

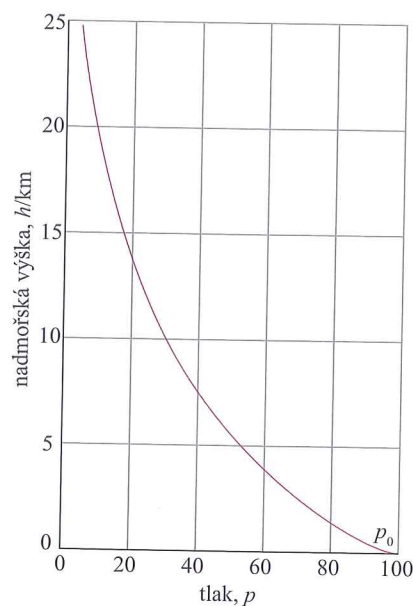
díky difuzi a proudění (větry a lokální turbulence). Teplota a tlak se však mění v závislosti na nadmořské výšce a lokálních podmínkách. Děje se tak zejména v troposféře („sféra změny“), která sahá do výšky asi 11 km nad povrch Země.

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).

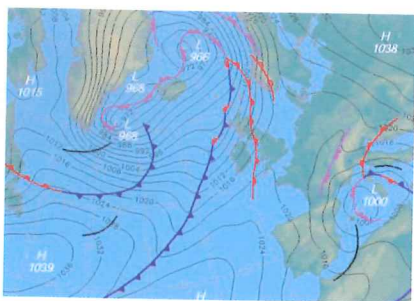
Budeme-li předpokládat, že teplota od povrchu Země ke spodní hranici tropopauzy je konstantní a má hodnotu uvedené průměrné teploty, pak můžeme vyjádřit změnu tlaku s nadmořskou výškou **barometrickou formulí** ve tvaru

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. Vyplývá 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 blízcím ke kondenzaci plynu na kapalinu.

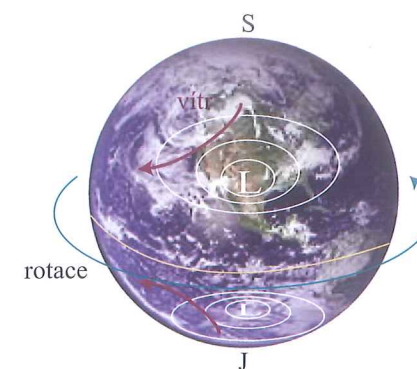
1.2.1 Interakce mezi molekulami

Důležité pojmy:

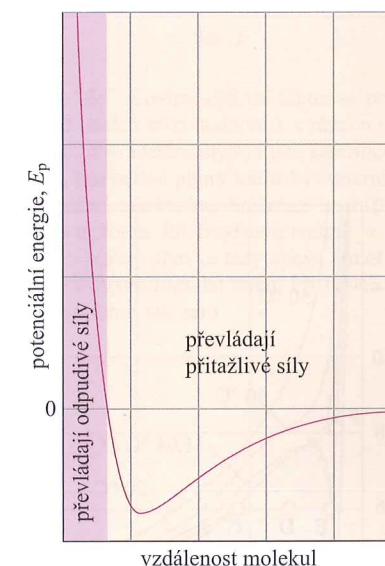
- Míra odchylek od ideálního chování je shrnuta v kompresibilitním faktoru.
- Viriálová rovnice, která v určitém rozsahu popisuje chování reálných plynů, je empirické rozšíření rovnice ideálního plynu.
- Pomocí izoterem reálných plynů lze charakterizovat pojmy tlak par a kritické chování.
- Plyn může být zkvalněn 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.

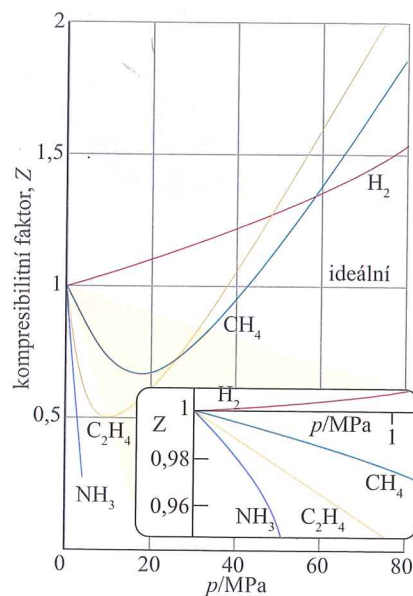
Odpudivé síly se stávají významnými, když molekuly jsou blízko sebe (téměř ve vzájemném kontaktu). Jsou to totiž síly krátkého dosahu srovnatelného s rozměry molekul (viz Obr. 1.13) a lze očekávat, že budou významné pouze tehdy, bude-li průměrná vzdálenost mezi molekulami malá. Taková situace nastává 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.



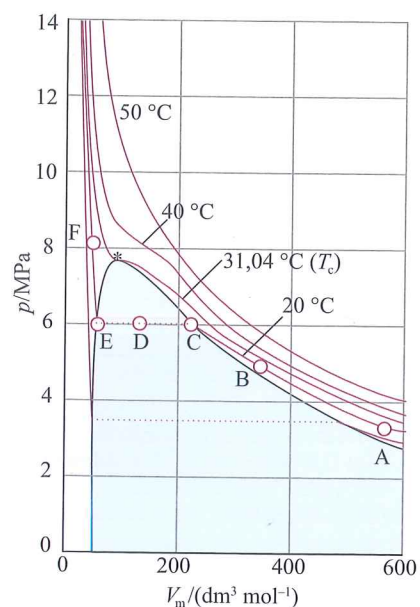
Obr. 1.12: Proudění vzduchu (větru) kolem oblastí s nízkým tlakem (L) na severní a jižní polokouli



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. Výraznější záporná hodnota potenciální energie odpovídá středně velkým vzdálenostem dvou molekul a značí, že převažují přitažlivé síly. Potenciální energie blíží se nule (v pravé části grafu) značí téměř nulové interakce mezi molekulami a odpovídá situaci, kdy molekuly jsou od sebe vzdáleny výrazněji



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 směrnici (zvětšená oblast dole)



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

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^0

$$Z = V_m / V_m^0 \quad \text{definice kompresibilitního faktoru} \quad [1.17]$$

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 izotermy oxidu uhličitého. V oblastech, které odpovídají velkým molárním objemům a vyšším teplotám, se izotermy 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

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 směrnice 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**

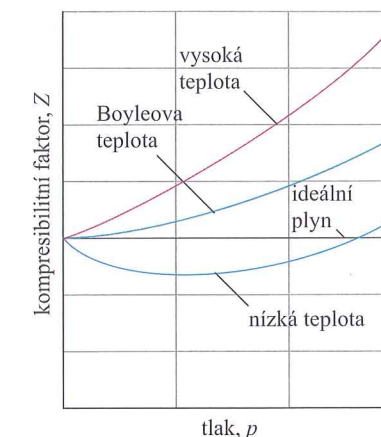
1.2.1.3 Kondenzace

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 snižen 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 kapalná fáze 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 směrnice nulová, pro reálné plyny může být směrnice jak záporná, tak kladná. Směrnice 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 zkapalněný 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 předešlé 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. zkapalnění kyslíku) je nutné provádět tak, že se nejprve sníží teplota pod 155 K a teprve pak může být plyn izotermicky stlačován, aby zkapalnil. 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 Waalsova stavová rovnice

Důležité pojmy:

- Van der Waalsova rovnice je model stavového chování pro reálné plyny, který obsahuje dva parametry. První parametr reprezentuje mezimolekulové přitažlivé síly a druhý síly odpudivé.
- Van der Waalsova 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 Waalsova rovnice, jejíž odvození je uvedeno níže, má tvar

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

kde a a b jsou parametry van der Waalsovy 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 korelují 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 korelují 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 Waalsova 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 nárazu, jsou tlumeny přitažlivými silami, je tlak snižován úměrně čtverci uvedené látkové koncentrace. Jestliže snížení tlaku vyjádříme členem $-a(n/V)^2$, kde a je kladný parametr, získáme van der Waalsovou stavovou rovnici ve tvaru (1.21).

V uvedeném odvození jsme sestavili van der Waalsovou stavovou rovnici pouze za předpokladu týkajícího se objemu molekul a vlivu přitažlivých sil. Van der Waalsova 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 Waalsovy rovnice pro odhad molárního objemu

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

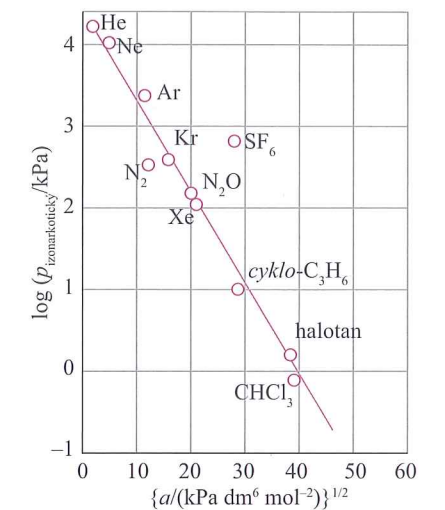
Postup: Van der Waalsovou rovnici musíme upravit do tvaru, který je vhodný pro výpočet molárního objemu. Obě strany rovn. (1.21b) vynásobíme členem $(V_m - b)V_m^2$, čímž získáme

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

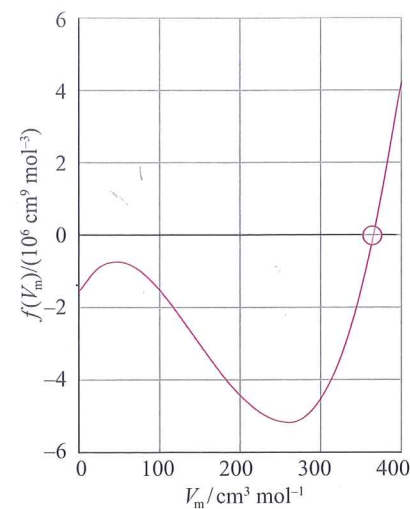
Tabulka 1.6: Parametry van der Waalsovy rovnice^{a)}

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 Waalsovy 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 vytknutí 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

$$b + RT/p = 458,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$a/p = 36\,578 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2$$

$$ab/p = 1,569\,2 \cdot 10^6 \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1})^3$$

Rovnici pak můžeme přepsat do tvaru

$$V_m^3 - 458,6V_m^2 + 36\,578V_m - 1,569\,2 \cdot 10^6 = 0$$

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 ^{a)}	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	$p = \frac{RT e^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
virialová	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				

^{a)} 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 rovnicí, z nichž některé jsou uvedeny v Tab. 1.7.

Věrohodnost van der Waalovy stavové rovnice můžeme posoudit porovnáním experimentálně zjištěných izoterm (viz Obr. 1.15) a izoterm 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 kohezní 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 druhou derivaci a položíme je v kritickém bodě rovné nule, dostaneme

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

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

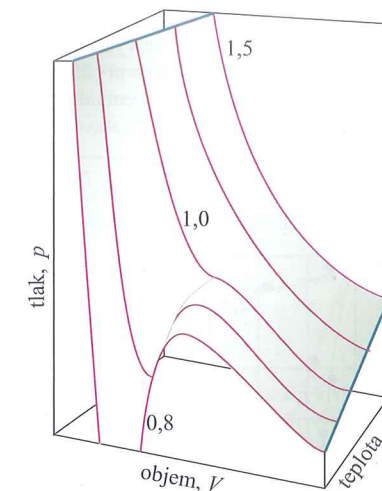
Řešením těchto dvou rovnic současně s využitím rov. (1.21b) (pro výpočet p_c z V_c a T_c) získáme vztahy

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

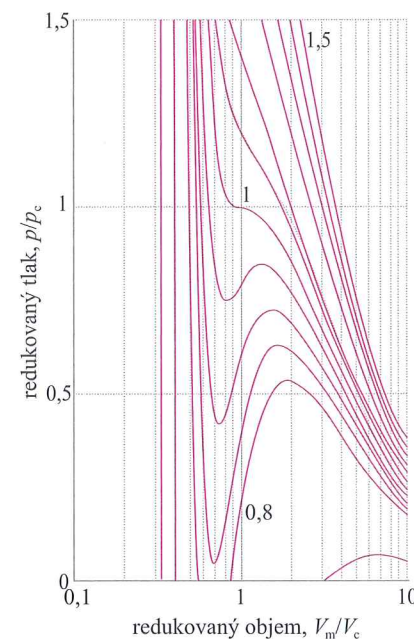
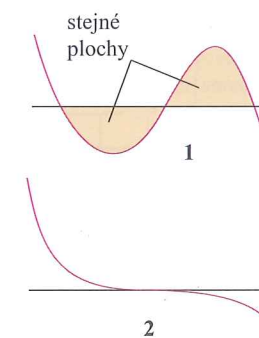
které lze použít jako alternativu pro výpočet parametrů a a b z kritických veličin. Odvozené vztahy můžeme otestovat výpočtem **kritického kompresibilitního faktoru** Z_c . Jeho hodnota předpovídaná van der Waalovou stavovou rovnicí je stejná pro všechny plyny

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

Průměrná hodnota Z_c je ve skutečnosti o něco nižší – pohybuje se kolem 0,3 (viz Tab. 1.5). Odchylna 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.)

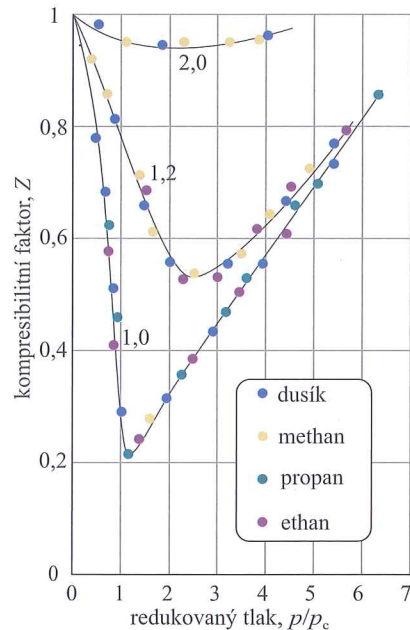


Obr. 1.19: Plocha připustných stavů dle van der Waalovy stavové rovnice. Porovnejte tuto plochu s plochou uvedenou na Obr. 1.8



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 Waalsovy 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 Waalsovy 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 Waalsovy 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

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

který 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 izotermy vynesené v redukovaných veličinách jsou pro všechny látky stejné (viz **Obr. 1.20**).

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

Takové chování není však výsadou pouze van der Waalsovy rovnice. Jiné stavové rovnice (viz např. **Tab. 1.7**) mají také stejnou charakteristiku. Rovnice, které obsahují dva parametry, mohou být přetvářeny do redukované formy. Tvzení, že se reálné plyny řídí teorémem korespondujících stavů, je ekvivalentní skutečnosti, že přitažlivé a odpudivé 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	$p_i = x_i p$	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 Waalsova stavová rovnice	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	a je parametr reprezentující přitažlivé síly, b je parametr reprezentující odpudivé 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 Waalsovy stavové rovnice a pokuste se analogickým způsobem odvodit ještě jednu stavovou rovnici z **Tab. 1.7**.

1.6 Vysvětlete, jak van der Waalsova 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 Waalsovy 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 Waalsovy 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 kotel 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 rtutí 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?

C1.7(a) Student se pokoušel experimentálně získat hodnotu plynové konstanty. Nádoba o objemu 20,000 dm³ naplnil 0,251 32 g helia a zahřál na teplotu 500 °C. V připojeném U-manometru s vodou (viz cvičení C1.6(a) výše) naměřil rozdíl hladin 206,402 cm. Teplota vody byla 25 °C a její hustota 0,997 07 g cm⁻³. Z uvedených dat vypočítejte hodnotu plynové konstanty.

C1.7(b) Z následujících dat pro kyslík o teplotě 273,15 K vypočítejte experimentální hodnotu plynové konstanty.

p/kPa	75,993	50,663	25,331
$V_m/(\text{dm}^3\text{mol}^{-1})$	29,864 9	44,809 0	89,638 4

C1.8(a) Při teplotě 500 °C a tlaku 93,2 kPa mají páry síry hustotu 3,710 kg m⁻³. Jaký bude za daných podmínek molekulový vzorec síry?

C1.8(b) Při teplotě 100 °C a tlaku 16,0 kPa mají páry fosforu hustotu 0,638 8 kg m⁻³. Jaký bude za daných podmínek molekulový vzorec fosforu?

C1.9(a) V místnosti o objemu 400 m³ je vzduch o teplotě 27 °C a relativní vlhkosti 60 %. Jaká bude celková hmotnost vodní páry v místnosti? Tlak par vody při uvedené teplotě je 3,57 kPa.

C1.9(b) V místnosti o objemu 250 m³ má vzduch teplotu 23 °C a relativní vlhkost 53 %. Jaká bude celková hmotnost vodní páry v místnosti? Tlak par vody při uvedené teplotě je 3,57 kPa.

C1.10(a) Hustota vzduchu při teplotě 27 °C a tlaku 98,7 kPa je 1,146 kg m⁻³. Vypočítejte molární zlomky a parciální tlaky dusíku a kyslíku za předpokladu, že vzduch obsahuje (a) pouze dusík a kyslík, (b) dusík, kyslík a 1 mol. % argonu.

C1.10(b) Plyná směs obsahuje 320 mg methanu, 175 mg argonu a 225 mg neonu. Parciální tlak neonu za teploty 300 K byl 8,87 kPa. Vypočítejte (a) objem a (b) celkový tlak plyné směsi.

C1.11(a) Bylo zjištěno, že plyná látka má při teplotě 330 K a tlaku 20 kPa hustotu 1,23 kg m⁻³. Jaká je molární hmotnost látky?

C1.11(b) Při zjišťování molární hmotnosti plyné látky byla skleněná nádoba o objemu 250 cm³ naplněna příslušným plynem tak, že při teplotě 298 K byl v nádobě tlak 20,3 kPa. Vážením (s korekcí na vztlak) bylo zjištěno, že v nádobě je 33,5 mg plynu. Jaká je jeho molární hmotnost?

C1.12(a) Hustoty vzduchu při teplotách -85 °C, 0 °C a 100 °C jsou 1,877 g dm⁻³, 1,294 g dm⁻³ a 0,946 g dm⁻³. Použijte tato data a určete hodnotu absolutní nuly v jednotkách °C. Předpokládejte platnost Charlesova zákona.

C1.12(b) Určité množství plynu mělo při teplotě 0 °C a tlaku 101,3 kPa objem 20,00 dm³. Závislost experimentálně zjištěného objemu na teplotě ve °C byla za konstantního tlaku přímková. Směrnice přímků měla hodnotu 0,074 l dm³ (°C)⁻¹. Použijte pouze uvedená data (bez rovnice ideálního plynu) a určete hodnotu absolutní nuly v jednotkách °C.

C1.13(a) Vypočítejte tlak, který vyvolává 1 mol C₂H₆ chovající se (a) podle stavové rovnice ideálního plynu, (b) podle van der Waalovy rovnice a který zaujímá (i) při 273,15 K objem 22,414 dm³, (ii) při 1 000 K objem 100 cm³. Použijte data z **Tab. 1.6**.

C1.13(b) Vypočítejte tlak, který vyvolává 1 mol H₂S chovající se (a) podle stavové rovnice ideálního plynu, (b) podle van der Waalovy rovnice, který zaujímá (i) při 273,15 K objem 22,414 dm³, (ii) při 500 K objem 150 cm³. Použijte data z **Tab. 1.6**.

C1.14(a) Vyjádřete parametry van der Waalovy rovnice $a = 0,751 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ a $b = 0,022 6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ v jednotkách SI.

C1.14(b) Vyjádřete parametry van der Waalovy rovnice $a = 1,32 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$ a $b = 0,043 6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ v jednotkách SI.

C1.15(a) Určitý plyn vykazoval při teplotě 250 K a tlaku 1,52 MPa objem o 12 % menší, než by odpovídalo ideálnímu chování. Za

daných podmínek vypočítejte (a) kompresibilní faktor, (b) molární objem plynu. Převažují v tomto případě síly přitažlivé, nebo síly odpudivé?

C1.15(b) Určitý plyn vykazoval při teplotě 350 K a tlaku 1,22 MPa objem o 12 % větší, než by odpovídalo ideálnímu chování. Za daných podmínek vypočítejte (a) kompresibilní faktor, (b) molární objem plynu. Převažují v tomto případě síly přitažlivé, nebo síly odpudivé?

C1.16(a) V určitém průmyslovém procesu bylo do zásobníku s objemem 1,000 m³ napuštěno 92,4 kg dusíku o teplotě 300 K. Dusík byl pak za konstantního objemu zahřát na teplotu 500 K. Použijte van der Waalovu rovnici a vypočítejte tlak plynu v zásobníku při teplotě 500 K. Parametry rovnice pro dusík jsou $a = 1,369 9 \cdot 10^5 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ a $b = 38,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

C1.16(b) Tlakové láhve na plyny bývají obvykle plněny na tlak 20 MPa. Jaký bude za tohoto tlaku a teploty 25 °C molární objem kyslíku vypočtený (a) ze stavové rovnice ideálního plynu, (b) z van der Waalovy rovnice? Parametry rovnice pro kyslík jsou $a = 1,382 1 \cdot 10^5 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ a $b = 31,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

C1.17(a) Předpokládejte, že 10,0 mol C₂H₆(g) zaujímá při 27 °C objem 4,860 dm³. Předpovězte tlak ethanu (a) pomocí stavové rovnice ideálního plynu, (b) pomocí van der Waalovy rovnice. Vypočítejte rovněž kompresibilní faktor. Parametry rovnice pro ethan jsou $a = 5,580 0 \cdot 10^5 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ a $b = 65,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

C1.17(b) Kompresibilní faktor určitého plynu má při 300 K a 2 MPa hodnotu 0,86. (a) Za těchto podmínek vypočítejte objem, který zaujímá 8,2 mmol plynu. (b) Určete přibližnou hodnotu druhého viriálního koeficientu B při 300 K.

C1.18(a) Nádoba o objemu 22,4 dm³ při teplotě 273,15 K obsahuje 2,0 mol H₂ a 1,0 mol N₂. Vypočítejte (a) molární zlomky všech složek, (b) jejich parciální tlaky a (c) celkový tlak plyné směsi.

C1.18(b) Nádoba o objemu 22,4 dm³ při teplotě 273,15 K obsahuje 1,5 mol H₂ a 2,5 mol N₂. Vypočítejte (a) molární zlomky všech složek, (b) jejich parciální tlaky a (c) celkový tlak plyné směsi.

C1.19(a) Kritické veličiny methanu jsou $T_c = 190,6 \text{ K}$, $p_c = 4,62 \text{ MPa}$. Vypočítejte parametry van der Waalovy stavové rovnice a odhadněte poměr molekuly methanu.

C1.19(b) Kritické veličiny ethanu jsou $T_c = 305,4 \text{ K}$, $p_c = 4,88 \text{ MPa}$. Vypočítejte parametry van der Waalovy stavové rovnice a odhadněte poměr molekuly ethanu.

C1.20(a) Použijte parametry van der Waalovy stavové rovnice pro Cl₂ a odhadněte (a) jeho Boyleovu teplotu a (b) poměr molekuly Cl₂ (uvažované jako kulová částice).

C1.20(b) Použijte parametry van der Waalovy stavové rovnice pro H₂S (viz **Tab. 1.6** v části **Data**) a odhadněte (a) jeho Boyleovu teplotu a (b) poměr molekuly H₂S (uvažované jako kulová částice).

C1.21(a) Navrhněte podmínky teploty a tlaku, při kterých bude 1 mol (a) NH₃, (b) Xe, (c) He ve stavu korespondujícím s 1 mol H₂ za podmínek 101,325 kPa a 25 °C.

C1.21(b) Navrhněte podmínky teploty a tlaku, při kterých bude 1 mol (a) H₂S, (b) CO₂, (c) Ar ve stavu korespondujícím s 1 mol N₂ za podmínek 101,325 kPa a 25 °C.

C1.22(a) Určitý plyn se chová podle van der Waalovy stavové rovnice s parametrem $a = 0,50 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$. Při teplotě 273 K a tlaku 3,0 MPa byl objem plynu $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Z uvedených informací vypočítejte konstantu b van der Waalovy stavové rovnice. Jaký bude kompresibilní faktor daného plynu za uvedených podmínek?

C1.22(b) Určitý plyn se chová podle van der Waalovy stavové rovnice s parametrem $a = 0,76 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$. Při teplotě 288 K a tlaku 4,0 MPa byl objem plynu $4,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Z uvedených informací vypočítejte konstantu b van der Waalovy stavové rovnice. Jaký bude kompresibilní faktor daného plynu za uvedených podmínek?

