

6. Gaasi molekulaarkineetiline mudel.

6.1. Atomaar-molekulaarmudeli päritolu.

Teadlaste kronoloogia:

Isaac Newton	1642–1727
John Dalton	1766–1844
Robert Brown	1773–1858
Josef L. Gay-Lussac	1778–1850
N.L. Sadi Carnot	1796–1832
Benoit P.E. Clapeyron	1799–1864
Rudolf J.E. Clausius	1822–1888
James C. Maxwell	1831–1879
Ludvig Boltzmann	1844–1906

Antiikatomism. Kvantitatiivse keemia areng 19. sajandi algul.

Kordsete suhete seadus (Dalton 1803): kui kaks elementi moodustavad teineteisega mitu keemilist ühendit, siis esimese elemendi kindla massiga ühinenud teise elemendi massid suhtuvad omavahel kui täisarvud. Näide: 160 g hapnikuga võib ühineda kas 56, 70, 140 või 280 g lämmastikku. Suhted on täpsed

Esimene aatomkaalude tabel.

Gay-Lussaci seadus reageerivate gaaside ruumalade suhete kohta.

Füüsikas tekkis kvantitatiivne atomistlik teooria alles 19-nda sajandi teisel poolel tänu Clausiuse, Maxwelli ja Boltzmanni töödele.

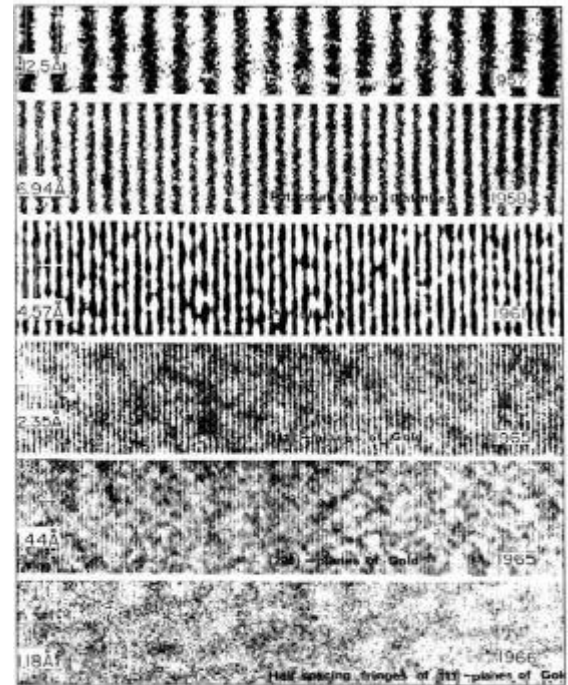
Kas molekule ja molekulaarliikumist on võimalik näha?

☞ Browni liikumine (Brown 1827).

☞ Browni liikumise mudel.

Ülesanne: Avogadro arv on $N = 6.02 \times 10^{23}$ 1/mol. Arvutage vee molekuli läbimõõt.

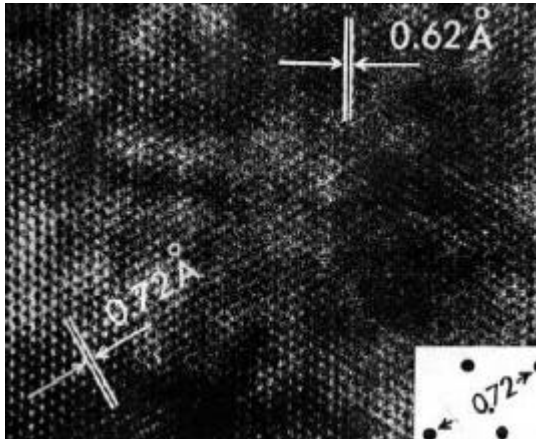
6.2. Elektronmikroskoopia



History of World's TEM Resolution Records

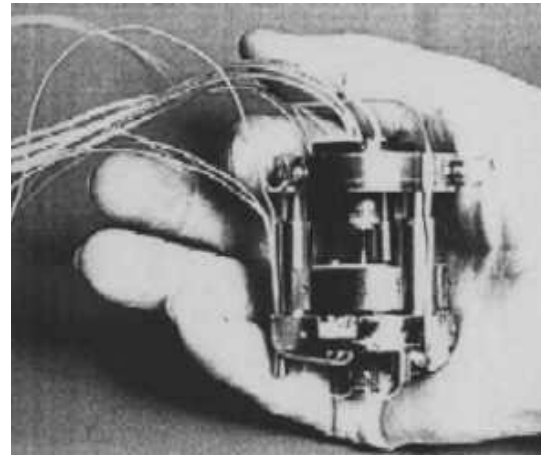
Year	Crystal lattice	Specimen	Recorded by	Instrument
1956	11.8 Å	Platinum Phthalocyanine	Mason (UK)	Elekop I
1967	6.8	Molybdenum oxide (200)	Bassett, Menter (UK)	Elekop I
1958	5.83	Potassium chloroplatinate	Kamoda, Sakata (Japan)	HU-11
1961	3.2	Tremolite	Dowell (UK)	Elekop I
1963	2.36	Gold (111)	Kamoda (Japan)	HU-11A
1965	1.81	Copper (200)	Kamoda (Japan)	HU-11B

Nikli kristallvõre väljaemissioonmikroskoobis



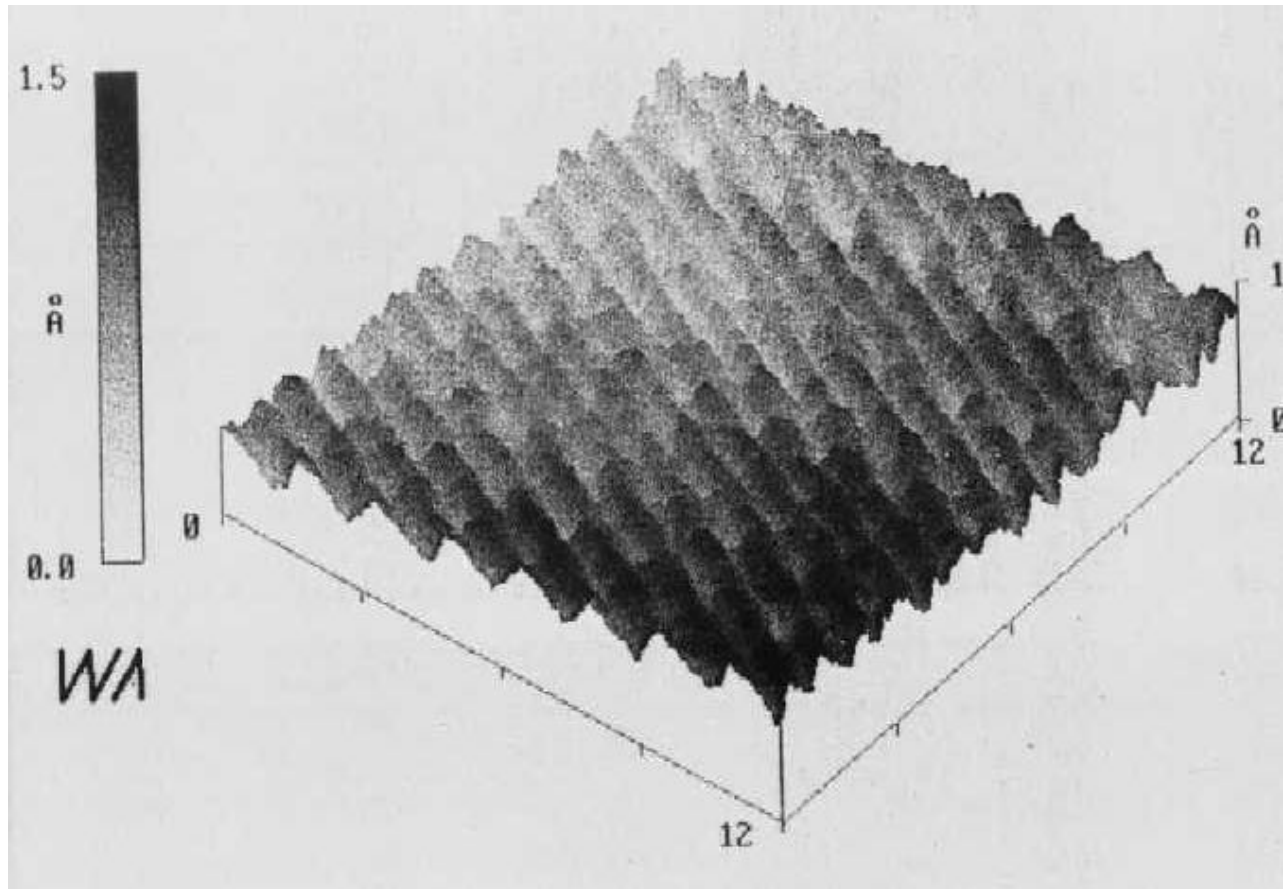
1978. a. lahutusvõime rekord

Tartus ehitatud tunnelmikroskoop (Ants ja Rünno Lõhmus, 1996)



Keskond: õhk, vaakuum, vedel argoon
Tehniliseks probleemiks on keemine, sest
28 ühendusjuhet kannavad soojust üle.

Grafiidi pind Lõhmuste tunnelmikroskoobis, Lund 1996



6.3. Osakeste joa rõhk.

m – ühe osakese mass,

n_{juga} – osakeste kontsentratsioon joas (osakeste arv ruumalaühikus),

v – joa kiirus,

p – rõhk.

Juga põrkab elastselt risti vastu massiivset seina. Kui suur on seinale avaldatav rõhk?

Hetkerõhku pole võimalik defineerida. Seetõttu tähendab “rõhk” alati ajas keskmist rõhku.

$$p = F / S,$$

kus S on joa ristlõike pindala.

Jõu saab leida impulsi lausest:

$$Ft = M\Delta v,$$

kus M on aja t vältel vastu seina põrkunud osakeste kogumass ja

$$\Delta v = 2v$$

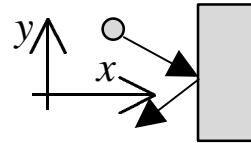
Põrkunud joalõigu pikkus on vt , ruumala Svt ja mass $M = Svt n_{juga} m$

$$p = \frac{F}{S} = \frac{M\Delta v/t}{S} = \frac{Svt n_{juga} m 2v/t}{S} = 2n_{juga} m v^2.$$

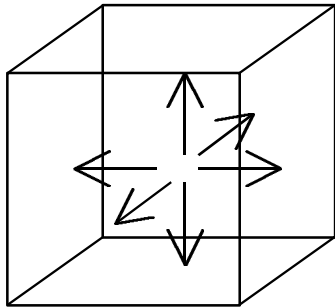
Küsimus: Kuidas arvutada mitteelastsetest osakestest koosneva joa rõhku?

Küsimus: Kuidas arvutada seinaga kaldu põrkava joa rõhku?

Vastus: $p = 2n_{juga}mv_x^2$.



6.4. Gaasi rõhu lihtsustatud arvutus.



Kuue ristjoa mudel: $n_{juga} = n / 6$

$$p = 2n_{juga}mv^2 = \frac{1}{3}nmv^2 = \frac{1}{3}\rho v^2 = \frac{2}{3}n\varepsilon = \frac{2}{3}\frac{U_k}{V}.$$

Siin ε = ühe molekuli kulgliikumise kineetiline energia ja $U_k = nV\varepsilon$ on kulgliikumise kineetilisest energiast põhjustatud osa siseenergiast. U_k/V = kulgliikumise kineetilise siseenergia tihedus.

Ülesanne: Hinnake õhu molekulide kiirust!

6.5. Mitme joa ühisrõhk.

Tegelikkuses liiguvad gaasi molekulid mitte kuues, vaid paljudes suundades, ja gaaside segus (näiteks õhus) võib leida mitmesuguste massidega molekule. Gaasi rõhu korrektseks arvutamiseks peab vaatlema paljusid molekulijugasid. Siiski, mitte kõiki, sest 50% molekule liigub seinast eemale. Ülejäänud 50% molekulijugade osarõhud on:

Juga	Konts.	Mass	Kiirus	Osarõhk
1	n_1	m_1	v_{x1}	$2n_1m_1v_{x1}^2$
2	n_2	m_2	v_{x2}	$2n_2m_2v_{x2}^2$
...
i	n_i	m_i	v_{xi}	$2n_im_iv_{xi}^2$
...
k	n_k	m_k	v_{xk}	$2n_km_kv_{xk}^2$
Summa $p =$				$\sum_{i=1}^k 2n_im_iv_{xi}^2$

Summas võetakse arvesse 50% kõigist molekulijugadest.

Gaaside segu molekulide poolt avaldatav rõhk osutub kineetilises mudelis segu kooostisosade rõhkude summaks. Nii on ka looduses tegelike hõredate gaaside puhul, mille tegi kindlaks juba Dalton. Daltoni seadus väidab: mitme gaasi segu rõhk võrdub nende rõhkude summaga, mis kujuneks katsetes, kus samas anumas oleks igas katses üks segu komponent.

Daltoni seadus lubab rääkida gaaside segu komponentide osarõhkudest ehk partsiaalarõhkudest. *Näide*: meteoroloogias on üks tarvitatumaid õhu niiskuse mõõte veeauru osarõhk, mis moodustab tavaliselt ca 1% totaalsest õhurõhust. Kuigi Dalton ei tundnud eeltoodud mudeli kvantitatiivset teooriat, andis see katseline fakt talle olulist tuge atomistliku keemia rajamisel.

Eespool leitud avaldist $p = \sum 2n_i m_i v_{xi}^2$ saab tõlgendada rühmitatud andmete keskmise ehk kaalutud keskmise mõiste abil.

Matemaatikaiülesanne: arvutada järgmise arvuhulga

$$\{2, 2, 2, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 7, 7, 7, 7\}$$

aritmeetiline keskmine.

Lahendusmeetod: võrdsed arvud ühendatakse rühmadesse, rühmade mahud ehk kaalud on $n_1 = 3$, $n_2 = 6$, $n_3 = 4$ ja rühmaelementide väärtused on

$$x_1 = 2, x_2 = 4, x_3 = 7.$$

Kaalutud keskmine

$$\bar{x} = \langle x \rangle = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i} = \frac{3 \times 2 + 6 \times 4 + 4 \times 7}{3 + 6 + 4} = 4.46.$$

Siit $\sum n_i x_i = \langle x \rangle \sum n_i$ ja $p = \sum 2n_i m_i v_{xi}^2 = 2 \langle m v_x^2 \rangle \sum n_i.$

6.6. Gaasi rõhu täpsustatud arvutus.

Viimases võrrandis ei loenda n_i kõiki molekule, vaid ainult neid 50% mis liiguvad seina poole. Seetõttu

$$\sum n_i = \frac{n}{2} \quad \text{ja}$$

$$p = n \langle mv_x^2 \rangle.$$

$$mv^2 = 2\varepsilon \text{ kuid } mv_x^2 < 2\varepsilon, \text{ sest } mv^2 = mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2.$$

Kuna $\langle mv_x^2 \rangle = \langle mv_y^2 \rangle = \langle mv_z^2 \rangle$,

siis $2\bar{\varepsilon} = \langle mv^2 \rangle = \langle mv_x^2 \rangle + \langle mv_y^2 \rangle + \langle mv_z^2 \rangle = 3\langle mv_x^2 \rangle$ ja

$$p = n \langle mv_x^2 \rangle = \frac{2}{3} n \langle \varepsilon \rangle = \frac{2}{3} n \bar{\varepsilon}$$

kus $\bar{\varepsilon}$ on kulgliikumise keskmine kineetiline energia.

Varasem lihtsustatud arvutus eeldas, et kõik molekulid olid võrdse massi ja võrdse kiirusega mispuhul $\bar{\epsilon} = \epsilon$. Vastav tulemus

$$p = \frac{1}{3}nmv^2 = \frac{1}{3}\rho v^2 = \frac{2}{3}n\epsilon = \frac{2}{3}\frac{U_k}{V}$$

osutub selle eelduse puhul täpseks, olgugi tuletatud lihtsustatud meetodi abil. Mitmesuguste molekulide segu ja jaotatud kiiruste puhul kehtivad varasema võrrandi kolme variandi üldistused

$$p = \frac{1}{3}n\langle mv^2 \rangle = \frac{2}{3}n\langle \epsilon \rangle = \frac{2}{3}\frac{U_k}{V},$$

neljanda variandi üldistus

$$p = \frac{1}{3}\rho\langle v^2 \rangle$$

aga ei ole universaalne ja kehtib rangelt vaid keemiliselt homogeenise gaasi puhul, kus kõigi molekulide massid on võrdsed.

NB! Sulud $\langle \rangle$ tähistavad kõikjal kaalutud keskmist, kus kaaludeks on vastavate molekulide arvud ehk osakontsentratsioonid.

6.7. Ideaalse gaasi olekuvõrrandi molekulaarkineetiline kuju.

Ideaalse gaasi olekuvõrrand ehk Clapeyroni võrrand on:

$$p = \frac{\rho}{\mu} RT$$

Asendame $\rho = nm$ ja $\mu = Nm$ (Avogadro arv $N = 6.022137 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$):

$$p = \frac{nm}{Nm} RT = n \frac{R}{N} T$$

Selles avaldises esinev kahe universaalkonstandi suhe R/N on otstarbekas tähistada ühe tähega:

$$k = R/N = (8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) / (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K.}$$

Uue universaalkonstandi k nimi on Boltzmanni konstant ja ideaalse gaasi võrrand saab molekulaarkineetilise kuju:

$$p = nkT$$

Formaalselt molekulaarkineetisel kujul kirjutatud võrrand on päritolult ikkagi fenomenoloogiliste katsete üldistus.

6.8. Temperatuuri molekulaarkineetiline tõlgendus.

Võrdleme katsetest tuletatud gaasi oleku võrrandit ja molekulaarkineetilisest mudelist tulenevat rõhu avaldist:

$$p = nkT \quad \text{ja} \quad p = \frac{2}{3}n\bar{\epsilon}$$

Kui molekulaarkineetiline mudel on adekvaatne, siis saame

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT \quad \text{ja} \quad T = \frac{2\bar{\epsilon}}{3k}$$

Temperatuur on molekulaarkineetilisest mudelis molekuli keskmise kulgliikumise energia mõõt. Järjekindlas molekulaarkineetilisest teoorias kasutatakse sageli temperatuuri asemel energeetilist temperatuuri $\theta = kT$, mille mõõtühik on 1 J.

- Ülesanded:*
- Mitu kelvinit on 1 J ?
 - Mitu kelvinit on 1 eV ?
 - Mitu elektronvolti on toatemperatuur ?

6.9. Molekulide kiirused.

Eelnevast teame $\bar{\epsilon} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2}kT$, siit $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{\mu}$

Ruutkeskmise kiirus $v_{rk} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle = \frac{RT}{\mu}, \quad v_{x(rk)} = \sqrt{\frac{RT}{\mu}}$$

Ühe telje suunalise kiirusekomponendi keskmine väärtus $\langle v_x \rangle = 0$.

Küsimus: kui suur on $\langle v \rangle$?

Ülesanded:

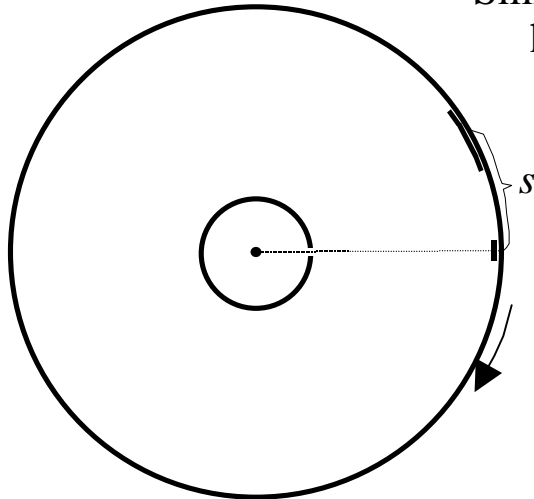
- Hinnake uuesti molekulide kiirust õhus!
- Kui suurte Browni osakeste liikumine on veel jälgitav?

6.10. Sterni katse.

Otto Stern (1888–1969) tegi kirjeldatava katse 1920. a. Frankfurti Ülikoolis.

Sterni teeneks on molekulaarkimpude ehk molekulaarkiirte meetodi arendamine. Fundamentaalfüüsikaliste rakenduste kõrval on molekulaarkiirtel ka olulisi tehnilisi rakendusi: varasemast pinnakattetehnoloogiad, uuemast ajast epitaksiaal tehnoloogia mikroskeemide tootmisel

Silindri teljel on hõbetatud plaatinaatraat, hõbeda sulamistemperatuur on 962°C .



Ülesanne: $R = 20 \text{ cm}$,
 $r = 5 \text{ cm}$,
 $f = 3000$ pööret minutis,
 $T = 1000^{\circ}\text{C}$
 $\mu = 108 \text{ kg/kmool (Ag)}$.
 Kui suur on s ?