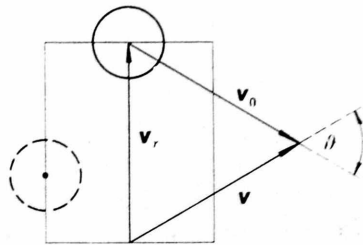


Molekula pohybujúca sa rýchlosťou  $\mathbf{v}$  pohybuje sa vzhľadom na molekulu, ktorej rýchlosť je  $\mathbf{v}_0$ , relatívnou rýchlosťou  $\mathbf{v}_r = \mathbf{v} - \mathbf{v}_0$  (obr. 10.6). Počet molekúl pohybujúcich sa v smere spadajúcom do toho istého elementárneho priestorového uhla  $d\omega$  je v objemovej jednotke  $n \frac{d\omega}{4\pi}$ . Takýchto narazí za jednotku času na



Obr. 10.6

vybranú molekulu toľko, koľko je ich vo valci s výškou  $v_r$ , ktorého kruhová základňa má polomer  $D$ . Z vysloveného predpokladu, že absolútne hodnoty rýchlostí všetkých molekúl sú rovnaké a že sa rovnajú  $v_p$ , vyplýva, že je ich

$$d^2Z = \frac{n}{4\pi} d\omega \cdot \pi D^2 v_r = \frac{\pi n D^2}{4\pi} \cdot 2v_p \sin \frac{\vartheta}{2} d\omega = \frac{n D^2}{2} v_p \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

Pretože je

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} d\vartheta d\varphi = \frac{8\pi}{3}$$

počet všetkých molekúl, ktoré na vybranú molekulu narazia za jednotku času, je :

$$Z = \frac{4}{3} \pi n D^2 v_p \quad (a)$$

Medzi dvoma po sebe idúcimi zrážkami preletí teda molekula priemerne dráhu

$$l = \frac{v_p}{Z} = \frac{3}{4\pi n D^2} \quad (b)$$

Vzorec (a) a (b) boli odvodené za predpokladu, že sa všetky molekuly plynu pohybujú rýchlosťami s rovnakou absolútnou hodnotou rovnajúcou sa priemernej rýchlosti  $v_p$ . Pri presnejšom výpočte prizerajúcom k Maxwellovmu zákonu rozdelenia molekúl podľa ich rýchlosti dosahujú sa výsledky s inou číselnou konštantou

$$Z = \sqrt{2} \pi n D^2 v_p \quad (1)$$

$$l = \frac{v_p}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi D^2 n} \quad (2)$$

**10.9. Stredná energia slabo spriahnutých harmonických oscilátorov.** Predstavme si, že v nejakej nádobe máme  $M$  totožných gúl s veľmi malými hmotnosťami  $m$ , ktoré sú viazané na svoje rovnovážne polohy silami úmernými

ich výchylkám ( $f = -k^2r$ ), takže môžu vykonávať harmonické pohyby s kruhovou frekvenciou  $\omega = \sqrt{k^2/m}$ . Ak do nádoby, pôvodne vzduchoprázdnej, vpustíme  $N$  molekúl napr. jednoatómového plynu nenulovej absolútnej teploty, zrážky molekúl plynu s guľami spôsobia, že sa aj tieto uvedú do pohybu. Po nejakom čase nastane rovnovážny stav, pri ktorom stredná energia molekúl plynu  $\varepsilon$  aj stredná energia gúl  $\eta$  budú konštantné. Odvodíme ich vyjadrenia.

Nech sú možné energie molekúl plynu  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_i, \dots, \varepsilon_k$  a možné energie gúl  $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_j, \dots, \eta_l$ . Počet molekúl plynu v  $i$ -tom stave, v ktorom ich energia je  $\varepsilon_i$ , nech je  $n_i$  a počet gúl v  $j$ -tom stave, v ktorom ich energia je  $\eta_j$ , nech je  $m_j$ . Pripúšťame pritom rozličné stavy molekúl plynu s rovnakou energiou a to isté pripúšťame aj pri guľach. Dve totožné molekuly plynu môžu mať napr. rovnakú energiu aj vtedy, keď sa pohybujú v rozličných smeroch, lebo kinetická energia hmotného bodu závisí len od absolútnej hodnoty jeho rýchlosti a nie aj od jej smeru.

Štatistickú pravdepodobnosť  $W$  rozdelenia molekúl plynu a gúl do možných energetických stavov určuje zrejme vzorec

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} \cdot \frac{M!}{m_1! m_2! \dots m_l!} \quad (1)$$

Podľa princípu štatistickej pravdepodobnosti za rovnováhy je táto pravdepodobnosť maximálna, pričom sú splnené podmienky

$$\Sigma n_i = N, \quad \Sigma m_j = M, \quad \Sigma n_i \varepsilon_i + \Sigma m_j \eta_j = E \quad (2)$$

ak  $E$  je celková energia sústavy. Z napísaných vzťahov podobným postupom ako v čl. 10.5 dostaneme postupne

