

Ciepło: ruch, którego nie widać

W szklance wody jest ok. 10^{25} cząsteczek, a każda z nich porusza się z prędkością kilkuset metrów na sekundę. Nie da się śledzić ich wszystkich, ale nie trzeba: ciśnienie, temperatura i ciepło właściwe okazują się średnimi, a rozkład prędkości wynika z jednego prawa Boltzmann'a. Ten dział prowadzi od cząsteczki odbijającej się od ściany do ruchów Browna, dzięki którym policzono atomy.

CZAS

ok. 4 h teorii + ok.
5 h zadań

ZADANIA

25 zadań w treści
+ 8
feynmanowskich,
z odpowiedziami

ŹRÓDŁO

Feynmana
wykłady z fizyki, t.
I, rozdz. 39–43

W TYM DZIALE

- 0 Prolog: pytki, które tańczą
- 1 Ciśnienie z uderzeń cząsteczek
- 2 Temperatura i ekwipartycja energii
- 3 Atmosfera i prawo Boltzmann'a
- 4 Rozkład prędkości Maxwella
- 5 Droga swobodna, dyfuzja i ruchy Browna
- 6 Metoda i przykłady rozwiązań
- 7 Błędne intuicje
- 8 Zadania feynmanowskie
- 9 Sprawdź się
- 10 Karta wzorów i co dalej

Prolog: pyłki, które tańczą

W 1827 r. botanik Robert Brown oglądał pod mikroskopem drobinki wydostające się z ziaren pyłku zawieszone w wodzie. Drobinki bez przerwy drgały i błądziły, choć woda była spokojna. Brown sprawdził, że tak samo zachowują się drobinki szkła i minerałów, więc nie chodziło o życie. Przez prawie osiemdziesiąt lat zjawisko pozostawało ciekawostką.

W 1905 r. Einstein pokazał, że to chaotyczne uderzenia cząsteczek wody, i przewidział, jak szybko drobinka powinna się oddalać od punktu startu. Wynik zależał od liczby cząsteczek w mołu. W latach 1908–1909 Jean Perrin zmierzył te ruchy i wyznaczył liczbę Avogadra z dokładnością kilkunastu procent. Wielu fizyków i chemików wciąż wątpiło wtedy, czy atomy istnieją naprawdę. Po pomiarach Perrina spór praktycznie się skończył; w 1926 r. dostał za nie Nagrodę Nobla. Część 5 i przykład 8.6 powtarzają jego rachunek.

Feynman zaczyna wykład o materii od twierdzenia, że gdyby cała wiedza miała zginąć i można było przekazać tylko jedno zdanie, powinno ono mówić, że wszystko składa się z atomów w nieustannym ruchu. W tym dziale wyprowadzimy z tego zdania prawa gazu doskonałego, ciepło właściwe, spadek ciśnienia z wysokością i prawo dyfuzji.

Pytanie na start. Ile cząsteczek powietrza uderza w ciągu sekundy w jeden centymetr kwadratowy skóry? Oszacuj rząd wielkości, zanim przeczytasz część 1 i zadanie feynmanowskie 1.

1

Ciśnienie z uderzeń cząsteczek

Zamknijmy N cząsteczek o masie m w sześciennym pudle o krawędzi L . Gaz jest rozrzedzony: cząsteczki zajmują ułamek objętości, a między zderzeniami poruszają się swobodnie. Cząsteczka o składowej prędkości v_x uderza w prawą ścianę, odbija się z $-v_x$ i przekazuje ścianie popęd $2mv_x$ (dział 3 „Pęd, zderzenia i środek masy”). Do tej samej ściany wraca po czasie $2L/v_x$. Średnia siła od tej cząsteczki to $2mv_x/(2L/v_x) = mv_x^2/L$. Zderzenia z innymi cząsteczkami nie zmieniają wyniku: zachowują pęd, a w średnim bilansie tylko przekazują go między cząsteczkami.

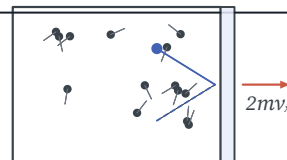
FLP I-39-2

WYNIK · CIŚNIENIE GAZU

$$p = \frac{F}{A} = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{L^3} \Rightarrow pV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle = \frac{2}{3}N\langle E_k \rangle.$$

Skorzystaliśmy z izotropii: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$.

Ciśnienie to dwie trzecie gęstości energii kinetycznej ruchu postępowego. Kształt naczynia nie ma znaczenia.



Dla powietrza w warunkach pokojowych: $n = N/V \approx 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, średnia odległość między cząsteczkami $n^{-1/3} \approx 3,4 \text{ nm}$ (ok. 10 średnic cząsteczki), a gęstość $\rho \approx 1,2 \text{ kg/m}^3$. Z $p = \frac{1}{3}\rho\langle v^2 \rangle$ dostajemy $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx 500 \text{ m/s}$: szybciej niż dźwięk (przykład 8.1).

1.1 Sprężanie adiabatyczne

Wsuwajmy powoli tłok z prędkością u . Cząsteczka odbija się od ruchomej ściany z prędkością większą o $2u$, więc gaz się ogrzewa: praca tłoka trafia do energii cząsteczek. Jeśli ciepło nie ucieka (proces **adiabatyczny**), to $dU = -p dV$. Dla gazu jednoatomowego $U = N\langle E_k \rangle = \frac{3}{2}pV$, skąd $\frac{3}{2}(p dV + V dp) = -p dV$, czyli $\frac{5}{2} \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} \frac{dp}{p} = 0$:

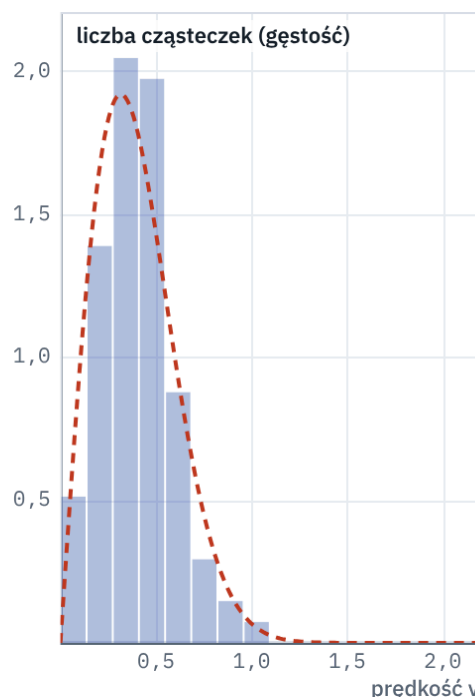
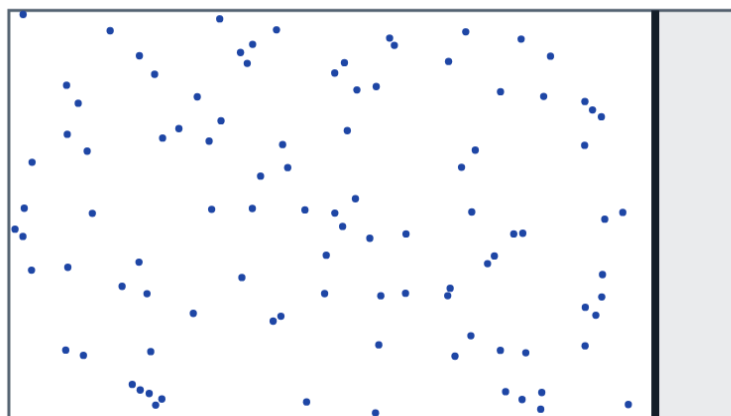
PRAWO · ADIABATA

$$pV^\kappa = \text{const}, \quad U = \frac{pV}{\kappa - 1}, \quad \kappa = \frac{5}{3} \text{ (gaz jednoatomowy)}, \quad \kappa = \frac{7}{5} \text{ (dwuatomowy, część 2)}$$

Wykładnik adiabaty oznaczamy κ , jak w polskich podręcznikach; Feynman pisze γ , ale tę literę zajęły już tłumienie i czynnik Lorentza. Przy sprężaniu adiabatycznym rośnie też temperatura: $TV^{\kappa-1} = \text{const}$.

SYMULACJA 1

Gaz dwuwymiarowy: twarde krążki w pudle z tłokiem. Ciśnienie (siła na jednostkę długości ściany) liczymy z popędów przekazywanych ścianom i porównujemy z NkT/A . Po prawej rozkład prędkości. Kliknij „Wszystkie z tą samą prędkością” i uruchom animację: zderzenia szybko odtwarzają rozkład Maxwella. Przesuń tłok w trakcie animacji i obserwuj temperaturę.



— cząsteczka — tłok — rozkład zmierzony - - rozkład Maxwella (2D)

kT (z prędkości) 0,100

pole A 1,60

ciśnienie zmierzone (z uderzeń) 6,3

NkT/A 6,2

$P \cdot A^2 / N$ (adiabata 2D: stałe) 0,160

Ciśnienie zmierzone z uderzeń w ściany zgadza się z NkT/A z dokładnością do 1%. Nieco wyższy wynik zmierzony to skutek skończonych rozmiarów cząsteczek.

Stan na rysunku: $N = 100$, $kT = 0,100$, pole pudła 1,60; $NkT/A = 6,2$.

⚠️ PUŁAPKA · CIŚNIENIE TO NIE ODPYCHANIE

Newton tłumaczył prawo Boyle'a odpychaniem się nieruchomych cząstek. Dziś wiemy, że w gazie rozrzedzonym siły między cząsteczkami prawie nie grają roli: ciśnienie bierze się z pędu, który cząsteczki przenoszą na ściany. Siły międzycząsteczkowe dają tylko poprawki, ważne przy dużych gęstościach i przy skraplaniu.

- 1 Ile razy na sekundę cząsteczka azotu ($v_x \approx 300$ m/s) uderzałaby w prawą ścianę pudła o krawędzi 10 cm, gdyby nie zderzała się z innymi? Jaka średnią siłę wywiera na tę ścianę?
- 2 Gęstość powietrza to $1,2$ kg/m³, ciśnienie 101 kPa. Oblicz średnią kwadratową prędkość cząsteczek.
- 3 Gdyby wszystkie cząsteczki gazu podwoiły prędkość, ile razy wzrosłoby ciśnienie? Dlaczego nie dwa razy, skoro każde uderzenie przekazuje dwa razy większy popęd?
- 4 Hel sprężono adiabatycznie do jednej dziesiątej objętości, zaczynając od 300 K i 1 atm. Oblicz końcowe ciśnienie i temperaturę. Porównaj z powietrzem ($\kappa = 1,4$).
- 5 Wyprowadź $pV^\kappa = \text{const}$ dla gazu o energii $U = \frac{f}{2}pV$ (gdzie f to liczba stopni swobody, część 2) i pokaż, że $\kappa = 1 + 2/f$.

▢▢ podstawowe ▢▢ średnie ▢▢▢ feynmanowskie

2 Temperatura i ekwipartycja energii

Co mają wspólnego dwa gazy w tej samej temperaturze? Feynman rozważa mieszaninę lekkich i ciężkich cząsteczek, które się zderzają. Zderzenia przekazują energię od szybszych do wolniejszych, aż ustali się stan, w którym średnie energie kinetyczne ruchu postępowego są równe: $\langle \frac{1}{2}m_1v_1^2 \rangle = \langle \frac{1}{2}m_2v_2^2 \rangle$. Ta wspólna wielkość to miara temperatury. (FLP I-39-4)

DEFINICJA · TEMPERATURA GAZU I RÓWNANIE STANU

$$\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad pV = NkT = nRT.$$

$k = 1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K (stała Boltzmanna), $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, $R = N_A k \approx 8,314$ J/(mol·K); od 2019 r. k i N_A mają wartości dokładne z definicji. n to liczba moli. Na jeden stopień swobody ruchu postępowego przypada $\frac{1}{2}kT$: $\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \rangle = \frac{1}{2}kT$.

Warto zapamiętać: w temperaturze pokojowej $kT \approx 0,026$ eV $\approx \frac{1}{40}$ eV. Energie wiązań chemicznych są rzędu kilku eV, więc w zwykłych temperaturach tylko nieliczne zderzenia są dość silne, by je zerwać (część 3). Z $pV = NkT$ wynika **prawo Avogadra**: w tych samych warunkach

równe objętości różnych gazów zawierają tyle samo cząsteczek. Mol gazu w 0 °C i pod ciśnieniem 1 atm zajmuje 22,4 l. FLP I-39-5

2.1 Ekwipartycja i ciepło właściwe

Prawo, że na każdy ruch postępowy przypada $\frac{1}{2}kT$, uogólnia się: w równowadze termicznej na każdy wyraz kwadratowy w energii (składową prędkości, składową prędkości kąto-wej, kwadrat wychylenia oscylatora) przypada średnio $\frac{1}{2}kT$. To **zasada ekwipartycji**. Stąd ciepła molowe przy stałej objętości: FLP I-40-5

Stopnie swobody i ciepło molowe C_V (według fizyki klasycznej)				
układ	wyrazy kwadratowe na cząsteczkę	U na mol	C_V	$\kappa = C_p/C_V$
gaz jednoatomowy (He, Ar)	3 (ruch postępowy)	$\frac{3}{2}RT$	$\frac{3}{2}R \approx 12,5$ J/(mol·K)	5/3
gaz dwuatomowy (N ₂ , O ₂)	3 + 2 (obroty)	$\frac{5}{2}RT$	$\frac{5}{2}R \approx 20,8$	7/5
dwuatomowy z drganiami	3 + 2 + 2	$\frac{7}{2}RT$	$\frac{7}{2}R$	9/7
ciało stałe (atomy na sprężynkach)	3 + 3	$3RT$	$3R \approx 25$	–

Przy stałym ciśnieniu gaz wykonuje jeszcze pracę, rozszerzając się: $C_p = C_V + R$. Ostatni wiersz to **prawo Dulonga–Petita** (1819): ciepło molowe większości pierwiastków stałych to ok. 25 J/(mol·K). Dlatego na kilogram aluminium (27 g/mol) potrzeba ok. 7,7 razy więcej ciepła niż na kilogram ołowiu (207 g/mol): ciepło idzie „na atom”, a nie „na kilogram”.

SKĄD TO WIEMY?

Ekwipartycja świetnie przewiduje C_V gazów szlachetnych i większości metali w temperaturze pokojowej, ale ma słynne porażki, które Feynman nazywa „załamaniem fizyki klasycznej”. Azot ma $C_V = \frac{5}{2}R$, a nie $\frac{7}{2}R$: drgania cząsteczki „nie biorą udziału”. Wodór w niskich temperaturach ma $\frac{3}{2}R$: zamarzają nawet obroty. Diament ma w temperaturze pokojowej C_V kilka razy mniejsze niż $3R$. Wszystkie te przypadki wyjaśnia mechanika kwantowa: energia drgań i obrotów zmienia się skokami, a gdy skok jest dużo większy od kT , ten stopień swobody nie przyjmuje energii (zadanie feynmanowskie 4). FLP I-40-6

- 1 Oblicz średnią energię kinetyczną ruchu postępowego cząsteczki w 300 K w dżulach i elektronowoltach. Czy zależy od rodzaju gazu?
- 2 Ile cząsteczek jest w 1 m³ powietrza w 20 °C pod ciśnieniem 1 atm? Ile moli?
- 3 Oblicz $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m}$ dla wodoru, azotu i ksenonu w 300 K.
- 4 Oszacuj ciepło właściwe (na kilogram) miedzi, aluminium i ołowiu z prawa Dulonga-Petita. Wartości zmierzone to 385, 897 i 129 J/(kg·K).
- 5 Ile energii wewnętrznej (ruchu cząsteczek) zawiera 1 m³ powietrza pod ciśnieniem 1 atm? Czy zależy od temperatury przy stałym ciśnieniu?

▢▢ podstawowe ▢▢▢ średnie ▢▢▢▢ feynmanowskie

3 Atmosfera i prawo Boltzmanna

Dlaczego powietrze nie opada całe na ziemię i nie ucieka w kosmos? Wyobraźmy sobie słup gazu w stałej temperaturze. Warstwa o grubości dh musi być podtrzymywana przez różnicę ciśnień: $dp = -nmg dh$. Ponieważ $p = nkT$ i T jest stałe, $kT dn = -nmg dh$, więc gęstość maleje wykładniczo. (FLP I-40-1)

WYNIK · ATMOSFERA IZOTERMICZNA

$$n(h) = n_0 e^{-mgh/kT} = n_0 e^{-h/H}, \quad H = \frac{kT}{mg}.$$

Wysokość skali H to wysokość, na której gęstość i ciśnienie maleją e razy. Dla powietrza w 288 K: $H \approx 8,4$ km; ciśnienie spada o połowę co ok. 5,8 km.

Licznik wykładnika, mgh , to energia potencjalna cząsteczki na wysokości h . Boltzmann uogólnił ten wynik: w równowadze termicznej gęstość cząstek w miejscu, gdzie mają energię potencjalną U , jest proporcjonalna do $e^{-U/kT}$, niezależnie od rodzaju siły. Jeszcze ogólniej: prawdopodobieństwo stanu o energii E jest proporcjonalne do czynnika Boltzmanna.

(FLP I-40-2)

$$P(\text{stan o energii } E) \propto e^{-E/kT}.$$

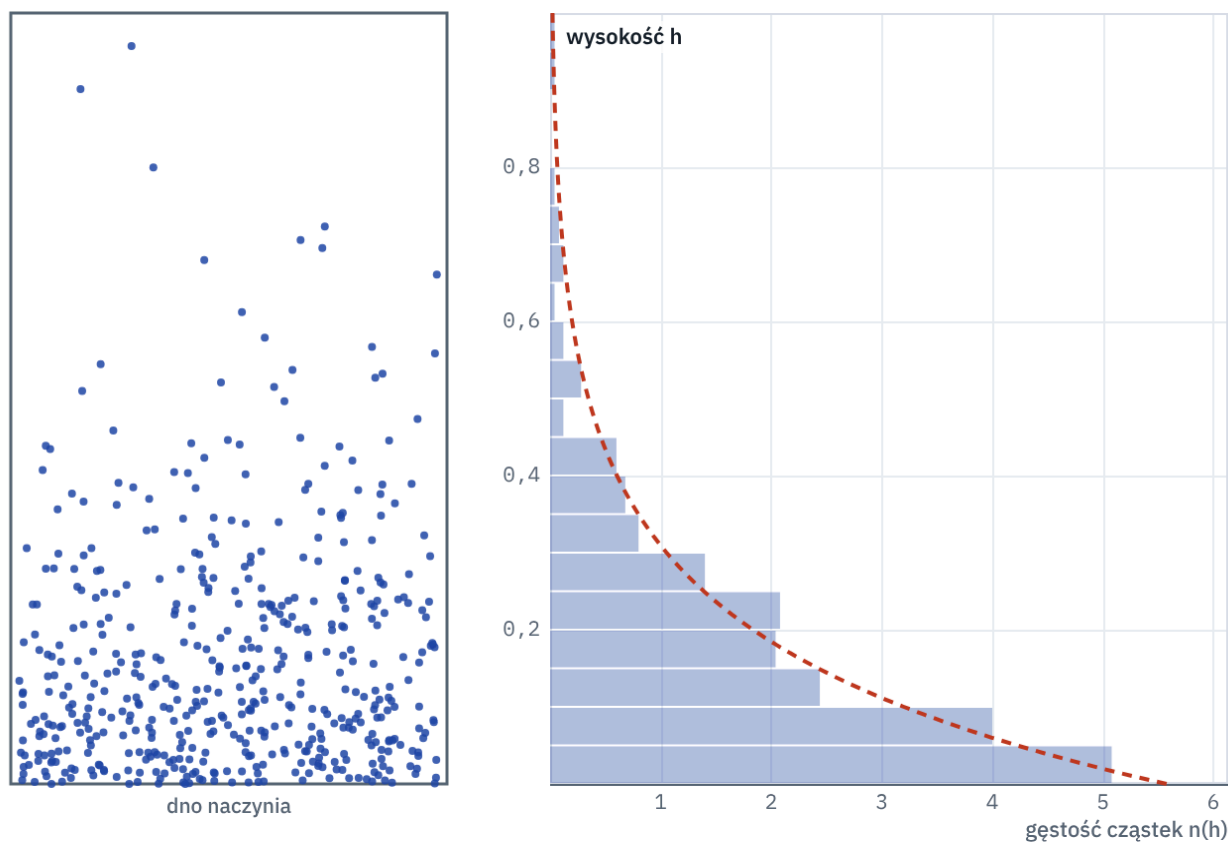
W lekcji 3.1 Reguła łańcuchowa, ekstrema i mnożniki Lagrange'a w wielu zmiennych ten sam rozkład wynikł z maksymalizacji entropii przy ustalonej średniej energii; mnożnik Lagrange'a β okazuje się równy $1/kT$.

Czynnik Boltzmann rządzi wszystkim, co wymaga pokonania bariery energetycznej E_a : parowaniem cieczy (cząsteczka musi mieć energię wystarczającą do wyrwania się z powierzchni), emisją elektronów z gorącej katody i szybkością reakcji chemicznych. Szybkość reakcji jest proporcjonalna do $e^{-E_a/kT}$ (**prawo Arrheniusa**). Dla typowego $E_a \approx 50 \text{ kJ/mol}$ ($\approx 0,5 \text{ eV}$) wzrost temperatury o 10 K w pobliżu 300 K przyspiesza reakcję prawie dwukrotnie. Dlatego lodówka przedłuża trwałość żywności, a gorączka przyspiesza metabolizm. FLP I-42-1, 42-4

To samo prawo opisuje drobinki zawiesiny w wodzie: zamiast m trzeba wziąć masę pomniejszoną o wypór. Ich „atmosfera” ma wysokość skali rzędu mikrometrów, a Perrin, licząc drobinki na różnych wysokościach pod mikroskopem, wyznaczył z H stałą k niezależnie od pomiaru ruchów Browna.

SYMULACJA 2

Równowaga sedymentacyjna. Cząstki w naczyniu z cieczą opadają pod wpływem grawitacji, a uderzenia cząsteczek cieczy przypadkowo je podbijają. Po prawej histogram gęstości na różnych wysokościach i krzywa $e^{-h/H}$. Kliknij „Wymieszaj równomiernie” i uruchom animację, żeby zobaczyć dochodzenie do równowagi.



— cząstki — $n(h)$ z symulacji — $n_0 e^{-h/H}$

wysokość skali $H = kT/(mg)$ 0,180 wys. naczynia

w dolnych 10% naczynia 45% cząstek

gęstość maleje 2 razy co 0,125 wys. naczynia

Równowaga: grawitacja ściąga cząstki w dół, a chaotyczne uderzenia cząsteczek wody podbijają je w górę. Gęstość maleje wykładniczo z wysokością, jak ciśnienie w atmosferze.

Stan na rysunku: temperatura 1,00, masa 1,00 (względne); $H = 0,180$ wysokości naczynia.

⚠️ PUŁAPKA · CZY CO_2 LEŻY PRZY ZIEMI?

Według wzoru każdy gaz ma własną wysokość skali: CO_2 5,5 km, hel 61 km. W prawdziwej atmosferze do ok. 100 km wysokości wiatry i konwekcja mieszają powietrze znacznie szybciej, niż dyfuzja zdążyłaby je rozsegregować, więc skład jest prawie stały. Rozdzielanie według masy zachodzi dopiero wyżej. Model izotermiczny jest też przybliżeniem dlatego, że temperatura w troposferze spada z wysokością.

- 1 Oblicz wysokość skali dla powietrza ($M = 29 \text{ g/mol}$) w 288 K i w 250 K.
- 2 Jakie ciśnienie (w ułamku ciśnienia na poziomie morza) przewiduje model izotermiczny na Rysach (2499 m) i na Mount Evereście (8849 m), przy $H = 8,4 \text{ km}$?
- 3 Atomy w kryształach mogą przeskakiwać do sąsiednich położeń, pokonując barierę 1 eV. Ile razy szybciej zachodzą przeskoki w 600 K niż w 300 K?
- 4 Jaki ułamek cząsteczek wody ma w 300 K energię większą niż 0,44 eV (ciepło parowania przypadające na cząsteczkę), jeśli przyjąć, że ten ułamek to w przybliżeniu $e^{-E/kT}$? Dlaczego mimo tak małego ułamka woda paruje zauważalnie?
- 5 Wirówka obraca się z przyspieszeniem dośrodkowym $10^5 g$. Pokaż, że cząstki w niej rozkładają się jak w atmosferze, i oblicz wysokość skali dla białka o masie 10^{-22} kg (z uwzględnieniem wyporu; przyjmij, że wypór zmniejsza masę o 25%) w 300 K.

▢▢ podstawowe ▢▢▢ średnie ▢▢▢ feynmanowskie

4 Rozkład prędkości Maxwella

Prawo Boltzmanna mówi też, jak rozkładają się prędkości. Energia ruchu w kierunku x to $\frac{1}{2}mv_x^2$, więc liczba cząsteczek o składowej prędkości v_x jest proporcjonalna do $e^{-mv_x^2/2kT}$. To rozkład normalny (lekcja 5.1 Prawdopodobieństwo i rozkłady) o średniej zero i wariancji $\sigma^2 = kT/m$: zgodnie z ekwipartycją $m\langle v_x^2 \rangle = kT$. Feynman wyprowadza to z atmosfery: cząsteczka, która wzlata z wysokości 0 na wysokość h , musi mieć $\frac{1}{2}mv_x^2 > mgh$, a liczba takich cząsteczek musi maleć jak $e^{-mgh/kT}$. (FLP I-40-4)

Składowe są niezależne, więc rozkład wektora prędkości to iloczyn trzech gaussów: $e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT}$. Zależy tylko od wartości prędkości v . Wektory o wartości z przedziału $(v, v + dv)$ wypełniają powłokę kulistą o objętości $4\pi v^2 dv$; stąd czynnik v^2 w rozkładzie wartości prędkości.

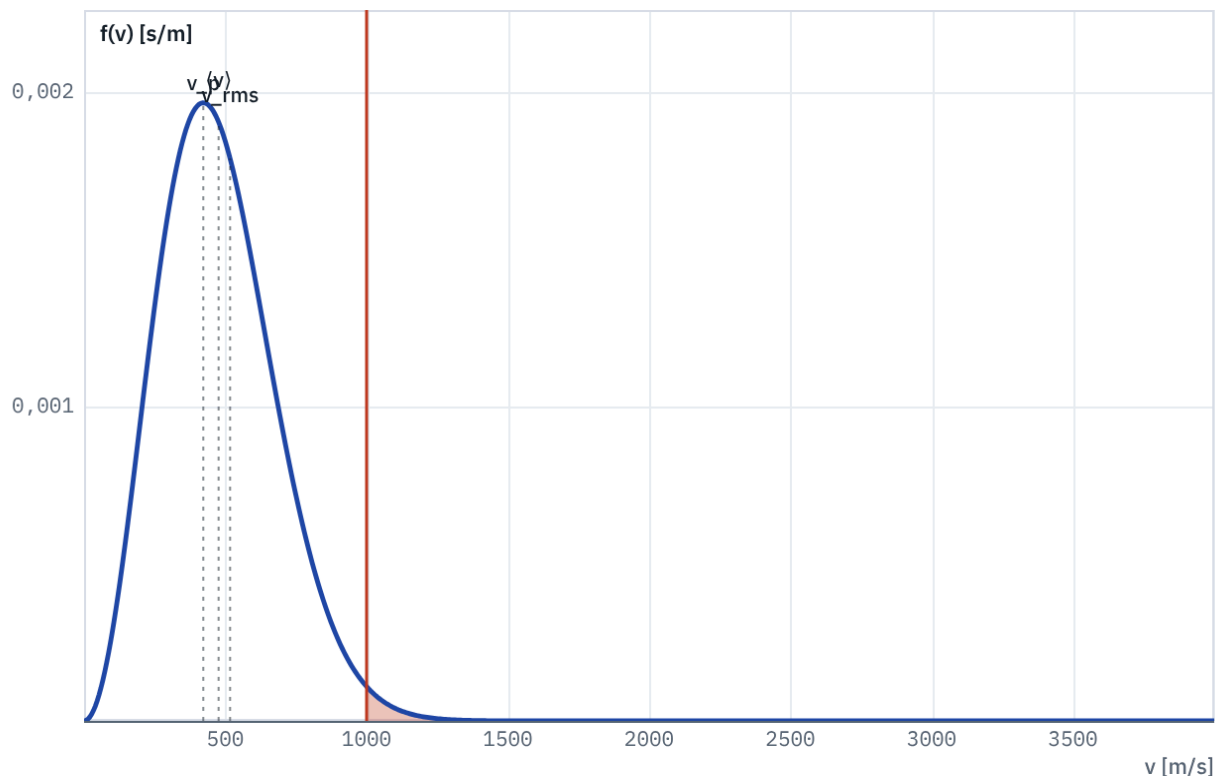
⚡ PRAWO · ROZKŁAD MAXWELLA

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

Trzy charakterystyczne prędkości: najbardziej prawdopodobna $v_p = \sqrt{2kT/m}$, średnia $\langle v \rangle = \sqrt{8kT/\pi m} \approx 1,13 v_p$, średnia kwadratowa $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m} \approx 1,22 v_p$.

Najważniejsza własność to ogon. Ułamek cząsteczek szybszych niż $2v_p$ to 4,6%, szybszych niż $3v_p$ już tylko 0,04%, a dalej spada jak e^{-v^2/v_p^2} . Dlatego Ziemia utrzymuje azot i tlen, a traci wodór i hel: w górnej atmosferze (ok. 1000 K) prędkość ucieczki 11,2 km/s to $3,9 v_p$ dla wodoru, ale $14,5 v_p$ dla azotu (przykład 8.4). Księżyc nie utrzymał gęstej atmosfery (zadanie feynmanowskie 2).

SYMULACJA 3 Rozkład Maxwella dla kilku gazów. Wybierz gaz i temperaturę; przerywaną linią narysowano azot w 300 K dla porównania. Przesuwaj próg prędkości: zacieniowany ogon to cząsteczki szybsze niż próg, a pole zacieniowane podaje ich ułamek. Pionowe kreski to v_p , $\langle v \rangle$ i v_{rms} .



— rozkład prędkości $f(v)$ - - N_2 w 300 K (odniesienie) — cząsteczki szybsze niż próg

najbardziej prawdopodobna v_p 422 m/s

średnia $\langle v \rangle$ 476 m/s

średnia kwadratowa v_{rms} 517 m/s

ułamek szybszych niż próg 1,05%

Cząsteczki N_2 w 300 K: $v_p = \sqrt{2kT/m} = 422$ m/s. Kształt krzywej zależy tylko od m/T : czterokrotnie wyższa temperatura albo czterokrotnie lżejsza cząsteczka podwaja wszystkie prędkości.

Stan na rysunku: N_2 , $T = 300$ K; $v_p = 422$, $\langle v \rangle = 476$, $v_{rms} = 517$ m/s; szybszych niż 1000 m/s: 1,05%.

SKĄD TO WIEMY?

Rozkład prędkości zmierzono bezpośrednio wiązkami atomów: atomy wylatujące z pieca przez szczelinę przechodzą przez dwie obracające się tarcze z wycięciami (lub obracający się bęben) i przedostają się tylko te o określonej prędkości. Pierwsze pomiary wykonał Otto Stern w latach 20. XX w.; precyzyjne pomiary z lat 50. (Miller i Kusch) zgadzały się z rozkładem Maxwella z dokładnością do kilku procent, po uwzględnieniu, że szczelinę szybciej opuszczają szybsze atomy.

ZADANIA · CZĘŚĆ 4

5 zadań · ok. 35 min

- 1 Oblicz v_p , $\langle v \rangle$ i v_{rms} dla tlenu w 300 K.

- 2 W jakiej temperaturze cząsteczki helu mają tę samą v_{rms} co cząsteczki azotu w 300 K?

- 3 Sprawdź przez różniczkowanie, że maksimum $f(v)$ leży w $v_p = \sqrt{2kT/m}$.

- 4 Pokaż, że $\langle v^2 \rangle$ z rozkładu Maxwella wynosi $3kT/m$, korzystając z tego, że każda składowa ma wariancję kT/m . Dlaczego $\langle v \rangle^2 \neq \langle v^2 \rangle$?

- 5 Jaki ułamek cząsteczek ma prędkość mniejszą od v_p ? Użyj symulacji 3 albo wzoru $P(v > v_p x) = \text{erfc } x + \frac{2x}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$.


 podstawowe  średnie  feynmanowskie

5 Droga swobodna, dyfuzja i ruchy Browna

Cząsteczki powietrza pędzą z prędkością 500 m/s, a mimo to zapach otwartej butelki perfum rozchodzi się po spokojnym pokoju bardzo powoli. Powód: cząsteczka nie leci prosto, tylko co chwila zderza się z innymi. Cząsteczka o średnicy d zakreśla „rurę” o przekroju $\sigma = \pi d^2$; zderzy się, gdy w tej rurze znajdzie się środek innej cząsteczki. Średnia droga między zderzeniami to **droga swobodna**: FLP I-43-2

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}.$$

Czynnik $\sqrt{2}$ uwzględnia ruch pozostałych cząsteczek. Dla powietrza ($d \approx 0,37$ nm) $\ell \approx 66$ nm, ok. 180 średnic cząsteczki, a zderzeń jest ok. $7 \cdot 10^9$ na sekundę.

5.1 Błądzenie losowe i dyfuzja

Ruch od zderzenia do zderzenia to błądzenie losowe (lekcja 5.1 Prawdopodobieństwo i rozkłady). Po N krokach długości ℓ w przypadkowych kierunkach średni kwadrat przesunięcia to $N\ell^2$, bo przesunięcia w kolejnych krokach są nieskorelowane i ich wariancje się dodają. Ponieważ N rośnie proporcjonalnie do czasu, przesunięcie rośnie jak $\sqrt{t}$. FLP I-41-4, 43-5

🔧 PRAWO · DYFUZJA

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \text{ (w każdym kierunku),} \quad \langle r^2 \rangle = 6Dt \text{ (w trzech wymiarach).}$$

D to współczynnik dyfuzji (m^2/s). Dla gazu $D \sim \frac{1}{3}\ell\langle v \rangle$, czyli ok. $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; dla małych cząsteczek w wodzie ok. $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Dyfuzja jest szybka na krótkich odległościach i bardzo wolna na długich: przez 1 mm cukier w wodzie przechodzi w ok. 20 minut, przez 1 cm w ok. dobę.

5.2 Ruchy Browna i wzór Einsteina

Drobinka zawieszona o promieniu a w cieczy o lepkości η jest hamowana siłą Stokesa $6\pi\eta av$. Zgodnie z ekwipartycją ma średnią energię ruchu postępowego $\frac{3}{2}kT$, jak każda cząsteczka, tylko porusza się wolniej, bo jest ciężka. Einstein pokazał, że współczynnik dyfuzji drobinki zależy od temperatury i od tego, jak łatwo ciecz pozwala jej się poruszać: FLP I-41-1, 43-5

🔧 WYNIK · WZÓR EINSTEINA-STOKESA

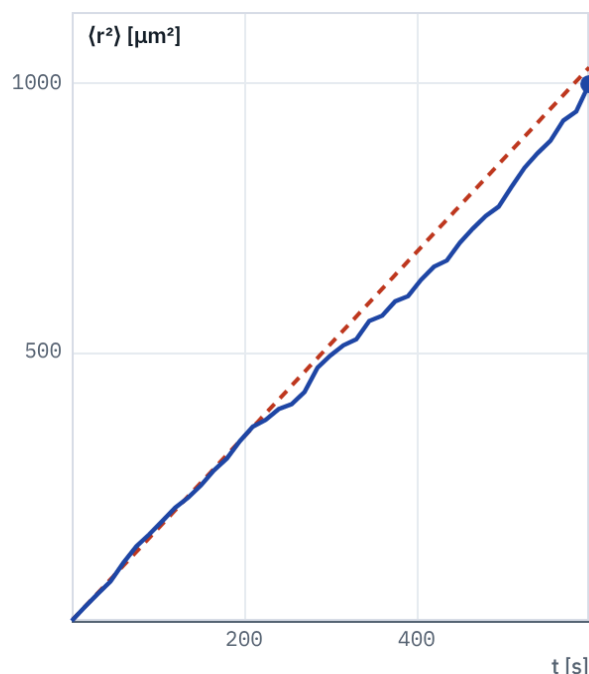
$$D = \mu kT = \frac{kT}{6\pi\eta a}.$$

μ to ruchliwość: prędkość unoszenia na jednostkę siły. Ten sam ruch cieplny, który rozpycha drobinki, odpowiada za opór, który je hamuje; dlatego D i μ są związane przez kT . Mierzac D , η i a , wyznaczamy k , a z niego $N_A = R/k$.

Kulka o średnicy $1 \mu\text{m}$ w wodzie w 20°C ma $D \approx 4,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ i przesuwana się w ciągu minuty średnio o ok. $7 \mu\text{m}$ w każdym kierunku: łatwo to zobaczyć w zwykłym mikroskopie. W zwykłym mikroskopie prędkości drobinki zmierzyć się nie da: tor jest tak poszarpany, że im częściej zaznaczamy położenie, tym dłuższą drogę i większą „prędkość” dostajemy. Perrin to właśnie odkrył i dlatego mierzył przesunięcia, a nie prędkości.

SYMULACJA 4

Ruchy Browna kulek w wodzie, w ten sam sposób co Perrin (on zaznaczał położenie co 30 s): położenie zaznaczone co 15 s i połączone odcinkami. Po prawej średni kwadrat przesunięcia 300 kulek w funkcji czasu i prosta $4Dt$ (ruch na płaszczyźnie obrazu). Zmieniaj promień kulek i temperaturę wody: lepkość wody silnie maleje z temperaturą.



— tory pięciu cząstek (położenie co 15 s) — $\langle r^2 \rangle$ z 300 cząstek - - teoria $\langle r^2 \rangle = 4Dt$

lepkość wody η 1,00 mPa·s

współczynnik dyfuzji D $4,29 \cdot 10^{-13}$ m²/s

przesunięcie rms w 1 min (jedna oś) 7,2 μm

$\langle r^2 \rangle$ po 600 s 998 μm² (teoria 1029)

$D = kT/(6\pi\eta a)$: mniejsza kulka i cieplejsza (mniej lepka) woda dają szybsze błędzenie. Przesunięcie rośnie jak $\sqrt{t}$, a nie jak t : po czterech razy dłuższym czasie cząstka jest średnio tylko dwa razy dalej. Z nachylenia prostej $\langle r^2 \rangle = 4Dt$ Perrin wyznaczył stałą Boltzmanna, a z niej liczbę Avogadra.

Stan na rysunku: $a = 0,50$ μm, woda 20 °C ($\eta = 1,00$ mPa·s); $D = 4,29 \cdot 10^{-13}$ m²/s; czas 600 s.

⚠️ PUŁAPKA · ZAPACH I DYFUZJA

Gdyby zapach rozchodził się tylko przez dyfuzję ($D \approx 2 \cdot 10^{-5}$ m²/s), przejście przez pokój o szerokości 5 m trwałoby ok. tygodnia (zadanie feynmanowskie 8). W rzeczywistości zapach przenoszą prądy powietrza (konwekcja), a dyfuzja wyrównuje stężenie tylko na małych odległościach.

- 1 Porównaj drogę swobodną w powietrzu (66 nm) ze średnią odległością między cząsteczkami (3,4 nm). Ile odległości międzycząsteczkowych mieści się w drodze swobodnej i dlaczego jest ich tak dużo?
- 2 Kulka ma $D = 4,3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Jaka jest średnia kwadratowa przesunięcia w jednym kierunku po 1 min, 4 min i 1 h?
- 3 Jak zmieni się D kulki, gdy podgrzejemy wodę z 20 °C do 80 °C (lepkość maleje z 1,00 do 0,35 mPa·s)?
- 4 Ile czasu potrzebuje cząsteczka tlenu ($D \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ w wodzie), by dyfundować na odległość 10 μm (komórka) i 1 mm? Dlaczego duże zwierzęta potrzebują krwiobiegu?
- 5 Pokaż, że błędzenie losowe w trzech wymiarach o kroku ℓ i czasie kroku τ daje $D = \ell^2/6\tau$. Oszacuj D dla powietrza z $\ell = 66 \text{ nm}$ i $\tau = \ell/\langle v \rangle$.

▮▮▮ podstawowe ▮▮▮ średnie ▮▮▮ feynmanowskie

☰ METODA DLA TEORII KINETYCZNEJ

1. **Przelicz na cząsteczki:** $n = p/kT$, $m = M/N_A$. Wiele zadań staje się prostych, gdy znamy n i m .
2. **Energia na stopień swobody:** $\frac{1}{2}kT$ na każdy wyraz kwadratowy; sprawdź, czy dany stopień swobody nie jest „zamrożony” (skok energii $\gg kT$).
3. **Prędkości:** skaluj jak $\sqrt{T/m}$; wybierz właściwą średnią (v_p , $\langle v \rangle$, v_{rms}).
4. **Bariery i pola:** czynnik Boltzmanna $e^{-E/kT}$; porównaj E z $kT \approx 0,026$ eV w 300 K.
5. **Transport:** droga swobodna $\ell = 1/(\sqrt{2}n\sigma)$, dyfuzja $\langle x^2 \rangle = 2Dt$; czas rośnie z kwadratem odległości.
6. **Sprawdzenie:** jednostki, rząd wielkości (prędkości setki m/s, $n \sim 10^{25} \text{ m}^{-3}$) i znane przypadki graniczne.

Przykład 8.1

Ciśnienie azotu z ruchu cząsteczek

Sprawdź wzór $p = \frac{1}{3}\rho\langle v^2 \rangle$ dla azotu w 300 K pod ciśnieniem 1 atm, licząc v_{rms} z temperatury, a gęstość z masy molowej.

- 1 $m = 28,0 \text{ g/mol}/N_A = 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$; $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m} \approx 517 \text{ m/s}$.
- 2 $\rho = pM/RT = 101\,325 \cdot 0,028/(8,314 \cdot 300) \approx 1,14 \text{ kg/m}^3$.
- 3 $\frac{1}{3}\rho v_{\text{rms}}^2 = \frac{1}{3} \cdot 1,14 \cdot 517^2 \approx 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Wynik: wychodzi dokładnie 1 atm, bo oba wzory to ta sama tożsamość $pV = NkT$ zapisana na dwa sposoby.

Sprawdzenie: prędkość dźwięku w azocie, $\sqrt{\kappa kT/m} \approx 353 \text{ m/s}$, jest tego samego rzędu co v_{rms} , ale mniejsza (stosunek $\sqrt{\kappa/3} \approx 0,68$). Fala dźwiękowa to zaburzenie przenoszone przez cząsteczki, więc nie może biec dużo szybciej od nich ✓.

Przykład 8.2

Zapłon w silniku Diesla

Silnik Diesla spręża powietrze (300 K, 1 atm) 20-krotnie. Jaką temperaturę i ciśnienie ma powietrze na końcu suwu sprężania, jeśli sprężanie jest adiabatyczne?

- 1 $TV^{\kappa-1} = \text{const}$, $\kappa = 1,4$: $T = 300 \cdot 20^{0,4} \approx 994$ K, czyli ok. 720 °C.
- 2 $pV^{\kappa} = \text{const}$: $p = 20^{1,4} \approx 66$ atm.

Wynik: ok. 1000 K i 66 atm. Wtrysnięte paliwo zapala się samo, bez świecey (temperatura samozapłonu oleju napędowego to ok. 500–600 K).

Sprawdzenie: izotermicznie ciśnienie wzrosłoby tylko 20 razy; adiabatycznie więcej, bo gaz jest też cieplejszy: $66 = 20 \cdot (994/300) \checkmark$. W prawdziwym silniku ciepło częściowo ucieka do ścianek, więc temperatura jest nieco niższa.

Przykład 8.3

Powietrze na Evereście

Ile tlenu dostaje himalaista na szczycie Mount Everestu (8849 m) w porównaniu z poziomem morza? Porównaj model izotermiczny z pomiarem (ok. 33,7 kPa).

- 1 Model izotermiczny, $H = 8,4$ km: $p/p_0 = e^{-8849/8430} \approx 0,35$, czyli ok. 35 kPa.
- 2 Skład powietrza jest stały (mieszanie), więc ciśnienie cząstkowe tlenu też spada do ok. 0,33–0,35 wartości z poziomu morza.
- 3 Wdychane powietrze ogrzewa się w płucach do ok. 310 K niezależnie od temperatury na zewnątrz, więc liczba cząsteczek w oddechu o tej samej objętości płuc jest proporcjonalna do samego ciśnienia: ok. 0,33. Po odjęciu ciśnienia pary wodnej w płucach (6,3 kPa) ciśnienie cząstkowe tlenu we wdychanym powietrzu to $(33,7 - 6,3)/(101,3 - 6,3) \approx 0,29$ wartości z poziomu morza.

Wynik: każdy oddech dostarcza ok. 1/3 tlenu z poziomu morza, a ciśnienie cząstkowe tlenu w płucach to niecałe 0,3 wartości z poziomu morza. Dlatego większość wspinaczy używa butli.

Sprawdzenie: model izotermiczny nieco zawyża ciśnienie na dużej wysokości, bo w zimniejszym powietrzu H jest mniejsze $\checkmark$.

Przykład 8.4

Dlaczego Ziemia traci wodór, a zatrzymuje azot

W egzosferze (powyżej ok. 500 km) temperatura sięga ok. 1000 K, a zderzenia są tak rzadkie, że szybka cząsteczka lecąca w górę może uciec. Porównaj ułamek cząsteczek H_2 , He i N_2 szybszych od prędkości ucieczki (11,2 km/s).

- 1 $v_p = \sqrt{2kT/m}$ w 1000 K: H_2 2870 m/s, He 2040 m/s, N_2 770 m/s; stosunek $x = v_{ucieczki}/v_p$: 3,9; 5,5; 14,5.
- 2 Ułamek $P(v > xv_p) = \text{erfc } x + \frac{2x}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2}$: H_2 $1,1 \cdot 10^{-6}$, He $5 \cdot 10^{-13}$, N_2 10^{-90} .
- 3 Ułamki są uzupełniane, bo zderzenia ciągle odtwarzają ogon rozkładu. Cząsteczek w egzosferze jest bardzo dużo, a czas geologiczny długi: przy 10^{-6} wodór ucieka z górnej atmosfery w czasie znikomym w skali geologicznej, przy 10^{-90} azot nie ucieknie nigdy.

Wynik: wodór i (wolniej) hel uciekają z Ziemi, azot i tlen nie. Dlatego w atmosferze praktycznie nie ma wolnego wodoru, a hel trzeba wydobywać z gazu ziemnego.

Sprawdzenie: Jowisz, z prędkością ucieczki 60 km/s i zimną atmosferą, zatrzymał wodór i składa się głównie z niego ✓.

Przykład 8.5

Ile ciepła potrzeba na kilogram?

Kilogram aluminium i kilogram ołowiu ogrzewamy o 10 K. Ile ciepła potrzeba w każdym przypadku według prawa Dulonga–Petita? Ile potrzeba na kilogram powietrza przy stałej objętości?

- 1 Liczba moli: Al $1000/27 \approx 37$, Pb $1000/207 \approx 4,8$.
- 2 $Q = n \cdot 3R \cdot \Delta T$: Al $\approx 9,2$ kJ, Pb $\approx 1,2$ kJ.
- 3 Powietrze: $n = 1000/29 \approx 34,5$ mola, $Q = n \cdot \frac{5}{2}R \cdot \Delta T \approx 7,2$ kJ.

Wynik: 9,2 kJ, 1,2 kJ i 7,2 kJ. Liczy się liczba cząstek i ich stopni swobody, a nie masa.

Sprawdzenie: zmierzone ciepła właściwe: Al 897 J/(kg·K), Pb 129, powietrze (c_V) 718; zgodność kilku procent ✓.

Przykład 8.6

Liczba Avogadra z ruchów Browna

Kulki o promieniu $0,50\ \mu\text{m}$ w wodzie w $20\ ^\circ\text{C}$ ($\eta = 1,00\ \text{mPa}\cdot\text{s}$) obserwowano przez 60 s. Średni kwadrat przesunięcia wzdłuż osi x wyniósł $51,5\ \mu\text{m}^2$. Wyznacz k i N_A .

- 1 $D = \langle x^2 \rangle / 2t = 51,5 \cdot 10^{-12} / 120 \approx 4,29 \cdot 10^{-13}\ \text{m}^2/\text{s}$.
- 2 $k = 6\pi\eta a D / T = 6\pi \cdot 10^{-3} \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 4,29 \cdot 10^{-13} / 293,15 \approx 1,38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}$.
- 3 $N_A = R/k \approx 6,0 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$.

Wynik: $k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}$, $N_A \approx 6,0 \cdot 10^{23}$: z obserwacji drobinek pod mikroskopem policzyliśmy atomy.

Sprawdzenie: dane są wymyślane tak, by dać dokładny wynik; Perrin z prawdziwych pomiarów (na wielu kulkach i z niepewnością rozmiaru) dostawał wartości ok. $6\text{--}7 \cdot 10^{23}$. Wynik jest odwrotnie proporcjonalny do $\langle x^2 \rangle$, więc 10% błędu pomiaru przesunięć kwadratowych daje 10% błędu N_A ✓.

7

Błędne intuicje, których trzeba się oduczyć

✗ „Temperatura to ilość ciepła w ciele.”

Temperatura mierzy średnią energię na stopień swobody, a ciepło to energia przekazana z powodu różnicy temperatur. Wanna letniej wody zawiera więcej energii wewnętrznej niż rozżarzona iskra.

✗ „W danej temperaturze wszystkie cząsteczki mają tę samą prędkość.”

Prędkości mają rozkład Maxwella: w powietrzu są cząsteczki prawie nieruchome i takie, które pędzą 2 km/s. Temperatura wyznacza tylko jego szerokość.

✗ „Cięższe gazy opadają i zalegają przy ziemi.”

W skali atmosfery mieszanie przeważa nad segregacją. CO_2 gromadzi się tylko lokalnie, przy braku ruchu powietrza (piwnice, jaskinie, zagłębienia przy wulkanach).

✗ „Zapach rozchodzi się przez dyfuzję.”

Na odległość metrów dyfuzja jest zbyt wolna; zapach przenosi ruch powietrza.

× „Ciśnienie gazu bierze się z odpychania cząsteczek.”

W gazie rozrzedzonym ciśnienie to pęd przenoszony na ściany przez uderzające cząsteczki.

× „Ciężkie cząsteczki mają w tej samej temperaturze mniejszą energię.”

Mają tę samą średnią energię kinetyczną ruchu postępowego, $\frac{3}{2}kT$, tylko mniejsze prędkości.

× „W temperaturze zera bezwzględnego wszystko staje w miejscu.”

Według fizyki klasycznej tak, ale mechanika kwantowa zostawia drgania zerowe; hel pod normalnym ciśnieniem nie krzepnie nawet w pobliżu 0 K.

8 Zadania feynmanowskie

Te zadania wymagają więcej myślenia niż liczenia.

ZADANIA FEYNMANOWSKIE

8 zadań · ok. 2 godziny

1 **Deszcz cząsteczek.** Liczba cząsteczek uderzających w jednostkę powierzchni ściany w jednostce czasu wynosi $\frac{1}{4}n\langle v \rangle$ (czynnik $\frac{1}{4}$ pochodzi z uśrednienia po kierunkach). Oblicz ją dla powietrza w 20 °C. W komorze próżniowej przy 10^{-8} Pa czysta powierzchnia ma pozostać czysta: po jakim czasie pokryje się jedną warstwą cząsteczek (ok. 10^{15} na cm^2), jeśli każda uderzająca cząsteczka przylgnie?

2 **Dlaczego Księżyc nie ma atmosfery.** Prędkość ucieczki z Księżyca to 2,38 km/s, a temperatura powierzchni w dzień ok. 390 K. Oblicz ułamek cząsteczek N_2 i H_2O szybszych od prędkości ucieczki i oceń, czy Księżyc mógł utrzymać atmosferę przez 4,5 mld lat.

3 **Balon na ogrzane powietrze.** Jaką masę unosi 1 m^3 powietrza ogrzanego do 100 °C w otoczeniu o temperaturze 15 °C? Ile metrów sześciennych potrzeba, by unieść 400 kg (kosz, palnik, dwie osoby i powłoka)? Porównaj z helem.

- 4 **Zamrożone drgania.** Cząsteczka N_2 drga z częstotliwością $7,1 \cdot 10^{13}$ Hz. Według mechaniki kwantowej energia drgań zmienia się porcjami $h\nu$. Porównaj $h\nu$ z kT w 300 K i wyjaśnij, dlaczego azot ma $C_V = \frac{5}{2}R$, a nie $\frac{7}{2}R$. W jakiej temperaturze drgania zaczął się liczyć?
- 5 **Dźwięk i cząsteczki.** Prędkość dźwięku w gazie to $\sqrt{\kappa p / \rho}$. Pokaż, że stosunek prędkości dźwięku do v_{rms} to $\sqrt{\kappa/3}$, i oblicz go dla powietrza i helu. Dlaczego głos po wdechu helu brzmi wyżej?
- 6 **Granica czułości wagi skręceń.** Lusterko zawieszone na cienkim włóknie kwarcowym o sztywności skrętej $\kappa_s = 10^{-9}$ N·m/rad drga przypadkowo. Oblicz średnie kwadratowe wychylenie kątowe w 300 K. Dlaczego nie da się go zmniejszyć lepszym wyważeniem?
- 7 **Lodówka i Arrhenius.** Procesy psucia żywności mają energię aktywacji rzędu 50 kJ/mol. Ile razy wolniej zachodzą w lodówce (4 °C) niż w pokoju (20 °C)? A w zamrażarce (−18 °C), gdyby szybkość wciąż zależała tylko od czynnika Boltzmanna?
- 8 **Perfумы w pokoju.** Oszacuj, ile czasu potrzebowałby zapach, by przez samą dyfuzję ($D \approx 2 \cdot 10^{-5}$ m²/s) dotrzeć na odległość 5 m. Jakiej prędkości przepływu powietrza potrzeba, by konwekcja była szybsza?

▢▢▢ podstawowe ▢▢▢ średnie ▢▢▢ feynmanowskie

9 Sprawdź się

Odpowiedz w myślach, zanim rozwiniesz odpowiedź.

- 1 Skąd bierze się ciśnienie gazu?

Z pędu przekazywanego ścianom przez uderzające cząsteczki: $pV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle$.

- 2 Co mają równe dwa gazy w tej samej temperaturze?

Średnią energię kinetyczną ruchu postępowego na cząsteczkę, $\frac{3}{2}kT$; nie prędkości.

- 3 Ile wynosi kT w temperaturze pokojowej?

Ok. 0,026 eV $\approx 1/40$ eV, czyli $4 \cdot 10^{-21}$ J.

4 Dlaczego C_V azotu to $\frac{5}{2}R$?

Trzy stopnie swobody ruchu postępowego i dwa obrotowe; drgania są „zamrożone”, bo $h\nu \gg kT$.

5 Jak gęstość atmosfery izotermicznej zależy od wysokości?

Wykładniczo: $n_0 e^{-mgh/kT}$, z wysokością skali ok. 8 km dla powietrza.

6 Jak zmienia się v_{rms} , gdy temperatura rośnie czterokrotnie?

Rośnie dwukrotnie, bo $v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m}$.

7 Jak średnie przesunięcie w błędzeniu losowym zależy od czasu?

Jak $\sqrt{t}$: $\langle x^2 \rangle = 2Dt$.

8 Co zmierzył Perrin i co z tego wyznaczył?

Przesunięcia (i rozkład wysokości) drobinek zawiesiny; z $D = kT/6\pi\eta a$ wyznaczył k , a z niego liczbę Avogadra.

GAZ DOSKONAŁY I EKWIPARTYCJA

$$pV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle = NkT = nRT$$

$$\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT; \frac{1}{2}kT \text{ na wyraz}$$

kwadratowy

$$k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}, R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)};$$

$$kT_{300} \approx 0,026 \text{ eV}$$

$$C_V: \frac{3}{2}R, \frac{5}{2}R, \text{ ciało stałe } 3R; C_p = C_V + R$$

$$\text{adiabata: } pV^\kappa = \text{const}, TV^{\kappa-1} = \text{const}$$

ROZKŁADY I TRANSPORT

$$\text{Boltzmann: } P \propto e^{-E/kT}; \text{ atmosfera}$$

$$n_0 e^{-h/H}, H = kT/mg$$

$$\text{Maxwell: } f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}$$

$$v_p : \langle v \rangle : v_{\text{rms}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3} \text{ (razy } \sqrt{kT/m})$$

$$\ell = 1/(\sqrt{2}n\sigma); \langle x^2 \rangle = 2Dt$$

$$\text{Einstein-Stokes: } D = kT/(6\pi\eta a)$$

Do przeczytania u Feynmana

- **Obowiązkowo:** rozdz. 39 (kinetyczna teoria gazów), 40 (zasady mechaniki statystycznej).
- **Dla chętnych:** rozdz. 41 (ruchy Browna), 42 (zastosowania: parowanie, kinetyka chemiczna), 43 (dyfuzja), a także rozdz. 1 (atomy w ruchu).

Następny dział: **Termodynamika i entropia**. Wiemy już, czym jest ciepło na poziomie cząsteczek. Teraz zapytamy, ile pracy można z niego odzyskać. Odpowiedź Carnota nie zależy od żadnych szczegółów budowy materii, a pojęcie entropii połączy oba punkty widzenia: termodynamiczny i statystyczny.



Odpowiedzi

Zadania • część 1

- $v_x/2L = 1500$ razy na sekundę. Siła $mv_x^2/L = 4,65 \cdot 10^{-26} \cdot 9 \cdot 10^4/0,1 \approx 4 \cdot 10^{-20}$ N.
- $\sqrt{3p/\rho} \approx 503$ m/s.
- Cztery razy: każde uderzenie przekazuje dwa razy większy popęd, a uderzeń jest dwa razy więcej na sekundę.
- Hel: $p = 10^{5/3} \approx 46$ atm, $T = 300 \cdot 10^{2/3} \approx 1390$ K. Powietrze: $p = 10^{1,4} \approx 25$ atm, $T = 300 \cdot 10^{0,4} \approx 754$ K.
- $\frac{f}{2}(p dV + V dp) = -p dV \Rightarrow (\frac{f}{2} + 1) \frac{dV}{V} + \frac{f}{2} \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow pV^{1+2/f} = \text{const}$. Dla $f = 3$: $5/3$; $f = 5$: $7/5$.

Zadania • część 2

- $\frac{3}{2}kT \approx 6,2 \cdot 10^{-21}$ J $\approx 0,039$ eV. Nie zależy: wodór i ksenon mają tę samą średnią energię, ale bardzo różne prędkości.
- $N = pV/kT \approx 2,5 \cdot 10^{25}$, czyli ok. 41,6 mola.
- H₂: 1930 m/s, N₂: 517 m/s, Xe: 239 m/s. Prędkość maleje jak $1/\sqrt{m}$.
- $3R/M$: Cu 393, Al 924, Pb 120 J/(kg·K). Zgodność kilku procent.
- $U = \frac{5}{2}pV \approx 253$ kJ. Przy stałym ciśnieniu nie zależy od temperatury: w cieplejszym powietrzu cząsteczek jest odpowiednio mniej. Ogrzewając pokój, nie zwiększamy energii zawartego w nim powietrza; nadmiar wypływa szparami razem z częścią powietrza.