Problémově orientované úlohy¹⁾

Numerické úlohy

P1.1 Nedávná komunikace s mimozemšťany žijícími na Neptunu odhalila, že používají teplotní stupnici Celsiova typu, která je ale založena na bodu tuhnutí (0 °N) a bodu varu (100 °N) jejich nejběžnější látky – vodíku. Z další komunikace také vyplynulo, že Neptunité znají chování ideálního plynu a že zjistili hodnoty součinu pV při tlaku blízcím se nule. Při 0 °N má součin hodnotu 2 837 dm³ kPa a při 100 °N hodnotu 4 053 dm³ kPa. Jaká je hodnota absolutní nuly na jejich teplotní stupnici?

P1.2 Odvoďte vztah mezi tlakem a hustotou ρ ideálního plynu s molární hmotností M . Použijte následující data při 25 °C pro dimethylether, u kterého předpokládejte ideální chování, graficky ověřte odvozený vztah a vyhodnoťte molární hmotnost plynu.

p/kPa	12,223	25,20	36,97	60,37	85,23	101,3
$\rho/(\text{kg m}^{-3})$	0,225	0,456	0,664	1,062	1,468	1,734

P1.3 Charlesův zákon je někdy vyjadřován ve tvaru $V = V_0(1 + \alpha\theta)$, kde θ je teplota ve °C, α je konstanta a V_0 objem vzorku při 0 °C. Při teplotě 0 °C byly získány následující hodnoty α pro dusík:

p/kPa	99,95	79,94	44,41	13,15
$10^3\alpha/(\text{°C})^{-1}$	3,671 7	3,669 7	3,666 5	3,664 3

Použijte uvedená data a vypočítejte nejlepší hodnotu teploty Celsiovy stupnice pro absolutní nulu.

P1.4 Molární hmotnost nově syntetizovaného fluorouhlovodíku byla měřena pomocí plynových mikrovah. Toto zařízení tvoří skleněná baňka, která je zároveň jedním ramenem vah a která je uzavřena v zásobníku s plynem. Na rameni vah je možno měnit polohu otočného bodu. Vybalancování vah se dosahuje zvyšováním tlaku plynu v zásobníku, neboť to způsobuje nárůst vztlakové síly působící na baňku. Na vahách byla nastavena první pozice otočného bodu. Vybalancování vah naplněných novým fluorouhlovodíkem dosaženo při tlaku 43,610 kPa a vybalancování vah naplněných CHF₃ ($M = 70,014 \text{ g mol}^{-1}$) při tlaku 56,425 kPa. Při jiné pozici otočného bodu bylo vyvážení dosaženo u nového fluorouhlovodíku při tlaku 39,093 kPa a u CHF₃ při tlaku 56,958 kPa. Jaká je molární hmotnost nového fluorouhlovodíku? Navrhněte jeho sumární vzorec.

P1.5 Plynový teploměr pracující na bázi ideálního plynu za konstantního objemu ukazuje v trojném bodu vody (tzn. $T = 273,16 \text{ K}$) tlak 6,69 kPa. (a) Jaká změna tlaku bude při této teplotě odpovídat změně teploty o 1 K? (b) Jaký tlak bude indikovat teplotu 100,00 °C? (c) Jaká změna tlaku bude při 100,00 °C odpovídat změně teploty o 1 K?

P1.6 Do reaktoru o objemu 22,4 dm³ byly při teplotě 273,15 K dávkovány 2,00 mol H₂ a 1 mol N₂. Následně všechny H₂ zreagoval s příslušným množstvím N₂ za vzniku NH₃. Vypočítejte parciální tlaky plynů ve výsledné směsi a její celkový tlak.

P1.7 Při teplotě 350 K a tlaku 233 kPa vypočítejte molární objem plyného chloru. Použijte (a) stavovou rovnici ideálního plynu a (b) van der Waalovu stavovou rovnici. Výsledek případu (a) použijte jako první aproximaci pro numerické řešení (b).

P1.8 Při teplotě 273 K byl experimentálně získán druhý a třetí viriální koeficient argonu $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C = 1 200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ (pro viriální rozvoj $1/V_m$). Předpokládejte, že ve druhém a třetím členu rozvoje je možné použít molární objem určený ze stavové rovnice ideálního plynu, a vypočítejte kompresibilní faktor a z něj následně molární objem argonu při tlaku 10,1 MPa a teplotě 273 K.

P1.9 Vypočítejte objem, který zaujímá 1,00 mol N₂ za tlaku 1 MPa (a) při kritické teplotě $T_c = 126,3 \text{ K}$, (b) při Boyleově teplotě $T_B = 426,7 \text{ K}$, (c) při inverzní teplotě $T_i = 842 \text{ K}$. Použijte van der Waalovu rovnici ve formě viriálního rozvoje, tj. $V_m = RT/p - a/(RT) + b$ při které teplotě se chování plynu nejvíce blíží ideálnímu? Použijte následující data: $a = 1,369 9 \cdot 10^5 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$ a $b = 38,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

P1.10 Teplotní závislost druhého viriálního koeficientu methanu může být v rozsahu teplot od 300 K do 600 K aproximována empirickou rovnicí $B(T) = a + b \exp(-c/T^2)$, kde $a = -135,80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $b = 165,48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a $c = 51 319 \text{ K}^2$. Určete Boyleovu teplotu methanu.

P1.11 Při tlaku 33,19 MPa a teplotě 776,4 K je hustota vodní páry 133,2 kg m⁻³. Použijte data $T_c = 647,4 \text{ K}$, $p_c = 22,12 \text{ MPa}$, $a = 5,536 4 \cdot 10^5 \text{ MPa cm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 30,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $M = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$ a vypočítejte molární objem vodní páry a kompresibilní faktor (a) z uvedených dat (b) z viriální rovnice odvozené z van der Waalovy stavové rovnice.

P1.12 Kritický objem a kritický tlak určitého plynu je 160 cm³ mol⁻¹ a 4,05 MPa. Předpokládejte, že se plyn chová podle Berthelotovy stavové rovnice a odhadněte kritickou teplotu plynu. Odhadněte též poměr molekul plynu za předpokladu, že jsou kulového tvaru.

P1.13 Pomocí kritických veličin xenonu odhadněte koeficienty a a b Dieterichovy stavové rovnice. Vypočítejte tlak, který při teplotě 25 °C vyvolává 1,0 mol Xe v objemu 1,0 dm³.

Teoretické úlohy

P1.14 Dokažte, že van der Waalova rovnice může poskytovat hodnoty $Z < 1$ i $Z > 1$ a určete podmínky, za kterých uvedené nerovnosti platí.

P1.15 Vyjádřete van der Waalovu stavovou rovnici jako viriální rozvoj $1/V_m$ a odvoďte vztahy pro druhý a třetí viriální koeficient, ve kterých budou vystupovat parametry a a b . Pro odvození využijte rozvoje $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$. Viriální koeficienty argonu mají při teplotě 273 K hodnoty $B = -21,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C = 1 200 \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2}$. Vypočítejte parametry van der Waalovy rovnice.

P1.16 Odvoďte vztahy mezi kritickými veličinami a parametry Dieterichovy stavové rovnice. Ukažte, že platí $Z_c = 2e^{-2}$, a odvoďte redukovanou formu Dieterichovy rovnice. Porovnejte hodnoty kritického kompresibilního faktoru získané z van der Waalovy a Dieterichovy stavové rovnice. Která z nich je blíže typickým experimentálním hodnotám?

P1.17 Jistý badatel navrhl stavovou rovnici ve tvaru

$$p = \frac{RT}{V_m} + \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3}$$

Ukažte, že rovnice správně popisuje kritické chování. Odvoďte vztahy pro kritické veličiny a kritický kompresibilní faktor (využívající koeficienty B a C).

P1.18 Rovnice (1.19a) a (1.19b) jsou viriální rozvoje p a $1/V_m$. Odvoďte vztahy, které platí mezi koeficienty B , C a B' , C' .

P1.19 Druhý viriální koeficient B' lze získat měřením hustoty plynu ρ v závislosti na tlaku. Ukažte, že závislost p/ρ na p je přímka se směrnici, která je úměrná koeficientu B' . Použijte data pro dimethylether z úlohy P1.2 a vypočítejte koeficienty B a B' při 25 °C.

P1.20 Stavová rovnice určitého plynu je dána vztahem $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$, kde a a b jsou konstanty. Odvoďte derivaci $(\partial V/\partial T)_p$.

¹⁾ Úlohy označené ‡ dodali Charles Trapp, Carmen Giunta a Marshall Cady.