Gibanje molekula u plinovima

Strmečki, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:670775

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Maja Strmečki

Gibanje molekula u plinovima

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Osijek, 2019.

SAŽETAK

Kinetička teorija plinova znanstveni je model koji objašnjava fizikalna svojstva plinova kao posljedicu gibanja molekularnih čestica koje čine plin. Na kinetičkoj teoriji plinova zasniva se i Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina koja je ključna u definiranju pojmova kao što su najvjerojatnija brzina, prosječna brzinu te korijen srednjeg kvadrata brzine. Pomoću kinetičke teorije možemo objasniti i sudare molekula, te definirati pojmove: sudarni presjek, učestalost sudara i kolizijski tok. Efuzija je pojava širenja plina iz posude u okolinu kroz otvor čiji je promjer relativno velik u odnosu na promjer molekule i kvantitativno je opisana Grahamovim zakonom.

KLJUČNE RIJEČI: kinetička teorija plinova, Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina, korijen srednje vrijednosti brzina, sudari molekula plina, efuzija

ABSTRACT

The kinetic theory of gases is a scientific model that explains the physical behavior of a gas as the motion of the molecular particles that compose the gas. Maxwell-Boltzmann speed distribution is also based on kinetic gas theory, which is crucial in defining terms such as the most probable speed, average speed and root-mean-square of the velocity. The kinetic theory of gases also explains the collisions of gas molecules, defining the terms: the collisional cross section, the collision frequency, the mean free path and the collision flux. Effusion is the process in which a gas escapes from a container through an opening considerably bigger than the diameter of the molecule and was quantitatively described by Graham's law.

KEYWORDS: kinetic theory of gases, Maxwell-Boltzmann speed distribution, root-mean-square of the velocity, collisions of gas molecules, effusion

SADRŽAJ

1.UVOD 1

2.KINETIČKA TEORIJA PLINOVA 2

2.1 Tlak plina prema kinetičkom modelu 2

2.2 Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina 6

2.3 Brzine molekula 9

2.4. Dokaz Maxwell-Boltzmannove raspodjele 12

3.SUDARI MOLEKULA 14

3.1 Sudarni presjek 14

3.2 Učestalost sudara 15

3.3 Srednji slobodni put molekula 17

3.4 Kolizijski tok 18

4. EFUZIJA 19

5.ZAKLJUČAK 21

6. LITERATURA 22

1.UVOD

Sve molekule se neprestano gibaju. Za razliku od molekula u krutini ili tekućini, molekule u plinu uglavnom imaju najveći stupanj gibanja. Budući da plin sadrži velik broj vrlo sitnih čestica koje se kreću brzo i nasumično, plin ima tendenciju da zauzme sav raspoloživi prostor. U ovom radu ćemo opisati gibanje molekula idealnog plina. Idealni plin u stvarnosti ne postoji, a čestice idealnog plina zamišljamo kao točke, tj. kao atome ili molekule koje nemaju vlastiti volumen. Između čestica idealnog plina nema međumolekulskih sila. Jedine interakcije koje postoje u idealnom plinu su sudari. U ovom radu, gibanje molekula u plinu objasnit ćemo kinetičkom teorijom plinova. Kinetička teorija plinova nastala je u drevnoj ideji da se materija sastoji od sitnih nevidljivih atoma koji se ubrzano kreću. U 17. stoljeću ta je ideja oživjela i koristila se za objašnjenje makroskopskih svojstava plina [1]. Kinetička teorija plinova znanstveni je model koji objašnjava fizikalna svojstva plina kao posljedicu gibanja molekula, odnosno kao posljedicu činjenice da molekule plina imaju kinetičku energiju. Na kinetičkoj teoriji plinova zasniva se i Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina koja definira raspodjelu brzina plina pri određenoj temperaturi, koja je ključna za definiranje pojmova kao što su najvjerojatnija brzina, prosječna brzinu te korijen srednjeg kvadrata brzine. Proširenjem kinetičke teorije možemo objasniti i učestalost sudara između molekula, te broj sudara između molekula i površina. Također, pomoću kinetičke teorije plinova objasnit ćemo pojam efuzije koji je poznat tisućama godina, ali ju je tek u ranom 19. stoljeću Thomas Graham kvantitativno opisao i povezao s molekularnim svojstvima. Danas se taj odnos naziva Grahamov zakon efuzije i ima primjenu u nuklearnoj fizici.

2.KINETIČKA TEORIJA PLINOVA

Kinetička teorija plinova znanstveni je model koji objašnjava fizikalna svojstva plinova kao posljedicu gibanja molekularnih čestica koje čine plin. U ovom se modelu submikroskopske čestice (atomi ili molekule) koje čine plin neprestano i nasumično kreću, te se sudaraju ne samo jedna s drugom, već i sa stjenkama bilo kojeg spremnika u kojem se nalaze. Upravo ovim gibanjem nastaju fizikalna svojstva plina kao što su temperatura i tlak [2].

Kinetička teorija se temelji na slijedećim pretpostavkama :

1. Plinovi se sastoje od sitnih čestica (atoma ili molekula) koje se neprestano i nasumično gibaju, te između čestica nema interakcija (odbojnih ili privlačnih) osim sudara.
2. Veličina čestica plina je zanemariva jer je njihova veličina izuzetno mala u odnosu na prosječnu udaljenost između čestica.
3. Sudari između čestica plina, te sudari između čestica plina i stjenki posude su kratki i savršeno elastični, tj. ukupni iznos količine gibanja i kinetičke energije ostaje sačuvan [3].

2.1 Tlak plina prema kinetičkom modelu

Tlak plina prema kinetičkoj teoriji je rezultat sudara između čestica plina i zidova spremnika. Svaki put kada čestica plina udari u zid, ona djeluje na zid. Povećanjem broja čestica plina u spremniku povećava se i učestalost sudara sa zidovima, a time i tlak plina.

Tlak, p u fizici se opisuje kao sila, F koja djeluje na površinu ploštine A:

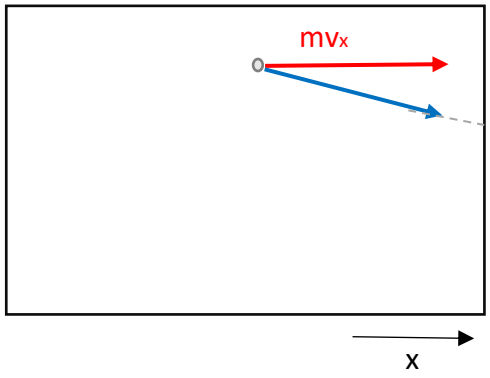
$$p = \frac{F}{A} \tag{2.1}$$

Kako bismo izračunali tlak plina moramo znati silu kojom čestice plina djeluju na stjenke spremnika. Silu računamo prema Newtonovom drugom zakonu gibanja koji glasi:

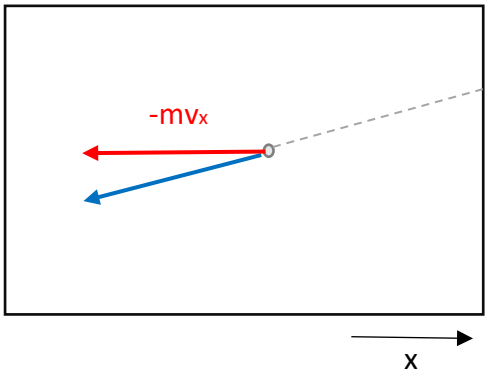
$$F = ma = \frac{\Delta p}{\Delta t} \tag{2.2}$$

gdje je Δt vremenski interval, a Δp promjena količine gibanja koja je jednaka umnošku mase m i promjene brzine Δv :

$$\Delta p = m \cdot \Delta v \tag{2.3}$$

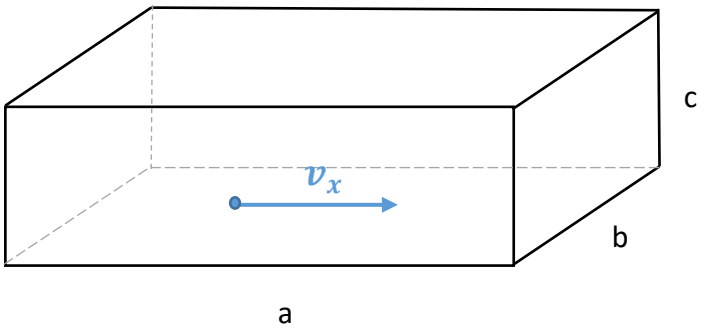


Slika 1a. Količina gibanja mv_x prije sudara.



Slika 1b. Količina gibanja nakon sudara.

Kada čestica mase m koja je paralelna s osi x putuje s komponentom brzine v_x te se sudara sa stjenkom spremnika, njena količina gibanja se mijenja nakon sudara iz mv_x (Slika 1.a) u -mv_x (Slika 1b). Količina gibanja po x-komponenti se stoga mijenja za $2mv_x$ pri svakom sudaru (y i z komponente su nepromijenjene) [3].



Slika 2. Molekula koja se giba brzinom v_x okomito na plohu omeđenu duljinama b i c.

Ako je udaljenost između dva zida spremnika okomita na os x (Slika 2.), onda je vrijeme koje je prošlo između sudara jednako $\Delta t = 2a/v_x$, zato što čestica plina prelazi udaljenost $2a$ [4].

Kada znamo koliko iznose vremenski interval Δt i promjena količine gibanja Δp možemo ih uvrstiti u izraz (2.2) kojim ćemo dobiti silu kojom čestica plina djeluje na stjenku spremnika:

$$F = \frac{2m\Delta v_x}{2a/\Delta v_x} = \frac{mv_x^2}{a} \tag{2.4}$$

Ako u izraz za tlak (2.1) uvrstimo izraz za silu (2.4) i površinu zida na koji djeluje čestica koja iznosi $A = bc$, dobit ćemo tlak na površinu stjenke spremnika uzrokovan sudarom jedne čestice:

$$p = \frac{\frac{mv_x^2}{a}}{\text{bc}} = \frac{mv_x^2}{abc} = \frac{mv_x^2}{V} \tag{2.5}$$

gdje je $V = abc$ volumen spremnika. Svaka čestica plina vrši sličan pritisak na stjenku spremnika, pa stoga dobijemo da je ukupni tlak na jedan zid spremnika jednak zbroju svih tlakova:

$$p = \sum_{j=1}^{N} p_j = \sum_{j=1}^{N} \frac{mv_{jx}^2}{V} = \frac{m}{V}\sum_{j=1}^{N} v_{jx}^2 \tag{2.6}$$

gdje je N ukupni broj čestica plina koje djeluju na stjenku spremnika. Zbroj v_{jx}^2 podijeljen sa N je prosječna vrijednost kvadrata brzine v_x^2. Ako označimo prosječnu vrijednost sa $\langle v_x^2 \rangle$ onda možemo napisati sljedeću relaciju:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} v_{jx}^2 \tag{2.7}$$

Oznaka v_x označava korijen srednjeg kvadrata brzine molekula koji možemo još označiti sa u_{rms}. Izraz za u_{rms} dobit ćemo korjenovanjem izraza (2.7):

$$u_{rms} = \sqrt{\langle v_x{}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} v_{jx}^2} = \sqrt{\frac{(v_1^2+v_2^2+\cdots+v_N^2}{N}} \tag{2.8}$$

Ako u izraz (2.6) dodamo izraz (2.7) onda ćemo dobiti:

$$pV = Nm\langle v_x^2 \rangle \tag{2.9}$$

Iako smo ovdje za primjer uzeli samo količinu gibanja koja djeluje u x smjeru, jednako bi bilo da smo uzeli y ili z smjer. S obzirom da su x, y i z smjer jednaki vrijedi da:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \tag{2.10}$$

Izrazom (2.9) dokazujemo da je homogeni plin izotropan, odnosno da ima ista svojstva u svim smjerovima [4]. Stoga ukupnu brzinu *v* bilo koje čestice plina možemo zapisati kao:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \tag{2.11}$$

Iz relacija (2.9) te (2.10) slijedi:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle u_{rms}^2 \rangle \tag{2.12}$$

Ukoliko ovaj rezultat uvrstimo umjesto $\langle v_x^2 \rangle$ u izrazu (2.9) dobijemo osnovnu jednadžbu kinetičke teorije plinova koja glasi:

$$pV = \frac{1}{3}Nm\langle u_{rms}^2 \rangle \tag{2.13}$$

Izraz (2.12) možemo zapisati i kao:

$$pV = \frac{1}{3}nM\langle u_{rms}^2 \rangle \tag{2.14}$$

gdje je *n* množina molekula, a *M* molarna masa. Ukoliko dobiveni izraz izjednačimo s jednadžbom stanja idealnog plina koja glasi $pV = nRT$:

$$nRT = \frac{1}{3}nM\langle u_{rms}^2 \rangle \tag{2.15}$$

te iz njega izrazimo korijen srednjeg kvadrata brzine molekula, dobit ćemo da korijen srednjeg kvadrata brzine u plinu pri temperaturi *T* mora biti:

$$u_{rms} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2} \tag{2.16}$$

Možemo zaključiti da je korijen srednjeg kvadrata brzine molekula plina proporcionalan kvadratnom korijenu temperature, a obrnuto proporcionalan kvadratnom korijenu molarne mase. Odnosno, što je viša temperatura, veći je i korijen srednjeg kvadrata brzine, a pri jednakoj temperaturi molekule veće mase putuju sporije od molekula manje mase [3].

Korijen srednjeg kvadrata brzine uzima u obzir i molarnu masu i temperaturu, dva faktora koja izravno utječu na kinetičku energiju čestica. Kako bismo dokazali povezanost temperature i kinetičke energije izjednačit ćemo izraz (2.14) s jednadžbom stanja idealnog plina koja glasi $pV = Nk_BT$ te dobiveni izraz pomnožiti sa $\frac{1}{2}$ pri čemu dobivamo relaciju:

$$\frac{3}{2}Nk_BT = \frac{1}{2}Nm\langle u_{rms}{}^2\rangle \tag{2.17}$$

gdje je k_B, Boltzmannova konstanta koja iznosi 1.380649×10^{-23}J/K. Ako znamo da je kinetička energija jednaka:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 \tag{2.18}$$

te u izrazu (2.17) umjesto $\frac{1}{2}m\langle u_{rms}{}^2\rangle$ zapišemo E_k, dobit ćemo izravnu vezu kinetičke energije E_k i temperature:

$$E_k = \frac{3}{2}k_BT \tag{2.19}$$

Možemo zaključiti da je kinetička energija proporcionalna temperaturi, odnosno što je viša temperatura, veća je i kinetička energija. Temperatura je mjera prosječne kinetičke energije molekula u sustavu. Kinetička energija je energija koju tvar ima zbog svog gibanja. Molekule imaju niz kinetičkih energija jer se ne kreću sve istom brzinom. Kako tvar apsorbira toplinu, čestice se brže kreću, tako se prosječna kinetička energija povećava, a samim time i temperatura [5]. Molekule plina se nasumično i neprestano kreću kroz volumen spremnika u kojem se nalaze. Kada pojedinačno ispitujemo molekule plina, vidimo da se molekule određenog plina pri određenoj temperaturi ne kreću istom brzinom. To znači da svaka molekula plina ima malo različitu kinetičku energiju, pa moramo izračunati prosječnu kinetičku energiju. Ukoliko umjesto brzine *v* u jednadžbi za kinetičku energiju koristimo korijen srednjeg kvadrata brzine, dobit ćemo izraz za prosječnu kinetičku energiju :

$$\langle E_k\rangle = \frac{1}{2}m\langle u_{rms}{}^2\rangle \tag{2.20}$$

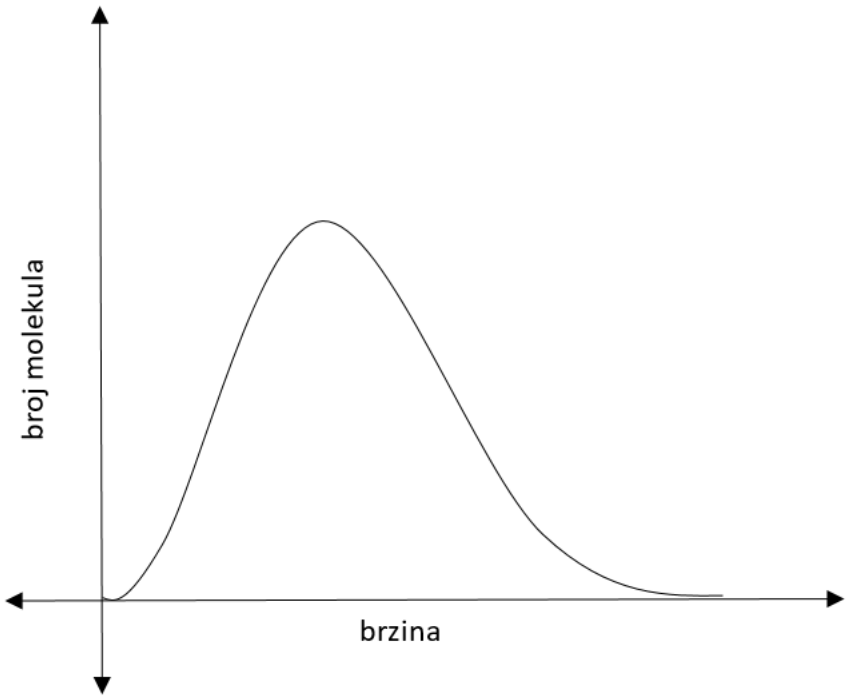
2.2 Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina

U poglavlju 2.1 je navedeno kako sve molekule u plinu nemaju istu brzinu, te da se u stvarnom plinu brzine pojedinih molekula kreću u širokom rasponu, a sudari u plinu kontinuirano preraspodjeljuju brzine između molekula. Prije sudara, molekula se može gibati brzo, a nakon sudara može se ubrzati te postići vrlo veliku brzinu, da bi je opet usporio slijedeći sudar [3]. U ovom dijelu ćemo objasniti teoretsku jednadžbu za raspodjelu brzina. Jednadžbu za raspodjelu

brzina prvi je izveo škotski fizičar James Clerk Maxwell 1860., a kasnije austrijski fizičar Ludwig Boltzmann te se ta raspodjela naziva Maxwell-Boltzmannovom raspodjelom brzina [4]. James Clerk Maxwell je u djelu „O dinamičkoj teoriji plinova“ pokazao kako dobiti fizikalna svojstva plinova iz raspodjele brzina, koristeći kinetičku teoriju, uzimajući u obzir ne samo prosječnu brzinu atoma, već i njihovu raspodjelu brzina. Ludwig Boltzmann, 1868. godine objavio je uvjerljivo fizičko objašnjenje za Maxwellovu formulu koje je pokazalo da je Maxwellova formula pravilno predvidjela kako će se promijeniti broj atoma ili molekula s određenom energijom [7]. Zanimljivo je primijetiti da je Maxwell zakon raspodjele brzina izveo mnogo prije nego što je eksperimentalno potvrđen. Prema toj raspodjeli, udio molekula f koje imaju brzine u rasponu od v do $v + dv$ proporcionalan je širini raspona, a piše se $f(v)dv$, gdje se $f(v)$ naziva raspodjela brzina. Pod pretpostavkom da su jednodimenzionalne raspodjele neovisne jedna o drugoj, te da brzine u smjerovima y i z ne utječu na brzinu u smjeru x i obratno, Maxwell-Boltzmannova raspodjela dana je izrazom:

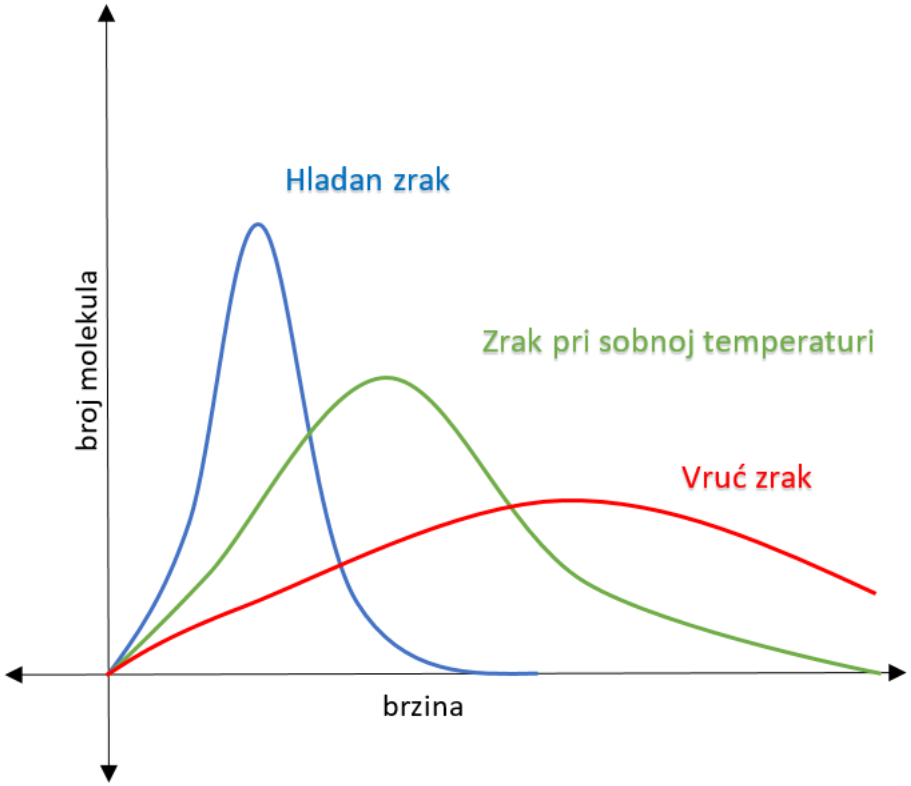
$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \tag{2.21}$$

Ovaj izraz uključuje padajuću eksponencijalnu funkciju $e^{-Mv^2/2RT}$, koja nam govori da će udio molekula s vrlo velikim brzinama biti vrlo mali, jer znamo da e^{-x^2} postaje vrlo mali kad je x^2 velik. Faktor $M/2RT$ koji množi v^2 u eksponentu je velik kada je molarna masa M velika, pa je eksponencijalna funkcija najbliža nuli kada je molarna masa velika. To jest, mala je vjerojatnost da će molekule velike mase imati vrlo veliku brzinu. Suprotno tomu, kada je temperatura T visoka, tada je faktor $M/2RT$ u eksponentu mali, tako da se eksponencijalna funkcija relativno sporo približava nuli kako v raste. Odnosno, pri visokim temperaturama možemo očekivati da će veći udio molekula imati velike brzine nego pri niskim temperaturama. Faktor v^2 što množi eksponencijalnu funkciju se približava nuli kako se v približava nuli, pa je udio molekula s vrlo malim brzinama također mali. Preostali dio izraza tj. $4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2}$ osigurava da zbrajanjem udjela u rasponu brzina od nule do beskonačnosti dobijemo 1 [3]. Osim jednadžbom Maxwell-Boltzmannova raspodjelu možemo predstaviti grafičkim putem (Slika 3).



Slika 3. Grafički prikaz raspodjele brzina molekula (Maxwell-Boltzmannova raspodjela).

Y-os prikazuje broj molekula po jedinici brzine, a x-os brzinu molekula. Dakle, ako je krivulja viša u određenom dijelu grafičkog prikaza, to znači da postoji više molekula plina koji se kreću tim brzinama. Iz Slike 3 vidimo da grafički prikaz raspodjela brzina nije simetričan. Na desnom kraju dijagrama nalazi se duži „rep“, što znači da se graf nastavlja udesno na ekstremno velike brzine, ali s lijeve strane graf mora završiti u nuli (jer molekula ne može imati brzinu manju od nule). Ukupna površina ispod krivulje raspodjele jednaka je ukupnom broju molekula u plinu. S obzirom da znamo da se topliji plinovi kreću brže od hladnijih, hladni plin pomiče krivulju ulijevo i sužava ju jer je brzina molekula manja od brzine molekula vrućeg plina (Slika 4) [8].



Slika 4. Prikaz raspodjela brzina pri različitim temperaturama.

2.3 Brzine molekula

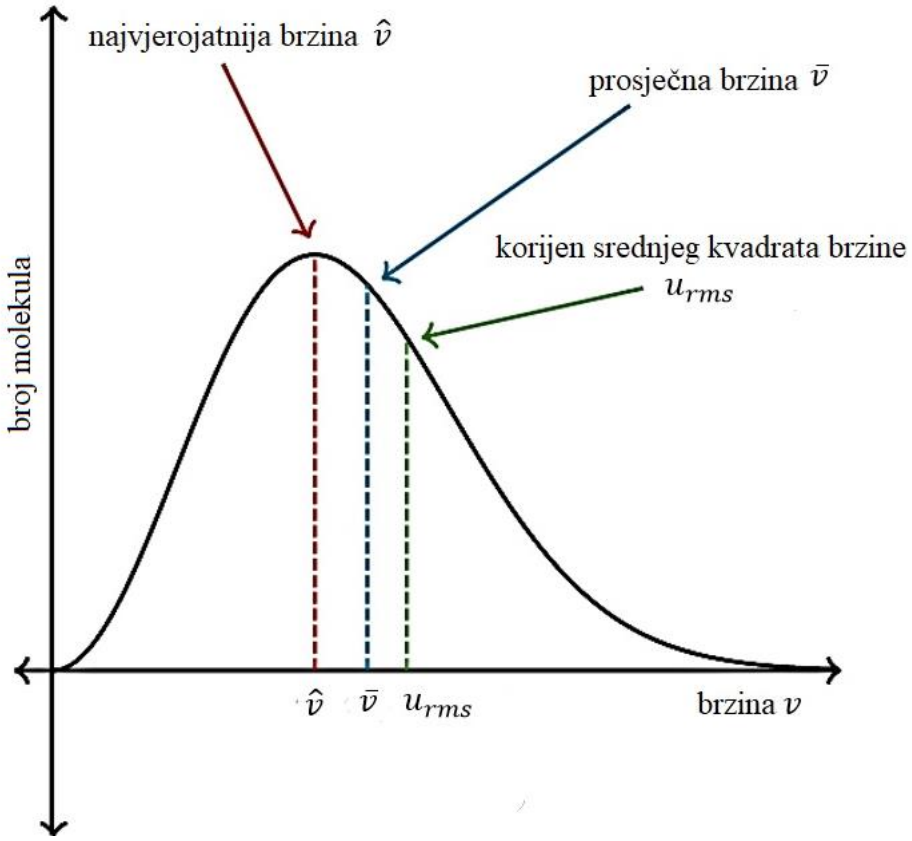
Maxwell-Boltzmannova jednadžba koja čini osnovu kinetičke teorije plinova definira raspodjelu brzina plina pri određenoj temperaturi. Iz ove funkcije raspodjele može se izvesti najvjerojatnija brzina, prosječna brzina i korijen srednjeg kvadrata brzine molekula.

Ako se čestica nasumično odabere iz idealnog plina, ona se najvjerojatnije nalazi u rasponu brzina s najvećim udjelom. Mogli bismo pomisliti da je prosječna brzina molekule u plinu smještena izravno ispod vrha Maxwell-Boltzmannovog grafa, ali to nije točno. Brzina koja se nalazi neposredno ispod vrha naziva se najvjerojatnijom brzinom $\hat{v}$. Matematički se najvjerojatnija brzina može odrediti tako što ćemo prvu derivaciju Maxwell-Boltzmannove raspodjele postaviti na nulu [$df\,(v)\,dv = 0$] te tako dobijemo izraz:

$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \tag{2.22}$$

Najvjerojatnija brzina nije samo funkcija temperature, već ovisi i o molarnoj masi čestica. Stoga se najvjerojatnija brzina ne može odrediti samo iz temperature plina. Dva različita plina (čije čestice imaju različitu masu) imaju različitu najvjerojatniju brzinu unatoč istoj temperaturi. Za čestice plina s većom molarnom masom brzine će najvjerojatnije biti manje nego kod lakših čestica.

Prosječna brzina molekule u plinu zapravo se nalazi malo desno od vrha (Slika 5). Razlog zbog kojeg se prosječna brzina nalazi desno od vrha je zbog duljeg „repa“ na desnoj strani krivulje raspodjele. Taj duži rep povlači prosječnu brzinu malo udesno od vrha grafikona. U usporedbi s najvjerojatnijom brzinom, srednja brzina će biti veća, jer je i broj čestica s većom brzinom veći od broja čestica sa najvjerojatnijom brzinom.



Slika 5. Prikaz brzina na Maxwell-Boltzmannovom dijagramu raspodjele brzine molekula [6].

Prosječna brzina se dobiva zbrajanjem brzina čestica, a zatim dijeljenjem zbroja s brojem čestica. Matematički se to može izračunati rješavanjem integrala $\int vf(v)dv$ u rasponu brzina od 0 do ∞ kojim dobijemo izraz:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \tag{2.23}$$

Kako bismo bolje razumjeli prosječnu brzinu u plinovima, razmotrit ćemo molekulu dušika N_2, koji čini većinu zraka, odnosno 78% zraka. S masom čestica $4{,}65 \times 10^{-27}$ kg, molekule dušika imaju prosječnu brzinu od oko 470 m/s pri temperaturi od 273 K, što znači da je prosječna brzina molekula dušika u zraku veća od brzine zvuka. Za razliku od zvuka, molekula dušika u određenom smjeru ne putuje nekoliko kilometara ili metara. Molekule dušika će se stalno sudarati s drugim česticama zraka i neprestano mijenjati smjer.

Kao što je navedeno u poglavlju 2.1, ni najvjerojatnija niti prosječna brzina nisu presudne za određivanje kinetičke energije molekule. Zbog kvadratnog utjecaja brzine na kinetičku energiju, velike brzine imaju nesrazmjerno velik utjecaj na kinetičku energiju. Dakle, dvostruko veća brzina ne znači dvostruko veću kinetičku energiju, nego četiri puta veću. Veće brzine utječu na prosječnu kinetičku energiju više od nižih brzina. Zato za opisivanje kinetičke energije koristimo korijen srednjeg kvadrata brzine molekula u_{rms}, koji je već ranije opisan izrazom (2.16).

Prosječna brzina čestica $\bar{v}$ uvijek je veća od najvjerojatnije brzine $\hat{v}$, a korijen srednjeg kvadrata brzine molekula u_{rms} je veći od prosječne brzine. Različite brzine su u stalnom međusobnom omjeru, neovisno o temperaturi ili molarnoj masi. Za omjer prosječne brzine $\bar{v}$ i najvjerojatnije brzine $\hat{v}$, vrijedi relacija:

$$\frac{\bar{v}}{\hat{v}} = \frac{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}} = \sqrt{\frac{4}{\pi}} = 1{,}128 \tag{2.24}$$

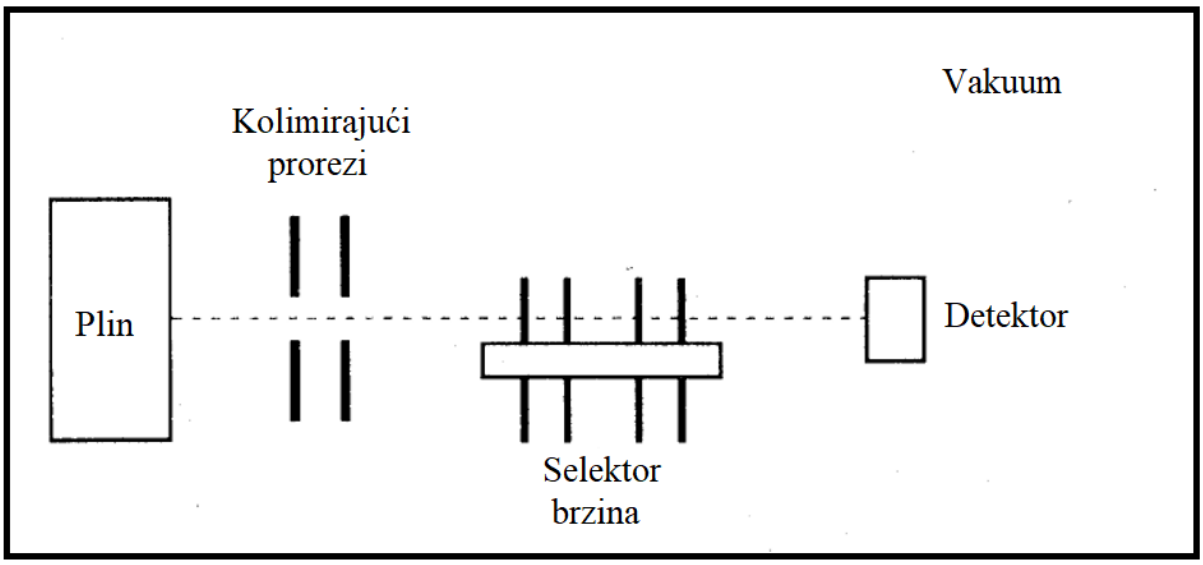
Za omjer korijena srednjeg kvadrata brzine u_{rms} i prosječne brzine $\bar{v}$ dobiva se vrijednost 1,085 pomoću relacije (2.26):

$$\frac{u_{rms}}{\bar{v}} = \frac{\sqrt{\frac{3RT}{M}}}{\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} = 1{,}085 \qquad (2.25)$$

Prosječna brzina je stoga uvijek 12,8% veća od najvjerojatnije brzine, a korijen srednjeg kvadrata brzine molekula uvijek je 8,5% veći od prosječne brzine [9].

2.4. Dokaz Maxwell-Boltzmannove raspodjele

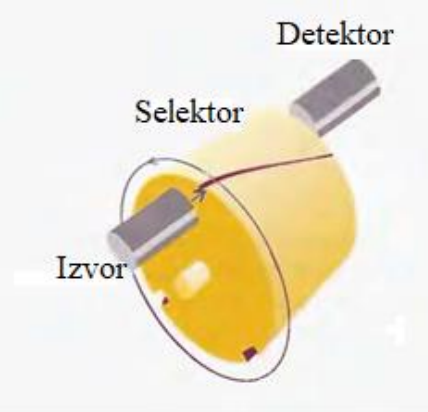
Maxwell-Boltzmannova raspodjela eksperimentalno je potvrđena brojnim različitim eksperimentima, ali jedan od najtočnijih je eksperiment koji su izveli Kusch i njegovi suradnici na Sveučilištu Columbia 1950-ih. Njihova aparatura, skicirana na slici.6, sastoji se od peći s vrlo malom rupom koja je omogućila da se snop atoma (poput kalija) pojavi u evakuiranoj komori.



Slika.6 Shematski prikaz aparature korištene za eksperimentalni dokaz Maxwell-Boltzmannove raspodjele [4].

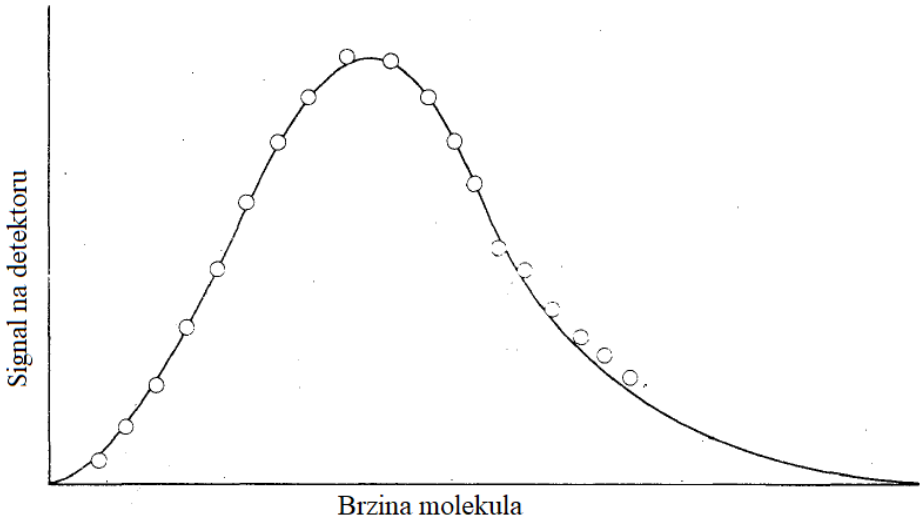
Zraka je prolazila kroz par kolimirajućih proreza, a zatim kroz selektor brzine, kroz koji su do detektora prolazili samo oni atomi zadane brzine. Selektor brzine (Slika 7) sastojao se od skupa rotacijskih diskova s prorezima urezanim u njih tako da su samo atomi s određenim brzinama

mogli prolaziti kroz njih. Atomi određene brzine mogli su se odabrati rotacijom diskova pri odgovarajućoj frekvenciji.



Slika.7 Crtež selektora brzina [3].

Intenzitet signala izmjeren na detektoru daje relativni udio atoma sa zadanom brzinom. Usporedba eksperimentalnih rezultata za plinovite atome kalija i predviđanje Maxwell-Boltzmannove raspodjele prikazana je na slici 8.



Slika 8. Prikaz rezultata Kuschevog eksperimenta u usporedbi sa Maxwell-Boltzmannovom raspodjelom [4].

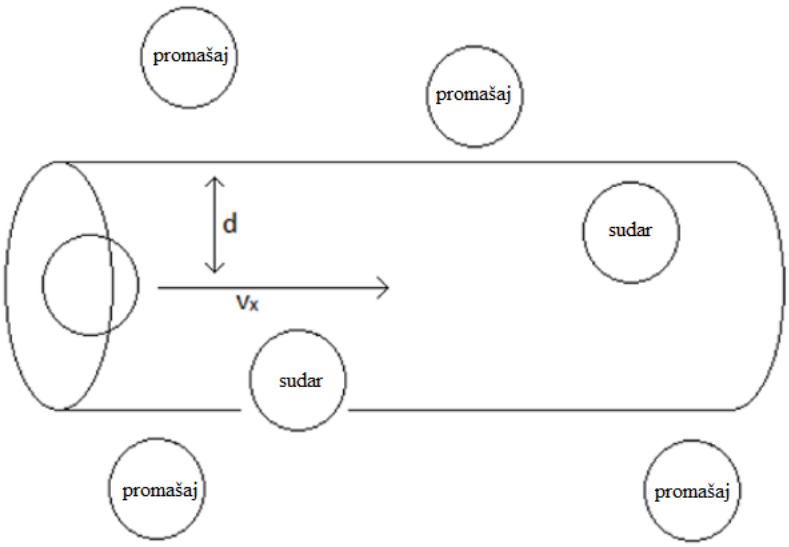
Krugovi označavaju rezultate eksperimenta, a krivulja je predviđeni izmjereni tok kalijevih atoma kao funkcija brzine koja se temelji na Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli zrake u nastajanju. Vidljivo je da se rezultati eksperimenta, izvrsno podudaraju sa Maxwell-Boltzmannovom raspodjelom. Zbog ovog eksperimenta Kusch je 1955. dobio Nobelovu nagradu za fiziku za svoj rad koji uključuje atomske i molekularne zrake [4].

3.SUDARI MOLEKULA

S obzirom da mnogi eksperimenti sa snopom molekula (kao npr. u pokusu opisanom u poglavlju 2.4) često ovise o tome da se molekule u snopu neće sudariti i tako narušiti prirodu molekula u snopu kemijskim reakcijama ili jednostavno biti izbačene iz snopa. Kako bismo predvidjeli učestalost sudara molekula, potrebno je definirati uvjete pod kojima će se ti sudari dogoditi. Kao i u kinetičkoj teoriji smatrat ćemo da su sve molekule krute sfere promjera d. Također, pretpostavit ćemo da su sve ostale molekule stacionarne, osim one kojoj je „dopušteno“ da se kreće kroz „more“ drugih molekula [10]. Molekule će se sudariti svaki put kada se centar molekule koja se giba približi centru druge molekule na udaljenosti manjoj od jednog promjera molekule. U ovom dijelu ćemo upoznati osnovne vrijednosti potrebne za izračunavanje broja molekula koje će u određenom vremenu Δt udariti u stjenku površine A.

3.1 Sudarni presjek

Kako se molekula giba, prolazi kroz cijev promjera $2d$ i sudara se s bilo kojom molekulom čiji se centar nalazi unutar ove cijevi (Slika 9). U vremenskom intervalu Δt, molekula promjera d prolazi kroz cijev promjera $2d$. Ova cijev u stvarnosti nije u potpunosti ravna nego mijenja smjer pri svakom sudaru. Iako će sudar najvjerojatnije promijeniti smjer kojim se atom kreće, to ne utječe na volumen cijevi, zbog toga što je gustoća jednolika u cijelom sustavu. Stoga, atom ima istu šansu da se sudari s drugim atomom, bez obzira na smjer, sve dok je pređena udaljenost ista [10].



Slika 9. Prikaz gibanja molekule plina brzinom v_x kroz cijev promjera *d*. Molekula koja se giba sudara se s molekulama čiji je centar unutar udaljenosti *d*, odnosno „promašit će“ molekule čiji centar nije unutar udaljenosti *d* [10].

Budući da će do sudara doći ako centar molekule dođe unutar udaljenosti *d* od centra druge molekule, područje sudara, odnosno sudarni presjek σ jednak je površini kruga:

$$\sigma = \pi d^2 \tag{3.1}$$

Sudarni presjek definira se kao područje oko čestice u kojem mora biti centar druge čestice kako bi došlo do sudara.

3.2 Učestalost sudara

Kako bismo kvantitativno opisali sudare molekula koristit ćemo pojam koji se zove učestalost sudara. Učestalost sudara je prosječni broj sudara po jedinici vremena u definiranom sustavu. Učestalost sudara označavamo sa slovom *z* [3]. Za određivanje učestalosti sudara za jednu molekulu, možemo za primjer uzeti spremnik napunjen atomima plina. Atomi se sudaraju udarajući druge atome plina unutar spremnika. Ako su svi osim jednog atoma stacionarni i računamo broj sudara u jednoj minuti, može se utvrditi učestalost sudara (u minuti) jednog atoma plina unutar spremnika. Zamišljamo da dok se atom plina kreće kroz svemir, on prolazi

kroz cijev (valjak). Ako je centar drugog atoma plina prisutan u cijevi, dolazi do sudara. Duljina cijevi je umnožak prosječne relativne brzine atoma plina, $\bar{v}_{rel}$ i vremenskog intervala Δt [10]. Prosječna relativna brzina je brzina kojom jedna molekula prilazi drugoj i računa se prema izrazu:

$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\,\bar{v} \tag{3.2}$$

Prosječna relativna brzina koristi se umjesto prosječne brzine, jer se u stvarnosti drugi atomi kreću i taj faktor je dio toga. Površina cijevi je sudarni presjek atoma plina σ pa dobijemo da je volumen cijevi jednak:

$$V = \bar{v}_{rel}\Delta t\sigma = \sqrt{2}\,\bar{v}\Delta t\,\pi d^2 \tag{3.3}$$

Zatim treba uzeti u obzir ostale atome koje atom može pogoditi, što je jednostavno gustoća čestica plina $\mathcal{N}$ (eng. *number density*) definirana relacijom:

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} \tag{3.4}$$

gdje je N je broj atoma plina u sustavu, a V volumen sustava. Gustoću $\mathcal{N}$ možemo zapisati i pomoću jednadžbe idealnog plina ($pV = nRT$):

$$\mathcal{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_A}{V} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{k_bT} \tag{3.5}$$

Broj stacionarnih molekula čiji je centar unutar cijevi je dan volumenom cijevi pomnoženim sa gustoćom $\mathcal{N}$ i glasi:

$$\text{broj molekula} = \mathcal{N}\sigma\bar{v}_{rel}\Delta t \tag{3.6}$$

S obzirom da je učestalost sudara broj sudara u vremenskom intervalu Δt, onda je učestalost sudara z jednaka broju molekula podijeljenim sa vremenskim intervalom Δt:

$$z = \frac{\sigma\bar{v}_{rel}p}{k_bT} \tag{3.7}$$

Jednadžbu (3.7) možemo i proširiti tako što ćemo u nju uvrstiti izraze za sudarni presjek σ i prosječnu relativnu brzinu $\bar{v}_{rel}$:

$$z = \frac{\pi d^2\sqrt{2}\,\bar{v}\,p}{k_bT} \tag{3.8}$$

Izraz (3.8) pokazuje da je pri konstantnoj temperaturi učestalost sudara proporcionalna tlaku. Takva je proporcionalnost vjerojatna, jer što je veći tlak, to je veća gustoća broja molekula u uzorku i brzina kojom se molekule susreću jedna s drugom je veća iako njihova prosječna brzina ostaje ista. Za molekulu dušika N_2 pri tlaku od 1atm i temperaturi 25 °C, učestalost sudara iznosi z = 5 x 10^9 s^{-1}, što znači da se molekula dušika sudara oko 5 x 10^9 puta svake sekunde [3].

3.3 Srednji slobodni put molekula

Pomoću učestalosti sudara možemo opisati još jednu vrijednost koju koristimo za opisivanje sudara, a to je srednji slobodni put molekule, koji se označava sa λ, i predstavlja udaljenost koju molekula prijeđe između dva sudara. Vrijeme između dva sudara se naziva vrijeme leta i iznosi $1/z$. Dakle udaljenost koju molekula prijeđe između dva sudara, odnosno srednji put molekule jednak je umnošku vremena leta ($1/z$) i prosječne brzine $\bar{v}$ i glasi:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z} \tag{3.9}$$

Ako umjesto z uvrstimo izraz (3.7) dobit ćemo izraz za srednji put molekule iz kojeg vidimo ovisnost srednjeg puta o temperaturi i tlaku:

$$\lambda = \frac{k_b T}{\sqrt{2}\sigma p} \tag{3.10}$$

Kako se gustoća plina povećava, tlak raste, molekule postaju bliže jedna drugoj. Stoga je veća vjerojatnost da će naletjeti jedno na drugu, pa se srednja vrijednost slobodnog puta smanjuje. Povećavanjem broja molekula ili smanjenjem volumena uzrokuje se povećanje gustoće. Time se smanjuje srednji slobodni put. Povećanjem polumjera molekula smanjuje se razmak između molekula, uzrokujući da se molekule češće sudaraju jedna s drugom. Stoga se srednja vrijednost slobodnog puta smanjuje [11]. Ako se uzme za primjer molekulu dušika s promjerom oko d = 370 pm (što odgovara sudarnom presjeku od $\sigma = 4{,}3 \cdot 10^{-19}\text{m}^2$) i temperaturi od T = 293 K i tlaku p = 1 bara, srednji slobodni put iznosi, λ = 67 nm. U ovom je slučaju prosječni slobodni put oko 10 puta manji od valne duljine vidljive svjetlosti [12]. Kinetički model plinova vrijedi

ako je promjer molekula mnogo manji od srednjeg slobodnog puta, jer tada molekule provode većinu svog vremena daleko jedna od druge [3].

3.4 Kolizijski tok

U prethodnom ulomku smo opisali sudare između molekula. Osim sudara među molekulama važno je opisati i sudare između molekula i neke površine (što može biti imaginarno područje koje proizvoljno uzimamo za računanje ili dio stvarnog zida). Kako bismo to opisali uvodimo novi pojma koji se naziva tok sudara i označuje se sa Z_w. Tok sudara je broj sudara s površinom u određenom vremenskom intervalu podijeljen s površinom A i vremenskim intervalom Δt. Uzmemo li u obzir zid površine A okomit na x-os i molekulu koja ima brzinu $v_x > 0$ tj. smjer vektora brzine je u smjeru pozitivnog x, onda će se sudar sa zidom dogoditi unutar vremenskog intervala Δt ako molekula leži unutar udaljenosti $v_x \Delta t$ od zida. Dakle, sve molekule u volumenu $A v_x \Delta t$ će se sudarit sa zidom u intervalu Δt. Stoga je ukupni broj sudara u ovom intervalu umnožak volumena $A v_x \Delta t$ i gustoće N, gdje je v_x u granicama od 0 do ∞ [3]:

$$\text{broj sudara} = \mathcal{N} A \Delta t \int_0^\infty v_x f(v_x) dx \tag{3.11}$$

S obzirom da je tok sudara broj sudara podijeljen s površinom A i vremenskim intervalom Δt dobijemo:

$$Z_w = \mathcal{N} \int_0^\infty v_x f(v_x) dx \tag{3.12}$$

Ukoliko u ovaj izraz uvrstimo Maxwell-Boltzmannovu jednadžbu za raspodjelu brzina dobijemo relaciju:

$$\int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_x e^{-m v_x^2 / 2 k_B T} \, dv_x = \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \tag{3.13}$$

Dakle vidimo da je tok sudara Z_w jednak:

$$Z_w = \mathcal{N} \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \tag{3.14}$$

4. EFUZIJA

Efuzija je pojava širenja plina iz posude u okolinu kroz otvor čiji je promjer relativno velik u odnosu na promjer molekule. Ako se smjesa plinova stavi u spremnik s poroznim stjenkama, plinovi istječu kroz male otvore u zidovima. Laganiji plinovi prolaze kroz male otvore brže od težih. 1832. godine Thomas Graham proučavao je brzinu efuzije različitih plinova i formulirao Grahamov zakon efuzije koji kaže da je brzina efuzije plina obrnuto proporcionalna korijenu mase njegovih čestica [13]:

$$\text{brzina efuzije } \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \tag{4.1}$$

Ako dva plina A i B imaju istu temperaturu i tlak, omjer njihovih brzina efuzije obrnuto je proporcionalan omjeru korijena mase njihovih čestica:

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \tag{4.2}$$

Ovaj odnos se temelji na postulatu da svi plinovi na istoj temperaturi imaju jednaku prosječnu kinetičku energiju $\langle E_k \rangle$. Ranije smo pokazali kako je prema kinetičkoj teoriji plinova prosječna kinetička energija molekule izravno proporcionalna temperaturi. Možemo napisati izraz za prosječnu kinetičku energiju dvaju plinova s različitim molarnim masama:

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2}\frac{M_A}{N_A}\langle u_{rms,A}^2 \rangle = \frac{1}{2}\frac{M_B}{N_A}\langle u_{rms,B}^2 \rangle \tag{4.3}$$

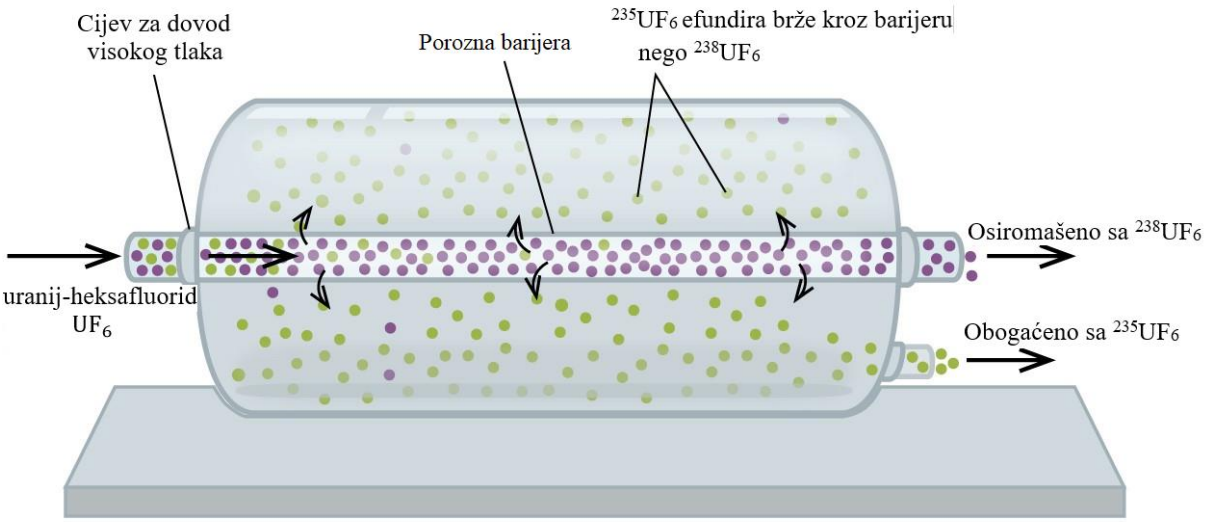
Ako obje strane jednadžbe pomnožimo sa 2 i preuredimo jednadžbu dobit ćemo:

$$\frac{u_{rms,A}^2}{u_{rms,B}^2} = \frac{M_B}{M_A} \tag{4.4}$$

Korjenovanjem izraza (4.4) dobit ćemo Grahamov zakon efuzije (4.2). Stoga je brzina efuzije, izravno povezana sa brzinom kojom se molekula kreće. Grahamov zakon je izravna posljedica činjenice da plinovi na istoj temperaturi imaju istu prosječnu kinetičku energiju [14].

