Izotermická atmosféra

- objemová síla vede ke gradientu tlaku $\nabla p = \vec{f}_V$
- tíhové pole Země: $\vec{f}_V = (0, 0, -\varrho g)$

$$\left.\begin{array}{l}\nabla p = \vec{f}_V \\ \vec{f}_V = (0,0,-\varrho g)\end{array}\right\} \quad \frac{\partial p}{\partial z} = -\varrho(z) g$$

- stavová rovnice ideálního plynu: $pV = NkT \longrightarrow p = n_V kT$

objemová koncentrace molekul plynu $n_V = \frac{N}{V}$

- koncentrace molekul plynu: $n_V = \frac{p}{kT}$
- hustota plynu: $\varrho = m n_V = \frac{mp}{kT}$

hmotnost molekuly plynu

$$\boxed{\frac{\partial p}{\partial z} = -\frac{mg}{kT} p}$$

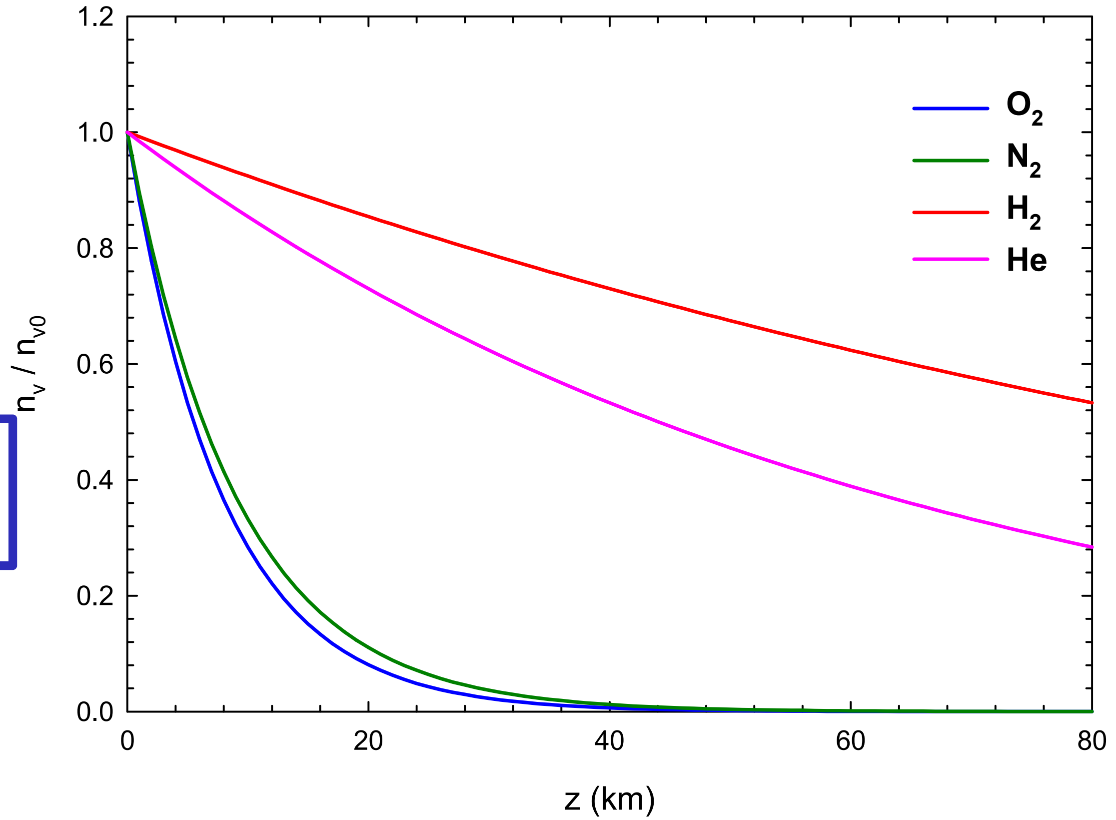
- řešení: $p = C e^{-\frac{mgz}{kT}}$

$p(z = 0) \equiv p_0$

$$\boxed{p = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}}$$

- hustota plynu: $\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{mgz}{kT}}$
- koncentrace plynu: $n_v = n_{v0} e^{-\frac{mgz}{kT}}$

hustota těžších plynů klesá s výškou rychleji



Boltzmannův princip

- izotermická atmosféra: $n_v = n_{v0} e^{-\frac{mgz}{kT}}$

- koncentrace: $\boxed{n_V \propto \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)}$ E_p - potenciální energie atomu

- **Boltzmannův princip:** Pravděpodobnost nalezení molekuly v dané prostorové konfiguraci se mění exponenciálně se zápornou potenciální energií této konfigurace dělenou kT.

Boltzmannův princip

Boltzmannův princip

- koncentrace: $\boxed{n_V \propto \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)}$ E_p - potenciální energie atomu

$$P \sim \exp\left[-\sum_{i,j} V(r_{i,j})/kT\right]$$

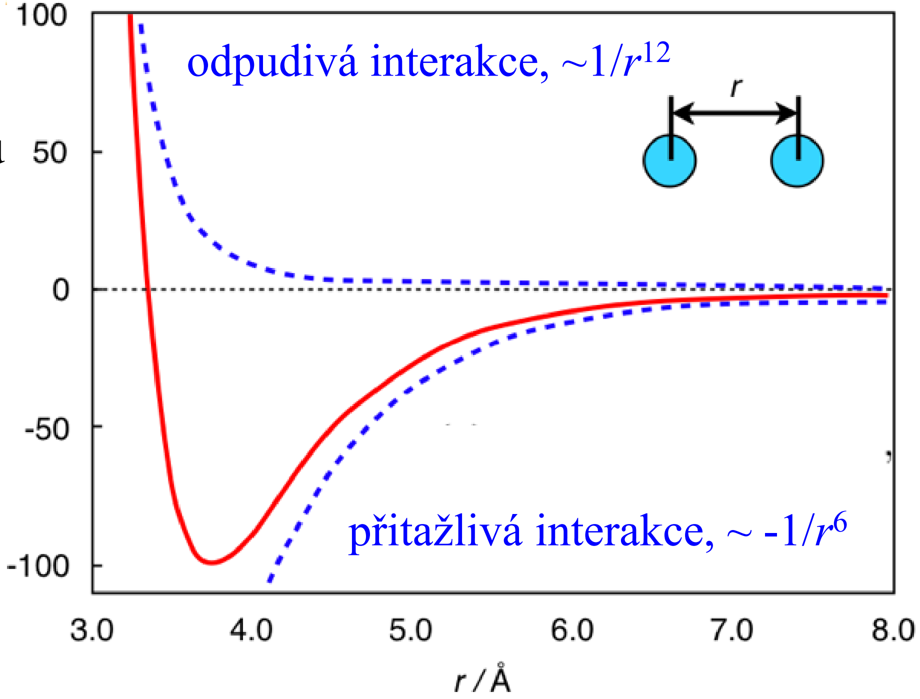
P – pravděpodobnost, že atomy budou v konfiguraci s potenciální energií $\sum_{i,j} V(r_{i,j})$

$V(r_{i,j})$ - potenciální energie *i*-tého atomu v poli *j*-tého atomu

$\sum_{j} V(r_{i,j})$ - celková potenciální energie *i*-tého atomu

- $kT >> |V(r)| \rightarrow$ na poloze příliš nezáleží
- $kT << |V(r)| \rightarrow$ velký rozdíl pravděpodobnosti výskytu molekuly v r_0 a jinde

potenciální energie $V(r_{i,j})$



Poissonova konstanta plynů

- Na každý nezávislý pohyb (stupeň volnosti) připadá střední hodnota kinetické energie $\frac{1}{2}kT$
  - stavová rovnice ideálního plynu: $pV = (\gamma - 1)U = NkT$
  - počet stupňů volnosti f: $U = N\frac{f}{2}kT$

$$\boxed{\gamma = 1 + \frac{2}{f}}$$

  - jednoatomové plyny (3 stupně volnosti) $f = 3$ $\longrightarrow$ $\gamma = \frac{5}{3} = 1.667$
  - dvou-atomové plyny:

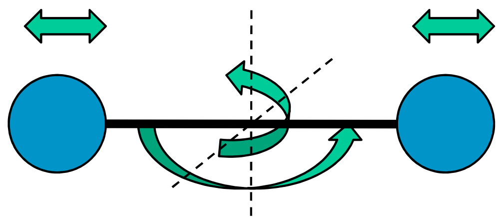
(3 + 2 + 1 + 1 stupně volnosti) $f = 7 \longrightarrow$ $\gamma = \frac{9}{7} = 1.286$

translační pohyb těžiště

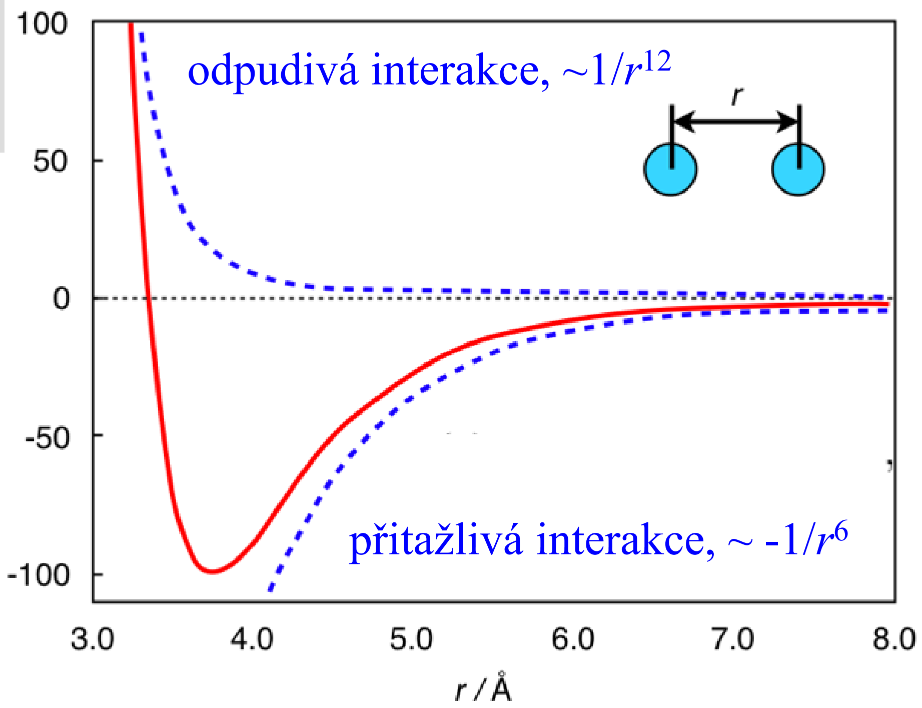
rotace

E_k vibrace

E_p vibrace



potenciál



Poissonova konstanta plynů

- Na každý nezávislý pohyb (stupeň volnosti) připadá střední hodnota kinetické energie $\frac{1}{2}kT$
- jednoatomové plyny (3 stupně volnosti) $f = 3 \longrightarrow \gamma = \frac{5}{3} = 1.667$
- dvou-atomové plyny (7 stupňů volnosti) $f = 7 \longrightarrow \gamma = \frac{9}{7} = 1.286$
- experimentální hodnoty γ

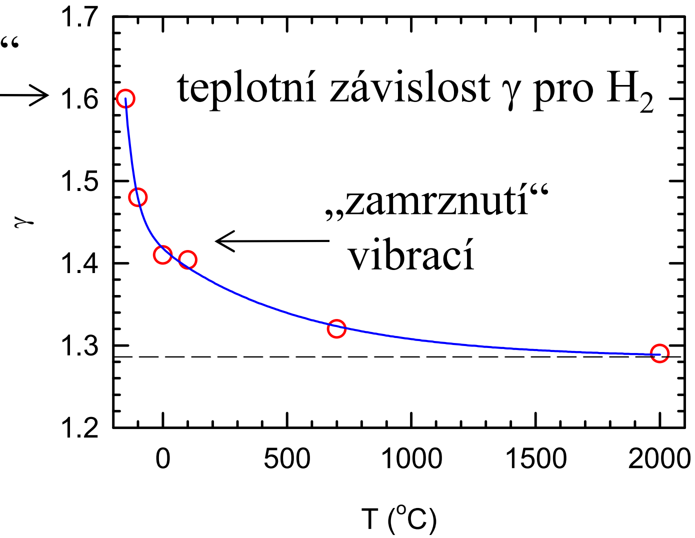
plyn	T (°C)	γ
He	-180	1.666
Kr	19	1.680
Ar	15	1.668
H_2	100	1.404
O_2	100	1.399
Br_2	300	1.400
I_2	185	1.300
NH_3	15	1.310
C_2H_6	15	1.220

$$\gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67$$

$$\gamma = \frac{7}{5} \approx 1.40$$

$$\gamma = \frac{9}{7} \approx 1.29$$

„zamrznutí“ rotace



odpovídá 5 stupňům volnosti, $f = 5$

„zamrznutí“ vibrací

Poissonova konstanta plynů

- kvantový harmonický oscilátor: stavy s diskrétními hodnotami energie E_0, E_1, E_2, …

- pravděpodobnosti obsazení *i*-tého stavu $P_i \sim \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$

  - pro základní a první stav: $P_i/P_0 = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) / \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$

- obsazení stavu E_1: $n_{V,1} = n_{V,0} \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right)$

- pro harmonický oscilátor: $E_i - E_{i-1} = \hbar\omega$

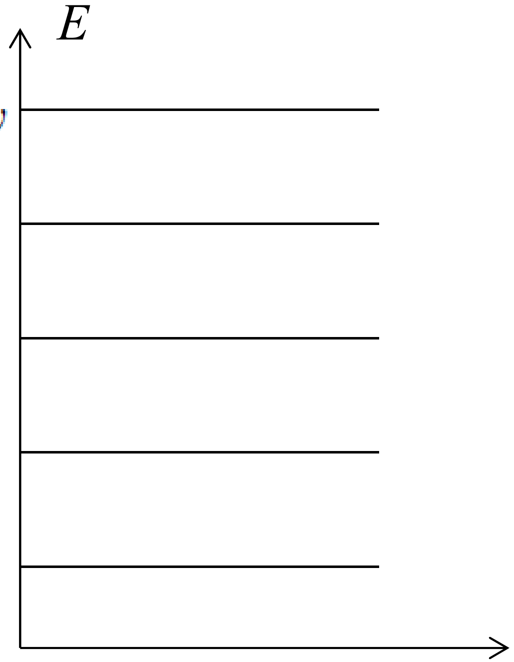
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

$\dots$

$$E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$$

$$E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$



- obsazení stavu E_1: $n_{V,1} = n_{V,0} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad h = 6.626070 \times 10^{-34}\ \text{Js}$$

Planckova konstanta

- pokud je $kT \ll \hbar\omega$ tak je oscilátor „zamrzlý“

Poissonova konstanta plynů

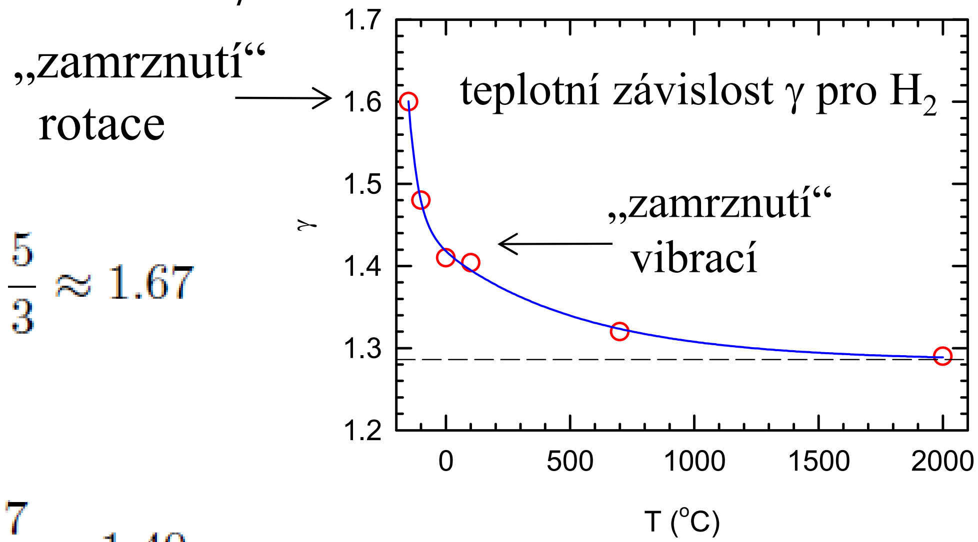
- Na každý nezávislý pohyb (stupeň volnosti) připadá střední hodnota kinetické energie $\frac{1}{2}kT$
- jednoatomové plyny (3 stupně volnosti) $f = 3 \longrightarrow \gamma = \frac{5}{3} = 1.667$
- dvou-atomové plyny (7 stupňů volnosti) $f = 7 \longrightarrow \gamma = \frac{9}{7} = 1.286$
- experimentální hodnoty γ

plyn	T (°C)	γ
He	-180	1.666
Kr	19	1.680
Ar	15	1.668
H_2	100	1.404
O_2	100	1.399
Br_2	300	1.400
I_2	185	1.300
NH_3	15	1.310
C_2H_6	15	1.220

He, Kr, Ar: $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1.67$

H_2, O_2, Br_2: $\gamma = \frac{7}{5} \approx 1.40$, $kT \ll \hbar\omega$

I_2, NH_3, C_2H_6: $\gamma = \frac{9}{7} \approx 1.29$, $kT \geq \hbar\omega$

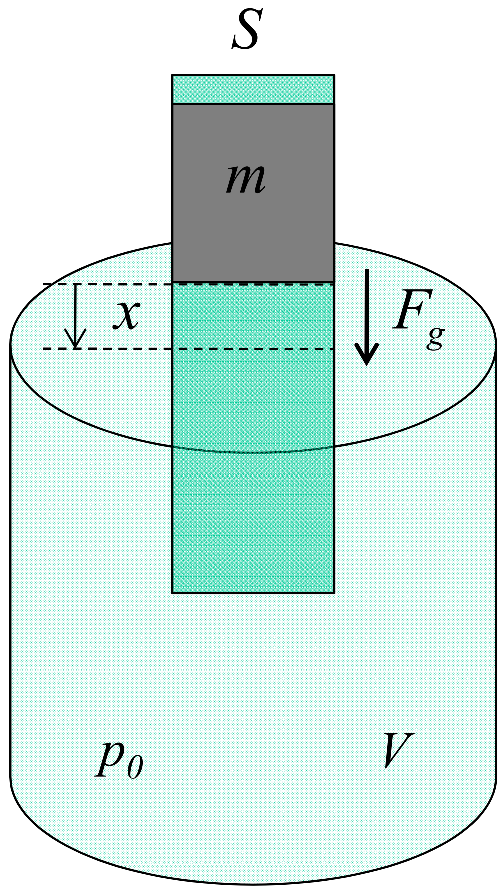


odpovídá 5 stupňům volnosti, $f = 5$

„zamrznutí“ vibrací

Měření Poissonovy konstanty plynu Rüchardtovou metodou

- Rüchardtův experiment



atmosférický tlak; navýšení tlaku v lahvi způsobené tíhou pístu

- pokud bude píst v klidu, je tlak uvnitř lahve: $p_0 = p_a + \frac{mg}{S}$
- když se píst posune o x naroste tlak v láhvi o Δp
- pohybová rovnice pro píst: $m\ddot{x} = \Delta p S$
- adiabatický děj: $pV^\gamma = \text{konst.} \longrightarrow V\,dp + \gamma V^{\gamma-1} p\,dV = 0$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\gamma\,dV}{V} \quad \longrightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{\gamma S\,dx}{V}$$

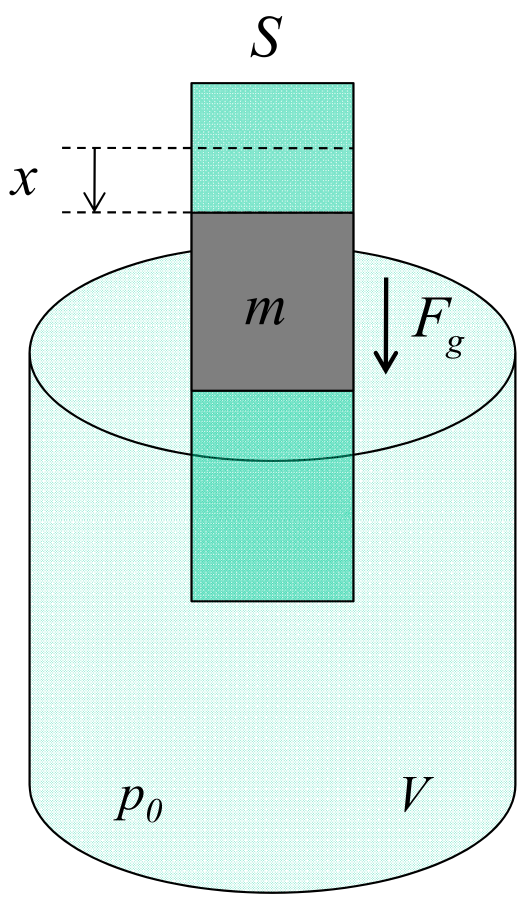
- změna objemu plynu způsobená pohybem pístu: $dV = S\,dx$

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{\gamma S}{V}x \quad \longrightarrow \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{\gamma S x}{V}\right)$$

- Taylorův rozvoj v nule: $\exp\left(-\frac{\gamma S x}{V}\right) \approx 1 - \frac{\gamma S}{V}x$
- změna tlaku plynu v nádobě způsobená pohybem pístu: $\Delta p = p - p_0 = -\frac{\gamma p_0 S}{V}x$
- pohybová rovnice pro píst: $m\ddot{x} = -\frac{\gamma p_0 S^2}{V}x \quad \longrightarrow \quad \boxed{\ddot{x} = -\frac{\gamma p_0 S^2}{mV}x}$

Měření Poissonovy konstanty plynu Rüchardtovou metodou

- Rüchardtův experiment
- pohybová rovnice pro píst: $\boxed{\ddot{x} = -\dfrac{\gamma p_0 S^2}{mV} x}$
- je to rovnice harmonického oscilátoru
- úhlová frekvence harmonických kmitů pístu: $\omega = \sqrt{\dfrac{\gamma p_0 S^2}{mV}}$
- perioda harmonických kmitů pístu: $T = \dfrac{2\pi}{\omega} = 2\pi\sqrt{\dfrac{mV}{\gamma p_0 S^2}}$



- ze změřené periody kmitů pístu můžeme určit Poissonovu konstantu

$$\boxed{\gamma = \frac{4\pi^2}{T^2}\frac{mV}{p_0 S^2}}$$

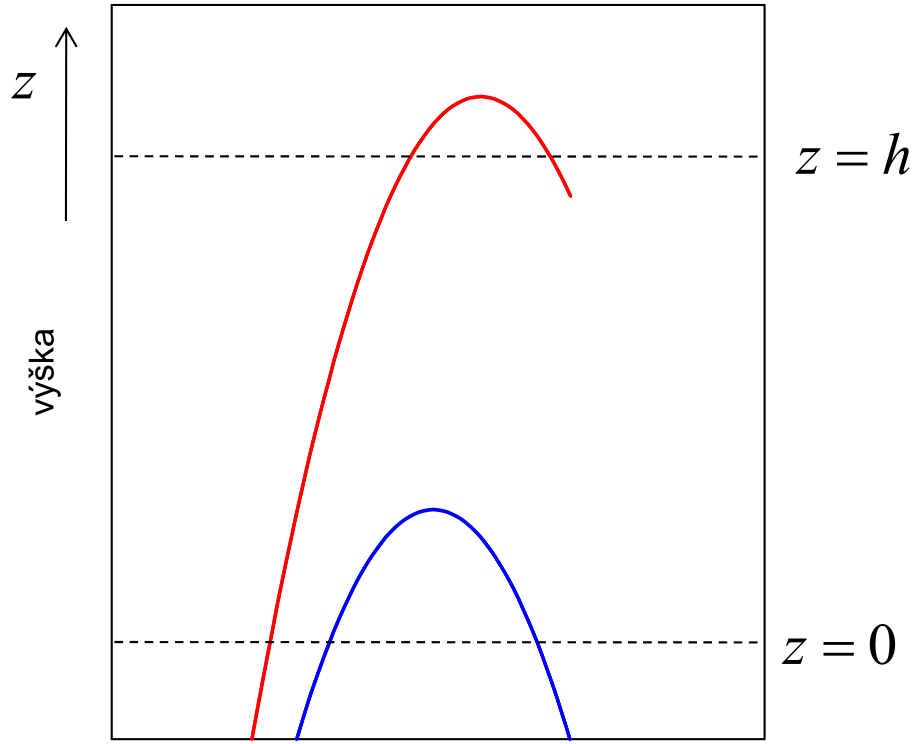
Rozdělení rychlostí molekul

- izotermická atmosféra: $n_v = n_{v_0} e^{-\frac{mg}{kT}z}$
- molekuly s $v_z < u$ se do výšky h nedostanou

$$\frac{1}{2}mu^2 = mgh$$

$$n_V\left(z=0 \middle| v_z > u\right) = n_V\left(z=h \middle| v_z > 0\right)$$

$$n_V\left(z=0 \middle| v_z > 0\right) > n_V\left(z=h \middle| v_z > 0\right)$$



- Boltzmannův princip:

$$\frac{n_V\left(z=0 \middle| v_z > u\right)}{n_V\left(z=0 \middle| v_z > 0\right)} = \frac{n_V\left(z=h \middle| v_z > 0\right)}{n_V\left(z=0 \middle| v_z > 0\right)} = \exp\left(\frac{-mgh}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-mu^2}{2kT}\right)$$

- platí pro každou výšku $n_V\left(v_z > u\right) \sim \exp\left(\frac{-E_k}{kT}\right)$

Rozdělení rychlostí molekul

- izotermická atmosféra: $n_v = n_{v_0} e^{-\frac{mg}{kT} z}$

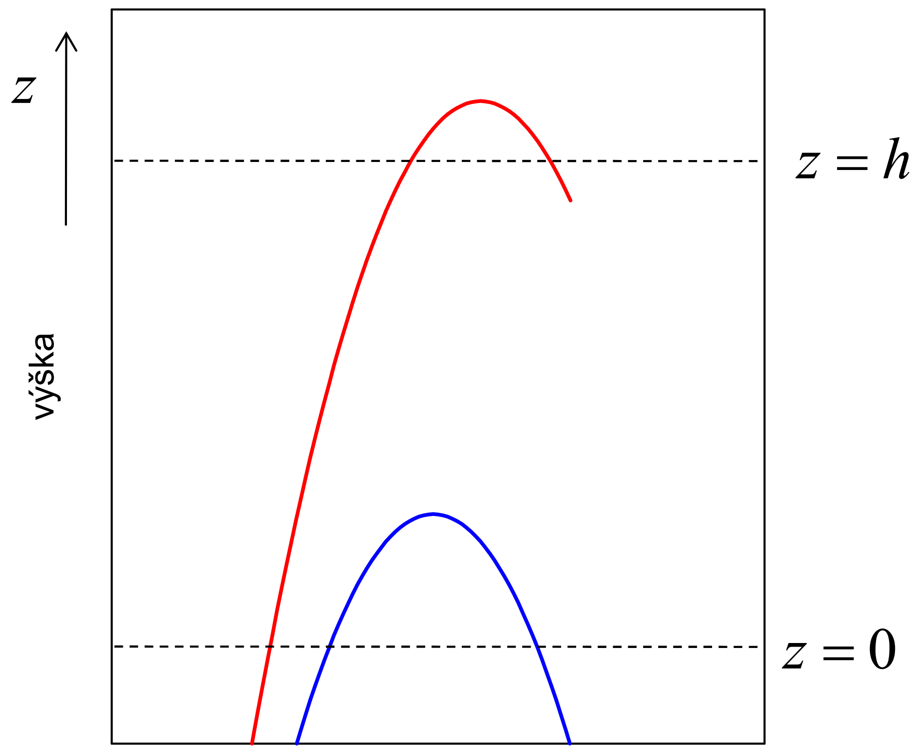
- rozdělení rychlostí

- hustota pravděpodobnosti: $f(u)$

$$n(v_z > u) = C_1 \exp\left(\frac{-E_k}{kT}\right) = \int_u^\infty u\, f(u)\,\mathrm{d}u$$

$$f(u) = C_2 \exp\left(\frac{-mu^2}{2kT}\right) \longleftarrow \text{Gaussián}$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$



- celková hustota pravděpodobnosti $$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}{2kT}\right)$$

Rozdělení rychlostí molekul

- izotermická atmosféra: $n_v = n_{v_0} e^{-\frac{mg}{kT}z}$

- rozdělení rychlostí

$$f\left(v_x, v_y, v_z\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)$$

- ve sférických souřadnicích

$$f\left(v, \theta, \varphi\right) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)$$

- marginální celková hustota pravděpodobnosti pro velikost rychlosti:

$$f_v\left(v\right) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} f\left(v, \theta, \varphi\right) v^2 \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \,\mathrm{d}\varphi = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right)$$

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení