

Jedním z nejjednodušších druhů pohybů molekul je chaotický pohyb molekul ideálního plynu. V této kapitole ukážeme, že pomocí jednoduché molekulární teorie lze vysvětlit tlak plynu a popsat rychlosti, kterými se molekuly pohybují a přenášejí energii. Pohyby molekul a iontů jsou významné pro děje probíhající v kapalinách. Dalším důležitým typem pohybu částic je převážně jednosměrný transport iontů v elektrickém poli. Pohyby iontů a molekul mají společné rysy a lze odvodit obecné vztahy, kterými se řídí pohyb hmoty a které popisují dynamiku odpovídajících veličin. Jedním z nejdůležitějších důsledků tohoto obecného postupu je odvození rovnice difuze, tedy rovnice popisující rozložení hmoty a energie v daném prostředí. Nakonec vytvoříme jednoduchý model pro všechny druhy molekulového pohybu, podle kterého se molekuly pohybují po malých diskretních krocích; uvidíme, že pomocí tohoto modelu lze vysvětlit řadu kinetických vlastností molekul plynu i kondenzované fáze.

V této kapitole se seznámíme s postupy, které vedou k popisu pohybu všech druhů částic ve všech druzích tekutin. Začneme tím nejjednodušším možným případem, tedy pohybem molekul ideálního plynu, a ukážeme si, že pohyb molekul v kapalinách vykazuje řadu podobností. Soustředíme se především na **transportní vlastnosti** látky, její schopnost přenášet hmotu, energii nebo jiné její charakteristické vlastnosti z jedné části do druhé. Existují čtyři případy transportních vlastností:

- **difuze**, tedy pohyb hmoty vyrovnávající koncentrační gradient;
- **tepelná vodivost**, což je přenos energie vyrovnávající tepelný gradient;
- **elektrická vodivost**, což je přenos elektrického proudu v důsledku gradientu elektrického pole;
- **viskozita**, čímž rozumíme přenos momentu hybnosti vyrovnávající rychlostní gradient.

Vedle těchto čtyř nejdůležitějších charakteristik transportního pohybu se krátce zmíníme o **efuzi**, čímž se rozumí průchod molekul plynu malou šěrbinou.

20.1 Pohyb molekul v plynech

V tomto odstavci zavedeme **kinetický model ideálního plynu** pro popis jeho transportních vlastností. V rámci tohoto modelu budeme předpokládat, že jediný příspěvek k energii plynu pochází z kinetické energie molekul. Kinetický model je jeden z nejvýznamnějších modelů ve fyzikální chemii – a rozhodně ten nejkrásnější, protože poskytuje důležité kvantitativní předpovědi na základě velmi malého množství předpokladů.

20. Pohyb molekul

20.1 Pohyb molekul v plynech

- 20.1.1 Kinetická teorie plynů
- 20.1.2 Srážky se stěnami a povrchy
- 20.1.3 Rychlost efuze
- 20.1.4 Transportní vlastnosti ideálního plynu

20.2 Pohyb molekul v kapalinách

- 20.2.1 Experimentální výsledky
- 20.2.2 Vodivost v roztocích elektrolytů
- 20.2.3 Pohyblivost iontů

20.3 Difuze

- 20.3.1 Termodynamický přístup
- 20.3.2 Difuzní rovnice
- 20.3.3 Pravděpodobnosti efektivní difuzní dráhy
- 20.3.4 Statistický přístup

Seznam nejdůležitějších vztahů

Doplňující informace

Otázky

Cvičení

Problémově orientované úlohy

20.1.1 Kinetická teorie plynů

Důležité pojmy:

- Kinetický model plynu předpokládá, že celková energie plynu pochází z kinetické energie molekul. Z tohoto modelu vyplývají důležité výsledky pro tlak a střední kvadratickou rychlost.
- Maxwellovo rozdělení rychlostí dává zastoupení molekul v daném intervalu rychlostí.
- Srážková frekvence je počet srážek, které molekula vykoná za jednotkový časový interval.
- Střední volná dráha je průměrná vzdálenost, kterou molekula urazí mezi dvěma srážkami.

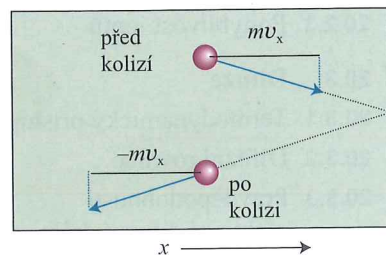
Kinetický model je založen na třech předpokladech:

- Plyn sestává z molekul o hmotnosti m , které jsou v neustálém neuspořádaném pohybu.
- Rozeř molekul je zanedbatelný v tom smyslu, že jejich průměr je mnohem menší než jejich střední volná dráha.
- Molekuly na sebe působí pouze občasnými, rychlými a pružnými srážkami.

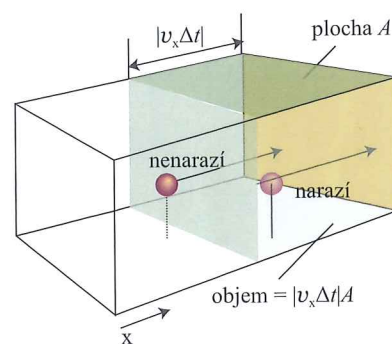
Pružná srážka je taková, při které se zachovává celková translační kinetická energie molekul.

20.1.1.1 Tlak a rychlosti molekul

V **Odůvodnění 20.1** ukážeme, že z velmi úsporných předpokladů kinetického modelu vyplývá pro vztah mezi tlakem a objemem plynu rovnice



Obr. 20.1: Tlak plynu je dán nárazy molekul na stěny nádoby. Při pružné srážce molekuly se stěnou kolmo na souřadnici x změní x -ová složka rychlosti molekuly znaménko, zatímco složky y a z se nezmění



Obr. 20.2: Molekula dopadne na stěnu během časového intervalu Δt , pokud je od ní na vzdálenost $v_x \Delta t$ a pohybuje se směrem doprava

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2 \quad [*] \quad \text{tlak ideálního plynu podle kinetického modelu} \quad (20.1)$$

kde $M = mN_A$ je molární hmotnost a c je **střední kvadratická rychlost** molekul, definovaná jako druhá odmocnina střední hodnoty kvadrátu rychlostí molekul, v :

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad \text{definice střední kvadratické rychlosti} \quad (20.2)$$

Odůvodnění 20.1: Tlak plynu podle kinetického modelu

Uvažujme uspořádání podle **Obr. 20.1**. Jestliže se částice o hmotnosti m pohybuje rychlostí v_x ve směru osy x a odrazí se od pravé stěny, její hybnost (součin hmotnosti a rychlosti) se změní z mv_x před srážkou na $-mv_x$ po srážce (kdy se pohybuje opačným směrem). Složka hybnosti ve směru x se tudíž změní o $2mv_x$ při každé srážce (složky y a z se nezmění). Za čas Δt se od pravé stěny odrazí mnoho molekul a celková změna hybnosti je součin změny hybnosti jedné molekuly a počtu molekul, které během tohoto časového intervalu dopadnou na stěnu.

Vzhledem k tomu, že molekula s rychlostí v_x urazí za časový interval Δt dráhu $v_x \Delta t$, všechny molekuly s rychlostí v_x , které se pohybují směrem ke stěně a nejsou od ní dále než $v_x \Delta t$, do této stěny narazí (**Obr. 20.2**). Z toho vyplývá, že pokud povrch stěny je A , pak všechny částice v objemu $Av_x \Delta t$ na tuto stěnu narazí (pokud se pohybují směrem k ní). Hustota částic je nN_A/V , kde n je látkové množství molekul v objemu V a N_A je Avogadrova konstanta, takže v objemu $Av_x \Delta t$ je počet molekul dán výrazem $(nN_A/V) Av_x \Delta t$.

V každém časovém okamžiku se polovina částic pohybuje směrem doprava a polovina doleva. Průměrný počet srážek částic se stěnou za čas Δt je tedy $\frac{1}{2} n N_A v_x \Delta t / V$. Celková změna hybnosti během tohoto intervalu

je součin tohoto počtu a změny hybnosti jedné částice při odrazu od stěny, $2mv_x$

$$\text{změna hybnosti} = \frac{nN_A Av_x \Delta t}{2V} 2mv_x = \frac{nmAN_A v_x^2 \Delta t}{V} = \frac{nMAv_x^2 \Delta t}{V}$$

kde $M = mN_A$. Chceme-li pak určit sílu, kterou částice působí na stěnu, vypočítáme rychlost změny hybnosti částic v důsledku srážky se stěnou, tedy změnu hybnosti dělenou časovým intervalem Δt během této události:

$$\text{rychlost změny hybnosti} = \frac{nMAv_x^2}{V}$$

V důsledku druhého Newtonova zákona je tato rychlost změny hybnosti rovna síle. Odpovídající tlak, který částice vyvíjejí na stěnu nádoby, je pak síla dělená plochou této stěny,

$$\text{tlak} = \frac{nMv_x^2}{V}$$

Jelikož všechny molekuly se nepohybují stejnou rychlostí, je správná hodnota tlaku, p , dána průměrem (označeno špičatými závorkami) právě vypočítané hodnoty:

$$p = \frac{nM \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

Tato rovnice připomíná stavovou rovnici ideálního plynu.

Pokud bychom chtěli vyjádřit tlak pomocí střední kvadratické rychlosti, c , pak víme, že rychlost jedné molekuly, v , je dána jako $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, která definuje střední kvadratickou rychlost jako $c = \langle v^2 \rangle^{1/2}$ (rovn. 20.2), a tedy

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle^{1/2}$$

Molekuly se ovšem pohybují chaoticky, a tedy izotropně, a všechny tři průměry jsou si rovny, z čehož vyplývá $c^2 = 3\langle v_x^2 \rangle$. Rovnici (20.1) dostaneme dosazením $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} c^2$ do vztahu $p = nM\langle v_x^2 \rangle / V$.

Rovnice (20.1) je jedním z klíčových výsledků kinetického modelu. Vidíme, že pokud střední kvadratická rychlost molekul závisí pouze na teplotě, pak za konstantní teploty je součin pV konstantní, což je Boyleův zákon (**odd. 1.2**). Pokud má rovn. (20.1) vyjadřovat stavovou rovnici ideálního plynu, pak je jasné, že její pravá strana se musí rovnat nRT . Odtud vyplývá, že střední kvadratická rychlost molekul plynu za teploty T musí být

$$c = (3RT/M)^{1/2} \quad [*] \quad \text{střední kvadratická rychlost molekul ideálního plynu} \quad (20.3)$$

Z toho tedy vidíme, že střední kvadratická rychlost molekul plynu je úměrná odmocnině teploty a nepřímo úměrná odmocnině molární hmotnosti. To znamená, že čím je vyšší teplota plynu, tím vyšší je střední kvadratická rychlost molekul a za dané teploty se těžké molekuly pohybují pomaleji než lehké molekuly.

Názorný příklad: Střední kvadratická rychlost molekul N_2 ($M = 28,02 \text{ g mol}^{-1}$) za teploty 298 K je podle rovn. (20.3)

$$c = \left(\frac{3 \cdot (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}}{28,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} = 515 \text{ m s}^{-1}$$

Zvukové vlny jsou tlakové vlny, které jsou generovány tlakovým gradientem plynu. Můžeme tedy odhadnout, že rychlost zvuku ve vzduchu bude asi 500 m s^{-1} . Experimentální hodnota je 340 m s^{-1} .

Rovnice (20.3) udává střední kvadratickou rychlost molekul. Rychlosti jednotlivých molekul reálného plynu se nicméně pohybují v širokém intervalu a jejich rozdělení se postupně mění v důsledku vzájemných srážek. Před srážkou se daná molekula pohybuje určitou rychlostí, po ní se může velmi urychlit a po následné srážce opět zpomalit. Četnost molekul, které mají rychlosti v intervalu v až $v + dv$, je úměrná šířce tohoto intervalu a lze ji vyjádřit jako $f(v) dv$, kde $f(v)$ je **rozdělení rychlosti**. Poznamenejme, že podobně jako jiné rozdělovací funkce má i rozdělení rychlosti fyzikální význam jen tehdy, pokud je vynásobeno daným intervalem rychlosti.

Přesné vyjádření f pro molekuly plynu za teploty T odvodil J. C. Maxwell:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp(-Mv^2/2RT) \quad \text{Maxwellovo rozdělení rychlosti} \quad (20.4)$$

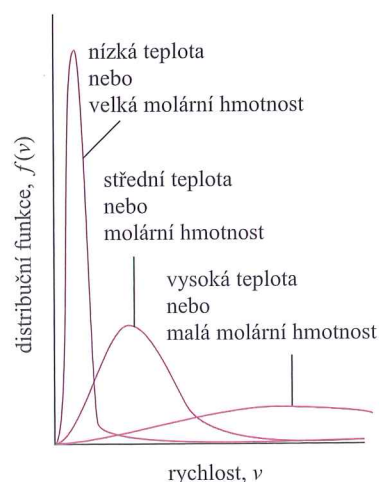
Tato rovnice se nazývá **Maxwellovo rozdělení rychlosti** a její odvození uvádíme v **Odůvodnění 20.2**. Uveďme některé její vlastnosti, které jsou graficky znázorněny na **Obr. 20.3**:

1. Rovnice (20.4) zahrnuje exponenciálně klesající funkci, $\exp(-Mv^2/2RT)$. Z ní plyne, že četnost částic s velmi vysokou rychlostí je velmi malá, protože hodnota $\exp(-x^2)$ je velmi malá pro velká x .
2. Faktor $M/2RT$ násobící v^2 v exponentu je velký, jestliže molární hmotnost M je velká. Těžké molekuly tedy jen zřídka dosahují velkých rychlostí.
3. Při vysokých teplotách je faktor $M/2RT$ v exponentu malý, takže odpovídající exponenciála klesá k nule poměrně pomalu s rostoucím v . Jinými slovy: větší podíl molekul s velkými rychlostmi lze očekávat při vyšších teplotách.
4. Faktor v^2 (před exponenciálou) klesá k nule pro v jdoucí k nule, takže četnost molekul s velmi malými rychlostmi je také velmi malá.
5. Ostatní faktory – člen v závorce v rovn. (20.4) a faktor 4π – jednoduše zaručují normovanost $f(v)$ na jedničku, pokud se integruje přes celý interval rychlostí od nuly do nekonečna.

Chceme-li určit četnost molekul v daném úzkém intervalu rychlostí, Δv , vypočítáme $f(v)$ pro danou rychlost a tuto hodnotu násobíme délkou intervalu rychlostí, tj. určíme $f(v) \Delta v$. Je-li interval rychlostí příliš velký, takže jej nelze pokládat za infinitesimálně malý, musíme vypočítat podíl molekul s rychlostí od v_1 do v_2

z integrálu $\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$.

Tento integrál je plocha pod křivkou danou funkcí $f(v)$ a kromě speciálních případů je jeho hodnotu třeba určit numericky pomocí nějakého matematického software.



Obr. 20.3: Rozdělení rychlostí molekul v závislosti na teplotě a molární hmotnosti. Všimněte si, že nejpravděpodobnější rychlost (odpovídající maximu rozdělovací funkce) roste s teplotou a klesá s molární hmotností a zároveň se rozdělovací funkce stává širší

InterActivity: (a) Vyneste do grafu několik rozdělení pro molární hmotnost 100 g mol^{-1} a pro různé teploty v intervalu 200 až 2 000 K. (b) Použijte matematický program pro numerický výpočet četnosti molekul v rychlostním intervalu 100 m s^{-1} až 200 m s^{-1} za teploty 300 K a 1 000 K. (c) Na základě svého pozorování se pokuste o molekulovou interpretaci teploty.

Odůvodnění 20.2: Maxwellovo rozdělení rychlostí

Boltzmannovo rozdělení je klíčový vztah pro fyzikální chemii; seznámili jsme se s ním v **odd. F.5** a podrobně ho diskutovali v **odst. 15.1.1**. Vyplývá z něj, že podíl molekul se složkami rychlostí v_x, v_y, v_z je úměrný exponenciále jejich kinetické energie, E_k , tedy

$$E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

Můžeme tedy s použitím identity $a^{x+y+z} = a^x a^y a^z$ psát

$$f = K \exp(-E_k/kT) = K \exp(-\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2)/kT) \\ = K \exp(-mv_x^2/2kT) \exp(-mv_y^2/2kT) \exp(-mv_z^2/2kT)$$

kde K je normovací konstanta (za dané teploty) a $f dv_x dv_y dv_z$ je četnost molekul v intervalu rychlostí $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z)$. Vidíme, že se výraz pro rozdělení štěpí na tři násobky, z nichž každý odpovídá jedné kartézské souřadnici a můžeme tedy psát $f = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$, kde

$$f(v_x) = K^{1/3} \exp(-mv_x^2/2kT)$$

a podobně pro další dva směry.

Pro určení konstanty K si stačí uvědomit, že rychlost molekuly musí ležet v intervalu $-\infty < v_x < \infty$, takže

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1$$

Dosadíme-li za výraz pro $f(v_x)$, dostaneme

$$K^{1/3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x = K^{1/3} \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2}$$

kde jsme využili známého vztahu pro Gaussův integrál

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \quad (20.5)$$

Tedy, $K = (m/2\pi kT)^{3/2} = (M/2\pi RT)^{3/2}$, kde M je molární hmotnost molekul. Dostáváme tedy

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \exp(-Mv_x^2/2RT) \quad (20.6)$$

Pravděpodobnost, že molekula má rychlost v intervalu $(v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y)$ a $(v_z, v_z + dv_z)$ je součin odpovídajících tří pravděpodobností

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp(-Mv^2/2RT) dv_x dv_y dv_z$$

kde $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Pravděpodobnost $f(v) dv$, že molekula má rychlost v intervalu v a $v + dv$ bez ohledu na směr, je rovna součtu pravděpodobností, že její rychlost leží někde v objemovém elementu $dv_x dv_y dv_z$ ležícím v kulové vrstvě vymezené poloměry v a $v + dv$ (**Obr. 20.5**). Součet objemových elementů na pravé straně poslední rovnice je objem této vrstvy, $4\pi v^2 dv$. Pravděpodobnost, že rychlost molekuly leží v objemovém elementu $dv_x dv_y dv_z$ ve vzdálenosti v od počátku tedy je

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

což odpovídá rovn (20.4).

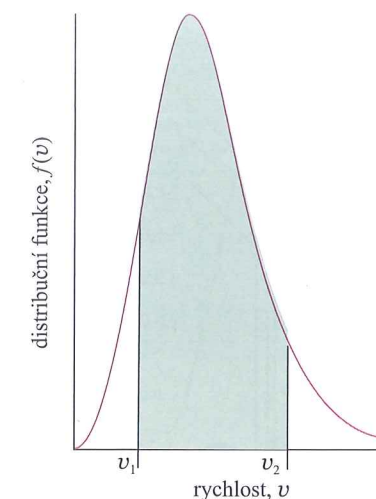
Příklad 20.1: Výpočet střední rychlosti molekul v plynu

Jaká je střední rychlost molekul N_2 ve vzduchu za teploty 25 °C?

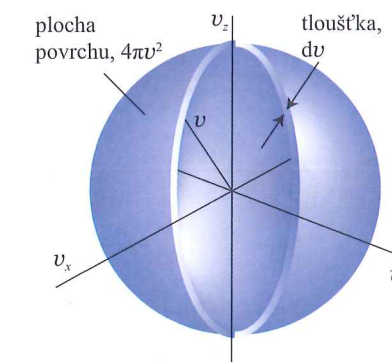
Postup: Střední rychlost se vypočítá násobením každé rychlosti pravděpodobností, že molekula bude mít danou rychlost, a sečtením všech příspěvků. Pokud je rozdělení rychlosti spojitě, pak se suma nahradí integrálem přes odpovídající interval. Pravděpodobnost, že molekula bude mít rychlost v intervalu v a $v + dv$ je $f(v) dv$, takže funkce, přes kterou integrujeme, je $vf(v) dv$. Střední rychlost je daná rovnicí

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

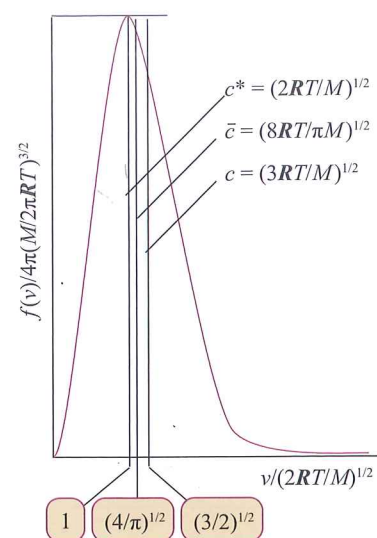
kde $f(v)$ je dáno rovn. (20.4).



Obr. 20.4: Pravděpodobnost, že daná molekula bude mít rychlost v intervalu v_1 až v_2 , je dána integrací rozdělovací funkce přes tuto oblast; integrál je roven ploše pod křivkou v rámci odpovídajících mezí, jak znázorňuje vybarvená plocha.



Obr. 20.5: K výpočtu pravděpodobnosti, že daná molekula má velikost rychlosti v intervalu mezi v až $v + dv$, vypočítáme celkovou pravděpodobnost, že vektor rychlosti molekuly bude mít velikost $v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2}$ jako součet pravděpodobností, že vektor ukazuje do elementárního okolí $dv_x dv_y dv_z$ vzdálenosti v od počátku



Obr. 20.6: Shrnutí závěrů vyplývajících z Maxwellova rozdělení molekul o molární hmotnosti M a za teploty T : c^* je nejpravděpodobnější rychlost, \bar{c} je průměrná rychlost a c je střední kvadratická rychlost

Řešení: Požadovaný integrál je

$$\begin{aligned} \bar{c} &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 \exp(-Mv^2/2RT) dv = \\ &= 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left(\frac{2RT}{M} \right)^2 = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

kde jsme využili vzorec převzatý z tabulek řešených integrálů

$$\int_0^{\infty} x^3 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a^2}$$

Dosažením numerických hodnot dostáváme

$$\bar{c} = \left(\frac{8 \cdot (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{\pi (28,02 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} = 475 \text{ m s}^{-1}$$

kde jsme použili $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$.

Vyzkoušejte se sami 20.1: Vypočítejte střední kvadratickou rychlost molekul z předchozího příkladu. Budete potřebovat integrál

$$\int_0^{\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx = \frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a^5} \right)^{1/2} \quad [\bar{c}_{\text{rel}} = (3RT/M)^{1/2}; 515 \text{ m s}^{-1}]$$

Jak bylo ilustrováno v **Příkladu 20.1**, pomocí Maxwellova rozdělení lze určit **střední rychlost** molekul plynu

$$\bar{c} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad \text{střední rychlost} \quad (20.7)$$

Zároveň můžeme definovat nejpravděpodobnější rychlost, c^* , nalezením extrému funkce $f(v)$ v intervalu $v = 0$ a $v = \infty$:

$$c^* = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} \quad \text{nejpravděpodobnější rychlost} \quad (20.8)$$

Na **Obr. 20.6** jsou tyto výsledky zobrazeny. Všimněte si, že střední rychlost je taková rychlost v , která rozděluje plochu pod křivkou na dvě stejné části.

Relativní střední rychlost, \bar{c}_{rel} , je průměrná rychlost, kterou se částice pohybují vůči sobě a lze ji také určit z Maxwellova rozdělení:

$$\bar{c}_{\text{rel}} = 2^{1/2} \bar{c} \quad \text{relativní střední rychlost} \quad (20.9)$$

Odvození tohoto vztahu je mnohem obtížnější, ale intuitivně nám jej může ulehčit diagram na **Obr. 20.7**. Tento výsledek lze také zobecnit pro případ dvou nesterýných molekul o hmotnostech m_A a m_B :

$$\bar{c}_{\text{rel}} = \left(\frac{8RT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{relativní střední rychlost} \quad (20.10)$$

Poznamenejme, že v této rovnici se vyskytují **hmotnosti molekul** (nikoli molární hmotnosti) a Boltzmannova konstanta, $k = R/N_A$; veličina μ se nazývá **redukováná hmotnost** molekul. Rovnice (20.10) se redukuje na rovn. (20.9), pokud jsou hmotnosti molekul stejné.

20.1.1.2 Srážková frekvence

V **odd. 1.2** jsme se zmínili o obecných zákonitostech souvisejících s chováním molekul v plynu. Kinetický model dovoluje přejít k jejich kvantitativnímu popisu. Dovoluje např. vypočítat frekvenci, s jakou dochází ke srážkám molekul, a průměrnou vzdálenost, kterou molekula urazí mezi dvěma srážkami.

Srážkou nazveme takovou událost, při které se středy dvou molekul přiblíží na vzdálenost d , kterou nazýváme **srážkový parametr** a která je řádově srovnatelná s průměrem molekul (pro tuhé koule je d právě průměrem koule). V **Odůvodnění 20.3** ukážeme, že pomocí kinetického modelu můžeme odvodit pro **srážkovou frekvenci** z , tedy počet srážek jedné molekuly za jednotku času, rovnici

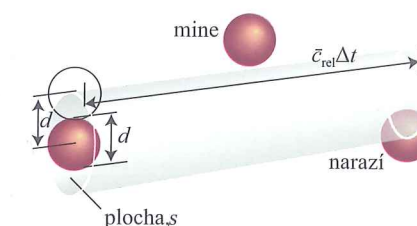
$$z = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} \mathcal{N} \quad \text{srážková frekvence} \quad (20.11a)$$

kde $\mathcal{N} = N/V$ je počet molekul v systému o objemu V a \bar{c}_{rel} je dáno rovn. (20.10). Plocha $\sigma = \pi d^2$ se nazývá **účinný průřez** molekul. Příklady typických hodnot účinného průřezu jsou uvedeny v **Tab. 20.1**. S využitím stavové rovnice ideálního plynu můžeme poslední rovnici vyjádřit také pomocí tlaku v nádobě

$$z = \frac{\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p}{kT} \quad [*] \quad \text{srážková frekvence vyjádřená pomocí tlaku} \quad (20.11b)$$

Odůvodnění 20.3: Použití kinetického modelu pro výpočet srážkové frekvence

Molekula pohybující se relativní rychlostí \bar{c}_{rel} generuje „srážkový válec“ o průřezu $\sigma = \pi d^2$ a výšce $\lambda = \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t$, kde Δt je časový interval mezi dvěma srážkami (**Obr. 20.8**). V tomto válci je právě jedna molekula, takže hustota částic v tomto objemu je $1/\sigma \lambda = 1/\sigma \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t$. Tato hustota se musí rovnat celkové hustotě částic plynu v nádobě, $N/V = p/kT$, takže $z p/kT = 1/\sigma \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t$ dostáváme $\Delta t = kT/\sigma \bar{c}_{\text{rel}} p$. Srážková frekvence z je převrácená hodnota času mezi dvěma srážkami, tedy $z = 1/\Delta t = \sigma \bar{c}_{\text{rel}} p/kT$, viz rovn. (20.11b).



Obr. 20.8: K výpočtu srážkové frekvence a střední volné dráhy v kinetické teorii plynů

Stručný komentář:

Redukovaná hmotnost má význam při popisu relativního pohybu dvou částic, je např. vhodné ji zavést při popisu relativního pohybu elektronu a jádra vodíkového atomu (**odst. 9.1.1**) a při popisu vibrací dvouatomové molekuly atomu (**odst. 12.3.1**).

Rovnice (20.11a) ukazuje, že za konstantního objemu (a tedy konstantní časťicové hustoty) srážková frekvence roste s rostoucí teplotou, protože s teplotou roste relativní střední rychlost – viz rovn. (20.9) a (20.10).

Rovnice (20.11b) zase ukazuje, že za konstantní teploty je srážková frekvence úměrná tlaku. Důvodem je to, že čím větší je tlak, tím větší musí být (za konstantní teploty) hustota částic, a tedy molekuly do sebe častěji narážejí, přestože jejich průměrná rychlost se nemění. Pro vzorek molekul dusíku za tlaku 100 kPa a teploty 25 °C je $z \approx 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$, takže jedna molekula se srazí zhruba $5 \cdot 10^9$ krát za sekundu. Odsud vidíme, jak krátké jsou časové intervaly mezi událostmi v plynech.

20.1.1.3 Střední volná dráha

Známe-li srážkovou frekvenci, můžeme snadno vypočítat **střední volnou dráhu**, λ , tedy průměrnou vzdálenost, kterou molekula urazí mezi dvěma srážkami. Jak vyplývá z **Odůvodnění 20.3**, platí

$$\lambda = \bar{c}_{\text{rel}} \Delta t = \frac{\bar{c}_{\text{rel}}}{z} \quad \text{střední volná dráha} \quad (20.12)$$

Jestliže za z dosadíme z rovn. (20.11b), dostaneme

$$\lambda = kT/\sigma p \quad \text{střední volná dráha vyjádřená pomocí tlaku} \quad (20.13)$$

Zdvojnásobením tlaku se tedy zkrátí střední volná dráha na polovinu. Typická střední volná dráha plynného dusíku za tlaku 100 kPa je 70 nm, což je asi tisícina sobek průměru molekul. Ačkoli v rovn. (20.13) vystupuje teplota, výraz T/p je na teplotě nezávislý, protože za konstantního objemu je tlak úměrný teplotě. Střední volná dráha pro plyn v nádobě o konstantním objemu tedy na teplotě nezávisí. Pro vzdálenost mezi srážkami molekul je určující počet molekul v daném objemu, ne rychlost, s jakou se pohybují.

Shrňme výsledky, ke kterým jsme dospěli: běžný plyn (např. N_2 nebo O_2) za tlaku 100 kPa a teploty 25 °C lze popsat jako systém molekul pohybujících se

průměrnou rychlostí 500 m s^{-1} . Každá molekula se srazí s jinou molekulou jednou za jednu nanosekundu a mezi dvěma srážkami urazí dráhu tisíckrát delší, než je její rozměr. Kinetický model plynů lze použít, pokud je rozměr molekul mnohem menší než střední volná dráha, $d \ll \lambda$ (a v tom případě se plyn chová téměř ideálně), neboť v tom případě na sebe molekuly většinu času nepůsobí.

Využití v astrofyzice

I-20.1 Slunce jako koule ideálního plynu

Kinetický model plynů platí pouze tehdy, jsou-li rozměry částic zanedbatelné vůči jejich střední volné dráze. Na první pohled se proto může zdát nemyslitelné, že by kinetický model, a v důsledku toho i rovnice ideálního plynu, poskytl použitelné údaje pro popis husté hmoty uvnitř hvězd. Například hustota hmoty uvnitř Slunce je 1,50krát větší než hustota vody a je srovnatelná s hustotou vody ještě v polovině vzdálenosti mezi středem Slunce a jeho povrchem. Je však třeba si uvědomit, že v nitru hvězd je hmota ve stavu plazmatu tvořeného volnými elektrony oddělenými od jader vodíku a helia. Částice plazmatu proto mají rozměry srovnatelné s rozměry jader atomů, řádově 10 fm. Kinetický model bude tudíž použitelný v případě, že volná dráha částic plazmatu bude pouhých 0,1 pm. V tomto případě můžeme použít také vztah $pV = nRT$ jako stavovou rovnici hmoty uvnitř hvězd. Ačkoli coulombovská interakce mezi nabitými částicemi je silná, za tak extrémně vysokých teplot, jaké uvnitř hvězd panují, je jejich kinetická složka energie naprosto dominující, a lze tedy vůči ní příspěvek interakční energie v rámci požadované přesnosti výpočtu zanedbat.

Vzhledem k aproximaci ideálním plynem souvisí tlak uvnitř Slunce s hustotou hmoty, $\rho = m/V$, vztahem $p = \rho RT/M$. Předpokládáme-li, že nitro hvězd je tvořeno ionizovanými atomy vodíku a oddělenými elektrony, je střední molární hmotnost částic rovna polovině molární hmotnosti vodíku, tedy $0,5 \text{ g mol}^{-1}$ (průměr mezi molární hmotností H^+ a e^- , přičemž hmotnost elektronu lze zanedbat). V polovině mezi středem a povrchem Sluncem je teplota 3,6 MK a hustota $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ (o něco více než hustota vody); to odpovídá tlaku $7,2 \cdot 10^{13} \text{ Pa}$.

Tento výsledek můžeme zkombinovat s výrazem pro tlak podle kinetického modelu, rovn. (20.1). Celková kinetická energie částic je $E_k = \frac{1}{2}Nmc^2$, platí tedy $p = \frac{2}{3}E_k/V$. To znamená, že tlak plazmatu souvisí s **hustotou kinetické energie**, $p = E_k/V$, kinetickou energií částic v jednotce objemu, vztahem $p = \frac{2}{3}\rho_k$. Z toho vyplývá, že hustota kinetické energie v polovině mezi středem a povrchem Sluncem je zhruba $0,11 \text{ GJ cm}^{-3}$. Naproti tomu za teplého dne ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) je na Zemi hustota (translační) kinetické energie naší atmosféry pouze $0,15 \text{ J cm}^{-3}$.

20.1.2 Srážky se stěnami a povrchy

Důležité pojmy:

Srážkový tok, Z_w , udává počet srážek molekul s povrchem za jednotku času na jednotku povrchu.

Zásadním výsledkem pro výpočet transportních jevů v plynné fázi (a pro povrchovou chemii, viz kap. 23) je rychlost, s jakou molekuly narážejí na daný povrch, což může být nádoba nebo nějaká pomyslná plocha uvnitř nádoby s plynem. **Srážkový tok**, Z_w , udává počet srážek molekul s povrchem za jednotku času na jednotku povrchu. **Srážková frekvence**, počet nárazů na stěnu za sekundu, je dána součinem srážkové frekvence a obsahem dané plochy. Jak ukazuje **Odůvodnění 20.4**, je srážkový proud dán rovnicí

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad [*] \quad \boxed{\text{srážkový tok}} \quad (20.14)$$

Za tlaku $p = 100 \text{ kPa}$ a $T = 300 \text{ K}$ je pro O_2 hodnota $Z_w = 3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Odůvodnění 20.4: Srážkový tok

Uvažujme stěnu o ploše A kolmou na osu x (viz Obr. 20.2). Pokud se molekula pohybuje s rychlostí $v_x > 0$ (to znamená, že se pohybuje v kladném směru osy x), zasáhne během časového intervalu Δt stěnu, pokud od ní není vzdálena více než $\Delta t v_x$. Všechny molekuly v objemu $A v_x \Delta t$ pohybující se průměrnou rychlostí v_x v kladném směru osy x tedy narazí během intervalu Δt do stěny a počet srážek během tohoto časového úseku je roven součinu $A v_x \Delta t$ s částicovou hustotou molekul, \mathcal{N} . Abychom zahrnuli rozložení rychlostí molekul, musíme výsledek sečíst přes všechny rychlosti v_x vážené pravděpodobností odpovídající Maxwellově rozdělení rychlostí, rovn. (20.6):

$$\text{počet srážek} = \mathcal{N} A \Delta t \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dx$$

Srážkový tok je dán jako počet srážek dělený A a Δt , takže

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

Nyní dosadíme za rozdělení rychlostí z rovn. (20.6)

$$\int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x \exp(-mv_x^2/2kT) dv_x = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

kde jsme použili

$$\int_0^{\infty} x \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a}$$

Dostáváme tedy

$$Z_w = \mathcal{N} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} \bar{c} \mathcal{N} \quad [*] \quad (20.15)$$

Použili jsme přitom rovn. (20.7) ve tvaru $\bar{c} = (8kT/\pi m)^{1/2}$, ze kterého vyplývá $\frac{1}{4}\bar{c} = (kT/2\pi m)^{1/2}$. Dosazením $\mathcal{N} = nN_A/V = p/kT$ dospíváme k rovn. (20.14).

20.1.3 Rychlost efuze

Důležité pojmy:

Efuzí je únik plynu z nádoby skrz malý otvor. Grahamův zákon efuze říká, že rychlost efuze je nepřímo úměrná odmocnině molární hmotnosti.

Pozorování efuze vedlo k významnému empirickému výsledku, **Grahamově zákonu efuze**, který říká, že rychlost efuze je nepřímo úměrná odmocnině molární hmotnosti. Podstatou tohoto výsledku je skutečnost, že průměrná rychlost molekul je nepřímo úměrná $M^{1/2}$, viz rovn. (20.7), takže rychlost, kterou molekuly narážejí na plochu otvoru, je také nepřímo úměrná $M^{1/2}$. Detailnější popis efuze můžeme ovšem získat ze vztahu pro rychlost srážek, což umožní efektivněji zpracovávat efuzní údaje.

Pokud plyn uniká malým otvorem v nádobě, ve které je tlak p a teplota T , je rychlost úniku molekul do okolí (vakua) rovna rychlosti, s kterou molekuly narážejí na plochu otvoru, viz rovn. (20.14). Pro otvor o ploše A_0 tedy platí

$$\text{rychlost efuze} = Z_w A_0 = \frac{p A_0}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{p A_0 N_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} \quad [*] \quad \boxed{\text{rychlost efuze}} \quad (20.16)$$

kde jsme v poslední rovnosti použili $R = N_A k$ a $M = m N_A$. Tato rychlost je nepřímo úměrná $M^{1/2}$, v souladu s Grahamovým zákonem.

Rovnice (20.16) je základem Knudsenovy metody určování tenze par kapalin a pevných látek, především látek s velmi nízkou tenzí par. Jestliže tenze par daného vzorku uzavřeného v dutině s malým otvorem je p , pak rychlost poklesu hmotnosti látky v nádobě je úměrná p .

Příklad 20.2: Výpočet tenze par z poklesu hmotnosti

Nádoba byla naplněna cesiem (teplota tání 29 °C, teplota varu 686 °C) a vzorek byl zahřát na teplotu 500 °C. Poté byl v nádobě otevřen otvor o průměru 0,50 mm a za 100 s došlo k poklesu hmotnosti vzorku o 385 mg. Vypočítejte tenzi par kapalného cesia při teplotě 500 °C.

Postup: Tlak plynu uvnitř nádoby je konstantní bez ohledu na efuzi, protože uniklé atomy plynu jsou okamžitě nahrazeny odpařenými atomy z horkého kapalného kovu. Rychlost efuze je tedy konstantní a je daná rovn. (20.16). Abychom tuto rychlost určili pomocí hmotnosti, musíme vynásobit počet uniklých atomů hmotností jednoho atomu.

Řešení: Pokles hmotnosti Δm za čas Δt souvisí se srážkovým tokem podle vztahu

$$\Delta m = Z_W A_0 m \Delta t$$

kde A_0 je plocha otvoru a m je hmotnost jednoho atomu. Z toho plyne, že

$$Z_W = \Delta m / A_0 m \Delta t$$

Protože Z_W souvisí s tlakem podle rovn. (20.14), platí

$$p = \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \frac{\Delta m}{A_0 \Delta t}$$

Protože $M = 132,9 \text{ g mol}^{-1}$, dosazením numerických hodnot dostaneme $p = 8,7 \text{ kPa}$ (s použitím $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ J m}^{-1}$).

Vyzkoušejte se sami 20.2: Jak dlouho bude trvat, než za stejných podmínek unikne z pece 1 gram cesia? [260 s]

20.1.4 Transportní vlastnosti ideálního plynu

Důležité pojmy:

- Tok je veličina popisující průtok nějaké vlastnosti látky danou plochou během daného časového intervalu dělený obsahem této plochy a odpovídajícím časovým intervalem.
- Difuze je přenos hmoty v důsledku koncentračního gradientu. Fickův první zákon difuze říká, že tok hmoty je úměrný koncentračnímu gradientu.
- Vedení tepla je přenos energie v důsledku gradientu teploty, přičemž tok energie je úměrný gradientu teploty.
- Viskozita je přenos hybnosti v důsledku gradientu rychlosti, přičemž tok momentu hybnosti je úměrný gradientu rychlosti.
- Koeficienty difuze, tepelné vodivosti a viskozity ideálního plynu jsou všechny úměrné součinu střední volné dráhy a průměrné rychlosti molekul.

Transportní vlastnosti jsou standardně popisovány pomocí několika „fenomenologických“ nebo empirických rovnic shrnujících naši experimentální zkušenost. Tyto fenomenologické rovnice jsou platné pro veškeré transportní vlastnosti látky a pro libovolné prostředí. V následujících odstavcích se seznámíme se zcela obecnými rovnicemi popisujícími transportní vlastnosti hmoty a ukážeme, jak vypočítat parametry, které v těchto rovnicích vystupují.

20.1.4.1 Fenomenologické rovnice

Rychlost přenosu určité vlastnosti hmoty lze popsat pomocí **toku**, J , veličiny charakterizující průtok této vlastnosti danou plochou během daného časového intervalu, dělený obsahem této plochy a odpovídajícím časovým intervalem. Pokud dochází k přenosu samotné hmoty (jako v případě difuze), mluvíme o **toku hmoty**, J_m , molekul složky na čtvereční metr za sekundu. Pokud se zajímáme o transport energie (jako při vedení tepla), potom mluvíme o **toku energie** a vyjadřujeme jej v joulech na čtvereční metr za sekundu – a podobně i pro další veličiny. Chceme-li pak vypočítat celkový průtok dané veličiny, vynásobíme odpovídající tok danou plochou a časovým intervalem, tedy $JA\Delta t$.

Experimentální pozorování transportních vlastností ukazuje, že tok dané vlastnosti látky je obvykle úměrný první derivaci nějaké příbuzné veličiny. Například tok hmoty difundující ve směru osy z je úměrný první derivaci koncentrace

$$J_m \propto dN/dz \quad \text{první Fickův zákon} \quad (20.17)$$

kde N je částicová hustota vyjadřující počet částic v jednom metru krychlovém. V soustavě SI je jednotkou toku hmoty $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Přímá úměra mezi tokem hmoty a koncentračním gradientem se někdy nazývá **první Fickův zákon**: z tohoto zákona vyplývá, že difuze bude rychlejší, pokud se koncentrace bude v jednotlivých místech výrazně měnit, než když bude téměř homogenní. Pokud je koncentrace zcela homogenní ($dN/dz = 0$), bude makroskopický tok nulový. Podobně rychlost vedení tepla (tedy tok energie související s transportem tepla) je úměrný gradientu teploty

$$J_E \propto dT/dz \quad \text{tok energie} \quad (20.18)$$

V soustavě SI je jednotkou tohoto toku joule na metr čtvereční a sekundu, $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Kladná hodnota J znamená, že tok probíhá v kladném směru osy z , záporná hodnota pak značí tok v záporném směru. Vzhledem k tomu, že hmota plyne ve směru záporného koncentračního gradientu, od vyšší koncentrace k nižší koncentraci, hodnota J_m je kladná, pokud je hodnota dN/dz záporná (**Obr. 20.9**). Konstanta úměrnosti v rovn. (20.17) musí být tedy záporná a značíme ji $-D$:

$$J_m = -D (dN/dz) \quad \text{první Fickův zákon pomocí difuzního koeficientu} \quad (20.19)$$

Konstanta D se nazývá **difuzní koeficient**; v soustavě SI je její jednotka metr čtvereční za sekundu, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

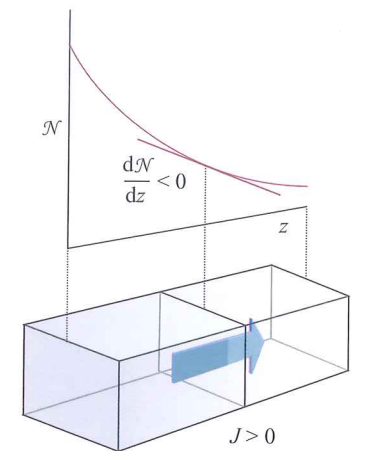
K přenosu tepla dochází ve směru klesající teploty, dostáváme obdobně

$$J_E = -\kappa (dT/dz) \quad \text{tok energie pomocí koeficientu tepelné vodivosti} \quad (20.20)$$

kde κ je **koeficient tepelné vodivosti**. V soustavě SI má κ rozměr $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$. Některé experimentální hodnoty jsou uvedeny v **Tab. 20.2**.

Abychom ukázali souvislost mezi tokem hybnosti a viskozitou, uvažujme nyní **newtonovskou tekutinu**, kterou si můžeme představit jako posloupnost po sobě klouzajících vrstev (**Obr. 20.10**). Vrstva bezprostředně přiléhající ke stěně nádoby je stacionární a rychlost následujících vrstev roste lineárně se vzdáleností od stěny, z . Molekuly tekutiny se nepřetržitě pohybují mezi jednotlivými vrstvami, a přenášejí tak mezi nimi x -ovou složku své hybnosti. Molekuly putující z pomaleji tekoucích vrstev mají nižší hodnotu této složky hybnosti a zpomalují rychleji tekoucí vrstvy, do kterých vstupují, a naopak. Tento přenos hybnosti vede k makroskopickému zpomalování tekoucích vrstev a lze ho interpretovat jako projev viskozity tekutiny.

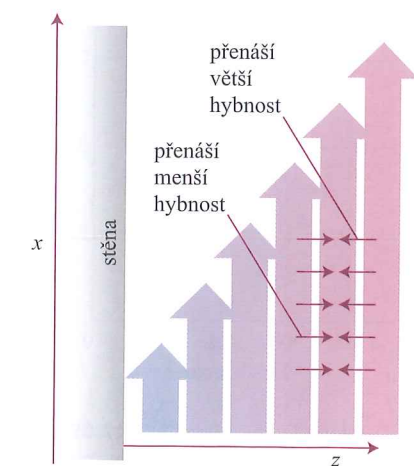
Protože takový zpomalující efekt (tření; pozn. překl.) závisí na přenosu x -ové složky hybnosti mezi vrstvami, závisí viskozita na toku x -ové složky hybnosti ve směru z , J_x , a ten je úměrný dv_x/dz , protože kdyby se všechny vrstvy pohybovaly stejně rychle, byl by makroskopický tok nulový. Můžeme proto psát



Obr. 20.9: Tok částic ve směru klesajícího koncentračního gradientu. První Fickův zákon říká, že tok hmoty (počet částic procházejících imaginární plochou za daný časový interval dělený obsahem této plochy a délkou tohoto intervalu) je úměrný gradientu hustoty částic v daném bodě

Tabulka 20.2: Transportní charakteristiky plynů za tlaku 100 kPa (více hodnot je uvedeno v **Tab. 20.2** v části **Data**)

Plyn	$\kappa / (\text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1})$			$\eta / 10^{-7} \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$		
	273 K	273 K	293 K	273 K	273 K	293 K
Ar	0,0163	210	223			
CO ₂	0,0145	136	147			
He	0,1442	187	196			
N ₂	0,0240	166	176			



Obr. 20.10: Viskozita tekutiny vzniká přenosem hybnosti. Na tomto obrázku je znázorněno newtonovské (laminární) proudění, kdy částice přenášejí svou hybnost z jedné vrstvy do druhé. Pokud přicházejí z vrstvy o vyšší hodnotě souřadnice x hybnosti, potom novou vrstvu urychlují, a naopak

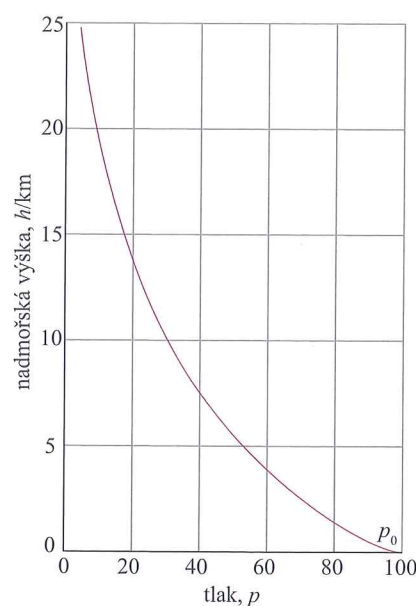
díky difuzi a proudění (větry a lokální turbulence). Teplota a tlak se však mění v závislosti na nadmořské výšce a lokálních podmínkách. Děje se tak zejména v troposféře („sféra změny“), která sahá do výšky asi 11 km nad povrch Země.

Teplota v troposféře se mění s nadmořskou výškou. Zatímco v nulové nadmořské výšce je průměrná teplota 15 °C (288 K), ve výšce 11 km (tj. u spodní hranice tropopauzy) klesá až na hodnotu -57 °C (216 K). Průměrná teplota troposféry je pak -5 °C (268 K).

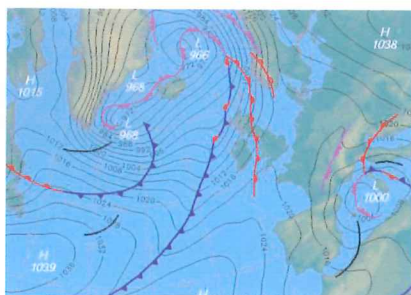
Budeme-li předpokládat, že teplota od povrchu Země ke spodní hranici tropopauzy je konstantní a má hodnotu uvedené průměrné teploty, pak můžeme vyjádřit změnu tlaku s nadmořskou výškou **barometrickou formulí** ve tvaru

Tabulka 1.3: Složení suchého vzduchu v nulové nadmořské výšce

Složka	Procentový podíl	
	objemově	hmotnostně
dusík, N ₂	78,08	75,53
kyslík, O ₂	20,95	23,14
argon, Ar	0,93	1,28
oxid uhličitý, CO ₂	0,031	0,047
vodík, H ₂	5,0 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻⁴
neon, Ne	1,8 · 10 ⁻³	1,3 · 10 ⁻³
helium, He	5,2 · 10 ⁻⁴	7,2 · 10 ⁻⁵
methan, CH ₄	2,0 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻⁴
krypton, Kr	1,1 · 10 ⁻⁴	3,2 · 10 ⁻⁴
oxid dusnatý, NO	5,0 · 10 ⁻⁵	1,7 · 10 ⁻⁶
xenon, Xe	8,7 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁻⁵
ozon, O ₃ ; v létě	7,0 · 10 ⁻⁶	1,2 · 10 ⁻⁵
v zimě	2,0 · 10 ⁻⁶	3,3 · 10 ⁻⁶



Obr. 1.10: Atmosférický tlak v různé nadmořské výšce, jak je předpovídán barometrickou formulí zahrnující i změnu teploty s nadmořskou výškou (dle US Standard Atmosphere)



Obr. 1.11: Typická předpovědní mapa počasí. V tomto případě se jedná o oblast severního Atlantiku a okolí ze dne 16. prosince 2008

$$p = p_0 e^{-h/H} \quad (1.16)$$

kde p_0 je tlak v nulové nadmořské výšce a H je konstanta, jejíž hodnota je přibližně 8 km. Přesněji řečeno platí $H = RT/Mg$, kde M je střední molární hmotnost vzduchu a T je teplota. Vztah (1.16) je výsledkem vlivu dvou protichůdných jevů, a to potenciální energie molekul v gravitačním poli Země a míšení molekul způsobené jejich tepelným pohybem. Vztah byl odvozen na základě Boltzmannova rozdělení (odst. F.5.1). Barometrická formule dobře vystihuje skutečné rozložení tlaku v troposféře (Obr. 1.10) a dokonce i nad ní. Výplývá z ní, že tlak dosáhne poloviční hodnoty tlaku, který je v nulové nadmořské výšce, ve výšce $h = H \ln 2 = 6$ km.

