

Obr. 1.14: Závislost kompresibilitního faktoru na tlaku pro několik látek při 0 °C. Pro ideální plyn za všech tlaků platí $Z = 1$. Všimněte si, že křivky vycházejí z počátku ($p = 0, Z = 1$) s různou směrnicí (zvětšená oblast dole)

Za nízkých tlaků, když plyn zaujímá velký objem, jsou jeho molekuly většinu času dostatečně od sebe vzdáleny, takže mezimolekulové síly jsou téměř zanedbatelné a plyn se prakticky chová ideálně. Při středních tlacích, kdy jsou střední vzdálenosti molekul jen několiknásobky průměru molekul, přitažlivé síly převládají nad silami odpudivými. Za těchto okolností budou mezimolekulové síly napomáhat přibližování molekul k sobě a plyn bude tedy více stlačitelný než plyn ideální. Za vysokých tlaků, kdy je střední vzdálenost mezi molekulami malá, odpudivé síly převládají a u plynu lze očekávat menší stlačitelnost. Mezimolekulové síly totiž napomáhají vzájemnému oddalování molekul.

1.2.1.1 Kompresibilitní faktor

Kompresibilitní faktor Z je poměr skutečného (změřeného) molárního objemu plynu $V_m = V/n$ a molárního objemu ideálního plynu V_m°

$$Z = V_m / V_m^\circ \quad \text{definice kompresibilitního faktoru} \quad [1.17]$$

Protože však molární objem ideálního plynu je RT/p , lze pro Z napsat ekvivalentní vztah $Z = pV_m/RT$, resp.

$$pV_m = ZRT \quad [1.18]$$

Jelikož pro ideální plyn za všech podmínek platí $Z = 1$, jsou odchylky Z od jedničky měřítkem odchylek od ideálního chování.

Některé experimentálně určené hodnoty Z jsou v závislosti na tlaku zobrazeny na **Obr. 1.14**. Při velmi nízkých tlacích mají uvedené plyny $Z \approx 1$ a chovají se téměř ideálně. Při vysokých tlacích mají všechny plyny $Z > 1$, což naznačuje, že mají větší molární objem než ideální plyn. Odpudivé síly jsou za těchto podmínek dominantní. Při středních tlacích má většina plynů $Z < 1$, což značí, že přitažlivé síly způsobují v porovnání s ideálním plynem zmenšení molárního objemu.

1.2.1.2 Viriálové koeficienty

Na **Obr. 1.15** jsou uvedeny experimentálně zjištěné izotermny oxidu uhličitého. V oblastech, které odpovídají velkým molárním objemům a vyšším teplotám, se izotermny reálného plynu téměř shodují s izotermami plynu ideálního. Tato okolnost opravňuje použití rovnice ideálního plynu jakožto prvního členu v rovnici typu

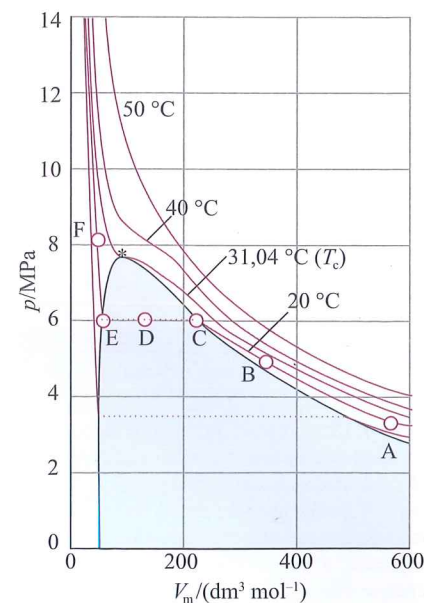
$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad [1.19a]$$

kterou lze aplikovat pro popis reálného chování plynu. Takový postup, kdy je nějaký jednoduchý zákon (v tomto případě $pV_m = RT$) použit jako první člen mocninné řady nějaké proměnné (v tomto případě p), je ve fyzikální chemii běžný. Pro mnoho aplikací je výhodnější mocninná řada ve tvaru

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad \text{virialová stavová rovnice} \quad [1.19b]$$

Uvedené vztahy reprezentují dvě verze **virialové stavové rovnice**¹⁾. S ohledem na definici (1.18) je zřejmé, že výrazy v závorkách v rovn. (1.19) se rovnají kompresibilitnímu faktoru Z . Koeficienty B, C, \dots závisejí na teplotě a nazývají se **druhý, třetí, ... viriálový koeficient** (viz **Tab. 1.4**). První viriálový koeficient je 1. Třetí viriálový koeficient C je obvykle méně důležitý než koeficient druhý, neboť pro běžné hodnoty molárních objemů platí $C/V_m^2 \ll B/V_m$. Hodnoty viriálových koeficientů plynů se získávají z měření stavového chování.

¹⁾ Termín „virialový“ pochází z latinského výrazu pro mocninu. Koeficienty se někdy označují jako B_2, B_3, \dots



Obr. 1.15: Experimentálně zjištěné izotermny oxidu uhličitého. „Kritická izoterma“ je izoterma odpovídající kritické teplotě, tj. 31,04 °C. Kritický bod je vyznačen hvězdičkou.

Důležitým aspektem viriálových stavových rovnic je to, že samy o sobě přecházejí na rovnici ideálního plynu při $p \rightarrow 0$. Nemusí však tomu tak být pro všechny vlastnosti. Uvažme například hodnotu derivace dZ/dp , neboli směrnicí závislosti kompresibilitního faktoru na tlaku. Pro ideální plyn platí $dZ/dp = 0$ (neboť $Z = 1$ pro všechny tlaky). Pro reálný plyn, který je popsán rov. (1.19a), však dostaneme

$$dZ/dp = B' + 2pC' + \dots \quad dZ/dp \rightarrow B' \text{ když } p \rightarrow 0 \quad [1.20a]$$

Hodnota B' však nemusí být nulová, takže ani derivace Z podle tlaku nemusí být nulová (viz **Obr. 1.14**). Jelikož mnoho vlastností plynů závisí na derivacích, je zřejmé, že ne všechny vlastnosti reálných plynů za nízkých tlaků přecházejí na vlastnosti ideálního plynu. Podobně lze odvodit, že

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} \rightarrow B \text{ když } V_m \rightarrow \infty \quad [1.20b]$$

Jelikož viriálové koeficienty závisejí na teplotě, může tedy existovat teplota, při které za nízkých tlaků nebo velkých molárních objemů platí $Z \rightarrow 1$ s nulovou směrnicí (viz **Obr. 1.16**). Při této teplotě, která se nazývá **Boyleova teplota**, termodynamické vlastnosti reálného plynu splývají při $p \rightarrow 0$ s vlastnostmi plynu ideálního. Z rov. (1.20) plyne, že tlaková závislost kompresibilitního faktoru má nulovou směrnicí, když $B = 0$. Z toho můžeme odvodit, že $B = 0$ právě při Boyleově teplotě. Jelikož první člen za 1 (což je B/V_m) je za této situace nulový a C/V_m^2 i další členy mají zanedbatelné hodnoty, platí, že $pV_m \approx RT$ – viz rov. (1.18) – ve větším tlakovém rozsahu než při jiných teplotách. Boyleova teplota pro helium je $T_B = 22,64$ K, pro vzduch $T_B = 346,8$ K a pro další látky je uvedena v **Tab. 1.5**.

Tabulka 1.5: Kritické veličiny některých plynů a jejich Boyleova teplota*)

Plyn	p_c /MPa	V_c /(cm ³ mol ⁻¹)	T_c /K	Z_c	T_B /K
Ar	4,864	75,3	150,7	0,292	411,5
CO ₂	7,387	94,0	304,2	0,274	714,8
He	0,229	57,8	9,2	0,305	22,64
O ₂	5,080	78,0	154,8	0,308	405,9

*) Další hodnoty jsou uvedeny v části **Data**

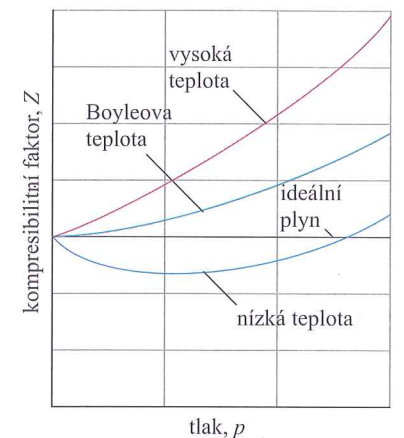
1.2.1.3 Kondenzace

Předpokládejme, že za konstantní teploty pístem stlačujeme (tj. snižujeme objem) určité množství plynu z výchozího stavu, který je na **Obr. 1.15** označen A. Poblíž tohoto bodu vzrůstá tlak přibližně podle Boyleova zákona. Když je ale objem snižován na úroveň bodu B, začnou se projevovat významnější odchylky od tohoto zákona.

Na úrovni bodu C (což u CO₂ odpovídá tlaku asi 6,1 MPa) podobnost s chováním ideálního plynu již zcela vymizí. Náhle dochází k tomu, že pohyb pístu směrem ke zmenšení objemu nevede ke zvýšení tlaku. Tento stav je na **Obr. 1.15** reprezentován horizontální úsečkou CE. Pokud budeme sledovat obsah prostoru pod pístem, zjistíme, že za podmínek vlevo od bodu C bude vznikat kapalná fáze. Bude zřetelně vidět rozhraní mezi dvěma fázemi – kapalnou a plynou. Tak, jak se objem snižuje z bodu C do D a E, množství kapalně fázové vzrůstá. Odpor pístu se přitom nijak nezvyšuje, neboť plyn kondenzuje. Tlak, který za dané teploty odpovídá spojnici CED, tj. oblasti, kde kapalná a plyná fáze jsou v rovnováze, se nazývá **tlak par** (někdy též **tlak nasycených par** či

Tabulka 1.4: Druhý viriálový koeficient (další hodnoty jsou uvedeny v části **Data**)

Plyn	B /(cm ³ mol ⁻¹)	
	$T = 273$ K	$T = 600$ K
Ar	-21,7	11,9
CO ₂	-142	-12,4
N ₂	-10,5	-21,7
Xe	-153,7	-19,6



Obr. 1.16: Kompresibilitní faktor se při nízkých tlacích blíží hodnotě 1 s různou směrnicí. Pro ideální plyn je tato směrnicí nulová, pro reálné plyny může být směrnicí jak záporná, tak kladná. Směrnicí se může měnit s teplotou. Při Boyleově teplotě je nulová a reálný plyn se tedy chová téměř ideálně v širším rozsahu tlaků. Při jiných teplotách tomu tak není

tenze par). (Tlak par je vlastnost dané látky. Jeho hodnota silně závisí na teplotě – viz odst. 4.1.2.1. Pozn. překl.)

V bodě E je vzorek zcela zkvalněný a píst spočívá na jeho povrchu. Jakékoliv další zmenšení objemu by vyžadovalo vynaložení značného tlaku, což naznačuje prudce stoupající linie mezi body E a F.

1.2.1.4 Kritické veličiny

Izoterma v Obr. 1.15 označená T_c (tj. pro CO_2 304,19 K neboli 31,04 °C) má v teorii stavového chování zvláštní význam. Izotermy ležící pod T_c odpovídají chování, které bylo popsáno v předešlém odstavci. Za určitého tlaku plyn kondenzuje a vznikající kapalinu je možno odlišit od plynné fáze díky zřetelnému mezifázovému rozhraní. Jestliže však stlačování plynu bude prováděno při teplotě T_c , k vytvoření tohoto rozhraní nedojde. Objemy, které náležejí koncovým bodům horizontálních linií (např. bodům C a E) při T_c splývají do jediného bodu – **kritického bodu**. Teplota, tlak a molární objem odpovídající tomuto bodu se nazývají **kritická teplota** T_c , **kritický tlak** p_c a **kritický molární objem** V_c . Souhrnně se T_c , p_c a V_c označují pojmem **kritické veličiny** a jsou důležitou charakteristikou látek (viz Tab. 1.5).

Látky při kritické teplotě T_c a nad ní vždy tvoří jen jednu fázi, která vyplňuje celý prostor. Tato fáze se dle definice nazývá plyn. Jinými slovy při teplotách větších, než je kritická teplota, nikdy nevzniká kapalná fáze. Například podle kritické teploty kyslíku (viz Tab. 1.5) lze usoudit, že při teplotách větších než 155 K není možné kompresí vyrobit kapalnou kyslík. Získání kapalnou fáze (tj. zkvalnění kyslíku) je nutné provádět tak, že se nejprve sníží teplota pod 155 K a teprve pak může být plyn izotermicky stlačován, aby zkvalnil. Fáze, která při teplotách větších než kritická teplota vyplňuje celý prostor a která může mít i větší hustotu, než bývá běžné u plynů, se nazývá **superkritické fluidum**.

1.2.2 Van der Waalova stavová rovnice

Důležité pojmy:

- Van der Waalova rovnice je model stavového chování pro reálné plyny, který obsahuje dva parametry. První parametr reprezentuje mezimolekulové přitažlivé síly a druhý síly odpudivé.
- Van der Waalova rovnice principiálně popisuje chování reálných plynů včetně jejich chování v kritické oblasti.
- Vlastnosti reálných plynů lze obecně vystihnout tak, že se jejich stavové rovnice vyjádří pomocí redukovaných veličin.

Z viriálových stavových rovnic můžeme vyvozovat určité závěry pouze poté, co do nich dosadíme nějaké konkrétní hodnoty jejich koeficientů. Často je však důležité mít nějaký širší pohled na všechny plyny, i když by byl méně přesný. Z tohoto důvodu zde uvádíme aproximativní stavovou rovnici navrženou J. D. van der Waalsem v roce 1873. Tato rovnice může sloužit jako výborný příklad toho, jak lze vědeckými úvahami o matematicky komplikovaném, ale fyzikálně jednoznačném problému získat výsledný vztah. Je to názorný příklad postupu zvaného konstrukce modelu (*model building*).

1.2.2.1 Sestavení rovnice

Van der Waalova rovnice, jejíž odvození je uvedeno níže, má tvar

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad \text{van der Waalova stavová rovnice} \quad (1.21a)$$

kde a a b jsou parametry van der Waalovy rovnice. Rovnice je často zapisována ve tvaru, ve kterém vystupuje molární objem, $V_m = V/n$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1.21b)$$

Z následujícího odvození bychom měli pochopit, že parametr a charakterizuje intenzitu přitažlivých interakcí a parametr b intenzitu odpudivých interakcí molekul. Parametry nezávisí na teplotě a jsou charakteristické pro každý plyn (viz Tab. 1.6). Parametry a a b nejsou jednoznačně definovány pomocí molekulových vlastností, přesto ale koreluje s některými fyzikálními veličinami, jako je například kritická teplota, výparná entalpie a tlak nasycených par. Tyto veličiny určitým způsobem souvisejí s intenzitou mezimolekulových interakcí. Lze najít i případy, kdy parametry rovnice koreluje i s určitými fyzikálně chemickými vlastnostmi látek. Bylo například zjištěno, že účinek běžných anestetik koreluje s parametrem a tak, že čím vyšší aktivita anestetika, tím nižší hodnota tohoto parametru (viz Obr. 1.17).

Odvození 1.1: Van der Waalova stavová rovnice

Abychom vytvořili model zahrnující odpudivé interakce, předpokládejme, že molekuly se chovají jako malé, pevné (neproniknutelné) kulovité částice. Jelikož objem částic není nulový, molekuly se v systému nepohybují v celém objemu V , ale pouze v objemu, který je zmenšen o objem všech molekul, tzn. v objemu $V - nb$, kde součin nb reprezentuje přibližný celkový objem všech molekul. Tento předpoklad opravňuje modifikaci stavové rovnice ideálního plynu $p = nRT/V$ pro případy, ve kterých nelze zanedbat odpudivé mezimolekulové interakce:

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

Pro výpočet objemu vymezeného samotnými molekulami o poloměru r a objemu $V_{\text{molekula}} = \frac{4}{3}\pi r^3$ je nutné si uvědomit, že nejmenší vzdálenost mezi dvěma molekulami je $2r$, takže příslušný objem, který je třeba vyloučit je $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8V_{\text{molekula}}$. Objem připadající na jednu molekulu je poloviční, tedy $4V_{\text{molekula}}$. Z toho pak $b = 4V_{\text{molekula}} N_A$.

Tlak v systému závisí na frekvenci nárazů molekul na stěny nádoby a na síle těchto nárazů. Vliv obou těchto faktorů je snižován přitažlivými silami mezi molekulami, které působí silou úměrnou látkové koncentraci (n/V) daných molekul v systému. Jelikož obojí, frekvence i síla nárazů, jsou tlumeny přitažlivými silami, je tlak snižován úměrně čtvrtci uvedené látkové koncentrace. Jestliže snížení tlaku vyjádříme členem $-a(n/V)^2$, kde a je kladný parametr, získáme van der Waalovu stavovou rovnici ve tvaru (1.21).

V uvedeném odvození jsme sestavili van der Waalovu stavovou rovnici pouze za předpokladu týkajícího se objemu molekul a vlivu přitažlivých sil. Van der Waalova rovnice může být odvozena i jinak, ale uvedený způsob má výhodu v tom, že názorně demonstruje odvození založené pouze na obecných předpokladech. Parametry a a b jsou uvedeny pouze jako empirické parametry reprezentující odpudivé a přitažlivé síly mezi molekulami, a ne jako sice přesně, ale zato složitě definované molekulové charakteristiky.

Příklad 1.4: Použití van der Waalovy rovnice pro odhad molárního objemu

Pomocí van der Waalovy rovnice odhadněte molární objem CO_2 při 500 K a 10 MPa.

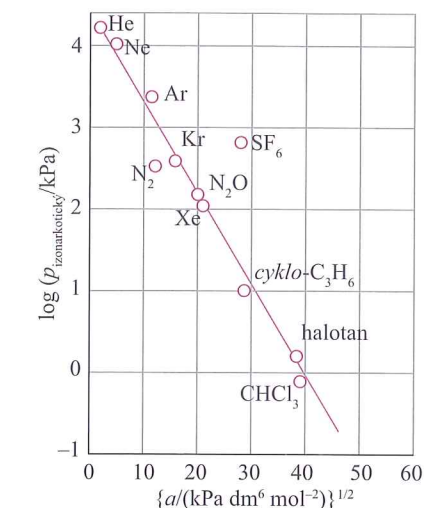
Postup: Van der Waalovu rovnici musíme upravit do tvaru, který je vhodný pro výpočet molárního objemu. Obě strany rovn. (1.21b) vynásobíme členem $(V_m - b)V_m^2$, čímž získáme

$$(V_m - b)V_m^2 p = RTV_m^2 - (V_m - b)a$$

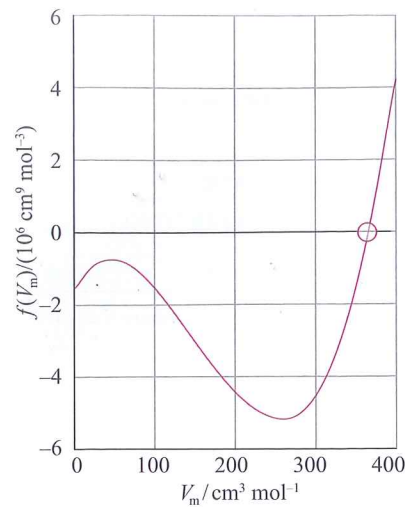
Tabulka 1.6: Parametry van der Waalovy rovnice^{a)}

Plyn	$a/(10^5 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1,354 7	32,0
CO_2	3,657 8	42,9
He	0,034 55	23,8
Xe	4,19 18	51,6

^{a)} Další hodnoty jsou uvedeny v části Data



Obr. 1.17: Korelace efektivit plynů jakožto anestetik a parametru a van der Waalovy rovnice (založeno na WULF, R. J.; FEATHERSTONE, R. M. *Anesthesiology* 1957, 18, 97). Izonarkotický tlak je tlak potřebný pro dosažení přibližně stejného stupně anestezie



Obr. 1.18: Grafické řešení kubické rovnice pro V_m z Příkladu 1.4.

Po vydělení rovnice tlakem p a následném vytknutím jednotlivých mocnin V_m dostaneme kubickou rovnici

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$

Pro kořeny kubické rovnice existují explicitní vztahy, ale ty jsou poměrně složité. Pro řešení se proto používají numerické metody nebo komerční software.

Řešení: Parametry rovnice získáme z Tab. 1.6: $a = 3,6578 \cdot 10^5 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ a $b = 42,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Za daných podmínek vyčíslíme vztah $RT/p = 415,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a koeficienty výše uvedené kubické rovnice pro V_m

$$\begin{aligned} b + RT/p &= 458,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ a/p &= 36\,578 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2 \\ ab/p &= 1,5692 \cdot 10^6 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1})^3 \end{aligned}$$

Rovnici pak můžeme přepsat do tvaru

$$V_m^3 - 458,6V_m^2 + 36\,578V_m - 1,5692 \cdot 10^6 = 0$$

Označíme-li levou stranu rovnice $f(V_m)$, pak z grafického řešení rovnice, které je uvedeno na Obr. 1.18, vyplývá $V_m = 372 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Z rovnice ideálního plynu bychom za stejných podmínek získali hodnotu $416 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Vyzkoušejte se sami: Pomocí van der Waalovy stavové rovnice vypočítejte molární objem argonu při 100 °C a 10 MPa . [302 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$]

Tabulka 1.7: Některé vybrané stavové rovnice

Označení	Rovnice	Redukovaná forma*)	Kritické veličiny		
			p_c	V_c	T_c
ideální plyn	$p = \frac{RT}{V_m}$				
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3}\right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{RT e^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p = \frac{e^{2T_r} e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^{2b^2}}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
virialová	$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right]$				

*) Redukované veličiny jsou definovány v odst. 1.2.2.3

1.2.2.2 Výhody van der Waalovy stavové rovnice

Nyní ukážeme, do jaké míry van der Waalova stavová rovnice předpovídá chování reálných plynů. Bylo by příliš optimistické očekávat, že takový jednoduchý vztah bude zcela věrohodnou stavovou rovnicí pro všechny plyny. Výhoda van der Waalovy rovnice však spočívá v tom, že je to jednoduchý analytický vztah, který umožňuje demonstrovat některé obecné souvislosti týkající se reálných plynů. Pro přesnější práci s reálnými plyny je třeba použít virialovou stavovou rovnici s teplotně závislými koeficienty nebo některou komplikovanější stavovou rovnici, z nichž některé jsou uvedeny v Tab. 1.7.

Věrohodnost van der Waalovy stavové rovnice můžeme posoudit porovnáním experimentálně zjištěných izoterem (viz Obr. 1.15) a izoterem vypočtených. Některé z nich jsou uvedeny na Obr. 1.19 a 1.20. Lze konstatovat, že experimentální izotermy jsou kvalitativně vystiženy správně až na zjevnou oscilaci (vlnu), která se vyskytuje při teplotách nižších než je teplota kritická. Tyto oscilace (tzv. **van der Waalovy vlny**) jsou umělé (nereálné), neboť v určitých oblastech předvídají nefyzikální chování – zvyšování tlaku způsobující zvětšování objemu. Ve skutečnosti jsou tyto vlny nahrazovány přímkou, a to takovým způsobem, aby plochy mezi křivkou ležící nad přímkou a křivkou ležící pod přímkou byly stejné (viz náčrtek (1) vpravo). Tomuto postupu se říká **Maxwellova konstrukce**. Parametry van der Waalovy rovnice (viz Tab. 1.6) jsou obvykle určovány optimalizací, při které se počítané izotermy nastavují na experimentální data.

Principiální výhody van der Waalovy stavové rovnice mohou být shrnuty do několika bodů:

(1) Při vyšších teplotách a velkých molárních objemech rovnice konverguje ke stavové rovnici ideálního plynu. Za vysoké teploty má totiž součin RT v prvním členu rovn. (1.21b) velkou hodnotu a druhý člen v této rovnici tudíž ztrácí význam. Jestliže současně molární objem je dostatečně velký, takže platí $V_m \gg b$, pak jmenovatel je možno zjednodušit na $V_m - b \approx V_m$. Za takových podmínek rovnice přechází na stavovou rovnici ideálního plynu $p = RT/V_m$.

(2) Kapalina a plyn mohou existovat vedle sebe, jestliže kohezivní a disperzní jevy jsou v rovnováze. Van der Waalova vlna vzniká, když oba členy v rovn. (1.21b) mají přibližně stejné hodnoty. První člen pochází z kinetické energie molekul a z jejich odpuzivých interakcí. Druhý člen reprezentuje přitažlivé interakce molekul.

(3) Kritické veličiny jsou svázány s parametry van der Waalovy rovnice. Při $T < T_c$ vypočtené izotermy oscilují, tzn. mají lokální minimum a maximum. Tyto dva extrémny k sobě konvergují, když $T \rightarrow T_c$, a splývají při $T = T_c$. V kritickém bodě má izoterma nulovou směrnicí a zároveň inflexní bod (viz náčrtek (2) vpravo). Z vlastností funkcí víme, že pro takový inflexní bod musí mít první i druhá derivace nulovou hodnotu. Toho lze využít pro výpočet kritických veličin. Vyjádříme-li první i druhé derivace a položíme je v kritickém bodě rovné nule, dostaneme

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

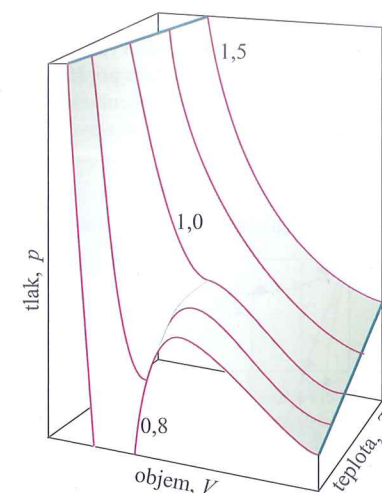
Řešením těchto dvou rovnic současně s využitím rovn. (1.21b) (pro výpočet p_c z V_c a T_c) získáme vztahy

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (1.22)$$

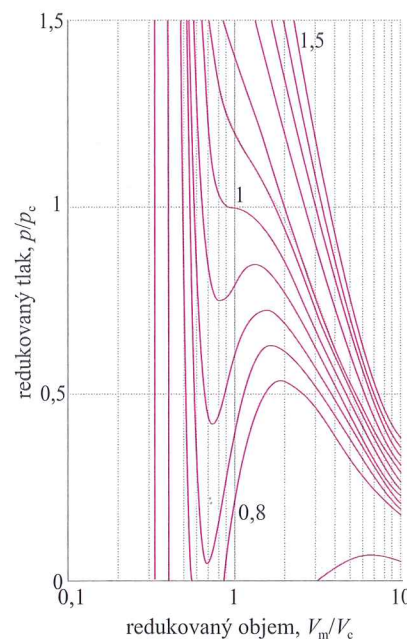
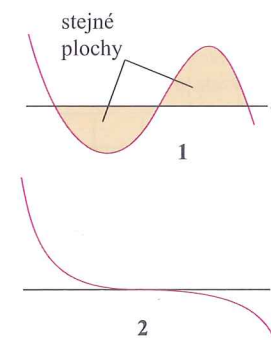
které lze použít jako alternativu pro výpočet parametrů a a b z kritických veličin. Odvozené vztahy můžeme otestovat výpočtem **kritického kompresibilitního faktoru** Z_c . Jeho hodnota předpovídaná van der Waalovou stavovou rovnicí je stejná pro všechny plyny

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (1.23)$$

Průměrná hodnota Z_c je ve skutečnosti o něco nižší – pohybuje se kolem 0,3 (viz Tab. 1.5). Odchylka teoretické hodnoty od hodnot skutečných není však nijak dramatická. (Z uvedených vztahů lze získat $a = (27/64)(RT_c)^2/p_c$ a $b = (1/8)RT_c/p_c$. Pozn. překl.)

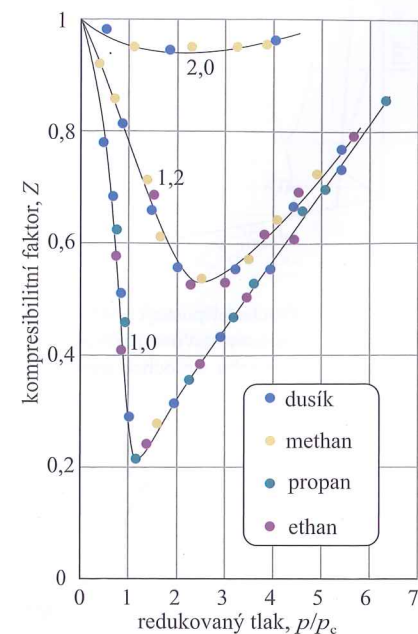


Obr. 1.19: Plocha připustných stavů dle van der Waalovy stavové rovnice. Porovnejte tuto plochu s plochou uvedenou na Obr. 1.8



Obr. 1.20: Izotermy modelované van der Waalovou rovnicí pro různé hodnoty T/T_c . Kritická izoterma je křivka, pro kterou platí $T/T_c = 1$. Porovnejte tyto křivky s křivkami uvedenými na Obr. 1.15. Van der Waalova vlna se nahrazuje horizontální přímkou

I InterActivity: Pomocí van der Waalovy stavové rovnice vypočítejte molární objem plynného chloru při 250 K a 150 kPa. Vypočítejte též procentuální rozdíl oproti hodnotě získané ze stavové rovnice ideálního plynu.



Obr. 1.21: Kompresibilitní faktor čtyř plynů v závislosti na redukovaném tlaku při třech redukovaných teplotách. Použití redukovaných veličin seřadilo data do tří křivek

I InterActivity: Existují takové podmínky, při kterých koeficienty van der Waalovy stavové rovnice nabývají minimálních hodnot? Pokud ano, jak potom pozice a hodnota minima faktoru Z závisí na hodnotách koeficientů a a b ?

1.2.2.3 Teorém korespondujících stavů

Pro porovnání vlastností různých objektů či systémů používá věda jeden důležitý obecný postup, který spočívá v tom, že se pro nějakou základní vlastnost sestaví vhodně zvolená relativní stupnice. Charakteristickou vlastností tekutin jsou kritické veličiny. Tyto veličiny tudíž mohou být použity jako srovnávací měřítko pro sestavení zmíněné relativní stupnice. S jejich pomocí jsou definovány bezrozměrné **redukované veličiny** tekutin. Tyto veličiny se získají tak, že se aktuální hodnota teploty, tlaku nebo objemu vydělí příslušnou kritickou veličinou.

$$T_r = T/T_c \quad p_r = p/p_c \quad V_r = V_m/V_c \quad \text{definice redukovaných veličin} \quad [1.24]$$

Když například známe redukovanou hodnotu tlaku, pak snadno vypočteme aktuální tlak, $p = p_r p_c$. Redukované veličiny poprvé použil van der Waals, který očekával, že když plyny budou mít stejný redukovaný objem V_r a stejnou redukovanou teplotu T_r , pak budou vykazovat stejný redukovaný tlak p_r . Jak je ukázáno na **Obr. 1.21**, který demonstruje závislost kompresibilitního faktoru na redukovaném tlaku pro různé redukované teploty a různé plyny, bylo jeho očekávání do značné míry potvrzeno. Analogická závislost kompresibilitního faktoru na absolutních hodnotách tlaku byla uvedena na **Obr. 1.14**. Z porovnání obou grafů je jasné, že van der Waalsův postup byl úspěšný. Zjištění, že reálné plyny, které mají za stejné redukované teploty a stejného redukovaného objemu stejný redukovaný tlak, se nazývá **teorém korespondujících stavů**. Z hlubšího studia však vyplynulo, že teorém je pouze aproximativní. Dobře funguje pro plyny, které mají molekuly kulovitého tvaru. Selhává (někdy i výrazně) pro složitější molekuly nebo polární látky.

Teorém lze osvětlit i pomocí van der Waalovy rovnice. Pokud rovn. (1.21b) vyjádříme pomocí redukovaných veličin, dostaneme

$$p_r p_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

Za kritické veličiny dosadíme vztahy (1.22)

$$\frac{ap_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_r - b)} - \frac{a}{9b^2V_r^2}$$

Tato rovnice může být upravena do tvaru

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (1.25)$$

kteří má stejnou formu jako původní rovnice pouze s tím rozdílem, že v něm nevystupují parametry a a b , jejichž hodnoty jsou různé pro různé látky. Z toho vyplývá, že příslušné izotermly vynesené v redukovaných veličinách jsou pro všechny látky stejné (viz **Obr. 1.20**).

Tato skutečnost je podstatou teorému korespondujících stavů. Van der Waalova rovnice je tedy s tímto teorémem zcela kompatibilní.

Takové chování není však výsadou pouze van der Waalovy rovnice. Jiné stavové rovnice (viz např. **Tab. 1.7**) mají také stejnou charakteristiku. Rovnice, které obsahují dva parametry, mohou být přetransformovány do redukované formy. Tvzení, že se reálné plyny řídí teorémem korespondujících stavů, je ekvivalentní skutečnosti, že přitažlivé a odpuzivé síly jsou aproximovány pouze dvěma parametry. Důležitost teorému korespondujících stavů nespočívá ani tak v teoretické interpretaci, ale spíše v tom, že teorém umožňuje chování různých reálných plynů shrnout do jediného diagramu (jako je např. diagram uvedený na **Obr. 1.21**) a není nutno vykreslovat křivky pro každý plyn zvlášť (jako např. na **Obr. 1.14**).

Seznam nejdůležitějších vztahů

Předmět zájmu	Rovnice	Poznámka
stavová rovnice	$p = f(n, V, T)$	
stavová rovnice ideálního plynu	$pV = nRT$	v limitě $p \rightarrow 0$ platí i pro reálné plyny
vztah mezi teplotními stupnicemi	$T/K = \theta/^\circ\text{C} + 273,15$	273,15 je přesná hodnota
parciální tlak	$p_j = x_j p$	platí pro všechny plyny
virialová stavová rovnice	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$	B, C závisí na teplotě
van der Waalova stavová rovnice	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	a je parametr reprezentující přitažlivé síly, b je parametr reprezentující odpuzivé síly

Schéma vztahů mezi základními rovnicemi je uvedeno na zadní předsádce.

Otázky

- 1.1** Vysvětlete, jak stavová rovnice ideálního plynu vznikla kombinací Boyleova zákona, Charlesova zákona a Avogadrova principu.
- 1.2** Popište pojem „parciální tlak“ a vysvětlete, proč Daltonův zákon je limitním zákonem.
- 1.3** Vysvětlete, jak se kompresibilitní faktor mění s tlakem a teplotou, a popište, jaké poskytuje informace o mezimolekulových silách v reálných plynech.
- 1.4** Jaký je význam kritických veličin?
- 1.5** Popište formulaci van der Waalovy stavové rovnice a pokuste se analogickým způsobem odůvodnit ještě jednu stavovou rovnici z **Tab. 1.7**.
- 1.6** Vysvětlete, jak van der Waalova stavová rovnice objasňuje kritické chování.

Cvičení

Poznámka překladatele: V literatuře (zejména starší nebo anglosaské) se lze setkat s jednotkami, které již nejsou přípustné a neměly by se v kombinaci s jednotkami SI používat (např. jednotky tlaku atm nebo Torr). Z cvičných důvodů jsou proto některé příklady zaměřeny na přepočty takových údajů.

- C1.1(a)** (a) Jaký tlak bude vykazovat 131 g plynného xenonu, u kterého předpokládáme ideální chování, v nádobě o objemu 1,0 dm³ při teplotě 25 °C? (b) Jakým tlakem by xenon působil, kdyby se choval podle van der Waalovy stavové rovnice?
- C1.1(b)** (a) Jaký tlak bude vykazovat 25 g plynného argonu, u kterého předpokládáme ideální chování, v nádobě o objemu 1,5 dm³ při teplotě 30 °C? (b) Jakým tlakem by xenon působil, kdyby se choval podle van der Waalovy stavové rovnice?
- C1.2(a)** Ideální plyn byl izotermicky stlačen tak, že zmenšil svůj objem o 2,20 dm³. Tlak plynu po kompresi byl 504 kPa a jeho objem 4,65 dm³. Vypočítejte původní tlak plynu v jednotkách (a) kPa, (b) bar, (c) atm.
- C1.2(b)** Ideální plyn byl izotermicky stlačen tak, že zmenšil svůj objem o 1,80 dm³. Tlak plynu po kompresi byl 197 kPa a jeho objem 2,14 dm³. Vypočítejte původní tlak plynu v jednotkách (a) kPa, (b) bar, (c) atm.
- C1.3(a)** Pneumatika osobního automobilu byla v zimě za teploty -5 °C nahuštěna na tlak 290 kPa (tj. přetlak 190 kPa). Jaký tlak lze v pneumatice očekávat po zvýšení její teploty na 35 °C? Jaké s tím spojené komplikace je v praxi nutno očekávat? Předpokládejte, že pneumatika nezměnila svůj objem a že z ní neunikl žádný plyn.

- C1.3(b)** Určité množství plynného vodíku vykazovalo při teplotě 23 °C tlak 125 kPa. Jaký tlak lze očekávat, jestliže teplota plynu poklesne na 11 °C?
- C1.4(a)** Použijte stavovou rovnici ideálního plynu a vypočítejte tlak 255 mg plynného neonu, který při 122 K zaujímá objem 3,00 dm³.
- C1.4(b)** Plynový kotlík spotřebuje za rok na vytápění domu 4,00 · 10³ m³ zemního plynu. Předpokládejte, že zemní plyn je čistý methan, a vypočítejte, jaká je hmotnost spotřebovaného plynu. Uvažujte podmínky 20 °C a 101,3 kPa a ideální chování methanu.
- C1.5(a)** Potápěčský zvon má prostor, ve kterém je 3,0 m³ vzduchu, pokud je zvon na palubě lodi. Jaký bude objem vzduchu ve zvonu, bude-li ponořen do hloubky 50 m pod hladinu moře? Hustota mořské vody je 1,025 g cm⁻³. Předpokládejte, že teplota zůstává konstantní.
- C1.5(b)** Jaký musí být vytvořen rozdíl tlaků, aby bylo možno k pití nápoje ze sklenice použít 15 cm dlouhé, vertikálně orientované brčko? Hustota nápoje je 1,0 g cm⁻³.
- C1.6(a)** K měření tlaku v aparatuře byl použit manometr ve tvaru U-trubice, která byla naplněna vodou o teplotě 25 °C a hustotě 0,997 07 g cm⁻³. Otevřený konec U-trubice ústí do atmosféry s tlakem 101,3 kPa. Druhý konec U-trubice byl připojen k aparatuře. Jaký byl tlak v aparatuře, jestliže hladina kapaliny v otevřeném konci U-trubice byla o 10,0 cm níže než hladina kapaliny ve druhém rameni U-trubice?
- C1.6(b)** K měření tlaku v aparatuře byl použit manometr ve tvaru U-trubice, která byla naplněna rtuťí o teplotě 25 °C a hustotě 13,55 g cm⁻³. Otevřený konec U-trubice ústí do atmosféry s tlakem 101,3 kPa. Druhý konec U-trubice byl připojen k aparatuře. Jaký byl tlak v aparatuře, jestliže hladina kapaliny v otevřeném konci U-trubice byla o 10,0 cm výše než hladina kapaliny ve druhém rameni U-trubice?

P1.21 Pro přibližné výpočty byly příležitostně použity zjednodušené stavové rovnice: (pro plyn A) $pV_m = RT(1 + b/V_m)$ a (pro plyn B) $p(V_m - b) = RT$. Za předpokladu, že se plyny A a B chovají podle uvedených rovnic, rozhodněte, zda je možné plyny zkapalnit. Budou mít kritickou teplotu? Zdůvodněte vaše závěry.

P1.22 Odvoďte vztah pro kompresibilitní faktor plynu, který se chová podle stavové rovnice $p(V - nb) = nRT$, kde b je konstanta. Jaká je hodnota kompresibilitního faktoru, jestliže tlak a teplota jsou takové, že $V_m = 10b$?

P1.23† Prvek argon objevili lord Rayleigh a Sir William Ramsay v souvislosti s měřením hustoty dusíku, které prováděli proto, aby přesně určili jeho molární hmotnost. Rayleigh připravil vzorek dusíku pro měření nejprve chemickou reakcí sloučenin dusíku. Skleněná nádoba naplněná takto připraveným dusíkem měla za standardních podmínek hmotnost 2,299 0 g. Další vzorek dusíku připravil tak, že ze vzduchu odstraní kyslík, oxid uhličitý a vodní páru. Nádoba s tímto vzorkem dusíku měla pak hmotnost 2,310 2 g (LORD RAYLEIGH, *Royal Institution Proceedings* 1895, 14, 524). Předpokládejte, že první vzorek byl čistý dusík a druhý vzorek byla směs dusíku a argonu. Za pomoci známých molárních hmotností dusíku a argonu vypočítejte molární zlomek argonu v druhém vzorku.

P1.24† I taková elementární látka jako argon stále přitahuje pozornost badatelů. Stewart a Jacobsen publikovali přehled termodynamických vlastností argonu (STEWART, R. B.; JACOBSEN, R. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989, 18, 639), ze kterého je převzata následující izoterma při 300 K:

p/MPa	0,400 0	0,500 0	0,600 0	0,800 0	1,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	6,220 8	4,973 6	4,142 3	3,103 1	2,479 5
p/MPa	1,500	2,000	2,500	3,000	4,000
$V_m/(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1})$	1,648 3	1,232 8	0,983 57	0,817 46	0,609 98

(a) Vypočítejte druhý viriálový koeficient při uvedené teplotě. (b) Pomocí vhodného softwaru pro regresi nelineárních funkcí vypočítejte třetí viriálový koeficient při uvedené teplotě.

Aplikace na výzkum atmosféry

P1.25 Znečišťování atmosféry je problém, který přitahuje mnoho pozornosti. Ne všechno znečištění však pochází z průmyslu. Sopečné erupce mohou být též významným zdrojem škodlivých emisí. Sopka Kilauea na Havaji chrlí každý den 200–300 t SO_2 . Jaký objem plynu představuje toto množství, jestliže je jeho teplota 800 °C a tlak 101,325 kPa?

P1.26 Ozon je plyn, který se nachází v atmosféře ve stopovém množství. Přesto má důležitou roli při ochraně Země před ultrafialovým

zářením. Výskyt ozonu se měří v Dobsonových jednotkách vyjadřujících výšku sloupce čistého ozonu za podmínek 0 °C a 101,325 kPa, přičemž jedna Dobsonova jednotka je 10 μm . Jaké látkové množství O_3 se nachází ve sloupci atmosféry, jehož plocha je 1 dm^2 , byl-li naměřen výskyt ozonu v množství 250 Dobsonových jednotek (typická hodnota ve středních zeměpisných šířkách)? Jaké je toto látkové množství v případě, že bylo naměřeno jen 100 Dobsonových jednotek (hodnota typická pro ozonovou díru nad Antarktidou)? Většina ozonu se nachází ve vrstvě mezi 10 a 50 km nad povrchem Země. Předpokládejte, že ozon je v této vrstvě rozptýlen rovnoměrně a vypočítejte jeho látkovou koncentraci pro případ naměřených (a) 250 Dobsonových jednotek, (b) 100 Dobsonových jednotek.

P1.27 Barometrická formule je vztah mezi tlakem vzduchu o střední molární hmotnosti M a nadmořskou výškou h , je-li u hladiny moře tlak p_0 . Odvoďte tento vztah. Využijte diferenciální rovnici $dp = -\rho g dh$, kde dp je změna tlaku pro infinitesimálně malou změnu nadmořské výšky dh . Nezapomeňte, že ρ závisí na tlaku. Vypočítejte (a) rozdíl tlaků mezi vrchem a dnem laboratorní nádoby vysoké 15 cm a (b) tlak v nadmořské výšce 11 km (typická výška pro dopravní letadla), jestliže tlak v nulové výšce je 101,3 kPa.

P1.28 Pro monitorování meteorologických jevů a chemie atmosféry se používají balóny nesoucí příslušná čidla. Technické záležitosti týkající se balónového létání je možné řešit i za použití stavové rovnice ideálního plynu. Předpokládejte, že balón má poloměr 3,0 m a že má tvar koule. (a) Jaké látkové množství H_2 je potřeba k jeho nafouknutí při teplotě 25 °C a tlaku 101,3 kPa? (b) Jakou balon unese zátěž u hladiny moře, je-li hustota okolního vzduchu 1,22 kg m^{-3} ? (c) Jaká bude nosnost balonu, jestliže místo H_2 bude naplněn heliem?

P1.29† Předchozí úloha se nejčastěji řeší pomocí Archimédova zákona, který říká, že vztlaková síla se rovná gravitační síle působící na hmotnost vzduchu vytlačeného balónek. Pomocí barometrické formule dokažte platnost Archimédova zákona. Nápopověda: zvolte si balon nějakého jednoduchého tvaru, např. tvaru válce s plochou průřezu A a výškou h .

P1.30† Chlorofluorohlodivky jako CCl_3F a CCl_2F_2 jsou považovány za příčinu snížení obsahu ozonu nad Antarktidou. V roce 1994 byly tyto plyny nalezeny v atmosféře v objemovém množství 261 až 509 ppt (parts per trillion, 10^{-12}) (World Resources Institute, *World Resources* 1996–97). Vypočítejte látkovou koncentraci těchto plynů za podmínek typických pro (a) střední zeměpisné šířky (10 °C, 101,3 kPa) a (b) antarktickou stratosféru (200 K a 5 kPa).

P1.31† V nulové nadmořské výšce je složení vzduchu v objemových zlomcích přibližně 80 % dusíku a 20 % kyslíku. V jaké nadmořské výšce bude mít vzduch složení 90 % dusíku a 10 % kyslíku? Jaký bude v této výšce tlak? Předpokládejte konstantní teplotu atmosféry 268 K a v nulové nadmořské výšce tlak 100 kPa.

Matematický základ 1:

Derivování a integrování

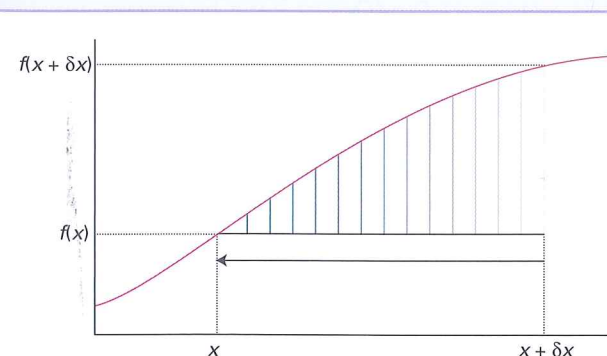
Míru změny nějaké funkce, tj. sklon funkční závislosti, je nejuvhodnější vysvětlit pomocí diferenciálního počtu. Sklon grafu funkce (tj. směrnici tečny), podobně jako strmost nějakého kopce, lze získat podílem vertikálního převýšení a tomu příslušné horizontální vzdálenosti (viz Obr. MB1.1). Jelikož se však sklon funkce může měnit bod od bodu, je nutné horizontální vzdálenost mezi dvěma body brát do výpočtu co nejmenší. Ve skutečnosti ji uvažujeme nekonečně malou, tj. infinitesimální. Z tohoto termínu vznikl matematický pojem **infinitesimální počet**. Hodnoty funkce ve dvou bodech x a $(x + \delta x)$ jsou $f(x)$ a $f(x + \delta x)$. Sklon grafu funkce f je pak vertikální vzdálenost, kterou označíme δf , dělená horizontální vzdáleností označovanou δx .

$$\begin{aligned} \text{sklon} &= \frac{\text{změna hodnoty funkce}}{\text{horizontální vzdálenost bodů}} = \\ &= \frac{\delta f}{\delta x} = \frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x} \end{aligned} \quad (\text{MB1.1})$$

Sklon v bodě x se získá tím, že se horizontální vzdálenost mezi body nechá blížit nule, což zapíšeme $\delta x \rightarrow 0$. V této limitě se δ nahradí symbolem d a následně můžeme psát

$$\begin{aligned} \text{sklon v bodě } x &= \frac{df}{dx} = \\ &= \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left(\frac{f(x + \delta x) - f(x)}{\delta x} \right) \end{aligned} \quad (\text{MB1.2})$$

Pro výpočet sklonu nějaké funkce je třeba vyčíslit výraz na pravé straně. Tento postup se nazývá **derivování** a výraz pro df/dx je **derivace** funkce f podle proměnné x . Některé důležité derivace jsou uvedeny na přední předsádce. Vět-



Obr. MB1.1: Derivace funkce $f(x)$ v bodě x , df/dx , lze získat tím, že se provede řada aproximací, při kterých se hodnota $f(x + \delta x) - f(x)$ dělí příslušnou změnou x , tj. δx , přičemž se hodnota δx zmenšuje až na hodnotu blízkou 0 (v obrázku je to naznačeno vertikálními čarami přibližujícími se k x)

šina funkcí používaných v chemii může být diferencována pomocí následujících pravidel (v uvedených výrazech jsou derivace df/dx zapisovány jako df)

Pravidlo 1 Pro dvě funkce f a g platí:

$$d(f + g) = df + dg \quad [\text{MB 1.3}]$$

Pravidlo 2 (pravidlo součinu): Pro dvě funkce f a g platí

$$d(f \cdot g) = f dg + g df \quad [\text{MB1.4}]$$

Pravidlo 3 (pravidlo podílu): Pro dvě funkce f a g platí

$$d \frac{f}{g} = \frac{1}{g} df - \frac{f}{g^2} dg \quad [\text{MB1.5}]$$

Pravidlo 4 (složená funkce): Pro funkci $f = f(g)$, kde $g = g(t)$ platí

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dg} \frac{dg}{dt} \quad [\text{MB1.6}]$$

Plocha pod křivkou nějaké funkce f se zjistí postupy nazývanými **integrace**. Například plocha pod křivkou funkce f uvedené na Obr. MB1.2 může být určena jako součet obdélníkových plošek, z nichž každá se získá tak, že hodnota funkce v daném bodě je násobena šířkou δx

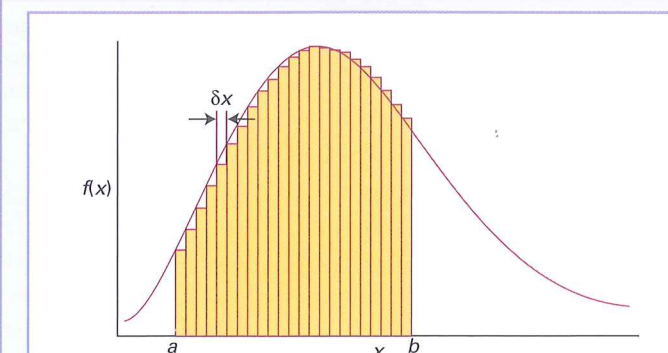
$$\text{plocha mezi } a \text{ a } b = \sum f(x) \delta x$$

Pokud δx je infinitesimální, zapisujeme ho jako dx a sumu nekonečného počtu členů zapíšeme

$$\text{plocha mezi } a \text{ a } b = \int_a^b f(x) dx \quad [\text{MB1.7}]$$

Znak podobný protáhlému S na pravé straně se nazývá integrál funkce f . Pokud je symbol \int samotný, jedná se o **neurčitý integrál** funkce. Pokud je symbol uveden s mezemi a a b (jako je tomu v rovn. [MB1.7]), jedná se o **určitý integrál** funkce. Určitý integrál je dán rozdílem neurčitého integrálu vyhodnoceného v bodě horní meze b a neurčitého integrálu vyhodnoceného v bodě dolní meze a . Průměrná (střední) hodnota funkce $f(x)$ v rozsahu od $x = a$ do $x = b$ se určí jako

$$\text{průměrná hodnota } f(x) \text{ od } a \text{ do } b = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx \quad [\text{MB1.8}]$$



Obr. MB1.2: Vybarvená plocha reprezentuje určitý integrál funkce $f(x)$ v mezích od a do b