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N + M \ln M - M - \sum_1^k n_i \ln n_i + \sum_1^k n_i - \sum_1^l m_j \ln m_j + \\ &+ \sum_1^l m_j = N \ln N - \sum_1^k n_i \ln n_i + M \ln M - \sum_1^l m_j \ln m_j \end{aligned}$$

alebo ak zavedieme relatívne početnosti  $w_i = n_i/N$ ,  $v_j = m_j/M$ , takže bude  $n_i = Nw_i$ ,  $m_j = Mv_j$

$$\ln W = -N \sum w_i \ln w_i - M \sum v_j \ln v_j \quad (3)$$

Zo vzťahu  $\delta \ln W = 0$  splneného za rovnováhy a z rovníc (2) a (3) vyplývajú rovnice

$$N \sum \ln w_i \delta w_i + M \sum \ln v_j \delta v_j = 0$$

$$N \sum \delta w_i = 0$$

$$M \sum \delta v_j = 0$$

$$N \sum \varepsilon_i \delta w_i + M \sum \eta_j \delta v_j = 0$$

a z nich, s použitím neurčitých koeficientov  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  a  $\lambda_3$ , rovnica

$$\sum_1^k (N \ln w_i + \lambda_1 N + \lambda_3 N \varepsilon_i) \delta w_i + \sum_1^l (M \ln v_j + \lambda_2 M + \lambda_3 M \eta_j) \delta v_j = 0$$

rovnocenná s rovnicami

$$\ln w_i + \lambda_1 + \lambda_3 \varepsilon_i = 0$$

$$\ln v_j + \lambda_2 + \lambda_3 \eta_j = 0$$

alebo

$$w_i = e^{-\lambda_1} \cdot e^{-\lambda_3 \varepsilon_i}, \quad v_j = e^{-\lambda_2} \cdot e^{-\lambda_3 \eta_j}$$

Keďže  $\sum w_i = 1$  aj  $\sum v_j = 1$ , je:

$$e^{-\lambda_1} = \frac{1}{\sum e^{-\lambda_3 \varepsilon_i}}, \quad e^{-\lambda_2} = \frac{1}{\sum e^{-\lambda_3 \eta_j}}$$

takže správne sú aj vzorce

$$w_i = \frac{e^{-\lambda_3 \varepsilon_i}}{\sum e^{-\lambda_3 \varepsilon_i}}, \quad v_j = \frac{e^{-\lambda_3 \eta_j}}{\sum e^{-\lambda_3 \eta_j}}$$

Stredná energia molekúl plynu, ktorý je v rovnováhe s harmonickými oscilátormi, je teda

$$\varepsilon = \frac{\sum n_i \varepsilon_i}{N} = \sum w_i \varepsilon_i = \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\lambda_3 \varepsilon_i}}{\sum e^{-\lambda_3 \varepsilon_i}} \quad (4)$$

a stredná energia oscilátorov

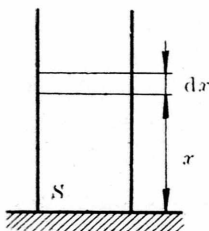
$$\eta = \frac{\sum m_j \eta_j}{M} = \sum v_j \eta_j = \frac{\sum \eta_j e^{-\lambda_3 \eta_j}}{\sum e^{-\lambda_3 \eta_j}} \quad (5)$$

Strednú energiu molekúl plynu udáva však aj vzorec (10.6.2), v ktorom, podľa vzorca (10.7.4),  $\Theta = kT$ . Zo zrovnania vzorcov (10.6.2) a práve odvodeného vzorca (4) vyplýva, že  $\lambda_3 = 1/kT$ . Stredná energia harmonických oscilátorov, ktoré sú v rovnováhe s plynom určitej teploty (čo je vzhľadom na cieľ a zmysel našej úvahy to isté, ako tvrdenie, že majú túto teplotu), je teda určená vzorcom

$$\eta = \frac{\sum \eta_j e^{-\frac{\eta_j}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\eta_j}{kT}}} \quad (6)$$

totožným so vzorcom, ktorý vyjadruje strednú energiu molekúl — podľa nášho odvodenia — jednoatómového plynu. Výsledok použijeme v čl. 12.8 k odvodeniu vzorca pre merné teplo prvkov v pevnom skupenstve.

**10.10. Difúzia.** Dajme na dno skleneného valca vrstvu drobných kryštálov modrej skalice a naplníme potom valec vodou. Voda sa vo venci vplyvom vnútorného trenia čoskoro prestane pohybovať. Napriek tomu sa bezprostredne nad kryštálmi po nejakom čase zafarbí na modro, na znamenie, že sa tu vytvoril dosť koncentrovaný roztok použitej soli. Po niekoľkých hodinách môžeme pozorovať modré zafarbenie aj vo väčších výškach nad dnom, až nakoniec je modré zafarbenie rovnaké v celom objeme vzniknutého nasýteného roztoku. Priebeh opísaného deja dokazuje, že vplyvom svojho tepelného pohybu molekuly rozpustenej látky aj rozpúšťadla prechádzajú z miest vyššej koncentrácie na miesta, kde je ich koncentrácia nižšia: jav sa nazýva *difúzia*. Môže prebiehať nielen v kvapalinách, ale aj v plynoch, ba aj v pevných látkach. Odvodíme zákony, podľa ktorých sa odohráva.



Obr. 10.7

Nech je koncentrácia rozpustenej látky (vyjadrená napr. počtom grammolekúl v objemovej jednotke) najväčšia na dne valca, ktorého prierez nech je  $S$  (obr. 10.7). Vo výške  $x$  nech je táto koncentrácia  $c$  a vo výške  $x + dx$  nech je  $c + dc$ , takže koncentračný spád v smere zvisle

nahor orientovanej osi  $X$  je  $-\frac{dc}{dx}$ . Z pozorovaní vyplýva, že počet grammolekúl, ktoré prejdú prierezom valca za čas  $dt$  v smere klesajúcej koncentrácie, je:

$$dn = DS \left( -\frac{dc}{dx} \right) dt$$

alebo

$$h = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$$

Veličina  $h$  sa nazýva *hustota difúzneho toku* a konštanta úmernosti  $D$  je tzv. *difúzny koeficient*. Znásobením predchádzajúcej rovnice jednotkovým vektorom  $i$ , súhlasne rovnobežným s orientáciou osi  $X$ , dostaneme: