

# Kinetická teorie plynů

## Fázové změny

Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení rychlostí molekul. Difuze. Stavová rovnice plynu, děje s plynem, fázový diagram, rovnováha fází, Clausius-Clapeyronova rovnice. Vlhkost vzduchu.

# Kinetická teorie plynů

- Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení
- Makroskopické projevy mikroskopické struktury látek
- Difuze, viskozita plynu
- Neideální Van der Waalsův plyn

# Ideální plyn

System molekul, které spolu nijak neinteragují

Reálně se tomu blíží inertní plyny, nebo velmi zředěné plyny

Vnitřní energie molekul plynu je tak uvažována jen kinetická

Kinetická teorie plynů

Stavové veličiny – tlak, objem, teplota, počet molekul

# Rozdělení rychlostí molekul

Molekuly v ideálním plynu se pohybují různými rychlostmi, mezi srážkami rovnoměrně přímočaře

Předpoklady:

1. Směr rychlosti nemá žádnou preferovanou orientaci
2. Pravděpodobnosti jednotlivých složek rychlosti jsou nezávislé

# Maxwellovo rozdělení rychlostí

Rozdělení složek rychlostí

$$\rho(v_x) = \left( \frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{m_0 v_x^2}{2k_B T}}$$

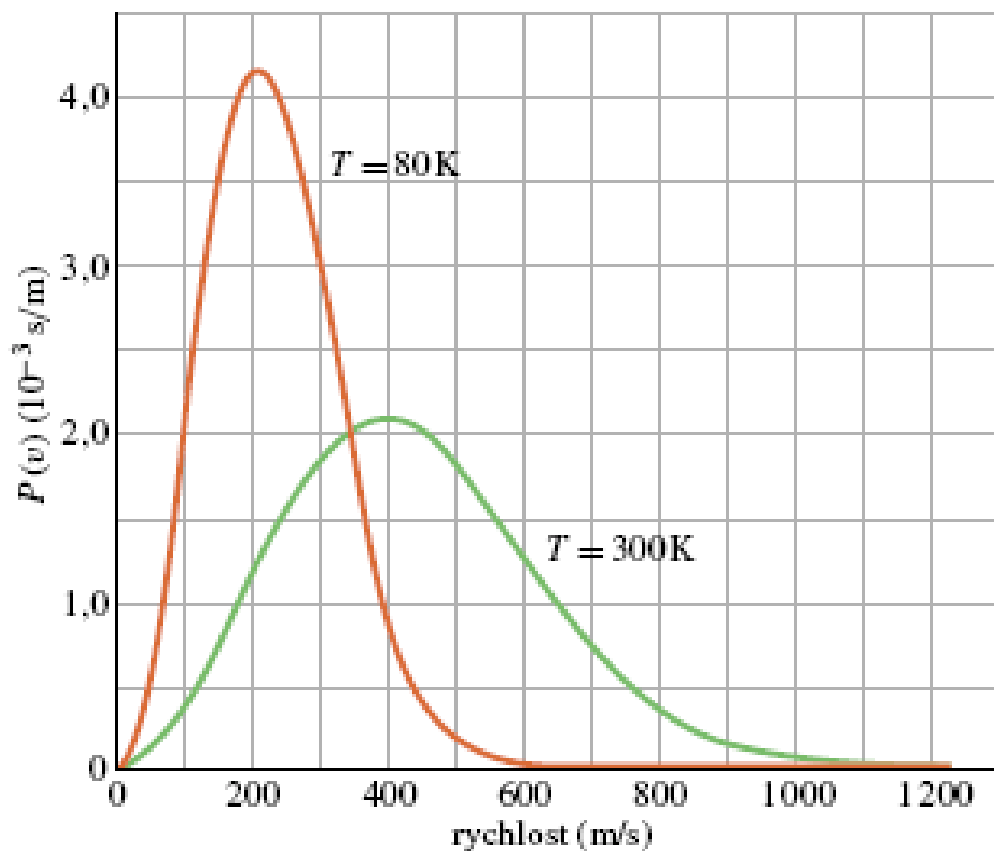
Rozdělení velikostí rychlostí

$$\rho(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}}$$

J.C.Maxwell, 1852

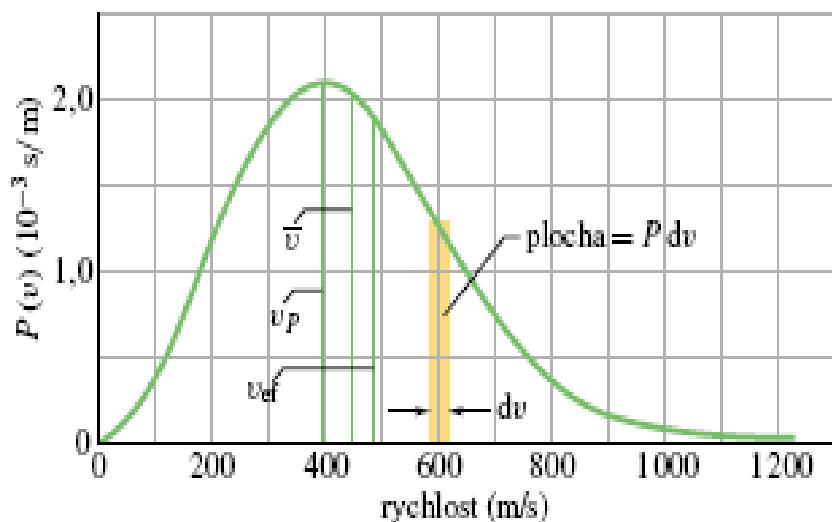
# Maxwellovo rozdělení rychlostí

Molekuly rychlejší pro větší teploty – graf pro kyslík



# Počet částic s určitou rychlostí

Plocha pod grafem – kyslík 300K



střední kvadratická rychlost  $483 \text{ m/s}^{-1}$ ,  
pravděpodobná rychlost  $395 \text{ m/s}^{-1}$ ,  
střední rychlost  $445 \text{ m/s}^{-1}$

# Parametry rozdělení

- Pravděpodobná rychlost

$$v_P = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_0}}$$

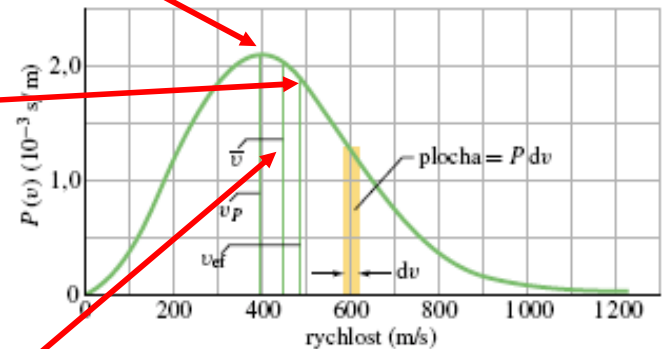
$$\rho(v) = 4\pi \left( \frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m_0 v^2}{2k_B T}}$$

- Střední kvadratická rychlost

$$v_k = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_0}}$$

- Střední rychlost

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_0}}$$





# Charakteristické rychlosti

- Pravděpodobná rychlost

$$\frac{d\rho(v)}{dv} = 0$$

- Střední rychlost

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

- Střední kvadratická rychlost

$$v_k = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv}$$

# Ideální plyn v tíhovém poli

Molekuly plynu mají v tíhovém poli potenciální energii

Hustota molekul se bude měnit s výškou nad zemí

$$\rho(h) = \rho(0)e^{-\frac{m_0gh}{k_B T}}$$

V izotermickém prostředí – barometrická formule

$$p(h) = p(0)e^{-\frac{m_0gh}{k_B T}}$$

# Boltzmannovo rozdělení

Hustota pravděpodobnosti - rozdělení podle potenciální energie částic

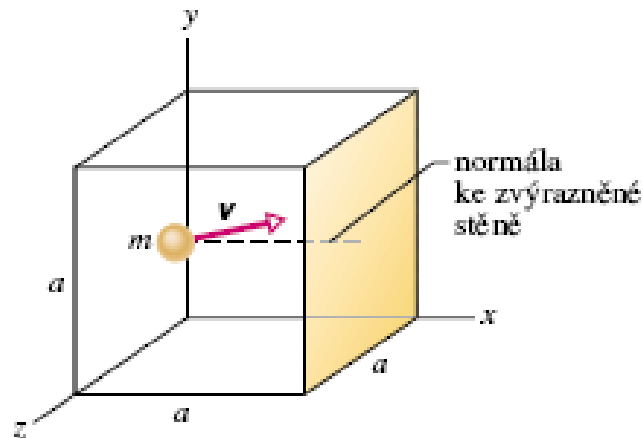
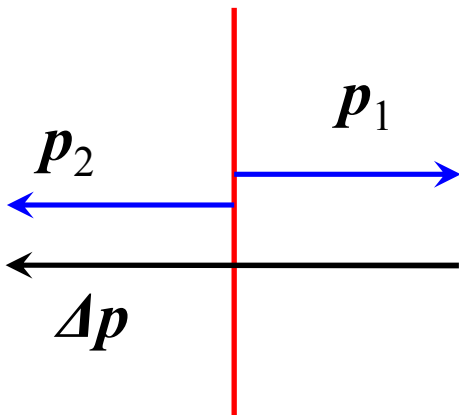
$$\rho(E_P) = \frac{e^{-\frac{E_P}{k_B T}}}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{E_P}{k_B T}} dE_P}$$

# Tlak plynu

Molekuly “bubnují“ o stěny nádoby

Změna hybnosti molekul za jednotku času a na jednotku plochy je tlak

Změna hybnosti (dokonale pružný ráz)  $\Delta\vec{p} = 2m_0\vec{v}$



# Tlak plynu

Počet molekul, které dopadnou na stěnu nádoby za dobu  $\Delta t$

$$\Delta N = \frac{N}{V} (S v_x \Delta t) \Delta w(v_x)$$

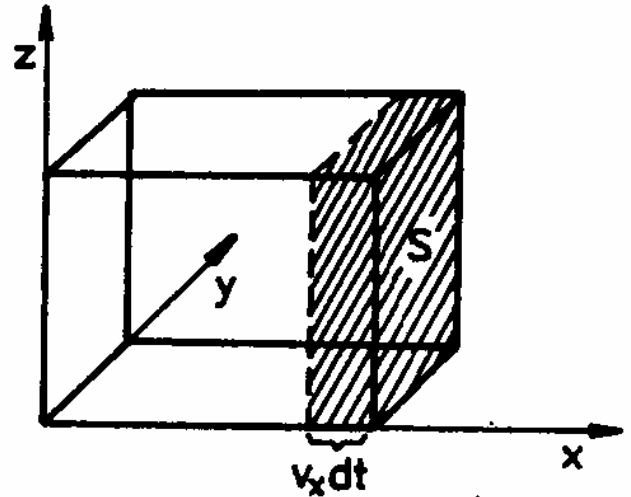
$$\Delta w(v_x) = \rho(v_x) \Delta v_x$$

Předaná hybnost

$$\Delta P_x = \Delta N \cdot 2m_0 v_x$$

Síla na stěnu

$$\Delta F = \frac{\Delta P_x}{\Delta t} = 2m_0 \frac{N}{V} S (v_x^2 \rho(v_x) \Delta v_x)$$



# Tlak plynu

Síla  $F = 2m_0 \frac{N}{V} S \int_0^{+\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x$

Střední kvadratická rychlost

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x = 2 \int_0^{+\infty} v_x^2 \rho(v_x) dv_x$$

Tlak na stěnu

$$p = \frac{F}{S} = \frac{N}{V} m_0 \overline{v_x^2}$$

# Tlak plynu

Velikost rychlosti

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$$

Střední hodnoty

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

Tlak plynu

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m_0 \overline{v^2}$$

# Stavová rovnice a tlak plynu

Stavová rovnice  $pV = nRT$

Střední kvadratická rychlost

$$v_k = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M_m}}$$



# Střední kvadratická rychlost

T=300K	H <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
M <sub>m</sub> [g·mol <sup>-1</sup> ]	2.02	4.0	18.0	28.0	32.0	44.0
v <sub>k</sub> [m·s <sup>-1</sup> ]	1920	1370	645	517	483	412

# Kinetická energie částice

Pohyb jedné částice střední kvadratickou rychlostí

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} \overline{m_0 v^2} = \frac{1}{2} m_0 v_k^2$$

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T$$

Molekuly ideálního plynu mají tutéž kinetickou energii, měřením teploty tedy určíme i tuto energii.

Boltzmannova konstanta  $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

# Vnitřní energie plynu

Součet kinetických energií molekul

$$U = nN_A \overline{E_k} = nN_A \left( \frac{3}{2} k_B T \right) = \frac{3}{2} nRT$$

Vnitřní energie ideálního plynu závisí pouze na teplotě plynu, nezávisí např. na jeho tlaku, objemu atd.

Vnitřní energie může mít různé formy – posuvný, rotační, vibrační pohyb molekuly ...

# Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT$$

Univerzální plynová konstanta

$$R=8.314\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Objem 1 molu plynu za normálních podmínek

$$p_0=101325\text{ Pa}, T=273.15\text{ K je}$$

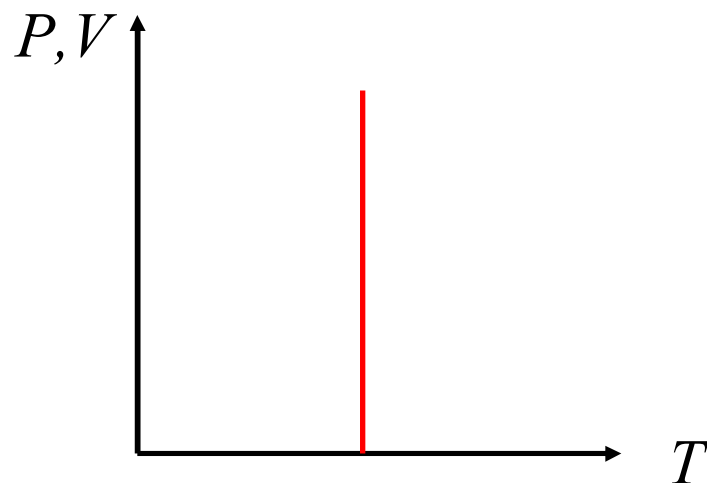
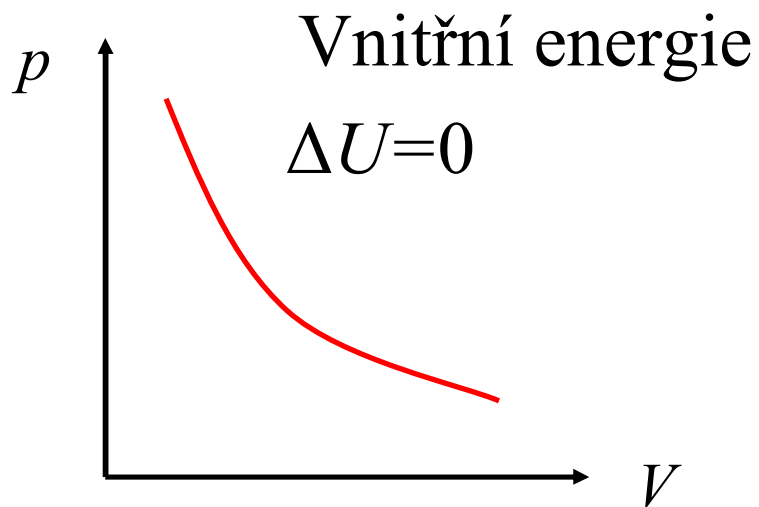
$$V_m=22.4\text{ litru}$$

