) \cos^2 \vartheta \, dv \, d\omega$$

$$dp = \frac{1}{2\pi} nm \cos^2 \vartheta \, d\omega \, \frac{1}{n} \int_0^\infty nv^2 f(v) \, dv =$$

$$= \frac{1}{2\pi} nmv_s^2 \cos^2 \vartheta \, d\omega$$

lebo $nf(v) \, dv$ je počet molekúl v objemovej jednotke plynu, ktoré sa pohybujú rýchlosťami s absolútnymi hodnotami z intervalu $v$ až $v + dv$, takže $\frac{1}{n} \int_0^\infty nv^2 f(v) \, dv$ je druhá mocnina strednej rýchlosti molekúl $v_s$. Za účelom vykonania ostávajúcej integrácie diferenciál priestorového uhla napíšeme v známom tvare $d\omega = \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$. Touto integráciou pre hľadaný tlak plynu $p$ na stenu dostávame veľmi dôležitý vzorec

$$p = \frac{1}{2\pi} nmv_s^2 \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = nmv_s^2 \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta =$$

$$= \frac{1}{3} nmv_s^2 \tag{1}$$

v ktorom $n$ je počet molekúl plynu v objemovej jednotke, $m$ ich hmotnosť a $v_s$ ich stredná rýchlosť.

Dosaďme tlak daný vzorcom (1) do stavovej rovnice zredeného plynu, napísanej pre 1 grammolekulu. Vychodí:

$$\frac{1}{3}\, nmv_s^2 V = RT$$

Pretože v tejto rovnici $V$ je objem grammolekuly plynu, súčin $nV = N$ je počet molekúl plynu v jeho grammolekule čiže tzv. *Avogadrovo číslo.*

Ľahko sa presvedčíme, že toto číslo je pre všetky chemické zlúčeniny a prvky rovnako veľké. Nech je $m$ hmotnosť molekuly nejakej zlúčeniny alebo prvku s molekulovou hmotnosťou $\mu$. Grammolekula tejto zlúčeniny alebo prvku je potom $M = \mu\mathrm{g}$ a obsahuje $N = \dfrac{M}{m} = \dfrac{\mu\mathrm{g}}{m}$ molekúl. Nech je ďalej $m_0$ hmotnosť jedného atómu uhlíka $C_6^{12}$. Z definície tzv. *molekulovej hmotnosti* vyplýva potom správnosť úmery $m : m_0 = \mu : 12$, podľa ktorej $\mu : m = 12 : m_0$. Preto $N = \dfrac{\mu\mathrm{g}}{m} = \dfrac{12\mathrm{g}}{m_0} = N_0$, t. j. počet molekúl ľubovoľnej zlúčeniny alebo prvku v jednej grammolekule sa rovná počtu atómov uhlíka v gramatóme uhlíka, teda konštante. Podľa rôznych starších aj novších meraní, z ktorých s niektorými sa postupne oboznámime, $N = 6{,}026 \,.\, 10^{23}$.

Použitím Avogadrovho čísla môžeme posledný vzťah napísať takto:

$$\frac{2}{3}\,\frac{1}{2}\, mv_s^2 = \frac{R}{N}\, T = kT$$

alebo

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\, mv_s^2 = \frac{3}{2}\, kT \tag{2}$$

kde konštanta $k = \dfrac{R}{N} = \dfrac{8{,}314}{6{,}026 \,.\, 10^{23}}$ joule deg$^{-1}$ = $1{,}3805 \,.\, 10^{-23}$ joule deg$^{-1}$ je tzv. *Boltzmannova konštanta.*

Zo vzorca (2) vyplýva, že stredná rýchlosť molekúl plynu je priamo úmerná druhej odmocnine absolútnej teploty plynu a nepriamo úmerná druhej odmocnine jeho molekulovej hmotnosti

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \tag{3}$$

Zo vzorca (2) a zo vzorca (10.6.5) vyplýva aj to, že konštanta

$$\Theta = kT \tag{4}$$

Dosadením strednej rýchlosti molekúl plynu danej vzorcom (3) do vzorca (10.6.9) dostávame Maxwellov zákon rozdelenia molekúl jednoatómového plynu podľa ich rýchlostí v najviac používanom tvare,

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}\left(\frac{m}{kT}\right)^3}\, v^2\, \mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}} \tag{5}$$

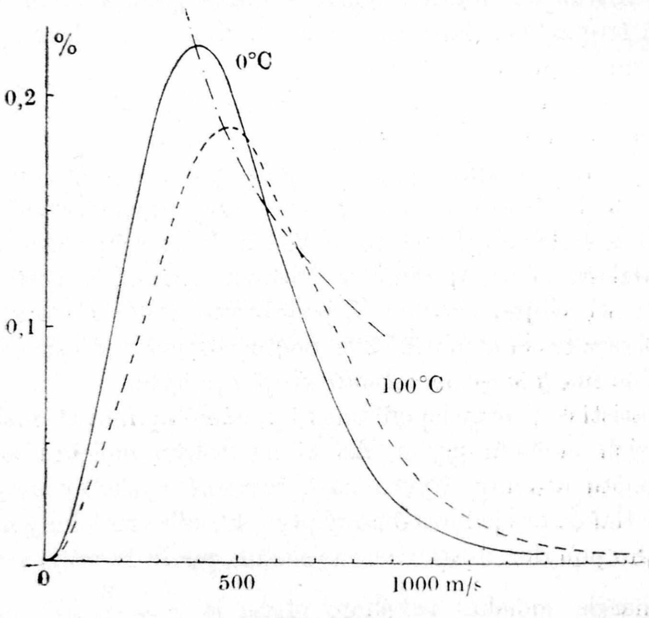
V predchádzajúcom aj v tomto článku sme mali na mysli stále plyn, ktorého molekuly sú jednoatómové. Pre veľmi malé rozmery atómov, ako aj preto, že prakticky celá hmota atómu je sústredená v jeho jadre, takéto molekuly môžeme považovať za hmotné body. Pretože poloha bodu v priestore je úplne určená troma súradnicami, hovoríme, že hmotný bod aj *jednoatómová* molekula plynu majú *tri stupne voľnosti* svojho pohybu.

Poloha dvojice hmotných bodov v priestore, ktorých vzájomná vzdialenosť je nepremenná, je úplne určená až piatimi súradnicami. Sú to tri súradnice jedného bodu a dve súradnice druhého bodu, pričom ostávajúca tretia súradnica druhého bodu vyplýva už zo známej vzájomnej vzdialenosti obidvoch bodov. Preto o molekule, ktorá sa skladá z *dvoch* rovnakých alebo rôznych atómov, pokiaľ sa ich vzájomná vzdialenosť nemení, hovoríme, že má päť stupňov voľnosti svojho pohybu. Z podobných príčin hovoríme o molekule, ktorá pozostáva z troch alebo *väčšieho* počtu atómov v konštantnej vzájomnej vzdialenosti, že má *6 stupňov voľnosti* svojho pohybu.

Princíp štatistickej pravdepodobnosti možno aplikovať nielen na pohyb jednoatómových molekúl plynu, ale aj na pohyb molekúl skladajúcich sa z väčšieho počtu atómov. Vychádzajú rovnaké výsledky s týmto jediným rozdielom: Zatiaľ čo pre jednoatómový plyn, ktorého molekuly majú tri stupne voľnosti svojho pohybu, dostali sme výsledok, podľa ktorého stredná hodnota kinetickej energie molekúl takéhoto plynu je $\varepsilon = \frac{3}{2} kT$, pri molekulách s $n$ stupňami voľnosti je táto stredná hodnota $\frac{n}{2} kT$. Stredná hodnota kinetickej energie molekúl dvojatómového plynu je teda $\frac{5}{2} kT$ a molekúl troj- alebo viacatómového plynu pri nemeniacej sa vzájomnej vzdialenosti atómov v molekule $\frac{6}{2} kT = 3kT$. Ostatné vzorce, najmä vzorec (1), (3) a (5), sú správne nielen pre plyn s molekulami jednoatómovými, ale pre všetky dostatočne zriedené plyny.

Podľa vzorca (3) stredná rýchlosť pohybu molekúl plynov pri danej teplote je nepriamo úmerná druhej odmocnine ich molekulovej hmotnosti. Podľa toho stredná rýchlosť pohybu molekúl vodíka ($H_2 = 2$) je napríklad 4 razy väčšia než stredná rýchlosť molekúl kyslíka ($O_2 = 32$), lebo molekulová váha vodíka je 16 ráz menšia než molekulová váha kyslíka.

Podľa vzorca (10.6.10) pri používaní ľubovoľnej sústavy jednotiek číselná hodnota funkcie $f(v)$ určená napríklad vzorcom (5) sa rovná relatívnej početnosti molekúl, ktoré sa pohybujú tak, že číselná hodnota ich rýchlosti $v_i$ spĺňa nerovnosť $\left(v - \frac{1}{2}\right) < v_i < \left(v + \frac{1}{2}\right)$. Jej priebeh pre dusík ($N_2=28$) pri teplote 0 °C a 100 °C znázorňuje diagram na *obr. 10.4.* Pri jeho zostrojovaní rýchlosť bola počítaná v $\mathrm{ms}^{-1}$.




*Obr. 10.4*

Poloha maxima na týchto krivkách zodpovedá rýchlosti $v_m$, ktorou sa pri danej teplote pohybuje maximálny počet molekúl, teda *rýchlosti najpravdepodobnejšej.* Určuje ju rovnica

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

t. j.

$$v^2 \left(-\frac{mv}{kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right) + 2v\, e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0$$

podľa ktorej

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = v_s \sqrt{\frac{2}{3}} = 0{,}815 v_s \tag{6}$$

V kinetickej teórii plynov sa pri niektorých úvahách a výpočtoch používa aj tzv. *priemerná rýchlosť* pohybu molekúl $v_p$, ktorá je definovaná ako aritmetický priemer rýchlostí pohybu všetkých molekúl plynu. Táto priemerná rýchlosť, ak $n$ je počet všetkých molekúl plynu, je zrejme

$$v_p = \frac{1}{n}\int_0^\infty n v f(v)\,\mathrm{d}v = \int_0^\infty v f(v)\,\mathrm{d}v = \sqrt{\frac{2}{\pi}\left(\frac{m}{kT}\right)^3}\int_0^\infty v^3\,\mathrm{e}^{-\frac{mv^2}{2kT}}\,\mathrm{d}v =$$

$$= \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\,v_s = 0{,}92 v_s \tag{7}$$

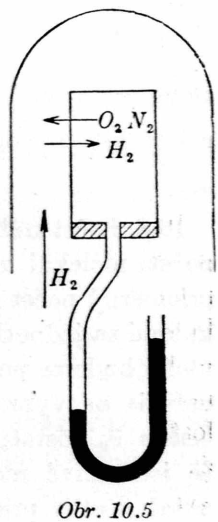
**Úloha 1.** Aká veľká je stredná rýchlosť molekúl dusíka ($N_2 = 28$) pri teplote 20 °C?

Riešenie: Grammolekula dusíka má hmotnosť $M = 28$ g $= 0{,}028$ kg. Preto podľa vzorca (3) hľadaná stredná rýchlosť je:

$$v_s = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\,.\,8\,314\,.\,293}{0{,}028}}\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} = 512\,\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$$

Podľa vzorcov (3), (6) a (7) vypočítané stredné, najpravdepodobnejšie a priemerné rýchlosti molekúl niekoľkých plynov pri teplote 0 °C sú uvedené v *tabuľke 10.1.*

So strednou rýchlosťou $v_s$, a preto aj s pravdepodobnou rýchlosťou $v_m$ a priemernou rýchlosťou $v_p$ pohybu molekúl plynov súvisí rýchlosť ich prenikania *(transfúzie)* cez pórovitú stenu, ktorá podľa pokusných pozorovaní je týmto rýchlostiam úmerná, takže práve tak ako rýchlosti $v_s$, $v_m$ a $v_p$ je tiež nepriamo úmerná odmocnine molekulovej hmotnosti plynu. O tom, že plyn s menšou molekulovou hmotnosťou, a teda aj s menšou mernou hmotnosťou preniká cez pórovitú stenu rýchlejšie ako plyn špecificky ťažší, môžeme sa presvedčiť pomocou zariadenia znázorneného na *obr. 10.5.* Toto zariadenie sa skladá z pórovitej nádoby valcovitého tvaru, ktorá sa nachodí pod skleným zvonom alebo pod kadičkou a je spojená s otvoreným kvapalinovým manometrom. Keď pod kadičku začneme privádzať vodík alebo svietiplyn, v nádobe vzniká pretlak, ktorý



*Obr. 10.5*

*Tabuľka 10.1*

**Stredné, najpravdepodobnejšie a priemerné rýchlosti molekúl plynov pri 0 °C**

| Plyn | $\mu$ | $v_s$ [ms$^{-1}$] | $v_m$ [ms$^{-1}$] | [$v_p$ ms$^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 2 | 1845 | 1500 | 1770 |
| He | 4 | 1305 | 1065 | 1200 |
| $N_2$ | 28 | 493 | 402 | 454 |
| $O_2$ | 32 | 461 | 376 | 425 |
| $CO_2$ | 44 | 393 | 321 | 362 |

sa zväčšuje po isté maximum a potom sa opäť zmenšuje na nulu. Keď prívod vodíka alebo svietiplynu pod kadičku potom prerušíme, vytvára sa v nádobe podtlak.

Je pozoruhodné, že medzi strednou rýchlosťou $v_s$ molekúl plynu, ktorá je určená vzorcom (3), $v_s = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}}$, a rýchlosťou zvuku v tom istom plyne $v_{zv}$, určenou vzorcom (8.5.4) na str. 313, $v_{zv} = \sqrt{\varkappa \dfrac{p}{s}}$, je jednoduchý vzťah. Delením príslušných vzorcov dostávame:

$$v_{zv} : v_s = \sqrt{\varkappa \frac{p}{s} \cdot \frac{M}{3RT}} = \sqrt{\varkappa \frac{pV}{3RT}} = \sqrt{\frac{\varkappa}{3}}$$

alebo $v_{zv} = v_s \sqrt{\dfrac{\varkappa}{3}}$. Pretože pri dvojatómových plynoch je $\varkappa = c_p/c_v = 1{,}4$, pri týchto plynoch je $v_{zv} = 0{,}683 v_s$.

**10.8. Počet zrážok a stredná voľná dráha molekúl zriedeného plynu.** Nech je $n$ počet molekúl zriedeného plynu v objemovej jednotke. Budeme počítať priemerný počet zrážok náhodile vybranej molekuly plynu s ostatnými molekulami za jednotku času, za predpokladu, že priemer molekúl je $D$. Pri riešení úlohy budeme postupovať tak, že budeme počítať, koľkokrát za jednotku času narazia na vybranú molekulu, ktorá sa v určitom okamihu pohybuje rýchlosťou $v_0$, ostatné molekuly. Pritom budeme podľa Clausia predpokladať, že jednotlivé molekuly sa pohybujú síce vo všetkých možných smeroch, avšak všetky priemernou rýchlosťou $v_p$ určenou vzorcom (10.7.7).