Zadania • część 3

- $H = RT/(Mg)$: 8,4 km i 7,3 km.
- Rysy: $e^{-0,30} \approx 0,74$. Everest: $e^{-1,05} \approx 0,35$ (zmierzone: ok. 0,33; różnica wynika z niższej temperatury na górze).
- $e^{-E/kT_2}/e^{-E/kT_1} = e^{(1 \text{ eV})(1/kT_1 - 1/kT_2)} = e^{38,7-19,3} \approx 2,5 \cdot 10^8$. Dlatego wyżarzanie i dyfuzja w ciałach stałych tak silnie zależą od temperatury.
- $e^{-0,44/0,0259} \approx 4 \cdot 10^{-8}$. Ale cząsteczek przy powierzchni jest bardzo dużo i zderzają się biliony razy na sekundę. W równowadze strumień parowania równa się strumieniowi skraplania, $\frac{1}{4}n_{\text{pary}}\langle v \rangle \approx 10^{26} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (przy ciśnieniu pary nasyconej 3,5 kPa), czyli ok. 10^7 warstw cząsteczek na sekundę. Parowanie netto w suchym powietrzu to niewielka część tego strumienia, ale wciąż zauważalna.

FLP I-42-1

- W układzie wirówki siła bezwładności działa jak grawitacja (dział 7 „Układy odniesienia i szczególna teoria względności”). $H = kT/(m_{\text{ef}}a) = 4,1 \cdot 10^{-21}/(0,75 \cdot 10^{-22} \cdot 9,8 \cdot 10^5) \approx 5,6 \cdot 10^{-5}$ m, czyli ok. 56 μm : białko zbiera się w cienkiej warstwie przy dnie próbki. Dlatego ultrawirówki rozdzielają cząsteczki według masy (a do pomiarów równowagi używa się mniejszych prędkości obrotów).

Zadania · część 4

1. 395, 446 i 484 m/s.
2. T/m musi być takie samo: $T = 300 \cdot 4/28 \approx 43$ K.
3. $\frac{d}{dv}(v^2 e^{-av^2}) = (2v - 2av^3)e^{-av^2} = 0$ dla $v^2 = 1/a = 2kT/m$.
4. $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3kT/m$. $\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2$ to wariancja wartości prędkości, która jest dodatnia, więc $\langle v \rangle < v_{\text{rms}}$ (stosunek $\sqrt{8/3\pi} \approx 0,92$).
5. Dla $x = 1$: $P(v > v_p) \approx 0,157 + 0,415 = 0,572$, więc wolniejszych jest ok. 43%. Rozkład jest asymetryczny: ma długi ogon w stronę dużych prędkości.

Zadania · część 5

1. Droga swobodna (66 nm) to ok. 20 odległości międzycząsteczkowych. Częsteczka mija po drodze wiele innych, zanim w którąś trafi, bo są małe w porównaniu z odstępami.
2. $\sqrt{2Dt}$: 7,2 μm , 14 μm , 56 μm . Czterokrotnie dłuższy czas daje dwukrotnie większe przesunięcie.
3. $D \propto T/\eta$: $(353/293) \cdot (1,00/0,35) \approx 3,4$ razy większe. Zmiana lepkości daje większość efektu.
4. $t \approx x^2/2D$: 10 μm w 0,025 s, 1 mm w 250 s, 1 cm w ok. 7 h. W skali komórki dyfuzja wystarcza, w skali organu już nie; serce i naczynia przenoszą tlen konwekcją.
5. Po $N = t/\tau$ krokach $\langle r^2 \rangle = N\ell^2 = 6Dt$, więc $D = \ell^2/6\tau = \ell\langle v \rangle/6 \approx 66 \cdot 10^{-9} \cdot 470/6 \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Dokładniejsza teoria (rozkład długości kroków, przypadkowe kierunki) daje $\frac{1}{3}\ell\langle v \rangle \approx 10^{-5}$; zmierzone wartości dla gazów w powietrzu to $(1-2) \cdot 10^{-5}$.

Zadania feynmanowskie

1. $n = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, $\langle v \rangle \approx 463 \text{ m/s}$: strumień $\approx 2,9 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1} = 2,9 \cdot 10^{23}$ na cm^2 na sekundę. Pod ciśnieniem atmosferycznym warstwa powstaje w kilka nanosekund.
2. Przy 10^{-8} Pa : n jest 10^{13} razy mniejsze, strumień ok. $2,9 \cdot 10^{10}$ na cm^2 na sekundę, a warstwa powstaje w ok. 10 godzin. Dlatego badania powierzchni wymagają ultrawysokiej próżni.
1. v_p w 390 K: N_2 480 m/s ($x \approx 5,0$), H_2O 600 m/s ($x \approx 4,0$). Ułamki: $\approx 10^{-10}$ i $\approx 7 \cdot 10^{-7}$.
2. Księżyc nie ma gęstej atmosfery, więc każda szybka cząsteczka od razu ucieka, a ogon rozkładu uzupełniają odbicia od nagrzanego gruntu: przy każdym cząsteczka „losuje” prędkość na nowo. Jeden skok trwa ok. $2v_z/g \approx 400$ s, czyli kilkadziesiąt tysięcy losowań na rok; dla N_2 daje to czas życia rzędu 10^5 lat. Atmosfera zniknęłaby w czasie dużo krótszym niż wiek Księżyca. Dodatkowo cząsteczki zdmuchuje wiatr słoneczny.
1. Przy tym samym ciśnieniu gęstość jest odwrotnie proporcjonalna do T : $\Delta\rho = \rho_0(1 - 288/373) \approx 1,225 \cdot 0,228 \approx 0,28 \text{ kg/m}^3$.
2. $400/0,28 \approx 1400 \text{ m}^3$: balon o średnicy ok. 14 m. Hel unosi ok. 1,06 kg na m^3 , prawie cztery razy więcej, ale jest drogi i ucieka.
1. $h\nu \approx 0,29 \text{ eV}$, ok. 11 razy więcej niż $kT \approx 0,026 \text{ eV}$. Ułamek cząsteczek wzbudzonych to w przybliżeniu $e^{-h\nu/kT} \approx e^{-11} \approx 10^{-5}$: drgania prawie nie przyjmują energii.
2. Drgania zaczynają się liczyć, gdy $kT \sim h\nu$, czyli przy ok. 3400 K (w praktyce wyraźnie od ok. 1000 K). Ta porażka ekwipartycji była jedną z pierwszych wskazówek, że fizyka klasyczna jest niepełna (Feynman, I-40-6).

5. 1. $p/\rho = kT/m = v_{\text{rms}}^2/3$, więc $c_s/v_{\text{rms}} = \sqrt{\kappa/3}$: powietrze 0,68, hel 0,75.
 2. W helu prędkość dźwięku to ok. 1000 m/s, prawie trzy razy więcej niż w powietrzu. Częstotliwości rezonansowe krtani i jamy ustnej rosną proporcjonalnie, więc barwa głosu przesuwana się w górę (podstawowa częstotliwość drgań strun głosowych zmienia się mniej).
6. 1. Ekwipartycja: $\frac{1}{2}\kappa_s\langle\theta^2\rangle = \frac{1}{2}kT$, więc $\theta_{\text{rms}} = \sqrt{kT/\kappa_s} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ rad.
 2. To ruchy Browna całego lusterka: uderzenia cząsteczek powietrza i drgania cieplne włókna. Zmniejszyć je można tylko obniżając temperaturę albo zwiększając sztywność (a więc tracąc czułość). Kappler w 1931 r. wyznaczył z takich pomiarów N_A z dokładnością ok. 1%.
7. 1. $\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{277} - \frac{1}{293}\right)\right] \approx 3,3$ razy wolniej.
 2. Zamrażarka: $\exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{255} - \frac{1}{293}\right)\right] \approx 21$ razy wolniej z samego czynnika Boltzmanna; w rzeczywistości dużo bardziej, bo zamrożona woda przestaje być środowiskiem reakcji i bakterie się nie rozmnażają.
8. 1. $t \approx x^2/2D = 25/(4 \cdot 10^{-5}) \approx 6 \cdot 10^5$ s, ok. tygodnia.
 2. Konwekcja wygrywa, gdy $x/u < x^2/2D$, czyli $u > 2D/x \approx 10^{-5}$ m/s, czyli ok. 1 cm na 15 minut. Takie przepływy powietrza są w każdym pokoju: od różnic temperatur, oddechu, otwierania drzwi.

Fizyka · Dział 8: Ciepło i teoria kinetyczna · Źródło: R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, t. I (Addison-Wesley 1963; New Millennium Edition 2011), rozdz. 39–43. Odnośniki w formacie tom–rozdział–podrozdział. Wszystkie liczby policzone na nowo.