Lokální změny tlaku, teploty a složení troposféry udávají „počasí“. Určité menší množství vzduchu se v meteorologii nazývá masa vzduchu (anglicky *parcel*). Nejprve je nutno poznamenat, že masa teplého vzduchu má menší hustotu než masa vzduchu studeného. Během toho, jak masa vzduchu stoupá vzhůru, tak adiabaticky (tzn. bez výměny tepla s okolím) expanduje, čímž dochází k jejímu ochlazení. Studený vzduch absorbuje menší množství vodní páry než vzduch teplý, takže srážející se vlhkost vytváří mraky. Obloha s mraky může být tedy spojována se stoupajícím vzduchem a obloha bez mraků se vzduchem klesajícím.

Pohyb vzduchu ve vyšších vrstvách může v určitých oblastech způsobit nahromadění jeho molekul, v jiných oblastech pak snížení jejich množství. První situaci vznikají oblasti s vyšším tlakem (tlakové výše, anticyklóny), ve druhé pak oblasti s nižším tlakem (tlakové níže, cyklóny). Na předpovědní mapě (viz příklad na Obr. 1.11) jsou vyznačeny křivky spojující místa s konstantním tla-

kem (**izobary**). Protáhlé oblasti s vysokým a nízkým tlakem se označují pojmy **hřeben vysokého tlaku** a **brázda nízkého tlaku**.

Horizontální rozdíly tlaku způsobují proudění vzduchu, které nazýváme **větr** (viz Obr. 1.12). Větry proudící ze severu na severní polokouli a z jihu na jižní polokouli jsou odchýleny směrem k západu, protože vycházejí z míst, kde se Země otáčí malou obvodovou rychlostí (z oblastí pólů) a směřují k místům s rychlostí vyšší (tj. k rovníku). Větry postupují téměř paralelně s izobarami. Na severní polokouli se tlaková níže nachází na jejich levé straně, na jižní polokouli na straně pravé. V blízkosti povrchu Země, kde je rychlost větru menší, větry vanou kolmo na izobary směrem z tlakové výše do tlakové níže. Tento rozdílný pohyb má na severní polokouli za následek spirálové proudění vzduchu kolem tlakové výše směrem ven (ve směru hodinových ručiček), na jižní polokouli pak kolem tlakové níže směrem dovnitř (proti směru hodinových ručiček).

Úbytek vzduchu v oblastech s tlakovou výší se obnovuje tím, že vzduch do nich proudí z vyšších vrstev. Jak už bylo řečeno, klesající proudění vzduchu je spojeno s vyjasňováním oblohy. Jelikož se klesající vzduch díky kompresi ohřívá, jsou oblasti s vysokým tlakem spojovány s vyššími teplotami. V zimě však může dojít k situaci, kdy studený vzduch u povrchu Země zabraňuje klesání vzduchu z vyšších míst a výsledkem toho je jev zvaný **inverze**, při které vrstva teplého vzduchu setrvává na vrstvě vzduchu studeného. Studený vzduch může být zadržován u země také vlivem geografických podmínek, jako se to stává např. v Los Angeles. Během inverze pak často dochází díky fotochemickým reakcím ke vzniku **smogu**, který se hromadí v nižší studené vrstvě překryté vrstvou teplého vzduchu.

1.2 Reálné plyny

Kromě limitního případu, kdy $p \rightarrow 0$, se reálné plyny nechovají podle zákona ideálního plynu. Odchyly od tohoto zákona jsou významné zejména za vysokých tlaků a při nízkých teplotách, kdy se plyn nachází ve stavu blížícím se kondenzaci plynu na kapalinu.

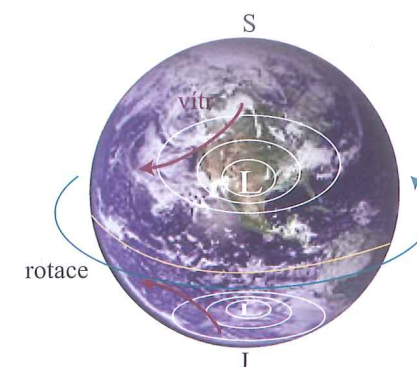
1.2.1 Interakce mezi molekulami

Důležité pojmy:

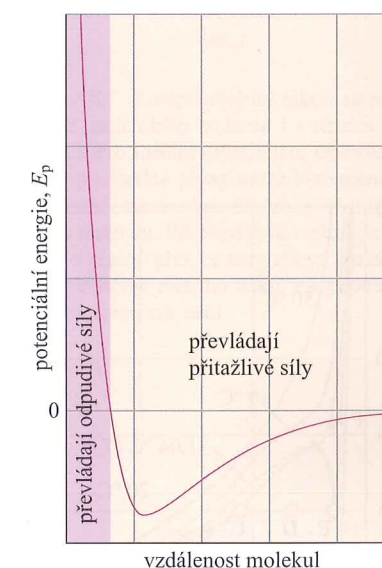
- Míra odchylek od ideálního chování je shrnuta v kompresibilitním faktoru.
- Viriálová rovnice, která v určitém rozsahu popisuje chování reálných plynů, je empirické rozšíření rovnice ideálního plynu.
- Pomocí izoterem reálných plynů lze charakterizovat pojmy tlak par a kritické chování.
- Plyn může být zkapalněn zvyšováním tlaku pouze tehdy, je-li jeho teplota rovná kritické nebo menší.

Reálné plyny vykazují odchylky od zákona ideálního plynu, protože jejich molekuly se vzájemně silově ovlivňují. Důležité je vědět, že odpudivé síly mezi molekulami vyvolávají expanzi a přitažlivé síly kompresi.

Odpudivé síly se stávají významnými, když molekuly jsou blízko sebe (téměř ve vzájemném kontaktu). Jsou to totiž síly krátkého dosahu srovnatelného s rozměry molekul (viz Obr. 1.13) a lze očekávat, že budou významné pouze tehdy, bude-li průměrná vzdálenost mezi molekulami malá. Taková situace nastává za vysokých tlaků, při kterých soubor mnoha molekul zaujímá malý objem. Na druhé straně přitažlivé mezimolekulové síly mají relativně dlouhý dosah a jsou účinné i na vzdálenost několika průměrů molekul. Jsou významné, když jsou molekuly poměrně blízko sebe, ale nemusí být nutně v dotyku (viz Obr. 1.13). Mezimolekulové síly jsou také důležité za nízkých teplot, při kterých se molekuly pohybují v průměru tak pomalu, že se mohou vzájemně zachycovat.



Obr. 1.12: Proudění vzduchu (větr) kolem oblastí s nízkým tlakem (L) na severní a jižní polokouli



Obr. 1.13: Potenciální energie dvou molekul v závislosti na jejich vzdálenosti. Vysoká kladná hodnota potenciálu (při malých vzdálenostech) značí, že vzájemné interakce molekul jsou silně odpudivé. Výrazněji záporná hodnota potenciální energie odpovídá středně velkým vzdálenostem dvou molekul a značí, že převládají přitažlivé síly. Potenciální energie blížící se nule (v pravé části grafu) značí téměř nulové interakce mezi molekulami a odpovídá situaci, kdy molekuly jsou od sebe vzdáleny výrazněji