# Izotermický děj ( $T=\text{konst.}$ )

Boylův-Mariottův zákon  $pV = \textit{konst.}$

Práce  $A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Teplo  $Q=A$



# Izochorický děj ( $V=\text{konst.}$ )

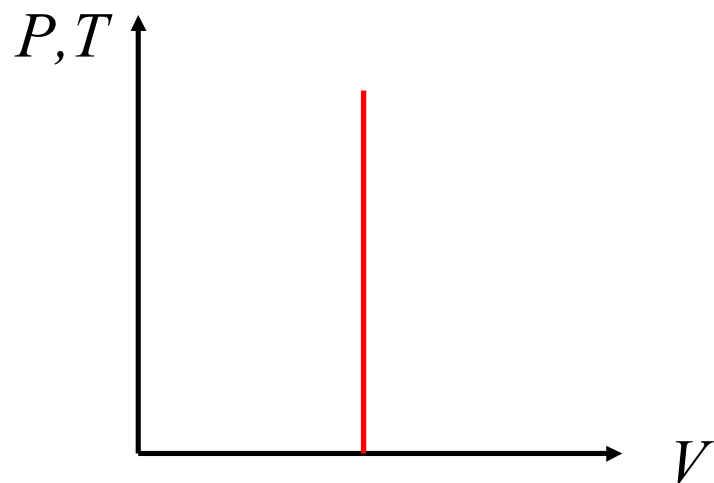
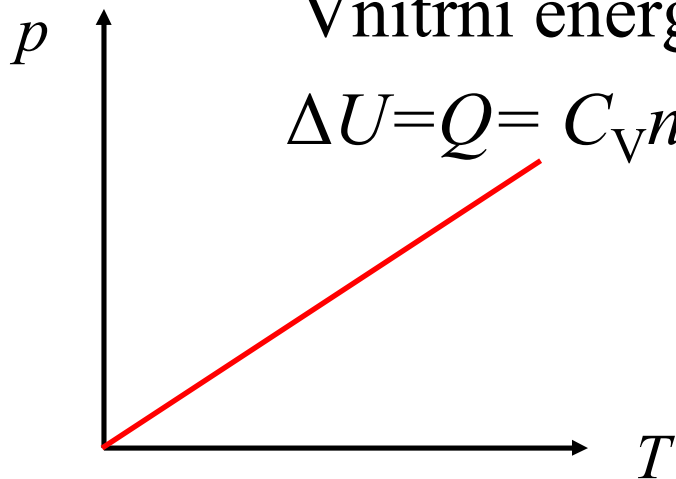
Charlesův zákon

$$\frac{p}{T} = \textit{konst.}$$

Práce  $A = 0$

Teplo  $Q$

Vnitřní energie  
 $\Delta U = Q = C_V n \Delta T$

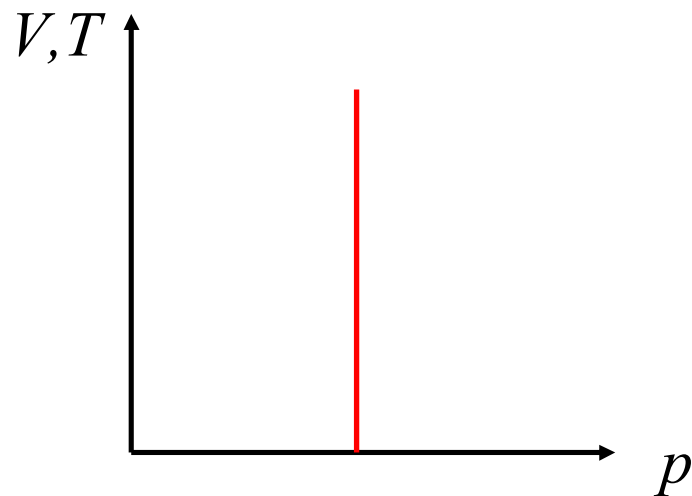
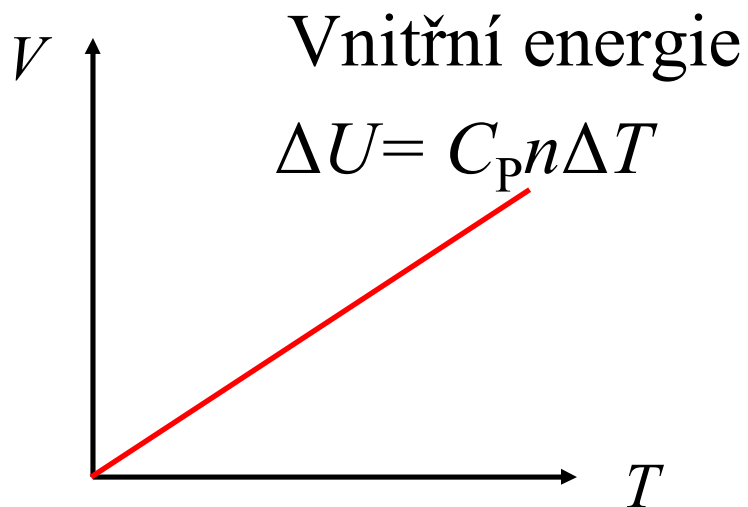


# Izobarický děj ( $p=\text{konst.}$ )

Gay-Lussacův zákon  $\frac{V}{T} = \textit{konst.}$

Práce  $A = p\Delta V$

Teplo  $Q = \Delta U - p\Delta V$



# Adiabatický děj ( $Q=0$ )

$$pV^{\kappa} = \textit{konst.}$$

+ stavová rovnice

Poissonova konstanta

$$\kappa = \frac{C_P}{C_V}$$

V ostatních proměnných

$$V^{\kappa-1}T = \textit{konst.}$$

$$p^{1-\kappa}T^{\kappa} = \textit{konst.}$$



# Poissonova konstanta

vzduch	1.40	SO <sub>2</sub>	1.29
vodík	1.41	CO <sub>2</sub>	1.304
kyslík	1.401	metan	1.31

# Adiabatický děj

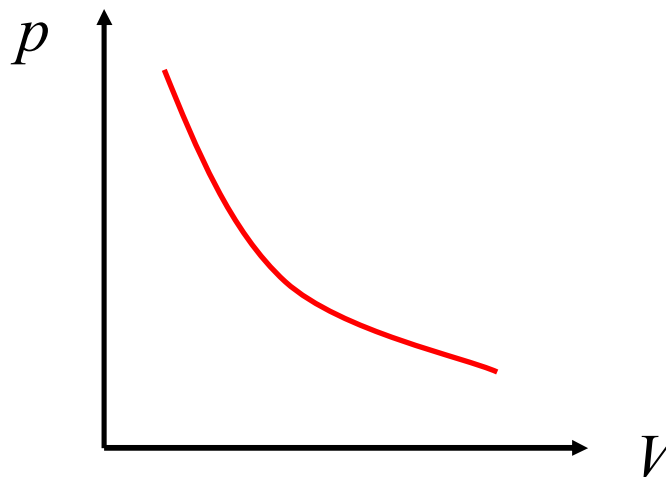
Práce  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

Teplo  $Q = 0$

Vnitřní energie

$$\Delta U = -A$$

Adiabata je strmější  
než izoterma



# Tepelné kapacity pro ideální plyn

1.věta termodynamická  $dQ = dU + pdV$

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV$$

$$K_P - K_V = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Tepelná kapacita při stálém objemu a tlaku

$$K_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

# Mayerův vztah

Pro ideální plyn platí

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

A potom je tedy kapacita pro izobarický děj

$$K_P - K_V = \left[ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = nR$$

# Brownův pohyb

Neustávající pohyb drobných částiček pylu ( $1\mu\text{m}$ )  
v kapalině nebo plynu

Vysvětlení - A.Einstein, M.Smoluchovski (1925-  
27)

Nevykompenzované nárazy molekul kapaliny na  
částici

Experimenty – J.B.Perrin (1910-15)

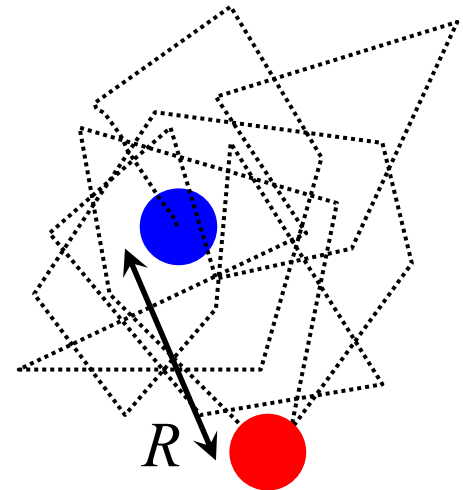
tehdejší nejpřesnější stanovení Avogadrovy  
konstanty

# Brownův pohyb

Střední kvadratická vzdálenost od původní polohy za dobu  $t$

$$\overline{R^2} = \frac{k_B T}{\pi r \eta} t$$

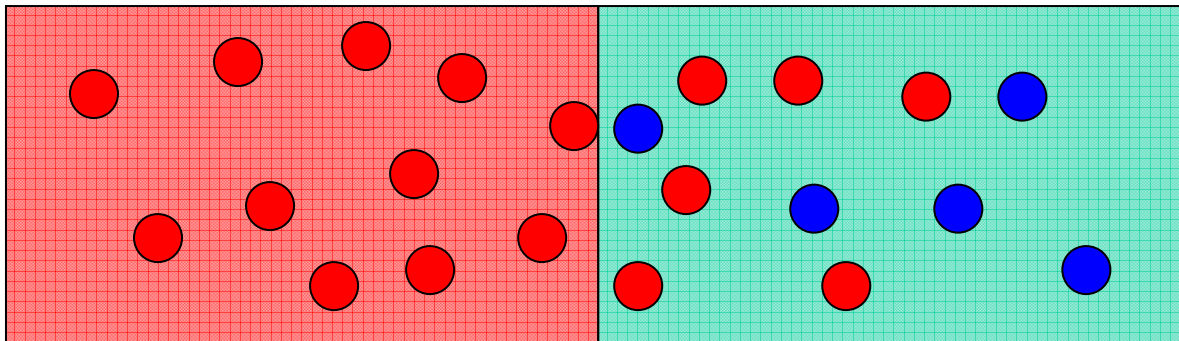
$\eta$  ... dynamická viskozita [Pa.s]



# Difuze

Transport částic – změny koncentrace

- Homo-difuze
- Hetero-difuze



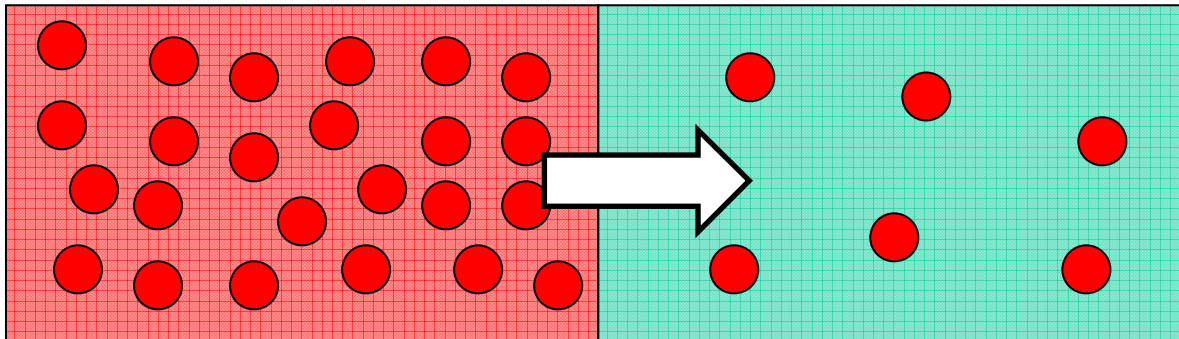
Šíření vůní, znečištění, aerosolů atd. v plynech,  
příměsí v roztocích atd.

# Difuze

- Gradient koncentrace
- Tok koncentrace – difuzní koeficient

První Fickův zákon

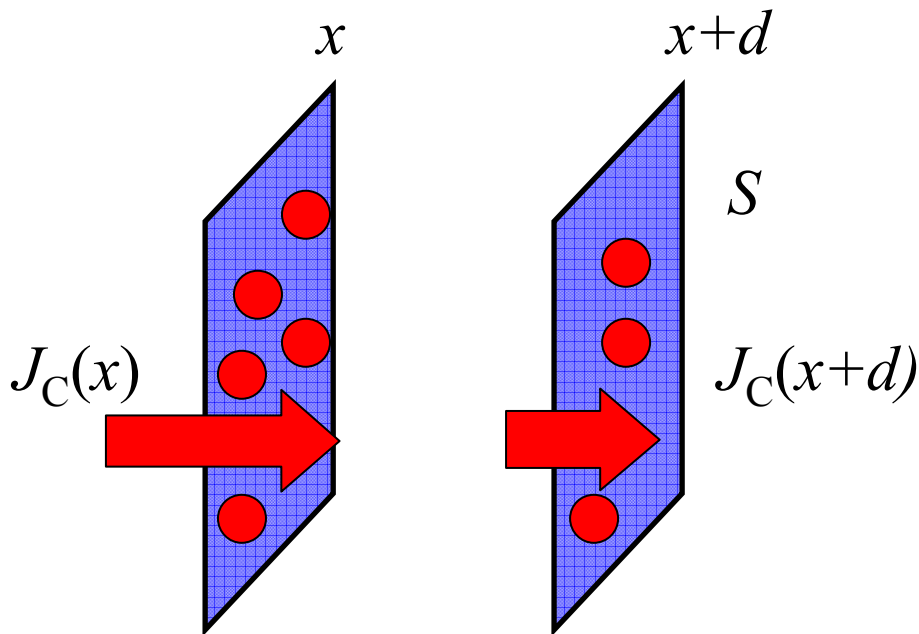
$$J_C = D \frac{\Delta C}{\Delta x}, \quad [D] = m^2 s^{-1}$$





# Druhý Fickův zákon

Změna koncentrace v objemu  $V$  je rovna rozdílu v toku koncentrace dovnitř a ven



$$V \frac{\Delta C}{\Delta \tau} = S [J_C(x+d) - J_C(x)]$$

$$\frac{\Delta C}{\Delta \tau} = \frac{\Delta J_C}{\Delta x}$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

# Difuzní koeficienty

Tabulka 6-1 Hodnoty difúzních součinitelů  $D$  některých směsí

Difundující látka	Difúzní prostředí	$D$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Teplota $T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$6,74 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{H}_2$	$\text{O}_2$	$6,97 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{H}_2$	vzduch	$6,11 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{NH}_3$	vzduch	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0
$\text{NaCl}$	voda	$1,24 \cdot 10^{-9}$	18
$\text{HCl}$	voda	$3,13 \cdot 10^{-9}$	20
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	voda	$1,01 \cdot 10^{-9}$	20
$\text{Au}$	$\text{Cu}$	$2,9 \cdot 10^{-16}$	550
$\text{Au}$	$\text{Ge}$	$5,0 \cdot 10^{-14}$	800
$\text{Au}$	$\text{Si}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	1 300
$\text{Pb}$	$\text{Pb}$	$2,1 \cdot 10^{-24}$	20
$\text{Pb}$	$\text{Pb}$	$5,8 \cdot 10^{-18}$	165
$\text{Pb}$	$\text{Pb}$	$6,7 \cdot 10^{-14}$	320

# Dynamická viskozita plynu

Nezávisí na tlaku a hustotě ideálního plynu

$$\eta = \frac{1}{4\pi r^2} \sqrt{\frac{m_0 k_B T}{\pi}}$$

Reálně ovšem na tlaku mírně závisí – pro CO<sub>2</sub>

$$10^5 \text{Pa} \quad \eta = 14.9 \cdot 10^{-6} \text{Pa}\cdot\text{s}$$

$$300 \text{Pa} \quad \eta = 14.7 \cdot 10^{-6} \text{Pa}\cdot\text{s}$$

Měřením viskozity je možno měřit průměr molekuly  $r$

# Reálné plyny

Existují vzájemná silová působení mezi molekulami

Nutno započíst další efekty – nemožnost stlačení plynu na nulový objem atd.

Aproximativní stavové rovnice

- Van der Waalsova rovnice
- Viriálový rozvoj

# Stavová rovnice neideálního plynu

J.D.van der Waals, 1873

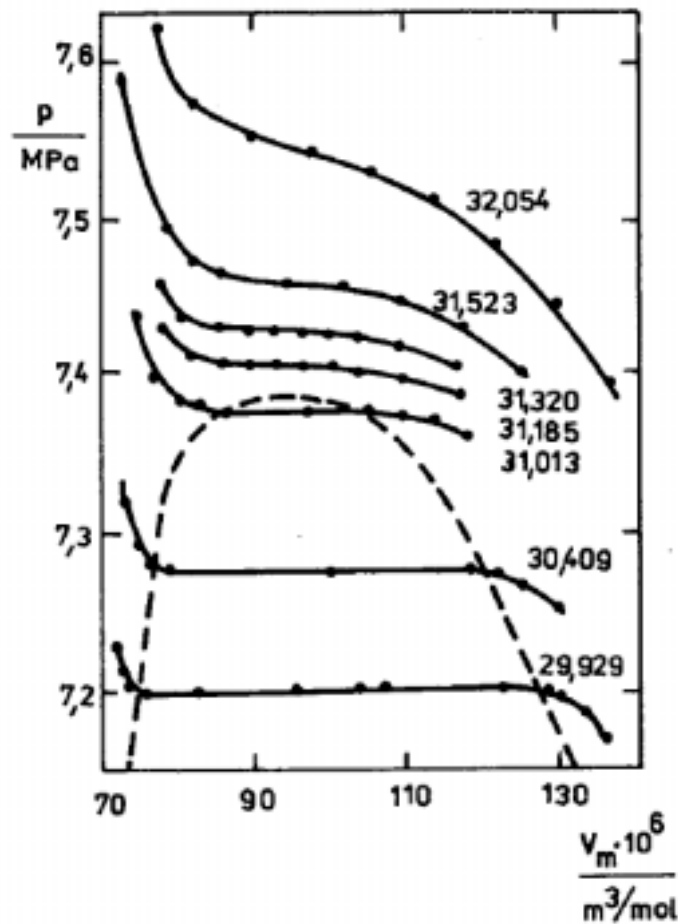
$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

Molární objem  $V_m = V/n$

Konstanty  $a, b$  charakterizují přitažlivé a odpudivé síly mezi molekulami – různé pro různé plyny

# Izotermny van der Waalsova plynu

Michels 1937 – izotermny CO<sub>2</sub>



# Van der Waalsovy koeficienty

Tabulka 7-2 Van der Waalsovy koeficienty a hodnoty kompresibilitního faktoru  $z_k$

Látka	Van der Waalsovy koeficienty		Kompresibilitní faktor $z_k$
	$a$ ( $J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$ )	$b \cdot 10^6$ ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ )	
Ar	0,134	32,2	0,308
Cl <sub>2</sub>	0,650	56,2	0,229
He	0,003 4	23,6	0,307
N <sub>2</sub>	0,135	38,6	0,291
Ne	0,209	17,0	0,255
O <sub>2</sub>	0,136	31,7	0,294
CO	0,145	39,5	0,245
CO <sub>2</sub>	0,365 7	42,84	0,275
H <sub>2</sub> O	0,552	30,4	0,226
CH <sub>4</sub>	0,229	42,75	0,286

# Viriálový rozvoj

Kompresní faktor

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots$$

Viriálové koeficienty B, C, D, ...

H.Kamerling-Onnes, 1901 – rozvoj v nekonečnou řadu

Van der Waalsova rovnice

$$B(T) = b - a/RT, \quad C(T) = b^2$$

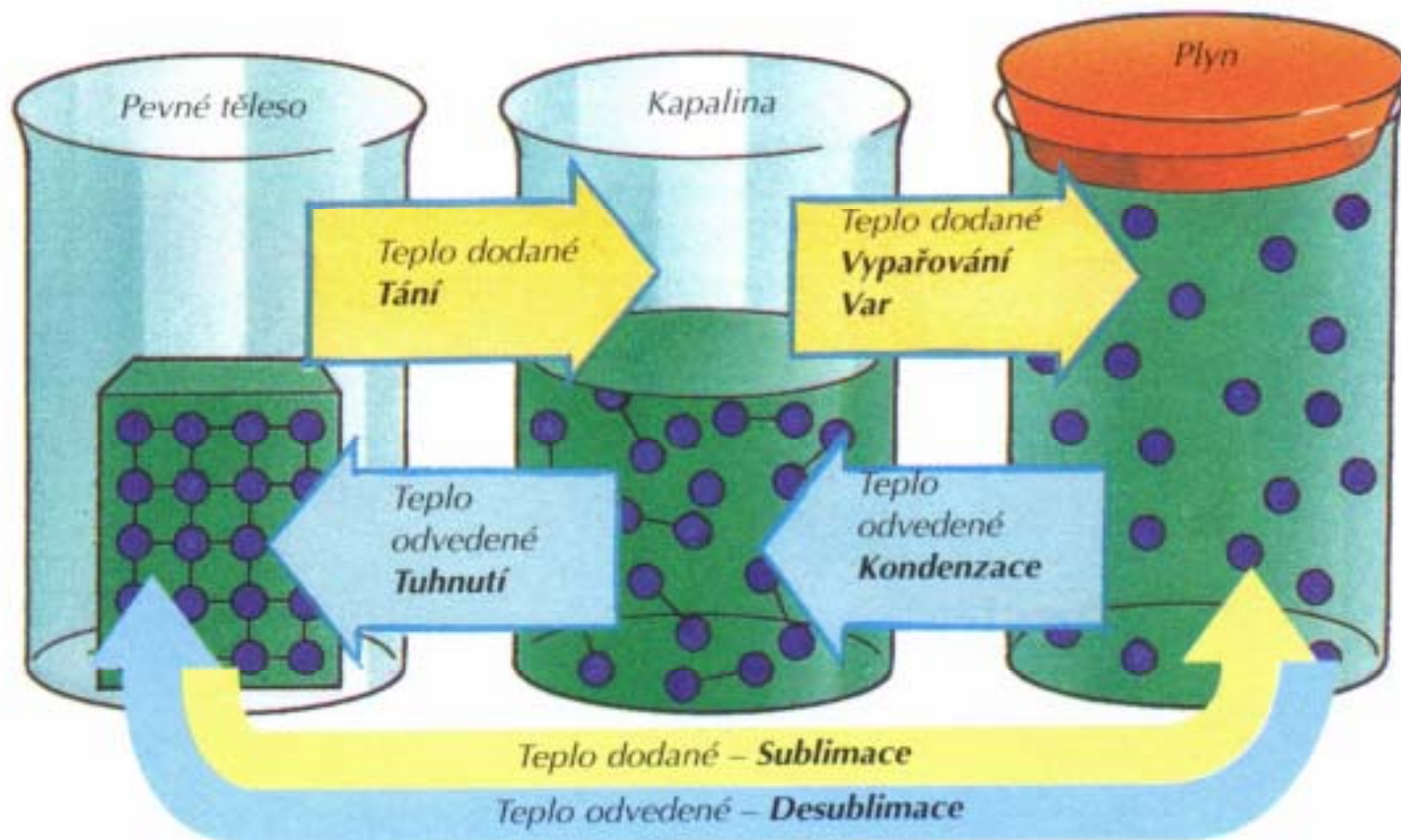


# Skupenství - fáze

- Změny skupenství
- Stavový diagram
- Kalorimetrie
- Vlhkost vzduchu

# Fázové změny

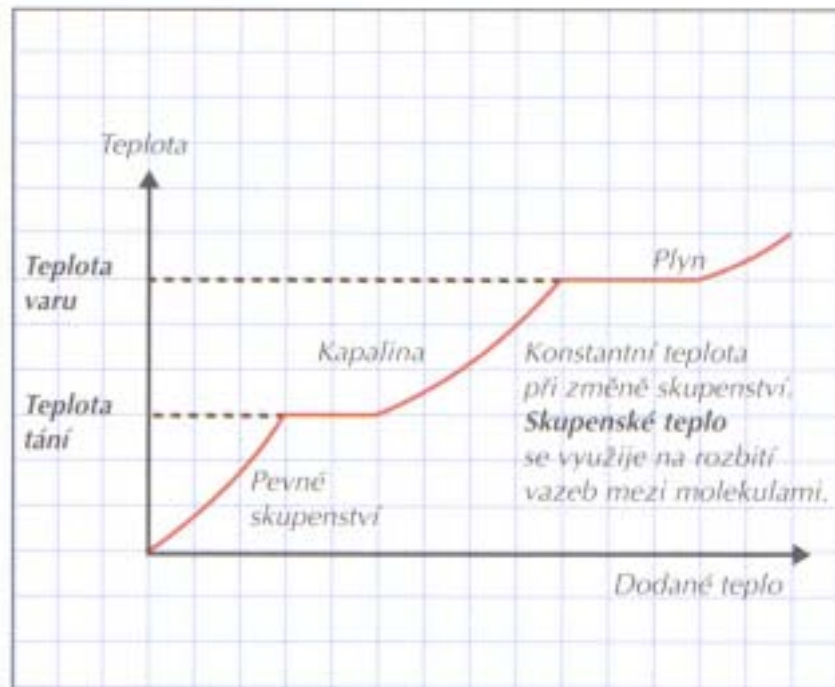
změny skupenství látky



# Skupenské teplo – růst teploty

Teplo dodávané při změně skupenství

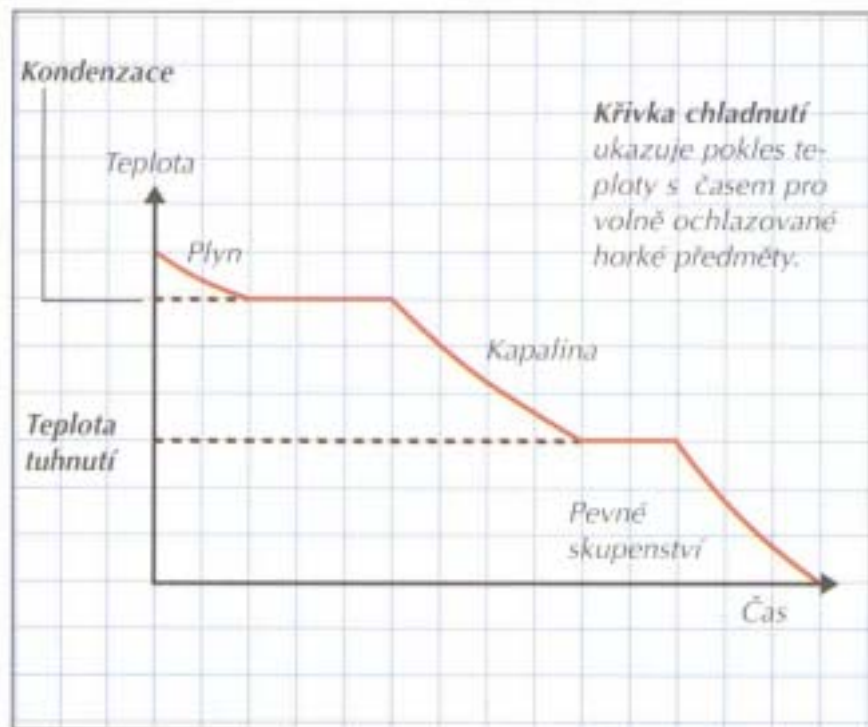
Graf ukazující růst teploty s dodaným teplem



# Skupenské teplo – pokles teploty

Teplo odevzdávané při změně skupenství

Graf ukazující pokles teploty při ochlazování předmětu



# Skupenské teplo

Teplo potřebné na změnu skupenství

- Spotřebováno na změnu např. krystalové struktury

$$L = lm$$

Měrné skupenské teplo

$$l = \frac{L}{m} \quad [Jkg^{-1}]$$

# Skupenská tepla látek

Látka	tání		var	
	$T[^\circ\text{C}]$	$l[\text{kJkg}^{-1}]$	$T[^\circ\text{C}]$	$l[\text{kJkg}^{-1}]$
Fe	1535	289	2750	6340
Cu	1084	204	2567	4790
Al	660	399	2467	10500
H <sub>2</sub> O	0	334	100	2256

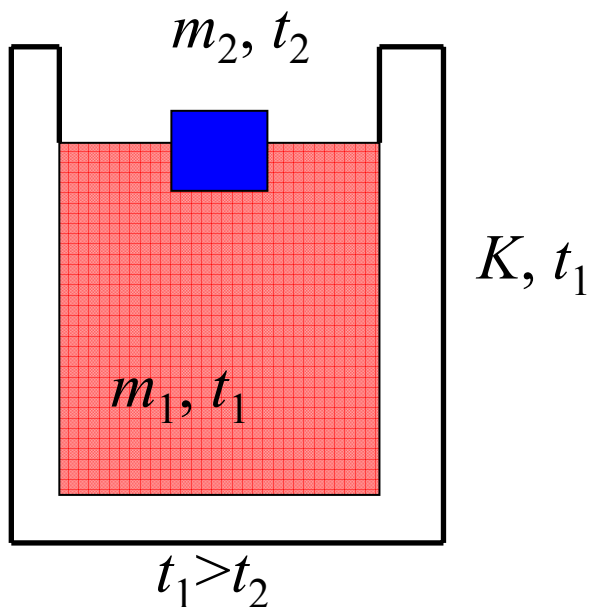
# Kalorimetrická rovnice

Zjednodušení 1. termodynamické věty pro děje, kdy se nekoná práce ( $A \ll Q$ )

$$Q_{\text{dodané}} = Q_{\text{odevzdané}}$$

# Příklad kalorimetrické rovnice

$$m_2 c_2 (t_{\text{tání}} - t_2) + m_2 l_2 + m_2 c_2' (t - t_{\text{tání}}) = m_1 c_1 (t_1 - t) + K(t_1 - t)$$



Výsledná teplota  $t_2 < t < t_1$

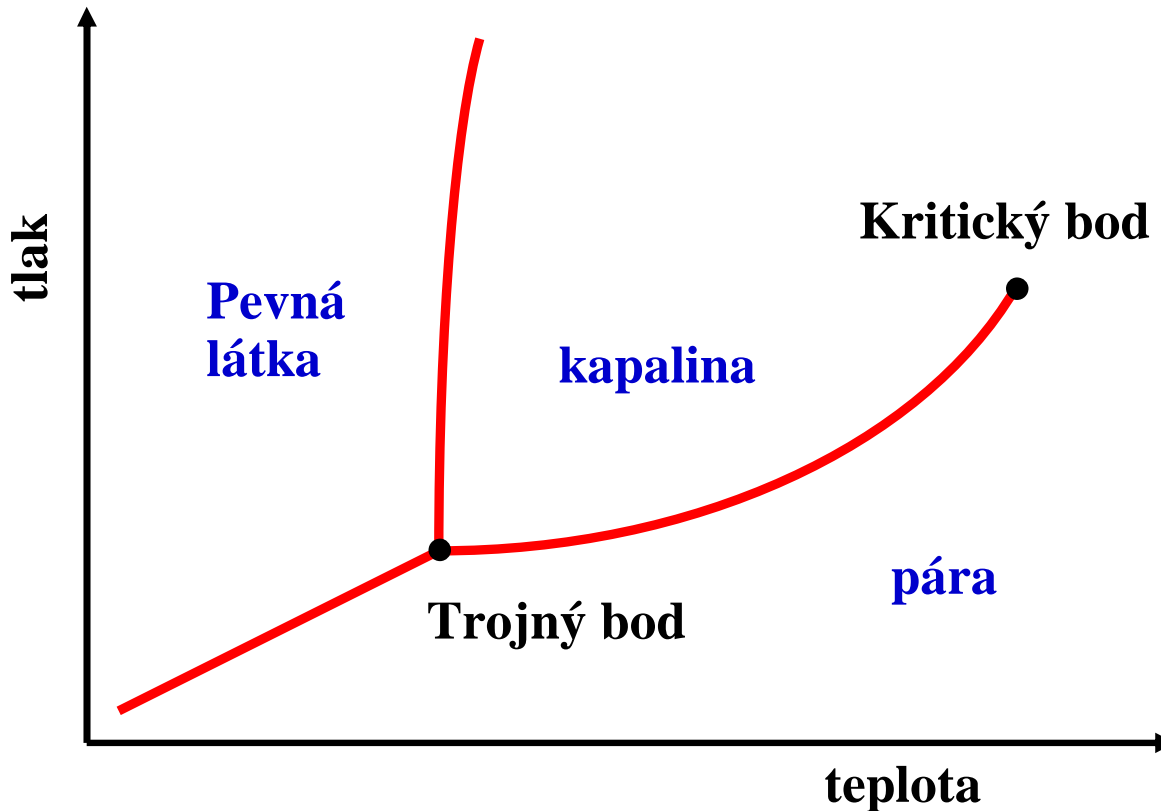
“kostka ledu ve whisky”



# Fázový diagram

Rovnováha mezi fázemi – současná existence

fází



# Clausius – Clapeyronova rovnice

Popisuje změnu teploty fázového přechodu s tlakem

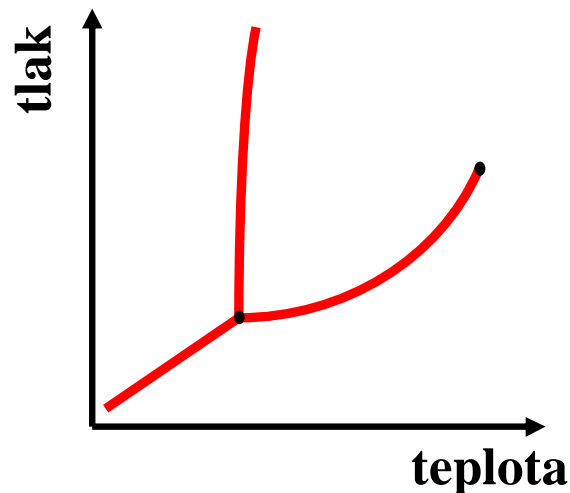
$$v_2 - v_1 = \frac{l}{T} \frac{\Delta T}{\Delta p}$$

$l$ ...skupenské teplo

$v_2, v_1=1/\rho_1$  ... měrné objemy fází

$T$ ... teplota fázového přechodu

$p$ ...tlak



# Clausius – Clapeyronova rovnice

Příklad změny teploty tání ledu s tlakem

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{(v_2 - v_1)T}{l} = -9 \cdot 10^{-8} \text{ KPa}^{-1}$$

skupenské teplo tání ledu  $l = 334000 \text{ Jkg}^{-1}$ ,

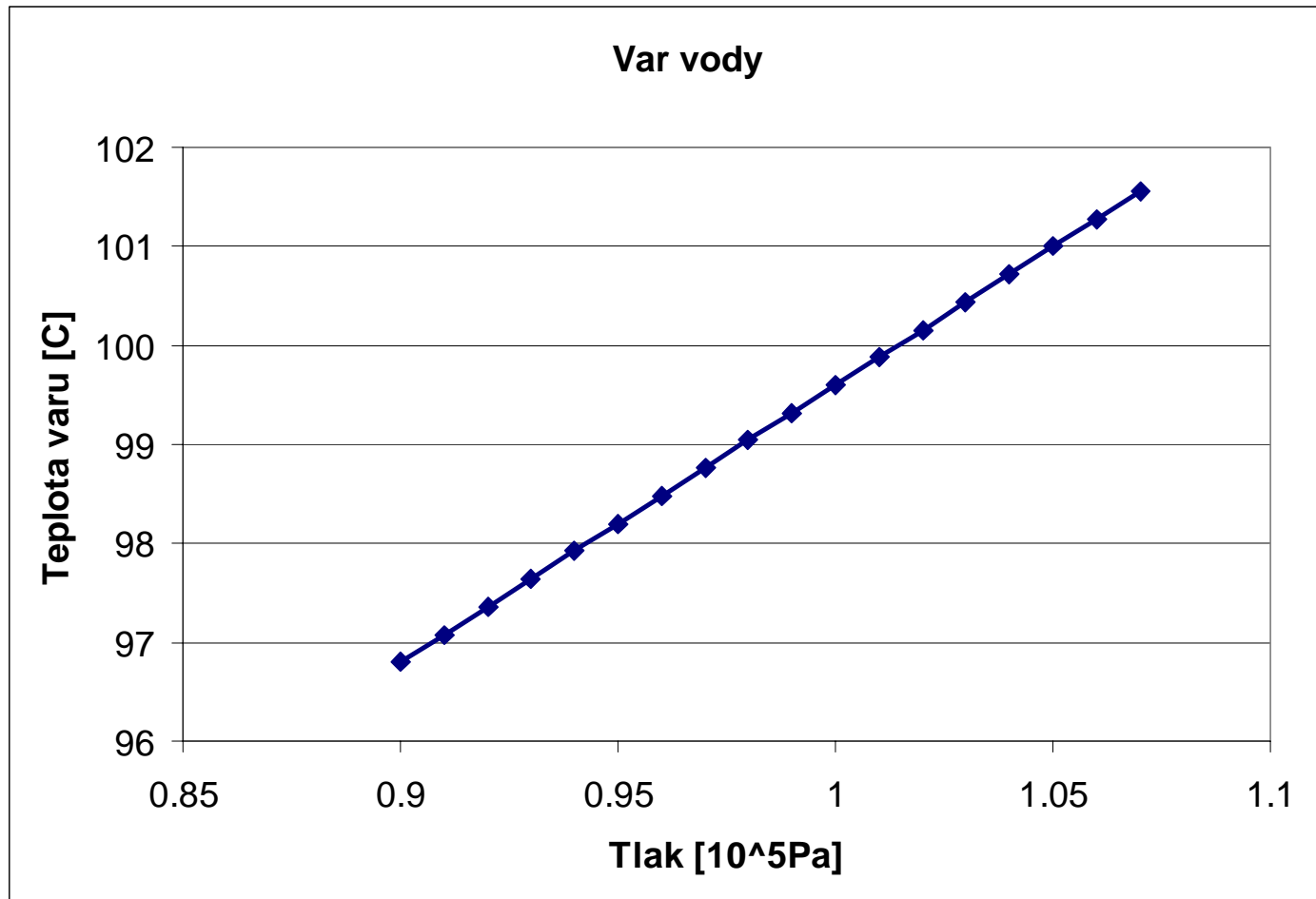
$v = 1/\rho$ ,  $\rho_2 = 1000 \text{ kgm}^{-3}$  voda,  $\rho_1 = 900 \text{ kgm}^{-3}$