Molekularna efuzija dugo je korištena za proizvodnju obogaćenog urana koji se koristi u nuklearnim elektranama i u vojne svrhe. Uran koji se nalazi u prirodi sadrži samo 0,72% urana ^{235}U koji je sposoban održati lančanu reakciju nuklearne fisije. Nuklearni reaktori trebaju gorivo sa 2–5% urana ^{235}U, a nuklearne bombe trebaju i više koncentracije urana od navedenih. Jedan

od načina obogaćivanja urana jest pomoću Grahamovog zakon efuzije. U spremniku se nalazi uranij-heksafluorid UF_6 koji se polako pumpa kroz velike cilindrične spremnike, koji sadrže porozne barijere s mikroskopskim otvorima. Molekule $^{235}UF_6$ imaju veću prosječnu brzinu pa efundiraju kroz barijeru malo brže od težih molekula $^{238}UF_6$. Plin koji je prošao kroz barijeru malo je obogaćen sa $^{235}UF_6$ dok je zaostali plin malo osiromašen navedenim molekulama. Na taj način se postiže obogaćivanje uranom od 0,4%. Željenu razinu obogaćivanja možemo postići spajanjem niza spremnika u tzv. kaskade. Separacija plinova ovom metodom u velikim razmjerima prvi puta je izvedena tijekom Drugog svjetskog rata, u laboratoriju za nuklearnu energiju u Oak Ridgeu, Tennessee, u sklopu projekta Manhattan čiji je cilj bio razvoj prve atomske bombe. Budući da separacija plinova efuzijom zahtijevaju vrlo velike količine energije za to se sada koriste druge metode za koje je potrebno daleko manje energije [13].



Slika 10. Spremnik za separaciju plinova [13].

5.ZAKLJUČAK

Prema kinetičkoj teoriji plinova zaključujemo da su fizikalna svojstva plina kao što su tlak i temperatura, zapravo posljedice gibanja molekula plina. Kinetička energija je proporcionalna temperaturi, odnosno, što je viša temperatura, veća je i kinetička energija. Tlak je proporcionalan prosječnoj kinetičkoj energiji svih molekula plina, odnosno ovisi o brzini kojom se molekule sudaraju sa stjenkom spremnika. Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina molekula nam pokazuje koliki udio molekula ima određenu brzinu u bilo kojem trenutku. Ona uzima u obzir da se molekule određenog plina pri određenoj temperaturi ne kreću istom brzinom, tj. da svaka molekula plina ima malo različitu kinetičku energiju. Zaključak Maxwell-Boltzmannove raspodjele brzina je da pri visokim temperaturama možemo očekivati da veći udio molekula ima velike brzine u odnosu na brzine molekula pri niskim temperaturama. Također pokazali smo da ni najvjerojatnija ni prosječna brzina nisu bitne za određivanje kinetičke energije molekule. Korijen srednjeg kvadrata brzine je onaj koji nam objašnjava povezanost kinetičke energije sa fizikalnim svojstvima jer uzima u obzir i molarnu masu i temperaturu. Dakle, što je viša temperatura, veći je i korijen srednjeg kvadrata brzine, a pri određenoj temperaturi molekule veće mase putuju sporije od molekula manje mase. Ova zakonitost je dokazana Kuschevim eksperimentom čiji se rezultati izvrsno podudaraju sa Maxwell-Boltzmannovom raspodjelom. Molekule će se sudariti svaki put kada se nalaze u sudarnom presjeku. Povećanjem broja čestica plina u spremniku povećava se i učestalost sudara sa stjenkama spremnika, a samim tim i tlak plina koji je prema kinetičkoj teoriji rezultat sudara između čestica plina i stjenki spremnika Takva je proporcionalnost vjerojatna, jer što je veći tlak, to je veća gustoća broja molekula u uzorku i brzina kojom se susreću jedna s drugom je veća iako njihova prosječna brzina ostaje ista. Srednji slobodni put molekule se smanjuje sa povećanjem gustoće plina jer je veća vjerojatnost da će molekule naletjeti jedna na drugu. Kinetički model plinova vrijedi ako je promjer molekula mnogo manji od srednjeg slobodnog puta, jer tada molekule provode većinu svog vremena daleko jedna od druge. Čestice plina podliježu efuziji jer imaju kinetičku energiju. Efuzija je brža na višim temperaturama jer molekule plina imaju veću kinetičku energiju. Grahamov zakon kaže da je brzina efuzije plina obrnuto proporcionalna kvadratnom korijenu molarne mase njegovih čestica, pa možemo zaključujemo da će lakši plin efundirati brže od težeg plina.

6. LITERATURA

1. https://www.terpconnect.umd.edu/~brush/pdf/ITALENC.pdf (12.8.2019.)
2. Jones, Andrew Zimmerman. "Kinetic Molecular Theory of Gases." ThoughtCo, May. 4, 2019, thoughtco.com/kinetic-theory-of-gases-2699426
3. Atkins P., de Paula J.: *Physical Chemistry 8thedition*, W.H.Freeman and Company New York, 2006.
4. Donald A. McQuarrie and John D. Simon, Physical Chemistry: A Molecular Approach; University Science Books: Sausalito, CA; 1997
5. https://www.enotes.com/homework-help/describe-relationship-between-temperature-kinetic-553925 (13.8.2019.)
6. https://www.khanacademy.org/science/physics/thermodynamics/temp-kinetic-theory-ideal-gas-law/a/what-is-the-maxwell-boltzmann-distribution(17.8.2019.)
7. https://www.timelinefy.com/view/event/99/222/3850/maxwell-boltzmann-distribution/ (17.8.2019.)
8. https://deepai.org/machine-learning-glossary-and-terms/maxwell-boltzmann-distribution (17.8.2019.)
9. https://www.tec-science.com/thermodynamics/kinetic-theory-of-gases/maxwell-boltzmann-distribution/ (17.8.2019.)
10. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Physical_Chemistry_(Fleming)/2%3A_Gases/2.6%3A_Collisions_with_Other_Molecules (20.8.2019.)
11. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Rate_Laws/Gas_Phase_Kinetics/Mean_Free_Path (20.8.2019.)
12. https://www.tec-science.com/thermodynamics/kinetic-theory-of-gases/mean-free-path-collision-frequency/#Calculation_of_the_collision_frequency (20.8.2019.)
13. https://courses.lumenlearning.com/suny-mcc-chemistryformajors-1/chapter/effusion-and-diffusion-of-gases/ (23.8.2019.)
14. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_for_the_Biosciences_(Chang)/02%3A_Properties_of_Gases/2.9%3A_Graham's_Laws_of_Diffusion_and_Effusion (23.8.2019.)