led,  $T = 273 \text{ K}$  teplota tání

Změna teploty tání ledu pod bruslařem

( $S = 10^{-3} \text{ m}^2$ ,  $G = 1000 \text{ N}$ ,  $\Delta T = -0.09 \text{ K}$ )

# Teplota varu vody



# Vlhkost vzduchu

- Absolutní = hmotnost vodní páry v  $1\text{ m}^3$  vzduchu

$$\Phi = \frac{m}{V} \quad [\text{kgm}^{-3}]$$

- Relativní

$$\varphi = \frac{\Phi}{\Phi_{\text{max}}} \quad [\%]$$

Pro člověka je nejvhodnější vlhkost 65-70%

# Nasyčená pára

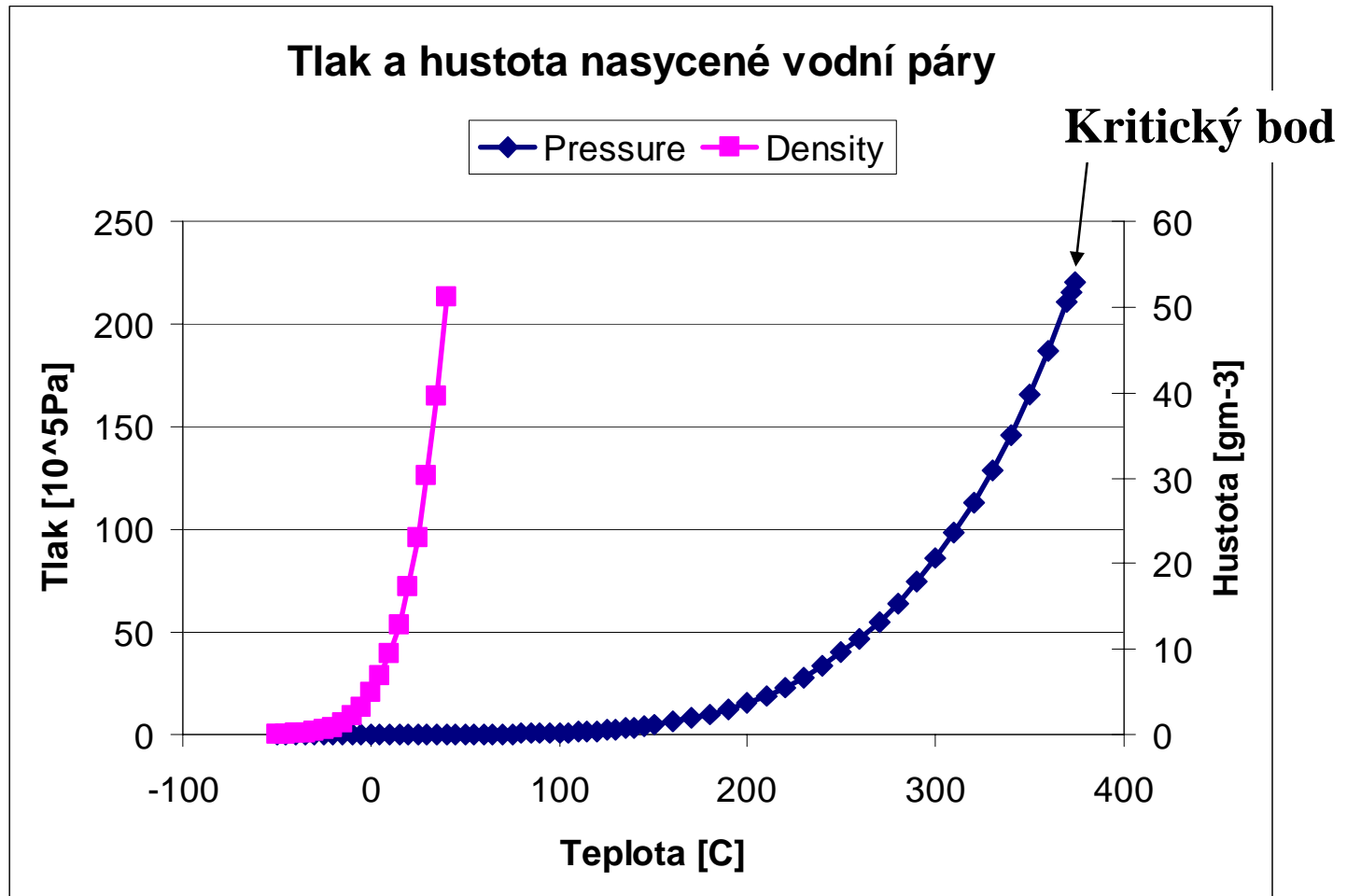
- Rovnováha mezi počtem částic vypařených a kondenzovaných

Existuje jakési maximální množství páry ve vzduchu  
 $\Phi_{\max}$

Rosný bod ( $t_s$ [°C]) – teplota kdy při daném množství par ve vzduchu začne kondenzace

$t_s < 0^\circ\text{C}$  jinovatka,  $t_s > 0^\circ\text{C}$  rosa

# Nasyčená vodní pára



# Vlhkost vzduchu, rosný bod – příklad

$t[^\circ\text{C}]$	$\Phi_{\max}[\text{gm}^{-3}]$
30	30.4
25	23.0
20	17.3
15	12.8
10	9.4
5	6.8
0	4.9
-5	3.3

50% vlhkost vzduchu při  
teplotě  $20^\circ\text{C}$ , tj.  $8.7\text{gm}^{-3}$   
vodní páry

$\Phi_{\max}=8.7\text{gm}^{-3}$   
Vodní páry jsou nasycené  
při teplotě blízké  $9^\circ\text{C}$   
Rosný bod je  $9^\circ\text{C}$



# Literatura

V prezentaci byly použity obrázky z knih:

HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J.: Fyzika (část 2 - Termodynamika), Vutium, Brno 2000

SVOBODA, E., BAKULE, R. Molekulová fyzika, Academia Praha 1992

Velká ilustrovaná encyklopedie, Fyzika, Chemie, Biologie, Fragment, Havlíčkův Brod 2000

a materiálová data z matematicko-fyzikálních tabulek:

BROŽ, J., ROSKOVEC, V., VALOUCH, M.: Fyzikální a matematické tabulky, SNTL Praha 1980