Fyzika je kolem nás (Molekulová fyzika a termika)

Studijní text pro řešitele FO a ostatní zájemce o fyziku

Ivo Volf – Miroslava Jarešová

Obsah

Slovo úvodem ...

Termika je součástí fyziky a zabývá se vznikem a průběhem tepelných jevů a dějů. Základními pojmy, z nichž tato část fyziky vychází, jsou teplota a teplo. Teplota, kterou označujeme t, θ, T, je považována v Mezinárodní soustavě jednotek SI za základní veličinu, proto je velmi obtížné ji definovat. Teplotu látky dokážeme zvyšovat nebo snižovat, dokážeme ji měřit různými způsoby, v různých teplotních stupnicích. Pro běžný život vycházíme z několika základních jevů – určujeme normální bod tání ledu (tj. teplotu tání za normálního tlaku 101 325 Pa), který označíme $t_\mathrm{t} = 0$ °C, resp. $T_\mathrm{t} = 273{,}15$ K, a bod varu vody za normálního tlaku, jež značíme $t_\mathrm{v} = 100$ °C, resp. $T_\mathrm{v} = 373{,}15$ K. Interpolací a extrapolací získáváme možnost měřit teplotu v širším spektru teplot. Teplotu neměříme přímo, ale na základě změn různých fyzikálních veličin, závisejících na změnách teploty (roztažnost, rozpínavost plynů, barva zdroje záření aj.).

Druhou důležitou veličinou v termice je teplo, které označujeme Q. Jednotkou tepla byla původně cal (kcal), odvozená ze zahřívání 1 cm^3 (nebo 1 dm^3) vody o 1 °C. Se zaváděním soustavy jednotek SI se jednotkou tepla (v souvislosti s 1. termodynamickým zákonem) stal joule, přičemž 1 cal = 4,18 J (1 kcal = 4 183 J)).

Na těchto dvou pojmech a na dalších poznatcích lze vybudovat teorii teploty a tepla, zvanou termodynamika, aniž bychom přesně tyto pojmy vymezili (u teploty to z principu nejde; teplo souvisí se změnou vnitřní energie soustavy a prací, kterou soustava vykonala, podle 1. termodynamického zákona $Q = \Delta U + W'$.

Druhý přístup k poznávání tepelných jevů a dějů je spojen s mikrostrukturou látky, s teorií molekulové stavby. Když v roce 1827 anglický biolog *Robert Brown* pozoroval pod mikroskopem chaotický pohyb drobných částic v kapalném prostředí, zjistil, že rychlost pohybu částic se s rostoucí teplotou zvyšuje. Teoretické zpracování problematiky vypracoval v roce 1905 *Albert Einstein*, přičemž vycházel z kinetické teorie látek.

V naší brožuře se budeme zabývat molekulovou strukturou látek a kinetickou teorií, pomocí nichž můžeme nalézt jinou cestu k vysvětlení tepelných jevů. Dozvíme se, že tělesa běžných rozměrů obsahují obrovské počty částic (molekul, atomů, iontů), a proto není možno používat zákonitostí známých z mechaniky pro konečný malý počet těles. Naučíme se uvažovat ve statistických rozměrech; zavedeme určité střední hodnoty veličin.

Na rozcvičení se ve vaší učebně zkuste rozhlédnout kolem sebe: zjistíte např., že učebna má délku 9,6 m, šířku 7,2 m a výšku 3,3 m, bývá v ní 24 – 32 žáků. Pokusme se určit střední plošný obsah podlahy, která připadá na jednoho žáka, střední objem vzduchu v učebně a střední hmotnost vzduchu připadající na jednoho žáka, je-li hustota vzduchu 1,2 kg $\cdot$ m^{-3}.

Označme $a = 9{,}6$ m, $b = 7{,}2$ m, $h = 3{,}3$ m, $P = ?$, $V = ?$, $m = ?$ V našich úvahách je plošný obsah podlahy 69,1 m^2, objem vzduchu v učebně je 228,1 m^3, hmotnost vzduchu v učebně je 273,7 kg. Pro $n_1 = 24$ vychází $P_1 = 2{,}9$ m^2, $V_1 = 9{,}5$ m^3, $m_1 = 11{,}4$ kg; pro $n_2 = 32$ vychází $P_2 = 2{,}2$ m^2, $V_2 = 7{,}1$ m^3, $m_2 = 8{,}6$ kg. Střední počet žáků je $n_\mathrm{s} = \dfrac{n_1 + n_2}{2}$, tedy $P_\mathrm{s} = 2{,}5$ m^2, $V_\mathrm{s} = 8{,}2$ m^3, $m_\mathrm{s} = 9{,}8$ kg.

Zatímco plošný obsah podlahy a objem učebny se takřka nemění, netěsnosti oken a dveří, popř. větrání způsobí, že dochází k výměně vydýchaného vzduchu, který obsahu vyšší procento oxidu uhličitého CO_2 za vzduch s běžnou koncentrací 21% kyslíku O_2.

A tak se spolu s námi ponořte do světa velkých čísel a malých rozměrů volných částic, které vystupují pod společným názvem *mikročástice* – molekuly, atomy, ionty...

1 Jak velké jsou „malé“ částice?

Až se dozvíme více o rozměrech a o hmotnosti malých částic, pochopíme, že v běžných tělesech jsou velmi velké počty částic, jež ani nedovedeme přesně stanovit. Současně jsou tyto částice v neustálém pohybu, mění své vzájemné vzdálenosti, a proto musíme vždy stanovovat určité střední hodnoty veličin.

Ve fyzice jsme poznali určitá nezvratná fakta, která jakoby „spadla z nebe“. Vystupují ve stejné roli jako jsou v matematice axiomy nebo definice. Pro naše výpočty se ukazuje jako velmi důležitý *Avogadrův zákon*: Stejné objemy všech plynů obsahují za stejného tlaku a teploty vždy stejný počet molekul. Za tzv. *normálních podmínek* (teplota 0 °C a tlak 101,325 kPa) je tzv. *molární objem* roven $V_{m0} = 22{,}414\,\mathrm{l} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$, přičemž je v něm obsaženo $6{,}022 \cdot 10^{23}$ částic.

Amedeo Avogadro (1776 – 1856) byl italský fyzik, který se zabýval zprvu elektřinou, ale později fyzikou plynů. Hypotézu o počtu částic v objemové jednotce formuloval v r. 1811. Avogadrovu konstantu vypočetl poprvé *Johann Loschmidt* v roce 1865. Dnes je tato konstanta definována jako celkový počet atomů v 0,012 kg izotopu uhlíku $^{12}_{6}\mathrm{C}$; to je stabilní izotop obsahující v jádře 6 protonů a 6 neutronů. Avogadrova konstanta se stále upřesňuje na základě experimentů:

$$N_\mathrm{A} = (6{,}022\,141\,5 \pm 0{,}000\,001\,0) \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}.$$

Zaokrouhlenou hodnotu cca $6{,}02 \cdot 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ budeme využívat v našich výpočtech.

Obr. 1 A. Avogadro

Druhým východiskem pro naše úvahy bude *Mendělejevova periodická soustava prvků*, kterou znáte z hodin chemie i fyziky. *Dmitrij Ivanovič Mendělejev* (1834 – 1907) byl ruský chemik, objevitel periodického zákona prvků z roku 1869. Mendělejev publikoval svou první tabulku prvků v časopise Ruské chemické společnosti v roce 1869, o rok později pak předložil tabulku přesnější, doplněnou o další prvky. Práce z roku 1870 měla název *Přirozená soustava prvků a její použití k udání vlastností prvků dosud neobjevených.* S tabulkou souvisejí i další základní informace o prvcích, případně látkách, mj. hustoty látek.

Obr. 2 D. I. Mendělejev

1.1 Hmotnost částic

Označme molární hmotnost M_m; potom hmotnost jedné částice (molekuly, atomu) m_1 určíme jako

$$m_1 = \frac{M_\mathrm{m}}{N_\mathrm{A}} = M_\mathrm{r} \cdot m_\mathrm{u}.[1]$$

Příklad 1 – hmotnosti atomů

Určete hmotnost atomu vodíku, zlata, stříbra, železa a uranu 238.

Řešení

Vodík H: $M_\mathrm{m} = 1{,}008\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$, $m_\mathrm{H} = \dfrac{1{,}008}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{g} = 1{,}67 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$.

Zlato Au: $M_\mathrm{m} = 0{,}197\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, $m_\mathrm{Au} = \dfrac{0{,}197}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{kg} = 32{,}7 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$.

Stříbro Ag: $M_\mathrm{m} = 0{,}108\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, $m_\mathrm{Ag} = \dfrac{0{,}108}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{kg} = 17{,}9 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$.

Železo Fe: $M_\mathrm{m} = 0{,}056\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, $m_\mathrm{Fe} = \dfrac{0{,}056}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{kg} = 9{,}3 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$.

Uran 238 U: $M_\mathrm{m} = 0{,}238\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, $m_\mathrm{U} = \dfrac{0{,}238}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{kg} = 39{,}5 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$.

Příklad 2 – atomová hmotnostní jednotka

Určete atomovou hmotnostní jednotku.

Řešení

Atomová hmotnostní jednotka m_u vychází z hmotnosti atomu uhlíku $^{12}_{6}C$; $M_\mathrm{m} = 0{,}012\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$, $m_\mathrm{C} = \dfrac{0{,}012}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{kg} = 1{,}99 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{kg}$. Jedna hmotnostní jednotka

$$m_\mathrm{u} = \frac{1}{12} m_\mathrm{C} = 1{,}66 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}.$$

[1] Ve starší literatuře bychom také mohli nalézt, že místo m_u se atomová hmotnostní jednotka značí u.

1.2 Objem jednoho molu vybraných látek

Molární objem stanovíme na základě molární hmotnosti M_m a hustoty látky ϱ. Potom

$$V_\mathrm{m} = \frac{M_\mathrm{m}}{\varrho}.$$

Příklad 3 – molární objem prvků při teplotě 20 °C

Stanovte molární objem zlata, stříbra, železa, uranu 238 a uhlíku při teplotě 20 °C.

Řešení

Zlato Au: $M_\mathrm{m} = 0{,}197\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 19\,290\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_\mathrm{m} = \frac{0{,}197}{19\,290}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 10{,}2\cdot 10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 10{,}2\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Stříbro Ag: $M_\mathrm{m} = 0{,}108\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 10\,500\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_\mathrm{m} = \frac{0{,}108}{10\,500}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 10{,}3\cdot 10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 10{,}3\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Železo Fe: $M_\mathrm{m} = 0{,}056\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 7\,860\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_\mathrm{m} = \frac{0{,}056}{7\,860}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 7{,}1\cdot 10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 7{,}1\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Uran 238 U: $M_\mathrm{m} = 0{,}238\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 19\,050\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_\mathrm{m} = \frac{0{,}238}{19\,050}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 1{,}25\cdot 10^{-5}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 12{,}5\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Uhlík C: $M_\mathrm{m} = 0{,}012\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 2\,300\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_\mathrm{m} = \frac{0{,}012}{2\,300}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 5{,}22\cdot 10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 52{,}2\ \mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Příklad 4 – molární objem plynných látek

Stanovte molární objem následujících plynných látek: vodíku H_2, kyslíku O_2, dusíku N_2, ozonu O_3 a oxidu uhličitého CO_2 za normálních podmínek. Potřebné údaje vyhledejte v tabulkách.

Řešení

Budeme postupovat obdobně jako v příkladu 3, tj. použijeme vztah $V_\mathrm{m} = \dfrac{M_\mathrm{m}}{\varrho}$.
Požadované údaje nalezneme v MFCH tabulkách [1] na str. 153.
Vodík H_2: $M_\mathrm{m} = 0{,}002\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 0{,}008\,9\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_\mathrm{m0} = \frac{0{,}002}{0{,}008\,9}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}47\cdot 10^{-3}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}47\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Kyslík O_2: $M_\mathrm{m} = 0{,}032\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 1{,}409\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_{\mathrm{m0}} = \frac{0{,}032}{1{,}409}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}71\cdot 10^{-3}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}71\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Dusík N_2: $M_\mathrm{m} = 0{,}028\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 1{,}24\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_{\mathrm{m0}} = \frac{0{,}028}{1{,}24}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}58\cdot 10^{-3}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}58\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Ozon O_3: $M_\mathrm{m} = 0{,}048\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 2{,}114\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_{\mathrm{m0}} = \frac{0{,}048}{2{,}114}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}71\cdot 10^{-3}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}71\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Oxid uhličitý CO_2: $M_\mathrm{m} = 0{,}044\ \mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$, $\varrho = 1{,}951\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$,

$$V_{\mathrm{m0}} = \frac{0{,}044}{1{,}951}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}55\cdot 10^{-3}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}55\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}}.$$

Z řešení příkladu 4 můžeme udělat závěr, že za normálních podmínek, tj. při teplotě 0 °C a tlaku 101 325 Pa má 1 mol plynné látky přibližně stejný objem. Přesnější měření jen potvrzují, že Avogadrův zákon platí jen přibližně. Hodnota $V_\mathrm{m} = 22{,}41\ \mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}} = 22{,}41\ \mathrm{l\cdot mol^{-1}}$ je stanovena pro ideální plyn na základě měření provedených s velmi zředěnými reálnými plyny.

1.3 Objem připadající na jednu částici

Protože 1 mol různých látek obsahuje $N_\mathrm{A} = 6{,}0\cdot 10^{23}$ entit, tj. atomů nebo molekul, můžeme stanovit objem, připadající na jednu z těchto částic užitím vztahu

$$V_1 = \frac{V_{\mathrm{m0}}}{N_\mathrm{A}}.$$

Příklad 5 – objem atomu

Stanovte objem připadající na jeden atom prvků z příkladu 3 a objem připadající na jednu molekulu z příkladu 4.

Řešení

Při řešení použijeme vztah

$$V_1 = \frac{V_{\mathrm{m0}}}{N_\mathrm{A}}.$$

Zlato Au: $V_1 = \dfrac{10{,}2\cdot 10^{-6}}{6{,}02\cdot 10^{23}}\ \mathrm{m^3} = 1{,}69\cdot 10^{-29}\ \mathrm{m^3}$.

Stříbro Ag: $V_1 = \dfrac{10{,}3\cdot 10^{-6}}{6{,}02\cdot 10^{23}}\ \mathrm{m^3} = 1{,}71\cdot 10^{-29}\ \mathrm{m^3}$.

Železo Fe: $V_1 = \dfrac{7{,}1 \cdot 10^{-6}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{m}^3 = 1{,}18 \cdot 10^{-29}\ \mathrm{m}^3$.

Uran 238 U: $V_1 = \dfrac{12{,}5 \cdot 10^{-6}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{m}^3 = 2{,}08 \cdot 10^{-29}\ \mathrm{m}^3$.

Uhlík C: $V_1 = \dfrac{52{,}2 \cdot 10^{-6}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{m}^3 = 8{,}67 \cdot 10^{-29}\ \mathrm{m}^3$.

Pro plyny by molární objem měl být jednotně $V_{\mathrm{m0}} = 22{,}41 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$. Na jednu částici pak připadá objem $V_1 = \dfrac{22{,}41 \cdot 10^{-3}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{m}^3 = 37{,}23 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{m}^3$.

Příklad 6 – krychlové buňky

Kdyby se nám podařilo vytvořit soustavu krychlových buněk na sebe nastavených, potom by $\sqrt[3]{V_1}$ představovala hranu krychliček a současně i přibližné rozměry částic. V našem případě určete přibližné rozměry částic zlata, stříbra, železa, uranu 238 a uhlíku za normálních podmínek.

Řešení

Zlato: $d_{\mathrm{Au}} = \sqrt[3]{1{,}69 \cdot 10^{-29}}\ \mathrm{m} = 2{,}57 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$,
stříbro: $d_{\mathrm{Ag}} = \sqrt[3]{1{,}71 \cdot 10^{-29}}\ \mathrm{m} = 2{,}58 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$,
železo: $d_{\mathrm{Fe}} = \sqrt[3]{1{,}18 \cdot 10^{-29}}\ \mathrm{m} = 2{,}28 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$,
uran 238: $d_{\mathrm{U}} = \sqrt[3]{2{,}08 \cdot 10^{-29}}\ \mathrm{m} = 2{,}75 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$,
uhlík: $d_{\mathrm{C}} = \sqrt[3]{8{,}67 \cdot 10^{-29}}\ \mathrm{m} = 4{,}43 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}$,

1.4 Jak se liší teorie a skutečnost

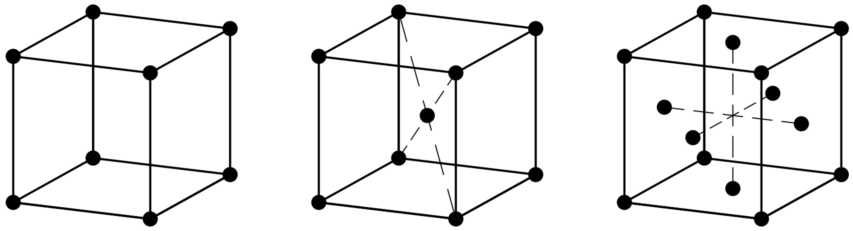
Na příkladu železa si ukážeme, jak vzdálenost mezi částicemi závisí i na jejich uspořádání.

Příklad 7 – železo α, γ a polonium

Fázové modifikace jsou určeny uspořádáním atomů železa v krystalické mřížce. Železo α má krystalickou mřížku kubickou prostorově centrovanou. Toto železo existuje při teplotě nižší než 911 °C a je feromagnetické. Železo γ má krystalickou mřížku kubickou plošně centrovanou. Existuje v intervalu teplot 900 °C až 1 400 °C, je paramagnetické. Krystalickou mřížku kubickou prostou (vyskytuje se v přírodě velmi zřídka) má např. radioaktivní prvek polonium α, který má hustotu $9\,500\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{-3}$. Hustotu železa je $7\,860\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{-3}$ považujte pro obě dvě modifikace železa za stálou. Určete rozměry mřížek polonia α a železa α, γ.

Řešení

Nejprve si načrtneme všechny tři mřížky (obr. 3).



Obr. 3 Krystalická mřížka kubická

Prostá kubická krystalová mřížka má 8 atomů, které se nacházejí ve vrcholech. Vzhledem k tomu, že každý vrchol je společný pro 8 elementárních buněk, připadá na každou elementární buňku $\frac{1}{8} \cdot 8 = 1$ atom. V jednom molu je tedy N_A krychliček. Označme a délku hrany krychličky (tzv. *mřížkový parametr*). Potom platí $\varrho = \frac{M_\mathrm{m}}{a^3 \cdot N_\mathrm{A}}$, z čehož

$$a_1 = \sqrt[3]{\frac{M_\mathrm{m}}{\varrho N_\mathrm{A}}}.$$

Pro polonium alfa je $a_1 = \sqrt[3]{\frac{0{,}213}{9\,500 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}}\ \mathrm{m} = 0{,}334\ \mathrm{nm}$.

V prostorově centrované kubické mřížce je uprostřed každé krychličky ještě navíc jeden atom (obr. 3 b)), na každou elementární buňku tedy připadají $\frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$ atomy. Na 1 mol pak připadá $\frac{1}{2} N_\mathrm{A}$ elementárních buněk. Délka hrany krychličky pak je

$$a_2 = \sqrt[3]{\frac{M_\mathrm{m}}{\varrho \cdot \frac{1}{2} N_\mathrm{A}}}.$$

Pro železo alfa pak je $a_2 = \sqrt[3]{\frac{0{,}056}{7\,860 \cdot \frac{1}{2} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}}\ \mathrm{m} = 0{,}287\ \mathrm{nm}$.

V plošně centrované elementární buňce je uprostřed každé stěny krychličky 1 atom, každá stěna je však společná dvěma elementárním buňkám. Počet atomů na jednu elementární buňku je tedy $\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$. Na 1 mol pak připadá $\frac{1}{4} N_A$ elementárních buněk. Délka hrany elementární buňky pak je

$$a_3 = \sqrt[3]{\frac{M_m}{\varrho \cdot \frac{1}{4} N_A}}.$$

Pro železo gama pak je $a_3 = \sqrt[3]{\frac{0{,}056}{7\,860 \cdot \frac{1}{4} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}}$ m $= 0{,}362$ nm.

Uspořádání krystalické mřížky tedy určuje vzdálenosti mezi částicemi a tím i fyzikální vlastnosti železa alfa a železa gama.

1.5 Vzdálenosti částic a fáze látky

Voda v kapalném stavu má při teplotě 20 °C hustotu 998 kg · m^{-3}. Sytá vodní pára má při teplotě 20 °C tlak 2 333 Pa a hustotu 17,3 g · m^{-3}. Suchý vzduch o teplotě 20 °C a za normálního tlaku má hustotu 1,20 kg · m^{-3}.

Příklad 8 – střední vzdálenost molekul

Určete střední vzdálenost dvou molekul vody, syté vodní páry při teplotě 20 °C a molekul plynů tvořících vzduch – O_2, N_2 při teplotě 20 °C a za normálního tlaku.

Řešení

Voda H_2O v kapalném stavu má molární hmotnost $M_m = 0{,}018$ kg · mol^{-1}, tedy molární objem je $V_m = \frac{M_m}{\varrho} = 18 \cdot 10^{-6}$ m^3 · mol^{-1}. Střední objem připadající na jednu částici je $V_1 = \frac{V_m}{N_A} = \frac{18 \cdot 10^{-6}}{6{,}02 \cdot 10^{23}}$ m$^3 = 2{,}99 \cdot 10^{-29}$ m^3. Střední vzdálenost mezi dvěma sousedními molekulami je tedy

$$d_1 = \sqrt[3]{2{,}99 \cdot 10^{-29}}\ \mathrm{m} = 3{,}1 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m} = 0{,}31\ \mathrm{nm}.$$

Voda H_2O ve stavu syté vodní páry má hustotu 17,3 g · m^{-3}, tedy molární objem je $V_m = \frac{M_m}{\varrho} = \frac{0{,}018}{17{,}3 \cdot 10^{-3}}$ m^3 · mol^{-1} $= 1{,}04$ m^3 · mol^{-1}. Střední

objem připadající na jednu částici je $V_1 = \dfrac{V_\mathrm{m}}{N_\mathrm{A}} = \dfrac{1{,}04}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{m}^3 =$
$= 1{,}73 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{m}^3$.

$$d_2 = \sqrt[3]{1{,}73 \cdot 10^{-24}}\ \mathrm{m} = 1{,}2 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{m} = 12{,}0\ \mathrm{nm}.$$

Pokud jde o vzduch, potom v MFCh tabulkách nalezneme molární hmotnost pro kyslík $M_\mathrm{m} = 0{,}032\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$, pro dusík $M_\mathrm{m} = 0{,}028\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$. Vzhledem k poměru obou plynů asi 1 : 4, je pro vzduch možno brát molární hmotnost $M_\mathrm{m} = \dfrac{1}{5}(0{,}032 + 4 \cdot 0{,}028)\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1} = 0{,}0288\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$. Molární objem je $V_\mathrm{m} = \dfrac{M_\mathrm{m}}{\varrho} = \dfrac{0{,}0288}{1{,}20}\ \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1} = 0{,}024\ \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$. Střední objem připadající na jednu částici je $V_1 = \dfrac{V_\mathrm{m}}{N_\mathrm{A}} = \dfrac{0{,}024}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{m}^3 = 3{,}99 \cdot 10^{-26}\ \mathrm{m}^3$.

$$d_3 = \sqrt[3]{3{,}99 \cdot 10^{-26}}\ \mathrm{m} = 3{,}42 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m} = 3{,}42\ \mathrm{nm},$$

což je asi 10krát větší vzdálenost než v případě molekul vody.

Shrnutí

Na závěr této kapitoly můžeme provést shrnutí:

- K vytvoření modelu založeném na představě molekulární stavby látek vystačíme se znalostí Mendělejevovy periodické tabulky prvků, Avogadrovy konstanty N_A a vztahem pro výpočet molární hmotnosti $M_\mathrm{m} = M_\mathrm{r} \cdot 10^{-3}\ \mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$.
- Běžná tělesa kolem nás obsahují velký počet částic - řádově více než 10^{20}.
- Hmotnost částic je velmi malá, řádově $(10^{-27} - 10^{-25})$ kg.
- Prostor mezi částicemi pevných a kapalných látek je zanedbatelný, a proto jsou látky pevné a kapalné málo stlačitelné.
- Vzdálenosti mezi molekulami (atomy, ionty) u látek plynných jsou za normálních podmínek asi desetkrát větší než rozměry částic, proto je lze poměrně dobře stlačit.
- V modelu molekulové struktury předpokládáme existenci pohybu částic. Rychlost pohybu částic závisí na teplotě látky (Brownův pohyb).
- Z výše uvedeného plyne, že při popisu chování částic nelze užít zákonů známých z mechaniky hmotného bodu nebo mechaniky soustavy hmotných bodů; proto musíme využívat znalostí statistické fyziky a určovat střední hodnoty fyzikálních veličin.

Cvičení 1

Všechny úlohy řešte za normálních podmínek.

1. Odhadněte počet molekul obsažených v železném závaží o hmotnosti 100 g.

2. Určete objem připadající v hliníku na jeden atom, má-li hliník krychlovou plošně centrovanou elementární buňku.

3. Určete počet volných elektronů obsažených v měděném vodiči o průměru 1 mm a délce 10 cm. Uvažujte, že na každý atom mědi připadá jeden volný elektron.

4. Určete objem vody o látkovém množství 1 mol.

5. Kolik molů vzduchu je obsaženo v místnosti o rozměrech 3 m $\times$ 3 m $\times$ 2,5 m za normálních podmínek?

2 Stavová rovnice

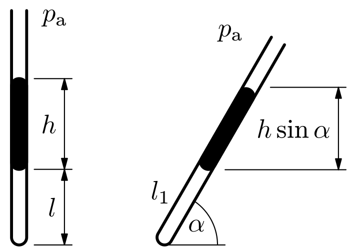
Na tepelné děje a jevy můžeme pohlížet dvěma způsoby: z hlediska termodynamiky, které používá pojmy teplota a teplo, o nichž nebudeme více pátrat, a z hlediska částicové statistické fyziky. Termodynamika nás vede ke kvantitativnímu popisu, molekulová fyzika nám pak umožňuje podat modelová vysvětlení o tom, jak a proč děje a jevy probíhají.

2.1 Ideální plyn

V této části se zaměříme na tepelné děje v plynech. Plynné těleso popíšeme veličinami hmotnost m, objem V, tlak p, teplota T (nebo t) druh plynu bude charakterizován molární hmotností M_{m}. Hustota plynu ϱ je již nadbytečný údaj, stanovíme ji pomocí veličin m a V, tj. $\varrho = \dfrac{m}{V}$.

Na základě provedených experimentů s plyny můžeme i ve školní fyzikální laboratoři dospět k zajímavým závěrům, o kterých se dále zmíníme.

Meldova trubice je silnostěnná kapilára, do níž vpravíme sloupec rtuti o délce h, který uzavře na zataveném konci sloupec vzduchu o délce l. Vnější tlak vzduchu označíme p_{a}, tlak vzduchu v kapiláře bude v tomto případě $p = p_{\mathrm{a}} + \varrho g h$, kde ϱ je hustota rtuti. Když trubici nakloníme o úhel α (obr. 4), zmenší se tlak vzduchu uzavřeného v trubici na $p_1 = p_{\mathrm{a}} + \varrho g h \sin\alpha$, zvětší se délka sloupce vzduchu l_1 i objem $V_1 = l_1 S$.



Obr. 4 Meldova trubice

Bude-li volný konec trubice bude ve vodorovné poloze, bude $h\sin\alpha = 0$, pro případ, že bude trubice směřovat dolů, bude $h\sin\alpha < 0$. Když budeme otáčet trubicí se změnou úhlu 30°, získáme 12 hodnot do tabulky, pro každou dvojici hodnot určíme $p_i l_i$ (průřez trubice se nemění). Ze získaných výsledků dospějeme ke známému *Boylovu – Mariottovu zákonu*

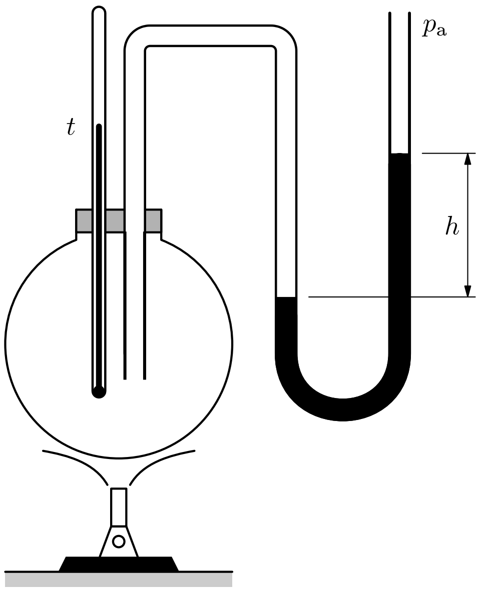
$$p \cdot V = konst.$$

pro $T = konst.$, neboť teplota při měření byla stálá.

Další měření, které bychom mohli provést, je znázorněno na obr. 5. Jestliže uzavřeme nádobu se vzduchem a máme možnost tento vzduch zahřívat, můžeme sledovat závislost objemu nebo tlaku na teplotě[2]. Dospějeme tak k zákonům

[2]Schéma znázorněné na obr. 5 představuje model tzv. *pVT přístroje* používaného k ověření stavové rovnice.

Gay-Lussacovu či *Charlesovu*. Pro $p = konst.$ je potom $V = V_0(1 + \gamma t)$, pro $V = konst.$ je $p = p_0(1 + \gamma t)$. Číselně konstanta $\gamma \doteq 0{,}003\,6\overline{7}$, odkud $\dfrac{1}{\gamma} \doteq 273$.



Obr. 5 Zahřívání vzduchu

Upravíme tedy všechny tři vztahy mezi stavovými veličinami p, V a T. Z předchozího textu víme, že $V = V_0\left(1 + \dfrac{1}{273}t\right) = V_0\dfrac{273 + t}{273}$. Tento vztah upravíme zavedením nové teplotní stupnice, pro níž

$$\{T_0\} = 0 + 273, \qquad \{T\} = \{t\} + 273.$$

Potom platí

Gay-Lussacův zákon: $p = p_0 = konst.$, $V = V_0 \cdot \dfrac{T}{T_0} \Rightarrow \dfrac{V}{T} = \dfrac{V_0}{T_0}$.

Charlesův zákon: $V = V_0 = konst.$, $p = p_0\dfrac{T}{T_0} \Rightarrow \dfrac{p}{T} = \dfrac{p_0}{T_0}$.

Boylův-Mariottův zákon: $T = T_0 = konst.$, $pV = p_0V_0$.

Z výše uvedených vztahů je možno si povšimnout, že jmenované tři vztahy lze sjednotit do jednoho vztahu

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}, \tag{1}$$

z něhož jednotlivé zákony získáme vydělením veličin podle předpokladů (v prvním vztahu položíme $p = p_0$, druhém $V = V_0$, třetím $T = T_0$).

Považujme uvedenou stavovou rovnici ideálního plynu zatím za hypotézu, kterou budeme ověřovat experimentálně (ve školním fyzikálním kabinetu může být k dispozici aparatura speciálně pro tento pokus – již dříve uvedený pVT přístroj k ověření stavové rovnice ideálního plynu).

Za normálních podmínek, tj. pro $p_0 = 101\,300$ Pa, $T_0 = 273{,}15$ K, získáme pro 1 mol vzduchu, tj. $V_{\mathrm{m}0} = 22{,}41\ \mathrm{l} = 22{,}41 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m}^3$ podíl

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{101\,300 \cdot 22{,}41 \cdot 10^{-3}}{273{,}15}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 8{,}31\ \mathrm{J \cdot K^{-1}},$$

Vzhledem k tomu, že se vypočtená konstanta vztahuje k 1 molu plynu, nazýváme ji *molární plynová konstanta* R a platí $R = 8{,}31\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$. Stavová rovnice ideálního plynu pak přechází pro 1 mol na jednoduchý tvar

$$pV_{\mathrm{m}} = RT,$$

kde V_{m} je tzv. *molární objem.* Tuto rovnici lze pro n molů pak přepsat na tvar

$$pV = nRT = \frac{m}{M_{\mathrm{m}}} RT = \frac{N}{N_{\mathrm{A}}} RT.$$

Výše uvedená stavová rovnice plynů platí pro ideální plyn, u něhož jsme předpokládali nulový objem částic a jejich chování bylo ovlivněno jen nárazy na stěny nádoby a vzájemnými srážkami. Mezi srážkami se předpokládalo, že částice se pohybují jen rovnoměrně a přímočaře.

2.2 Van der Waalsova stavová rovnice

Vezmeme-li stavovou rovnici $pV = nRT$, kde nRT dosahuje určité hodnoty, potom pro $p \to \infty$ nutně $V \to 0$. Avšak, je třeba si uvědomit, že skutečné plyny se liší od plynu ideálního vlastním objemem molekul a vzájemným působením těchto molekul. Proto v tomto tvaru nelze stavovou rovnici pro reálný plyn použít.

Do stavové rovnice ideálního plynu je třeba zavést určité korekce, které by toto vše zohlednily. Úpravu této stavové rovnice, která by toto vše brala v úvahu, navrhl holandský fyzik van der Waals, a to tak, že do stavové rovnice ideálního plynu zavedl dva korekční členy: první člen na vnitřní tzv. *kohezní* tlak p_i a druhý člen b na vlastní objem molekul. Korekce na vnitřní tlak vyplývá ze vzájemného silového pohybu mezi molekulami. Ruší se sice vzájemný silový účinek mezi molekulami uvnitř plynu, avšak molekuly v blízkosti stěny nádoby, která uzavírá plyn, jsou od okolních molekul vystaveny koheznímu tlaku směřujícímu dovnitř plynu. Experimenty i teorie potvrdily, že tento vnitřní tlak je přímo úměrný druhé mocnině hustoty plynu. Vzhledem k tomu, že hustota a objem jsou dvě nepřímo úměrné veličiny, je možno kohezní tlak psát ve tvaru $p_i = \dfrac{a}{V_{\mathrm{m}}^2}$, kde konstanta a závisí na druhu plynu a charakterizuje přitažlivé působení mezi molekulami. Pro 1 mol má pak *van der Waalsova stavová rovnice* daného plynu tvar

$$\left(p + \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m} - b) = RT.$$

Po dosazení za $V_\mathrm{m} = \dfrac{V}{n}$ dostaneme rovnici pro n molů

$$\left(p + n^2\frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \tag{2}$$

Konstanty potřebné pro dosazení do van der Waalsovy rovnice u různých plynů je možno najít např. na internetu na stránkách

`http://cs.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waalsova_konstanta,`

nebo na stránkách

`http://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_constants_(data_page).`

Např. pro dusík je $a = 0{,}141\ \mathrm{m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}}$, $b = 39 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$,
pro kyslík je $a = 0{,}138\ \mathrm{m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}}$, $b = 32 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$
a pro vodní páru je $a = 0{,}554\ \mathrm{m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}}$, $b = 30{,}5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$.

K van der Waalsovým korekcím přistupujeme v extrémních podmínkách (na rozdíl od laboratorních) – při malém objemu či velkém tlaku, kdy se podstatně zmenší vzájemná vzdálenost částic.

Úpravou van der Waalsovy rovnice pro 1 mol (položíme $V_\mathrm{m} = V$) postupně získáváme

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = pV + \frac{a}{V} - pb - \frac{ab}{V^2} = RT,$$

$$pV^3 - (pb + RT)V^2 + aV - ab = 0,$$

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

Rovnice 3. stupně může mít obecně tři různé kořeny, popř. jeden kořen reálný a dva komplexně sdružené. V grafu to znamená, že funkce $p = \dfrac{RT}{V - b} - \dfrac{a}{V^2}$ a funkce $p = konst.$ mohou mít nejméně jeden a nejvýše tři společné body (průsečíky). Zvláštním případem je tzv. *trojný kořen*, $V_1 = V_2 = V_3 = V_\mathrm{k}$. Tento případ odpovídá tzv. *kritickému stavu plynu*, který je popsán kritickými hodnotami veličin V_k, p_k, T_k. Pro trojný kořen rovnice plyne $(V - V_\mathrm{k})^3 = 0$, po umocnění

$$V^3 - 3V_\mathrm{k}V^2 + 3V_\mathrm{k}^2V - V_\mathrm{k}^3 = 0.$$

Porovnáním s rovnicí (3) dostaneme

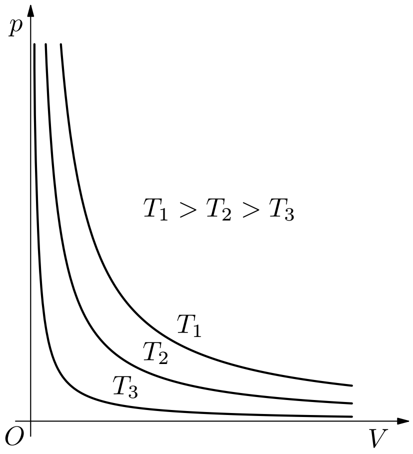
$$\begin{aligned} b + \frac{RT_k}{p_k} &= 3V_k, \\ \frac{a}{p_k} &= 3V_k^2, \\ \frac{ab}{p_k} &= V_k^3. \end{aligned}$$

Po vydělení posledních dvou rovností je $V_k = 3b$, po dosazení $a = 3p_k V_k^2$, $b = \dfrac{V_k}{3}$. Částicové charakteristiky můžeme stanovit pomocí tzv. *kritických hodnot objemu a tlaku* a naopak:

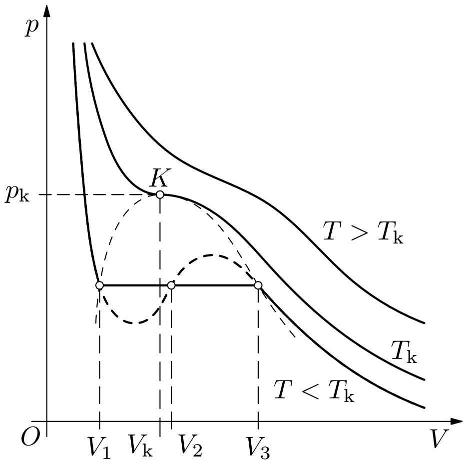
$$V_k = 3b, \quad p_k = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \quad T_k = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}.$$

Předpokládáme-li, že kritické hodnoty lze stanovit experimentálně, nacházíme další souvislost mezi fenomenologickým makroskopickým popisem a statistickým mikroskopickým modelem.

Na tomto místě ještě porovnáme tvar izotermy ideálního plynu s tvarem van der Waalsovy izotermy (obr. 6, 7).



Obr. 6 Izotermy ideálního plynu



Obr. 7 Izotermy reálného plynu

Podíváme-li se na obr. 7 podrobněji, můžeme říci, že při podkritické teplotě mají nasycené páry určitý tlak, kterému na příslušné van der Waalsově izotermě odpovídají tři kořeny $V_1 < V_2 < V_3$, ale mezi kořeny V_1 a V_3 probíhá u reálného plynu izobarická kondenzace a látka postupně mění objem v celém tomto intervalu. Teprve pro $V > V_3$ máme co činit s plynným skupenstvím a pro $V < V_1$ dostáváme izotermu kapaliny.

Poznámka

Johannes Diderik van der Waals (1837 – 1923) byl holandský fyzik. Podařilo se mu nalézt vztah mezi objemem, tlakem a teplotou plynů a kapalin. Prokázal existenci sil, které působí na úrovni molekul a způsobují vnitřní tlak v kapalinách, tzv. *van der Waalsovy síly*. Zformuloval též tzv. van der Waalsovou rovnici platnou pro kapaliny i plyny - viz výše. Byla to právě tato práce, která mu přinesla Nobelovu cenu a poskytla *Siru J. Dewarovi* a *Kamerlingu Onnesovi* údaje potřebné pro výrobu kapalného hélia. V roce 1910 obdržel Nobelovu cenu za fyziku za práci na stavové rovnici plynů a tekutin.

Obr. 8 van der Waals

Příklad 9 – oxidu uhličitý za atmosférického tlaku

Oxid uhličitý je jeden z plynů vyskytujících se v atmosféře. Uvažujte, že máme 5,28 kg CO_2, který zaujímá při tlaku $p = 0{,}1$ MPa objem $V = 3{,}0\ \mathrm{m}^3$. Určete teplotu plynu a) užitím stavové rovnice ideálního plynu, b) podle van der Waalsovy stavové rovnice s koeficienty $a = 0{,}364\ \mathrm{m}^6 \cdot \mathrm{Pa} \cdot \mathrm{mol}^{-2}$, $b = 4{,}267 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$.

Řešení

a) Vyjdeme ze stavové rovnice ideálního plynu ve tvaru $pV = \dfrac{m}{M_\mathrm{m}} RT_1$, z čehož

$$T_1 = \frac{M_\mathrm{m} pV}{mR} = \frac{44 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}1 \cdot 10^6 \cdot 3{,}0}{5{,}28 \cdot 8{,}31}\ \mathrm{K} = 301\ \mathrm{K}.$$

b) Použijeme van der Waalsovu rovnici ve tvaru $\left(p + n^2 \dfrac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT_2$,

kam za n dosadíme $n = \dfrac{m}{M_\mathrm{m}}$ a vyjádříme T_2. Dostaneme

$$T_2 = \frac{\left(p + \dfrac{m^2}{M_\mathrm{m}^2} \dfrac{a}{V^2}\right)\left(V - \dfrac{m}{M_\mathrm{m}} b\right)}{\dfrac{m}{M_\mathrm{m}} R}.$$

Po dosazení dostaneme

$$T_2 = \frac{\left(0{,}1 \cdot 10^6 + \dfrac{5{,}28^2}{(44 \cdot 10^{-3})^2} \cdot \dfrac{0{,}364}{3{,}0^2}\right)\left(3{,}0 - \dfrac{5{,}28}{44 \cdot 10^{-3}} \cdot 4{,}267 \cdot 10^{-5}\right)}{\dfrac{5{,}28}{44 \cdot 10^{-3}} \cdot 8{,}31}\ \mathrm{K},$$

Číselně $T_2 = 302$ K. Porovnáme-li obě teploty, vidíme, že se příliš neliší, což je dáno tím, že jsme van der Waalsovu rovnici použili za neextrémních (běžných podmínek). Při této teplotě je ještě oxid uhličitý v plynném stavu.

Cvičení 2

1. V nádobě je uzavřen kyslík O_2 o hmotnosti 1 kg. Určete hmotnost kyslíku, který je třeba vypustit z nádoby, aby se jeho tlak 4krát zmenšil. Předpokládejte, že tento děj probíhá za stálé teploty.

2. Ideální plyn má při teplotě 20 °C objem 1 dm^3 a tlak 2 MPa. Určete objem téhož plynu za normálních podmínek.

3. Vzduchová bublina o průměru 6 mm stoupá ze dna jezera o hloubce 10 m. U dna jezera je teplota 10 °C, těsně pod povrchem hladiny je teplota 25 °C. Jak se změní průměr bubliny když dospěje k hladině? Atmosférický tlak je 0,1 MPa, $g = 10\ \mathrm{m \cdot s^{-2}}$.

4. Určete hustotu vzduchu v pneumatice osobního automobilu, která je při teplotě 20 °C nahuštěna na absolutní tlak $2{,}2 \cdot 10^5$ Pa. Jak se změní hodnota tlaku v pneumatice, klesne-li teplota na 5 °C? Předpokládejte, že objem pneumatiky se nemění.

5. Uvažujte, že budete mít ocelovou bombu o objemu $V = 1{,}0\ \mathrm{m^3}$ naplněnou CO_2 o látkovém množství 2 kmol pod tlakem 5 MPa. Porovnejte pak teploty vypočtené užitím a) stavové rovnice ideálního plynu, b) van der Waalsovy rovnice s koeficienty $a = 0{,}364\ \mathrm{m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}}$, $b = 4{,}267 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$. Případný rozdíl zdůvodněte.

6. Sifonová bombička má vnitřní objem 10 ml. Hmotnost CO_2, který tvoří náplň bombičky, je 7 g, teplota náplně bombičky je stejná, jako teplota okolí, tj. 20 °C. Vypočtěte tlak plynu uvnitř bombičky pomocí a) stavové rovnice ideálního plynu, b) van der Waalsovy rovnice s koeficienty $a = 0{,}364\ \mathrm{m^6 \cdot Pa \cdot mol^{-2}}$, $b = 4{,}267 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$. Vzniklý rozdíl zdůvodněte a proveďte diskusi výsledků.

3 Molekulárně kinetická teorie

3.1 Tlak plynu na stěny uzavřené nádoby

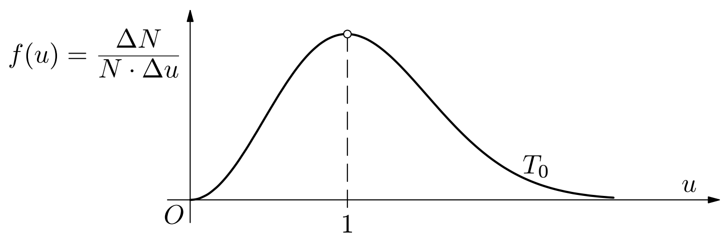
Ve školních učebnicích (např. [1]) se vychází ze skutečnosti, že při analýze kinetické energie v částicové fyzice se někdy vyjde ze vztahu $E_{\mathrm{k}} = \frac{3}{2}kT$; na základě tohoto vztahu se potom postuluje, že na jeden stupeň volnosti se počítá s energií vnitřních pohybů v látce. Tento „axiomatický" přístup může čtenáře poněkud zmást v celkové struktuře poznatků o molekulové fyzice. Druhým nedostatkem mnoha přístupů je to, že soubor molekul plynu, které budeme sledovat, se omezí do malé krychličky o hraně Δl, přičemž se předpokládá z praktických důvodů, že třetina částic se pohybuje ve směru osy x ($\frac{1}{6}$ částic ve směru $+x$, $\frac{1}{6}$ částic ve směru $-x$). Další třetina částic ve směru $\pm y$, poslední třetina ve směru $\pm z$. Tento model nahrazuje úvahu, která se týká průmětu hybnosti částic do soustavy souřadnic. V české literatuře (viz [5]) lze najít i jiné přístupy.

Předpoklady

V našich úvahách budeme pracovat s takřka ideálním plynem, jehož částice jsou velmi malé, představují jednoatomové molekuly (např. He, Ne, Ar,...). Plyn má poměrně malou hustotu částic $N_{\mathrm{V}} = \frac{N}{V}$, takže prostor je „takřka prázdný". Částice se pohybují různými rychlostmi; při vzájemných srážkách a při nárazech na stěny nádoby se chovají částice jako dokonale pružné – platí pro ně zákon zachování hybnosti i zákon zachování energie.

3.1.1 Rozdělení částic podle rychlostí

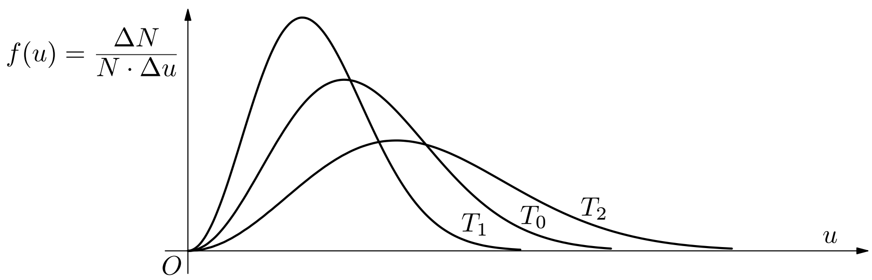
Rozdělení částic podle rychlosti vyjadřuje tzv. *Maxwellovo rozdělení*, jež je pro určitou teplotu T_0 znázorněno graficky na obr. 9.



Obr. 9 Rozdělení částic podle rychlostí

Označme rychlost pohybu částic v místě 1 jako rychlost pohybu největšího počtu částic, tzv. *nejpravděpodobnější rychlost* v_{p}. Všechny další rychlosti pak přepočteme vzhledem k této rychlosti – zavedeme tzv. *relativní rychlost* $u = \dfrac{v}{v_{\mathrm{p}}}$, která má jen číselnou hodnotu, jde tedy o bezrozměrnou veličinu. To se bude snáze dosazovat do mnoha vztahů.

Na osu kolmou k ose rychlosti uvedeme relativní počet částic, které mají rychlost v intervalu $\langle u; u+\Delta u\rangle$, tedy v pásu o šířce Δu. Proto plocha pod křivkou vyjadřuje pravděpodobnost, že částice má rychlost v intervalu $(0; \infty)$, což je 1 (100 %). Toto rozložení částic platí pro určitou teplotu T_0; další rozložení je pro teploty $T_1 < T_0 < T_2$ (obr. 10).



Obr. 10 Rozdělení částic podle rychlostí a teplota

3.1.2 Střední kvadratická rychlost

Dále ještě zformulujeme ještě jednu myšlenku: ve vymezeném prostoru mějme N částic o stejné hmotnosti m_0, pohybujících se různě velkými rychlostmi. Použitím zákona zachování energie stanovíme, jak velká by byla rychlost pohybu částic, pokud by se všechny částice pohybovaly stejně velkou rychlostí o velikosti v_{k}. Za těchto předpokladů by platilo

$$N \cdot \frac{1}{2} m_0 v_{\mathrm{k}}^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} m_0 v_i^2,$$

z čehož

$$v_{\mathrm{k}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} v_i^2.$$

Rychlost v_{k} nazýváme *střední kvadratická rychlost*. Tato rychlost bude mít větší velikost než průměrná rychlost $\frac{1}{N} \sum\limits_{i=1}^{n} v_i$.

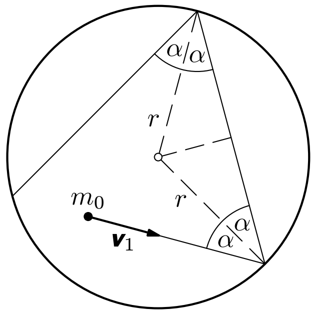
Se střední kvadratickou rychlostí budeme počítat tam, kde budeme předpokládat platnost zákona zachování kinetické energie.

V další části se budeme zabývat chováním jedné částice v nádobě, které pak zobecníme na chování N částic. V našich úvahách zvolíme nádobu tvaru koule (obr. 11) o poloměru r, v níž bude při teplotě $T_0 = 273{,}15$ K a tlaku $p_0 = 101\,325$ Pa uzavřeno N částic.

Částice se bude pohybovat stálou rychlostí $\boldsymbol{v}_1$ až do nárazu na stěnu nádoby, do níž narazí pod úhlem α. Vzhledem k tomu, že se jedná o částici ideálního plynu, o níž víme, že její srážky se stěnou nádoby jsou dokonale pružné, platí, že částice se odrazí stejně velkou rychlostí v_1, s jakou dopadla na stěnu nádoby a pod stejným úhlem α. Změna hybnosti při nárazu je

$$m_0 v_1 \cos\alpha - (-m_0 v_1 \cos\alpha) = 2 m_0 v_1 \cos\alpha.$$

Další náraz nastane za dobu $\Delta t = \dfrac{2r\cos\alpha}{v_1}$.



Obr. 11 Molekula v nádobě

Za jednu sekundu tedy nastane $\dfrac{v_1}{2r\cos\alpha}$ nárazů. Celková změna hybnosti jedné částice za jednu sekundu při nárazech na stěnu tedy bude

$$2 m_0 v_1 \cos\alpha \cdot \frac{v_1}{2r\cos\alpha} = m_0 \frac{v_1^2}{r}.$$

Mají-li všechny částice uvažovaného plynu v nádobě stejnou hmotnost, potom se od sebe liší jen vektorem rychlosti pohybu. Podle našeho předpokladu však pro pohyb částic musí být splněn také zákon zachování kinetické energie. Proto můžeme uvažovat, že všechny částice v nádobě se budou pohybovat stejně velkou rychlostí, a to střední kvadratickou o velikosti v_k. Protože v nádobě je uzavřeno právě N částic, bude celková změna hybnosti všech částic v této nádobě rovna

$$m_0 \frac{v_\mathrm{k}^2}{r} \cdot N.$$

Tato změna hybnosti je rovna síle o velikosti $F = m_0 a = m_0 \dfrac{\Delta v}{\Delta t}$, kterou působí na stěnu všechny částice. Nás však nezajímá ani ne tolik působící síla, ale spíš tlak způsobený touto silou na stěny nádoby, tj. duté koule o poloměru r. Tento tlak vypočteme užitím základního vztahu

$$p = \frac{F}{S} = \frac{\dfrac{m_0 v_\mathrm{k}^2}{r} \cdot N}{4\pi r^2} = \frac{m_0 v_\mathrm{k}^2 \cdot N}{4\pi r^3} \frac{\dfrac{1}{3}}{\dfrac{1}{3}} = \frac{\dfrac{1}{3} m_0 v_\mathrm{k}^2 N}{\dfrac{4}{3}\pi r^3}.$$

S užitím vztahu pro objem koule $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, dostaneme pro tlak plynu vztah

$$p = \frac{1}{3}\frac{m_0 v_\mathrm{k}^2 N}{V}. \tag{4}$$

Tím se nám podařilo takřka nemožné – ve vztahu pro celkovou změnu hybnosti jsme „odstranili" úvahu o tom, pod jakým úhlem naráží částice na vnitřní povrch koule (největší změna nastává v případě kolmého dopadu částice na stěnu, $\alpha = 0$, $\cos\alpha = 1$; tento jev však nastává jen za největšího časového intervalu, tj. $\Delta t = \frac{2r}{v_1}$). Protože ve vztahu (4) je ve jmenovateli pouze objem V koule, přičemž v označení V vidíme jen hodnotu objemu, ale ne již tvar nádoby, nemusíme vytvářet složité úvahy pomocí vztahů, jež jsme uvedli na začátku této kapitoly.

3.2 Některé závěry

Vztah pro tlak plynu (tlak způsobený nárazy částic plynu na vnitřní povrch nádoby) můžeme dále interpretovat následujícími níže uvedenými způsoby.

3.2.1 Tlak plynu a střední kvadratická rychlost

Protože platí $Nm_0 = m$ a $\varrho = \frac{m}{V}$, je $p = \frac{1}{3}\frac{m}{V}v_\mathrm{k}^2 = \frac{1}{3}\varrho v_\mathrm{k}^2$, a tedy

$$v_\mathrm{k}^2 = \frac{3p}{\varrho}. \tag{5}$$

Příklad 10 – střední kvadratická rychlost

Určete střední kvadratickou rychlost částic plynů, jež tvoří vzduch, za normálních podmínek ($t = 0$ °C, $p = 10^5$ Pa).

Řešení

Za normálních podmínek je hustota vzduchu $\varrho_0 = 1{,}276\ \mathrm{kg\cdot m^{-3}}$. Střední kvadratická rychlost je pak dána vztahem (5), tj.

$$v_\mathrm{k} = \sqrt{\frac{3\cdot 10^5}{1{,}276}}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}} = 485\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}.$$

3.2.2 Tlak plynu a střední kinetická energie

Vztah (4) pro tlak plynu upravit upravíme na tvar

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{N}{V} m_0 v_\mathrm{k}^2 = \frac{1}{3} N_\mathrm{v} m_0 v_\mathrm{k}^2 = \frac{2}{3} \cdot N_V \cdot m_0 \frac{v_\mathrm{k}^2}{2}. \tag{6}$$

Vidíme, že tlak se mění v závislosti na počtu částic plynu v jednotce objemu. Současně vidíme, že tlak plynu souvisí se střední kinetickou energií částic.

Příklad 11 – Loschmidtovo číslo

Určete tzv. *Loschmidtovo číslo* n_0, které je definováno jako podíl $\dfrac{N_\mathrm{A}}{V_\mathrm{m}}$.

Řešení

Platí $n_0 = \dfrac{N_\mathrm{A}}{V_\mathrm{m}} = \dfrac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{22{,}4 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{m}^{-3} \doteq 2{,}7 \cdot 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}$.

Příklad 12 – tlak vzduchu

Ve výšce 55 km nad zemským povrchem je tlak vzduchu v atmosféře asi tisíckrát menší než těsně při povrchu Země. Zdůvodněte toto tvrzení, víte-li, že každých 5 500 m se tlak zmenší na polovinu. Kolik částic základních plynů atmosféry je v této výšce v 1 m^3 objemu při teplotě 0 °C? Při řešení předpokládejte, že teplota plynu se s rostoucí výškou nemění.

Řešení

Podle zadání platí: $\dfrac{p(h + 5\,500)}{p(h)} = \dfrac{1}{2}$. Dále určíme podíl $\dfrac{55\,000\ \mathrm{m}}{5\,500\ \mathrm{m}} = 10$. Tedy

$$\frac{p(h + 55\,000)}{p(h)} = \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1\,024} \doteq \frac{1}{1\,000}.$$

Ze vztahu (6) vyplývá, že $p \approx n_0$ a tudíž také $n_0 \approx p$. Tedy v každé objemové jednotce je ve výšce 55 km 1 000krát méně částic. Počet částic vzduchu v 1 m^3 za normálních podmínek (tj. v blízkosti povrchu Země) je dán Loschmidtovou konstantou n_0, ve výšce 55 km jich tedy bude podle našeho odhadu 1 000krát méně, což je $2{,}7 \cdot 10^{22}\ \mathrm{m}^{-3}$.

3.2.3 Střední kinetická energie a teplota

Úpravou vztahu (6) dostáváme

$$pV = \frac{2}{3} N \cdot \frac{m_0 v_\mathrm{k}^2}{2}.$$

Vzhledem k tomu, že platí $pV = nRT = \dfrac{N}{N_\mathrm{A}}RT$, potom

$$RT = \frac{N_\mathrm{A}}{N}\frac{2}{3}N \cdot \frac{m_0 v_\mathrm{k}^2}{2},$$

z čehož

$$T = \frac{2}{3} \cdot \frac{N_\mathrm{A}}{R} \cdot \frac{m_0 v_\mathrm{k}^2}{2}. \tag{7}$$

Z výše uvedeného vztahu (7) vyplývá, že teplota plynu souvisí s jeho střední kinetickou energií vnitřního pohybu. Částice plynu o vyšší teplotě by se měly pohybovat většími rychlostmi než při teplotě nižší. Střední kinetickou energii E_ks jedné částice potom vypočteme jako

$$E_\mathrm{ks} = \frac{1}{2}m_0 v_\mathrm{k}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_\mathrm{A}} \cdot T = \frac{3}{2}kT, \tag{8}$$

kde $k = \dfrac{R}{N_\mathrm{A}}$ je tzv. *Boltzmannova konstanta.*

Příklad 13 – Boltzmannova konstanta

Určete hodnotu Boltzmannovy konstanty pomocí doposud známých konstant z tohoto textu.

Řešení

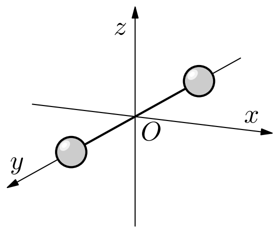
Boltzmannovu konstantu určíme ze vztahu

$$k = \frac{R}{N_\mathrm{A}} = \frac{8{,}31}{6{,}02 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}.$$

Z (8) vyplývá, že má-li jednoatomová molekula 3 stupně volnosti (posuvný pohyb molekuly lze rozložit do tří navzájem kolmých směrů), potom na jeden stupeň volnosti připadá energie $\dfrac{1}{2}kT$. Našimi úvahami jsme se dostali k závěru, který se v učebnici [1] pro gymnázia prezentuje jako výsledek, ke kterému vedly experimenty.

Uvažujme ještě, jak se změní naše úvahy pro případ, že plyn s jednoatomovými molekulami nahradíme plynem s dvouatomovými molekulami, např. O_2, N_2, CO, …

Dvouatomová molekula (obr. 12) může konat jednak posuvný pohyb ve třech navzájem kolmých směrech, ale také dvě rotace kolem rotačních os x a z (kinetická energie rotace kolem osy y je zanedbatelná, protože je zanedbatelný moment setrvačnosti atomů, které považujeme za hmotné body). Celkově tedy má dvouatomová molekula 5 stupňů volnosti.



Obr. 12 Dvouatomová molekula

Střední kinetickou energii molekul plynu lze tedy vyjádřit ve tvaru

$$E_{\mathrm{ks}} = \frac{5}{2}kT. \tag{9}$$

Obdobně u dalších víceatomových molekul, např. NH_3, CO_2, H_2O, ... je počet stupňů volnosti roven 6 (posuvný pohyb ve třech navzájem kolmých směrech a rotační pohyb kolem třech kolmých os x, y, z). Střední kinetická energie těchto molekul v plynu pak je dána vztahem

$$E_{\mathrm{ks}} = \frac{6}{2}kT = 3kT. \tag{10}$$

Vraťme se ještě k výpočtu Boltzmannovy konstanty $k = \dfrac{R}{N_{\mathrm{A}}}$, odkud $R = kN_{\mathrm{A}}$. Ovšem pro změnu vnitřní energie platí v termodynamice vztah $\Delta U = nC_V\Delta T$, kde pro plyn s jednoatomovými molekulami je molární tepelná kapacita za stálého objemu $C_V = \dfrac{3}{2}R$ a $\Delta U = \dfrac{3}{2}nR\Delta T$, pro plyn s dvouatomovými molekulami $C_V = \dfrac{5}{2}R$ a $\Delta U = \dfrac{5}{2}nR\Delta T$, a konečně pro plyn s víceatomovými molekulami je $C_V = 3R$, $\Delta U = 3nR\Delta T$.

Molární tepelná kapacita C_V tedy závisí pouze na počtů atomů, které tvoří molekuly. Kromě molární tepelné kapacity za stálého objemu C_V ještě často pracujeme s molární tepelnou kapacitou za stálého tlaku C_p, přičemž platí $C_p = C_V + R$. Shrňme si výše uvedené poznatky do přehledné tabulky:

Tab. 1 Přehled C_{v} a C_{p} v závislosti na počtu atomů i v jednotlivých molekulách

$i = 1$	$C_V = \frac{3}{2}R$	$C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$
$i = 2$	$C_V = \frac{5}{2}R$	$C_p = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$
$i = 3$ a více	$C_V = 3R$	$C_p = 3R + R = 4R$

Pro běžné výpočty velmi často také používáme měrné tepelné kapacity, které jsou definovány pomocí vztahů:

$$c_{\mathrm{v}} = \frac{C_V}{M_{\mathrm{m}}}, \qquad c_p = \frac{C_p}{M_{\mathrm{m}}}. \tag{11}$$

Obecně tedy můžeme říci, že $U = \frac{i}{2}nRT$, pro izochorický děj $Q = \Delta U =$ $= \frac{i}{2}nR\Delta T = nC_V\Delta T$, pro izobarický děj je

$Q = \Delta U + W' = \frac{i}{2}nR\Delta T + p\Delta V = \frac{i}{2}nR\Delta T + nR\Delta T = nC_p\Delta T.$

Příklad 14 – měrné tepelné kapacity vzduchu

Určete měrné tepelné kapacity c_p a c_V pro vzduch. Při řešení uvažujte, že vzduch se z 99% skládá z dvouatomových molekul. Relativní molekulová hmotnost vzduchu je $M_{\mathrm{r}} = 28{,}96$.

Řešení

Při řešení použijeme vztahy (11) a vztahy uvedené v tab. 1. Platí $C_V = \frac{5}{2}R$, $C_p = \frac{7}{2}R$. Použitím vztahů (11) dostaneme

$$c_V = \frac{5}{2}\frac{R}{M_{\mathrm{m}}} = \frac{5}{2}\frac{8{,}31}{28{,}96 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}} \doteq 700\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}},$$

obdobně

$$c_p = \frac{7}{2}\frac{R}{M_{\mathrm{m}}} = \frac{7}{2}\frac{8{,}31}{28{,}96 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}} \doteq 1\,000\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}}.$$

Poznámka

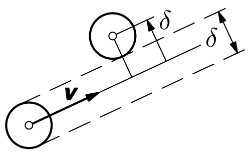
1. Vztah $C_p = C_V + R$ je známý pod názvem *Mayerův vztah*.

2. Platí $\varkappa = \frac{c_p}{c_V}$, kde $\varkappa$ je tzv. *Poissonova konstanta* v adiabatickém ději platícím pro ideální plyn. Z Mayerova vztahu vyplývá, že $c_p > c_V$. Tedy také $\varkappa > 1$. Pro plyn s dvouatomovými molekulami platí $\varkappa = \dfrac{\frac{7}{2}}{\frac{5}{2}} = \frac{7}{5} = 1{,}4$.

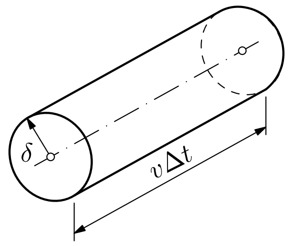
3.3 Střední volná dráha molekul

V této kapitole jsme se seznámili s fyzikálními charakteristikami ve světě mikrostruktury látek. Atomy, ionty a molekuly mají lineární rozměry řádově desetiny nanometru, hmotnost řádově $(10^{-27} - 10^{-25})$ kg, pohybují se v závislosti na tom, o jakou fázi se jedná – v pevném skupenství částice kmitají kolem rovnovážných poloh, v plynném skupenství jsou částice daleko od sebe a mezi dvěma po sobě následujícími srážkami zvolené částice se pohybuje tato částice rychlostí, jejíž střední hodnotu řešíme pomocí zákona zachování energie; tato střední kvadratická rychlost pro molekuly O_2, N_2 ve vzduchu při 0 °C a normálním tlaku 10^5 Pa, vychází kolem 500 m · s^{-1}. Vzdálenost, kterou urazí molekula mezi dvěma po sobě následujícími srážkami, nazveme *volná dráha*. Vzhledem k tomu, že molekuly mohou mít značně rozdílné rychlosti, využijeme při výpočtu střední hodnotu rychlosti a získáme tak *střední volnou dráhu částice*.

Molekuly můžeme modelovat tělísky tvaru koule o poloměru r, kterému se říká *van der Waalsův poloměr*. Označme průměr molekuly $\delta = 2r$. Aby nedošlo ke srážce s jinou částicí (uvážíme zatím molekuly popsané stejným van der Waalsovým poloměrem), nesmí se střed této molekuly nacházet ve válci, jehož osa je totožná s vektorem rychlosti $\boldsymbol{v}$ a jehož poloměr je δ, tedy obsah kolmého příčného řezu tohoto válce je $\pi\delta^2$. Objem válce, který obklopuje trasu zvolené částice za dobu Δt, má hodnotu $V_1 = \pi\delta^2 v\Delta t$ [3].



Obr. 13 Molekuly



Obr. 14 Válec obklopující trasu molekuly

Za normálního tlaku se nachází v jednotce objemu N_V částic, takže v uvedeném objemu může být $N = N_V \cdot \pi\delta^2 v$ částic. Dráha, kterou zvolená molekula urazí, je $v\Delta t$, takže počet možných srážek je $N_V \cdot \pi\delta^2 v\Delta t$. Střední volná dráha částice je

$$\lambda = \frac{v\Delta t}{\pi\delta^2 v\Delta t \cdot N_V} = \frac{1}{\pi\delta^2 \cdot N_V}. \qquad (12)$$

Tento vztah je však jen přibližný, protože jsme zatím uvažovali jen pohyb sledované molekuly, zatímco ostatní molekuly jsme považovali za nehybné. Proveďme nyní „korekci“ výše uvedeného vztahu s ohledem na tuto skutečnost. Je třeba si uvědomit, že velikost rychlosti v v čitateli výrazu (12) je střední

[3] Tato myšlenka je založena na skutečnosti, že molekuly jsou kuličky o průměru δ a že ke srážce dojde v okamžiku, když se středy molekul k sobě přiblíží na vzdálenost, která je menší než je právě průměr molekuly δ.

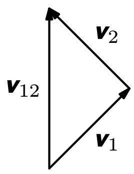
rychlost vzhledem k pozorovali spojenému s laboratoří, zatímco ve jmenovateli by měla být jiná rychlost – rychlost vzájemného pohybu molekul.

Při odvození vztahu pro výpočet rychlosti vzájemného pohybu molekul budeme uvažovat, že ke srážkám molekul dochází pod různými úhly z intervalu $\langle 0°; 180° \rangle$. My budeme uvažovat střední hodnotu těchto úhlů, tj. srážky molekul pod úhlem 90°. Vzhledem k tomu, že všechny molekuly mají stejnou hmotnost (jedná se o molekuly téhož plynu), můžeme uvažovat, že se také pohybují stejně velkými středními rychlostmi $v_1 = v_2 = v$. Pro střední vzájemnou rychlost molekul pak platí (dle obr. 15)

$$v_{12} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2} = \sqrt{2}v.$$

Tuto velikost rychlosti $v_{12} = \sqrt{2}v$ nyní dosadíme do jmenovatele vztahu (12) místo v. Střední volnou dráhu tedy po korekci popisuje vztah

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\delta^2 \cdot N_V}. \tag{13}$$



Obr. 15 Vzájemná rychlost

Není bez zajímavosti, že pokud bychom tento výpočet provedli zcela přesným způsobem za použití zákonů matematické statistiky, dospěli bychom ke stejnému výsledku (13).

Již dříve jsme si ukázali ve vztahu (6), že tlak plynu souvisí s počtem částic v jednotce objemu, tj. $p = \frac{1}{3}N_V m_0 v_k^2$. Také střední volná dráha závisí na počtu částic v jednotce objemu – vztah (13). Odtud plyne závěr, že střední volná dráha částice souvisí s tlakem, tj. $\lambda \sim \frac{1}{p}$.
Proto také v atmosféře, pro níž platí $p = p_0 \mathrm{e}^{-kh} = 101\,325 \cdot \mathrm{e}^{-0{,}000\,125\,h}$ Pa [4], lze do určitých výšek uvažovat, že každých 5,5 km nárůstu nadmořské výšky se tlak vzduchu zmenšuje na polovinu. Tedy ve výšce 55 km se tlak vzduchu zmenší 2^{-10}krát ($2^{-10} = \frac{1}{2^{10}} = \frac{1}{1\,024} \doteq \frac{1}{1\,000}$). Střední volná dráha částice tedy bude v této výšce asi 1 000krát delší.

Nedivme se tedy, že elektrické výboje v této výšce probíhají na velké vzdálenosti, takže vznikají zajímavé optické jevy jako je např. *polární záře* (obr. 16).

[4]Výšku h je v tomto vztahu nutno dosazovat v metrech. Vztah a jeho použití lze nalézt např. v [3].

Obr. 16 Polární záře [6]

Příklad 15 – střední volná dráha molekul

Stanovte střední volnou dráhu molekul O_2, N_2, Ar v blízkosti povrchu Země za normálních podmínek. Průměr molekuly kyslíku je $\delta_1 = 0{,}36$ nm, dusíku $\delta_2 = 0{,}38$ nm a argonu $\delta_3 = 0{,}37$ nm.

Řešení

Při řešení úlohy použijeme vztah (13). Dále použijeme stavovou rovnici ideálního plynu ve tvaru $pV = NkT$, z níž vyjádříme $\frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = N_V$. Za takto vyjádřené N_V pak dosadíme do (13) a upravíme. Dostaneme vztah

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\delta^2 p}.$$

Po dosazení pro kyslík: $\lambda_1 = \dfrac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (0{,}36 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 101\,300}$ m $= 0{,}65$ nm,

pro dusík: $\lambda_2 = \dfrac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (0{,}38 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 101\,300}$ m $= 0{,}58$ nm,

pro argon $\lambda_3 = \dfrac{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot (0{,}37 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 101\,300}$ m $= 0{,}61$ nm.

Cvičení 3

1. Vypočtěte střední kvadratickou rychlost molekul kyslíku, vodíku a oxidu uhličitého za normálních podmínek.

2. Jaký je tlak kyslíku O_2 a vodíku H_2 při teplotě 0 °C, je-li hustota kyslíku $\varrho_1 = 1{,}41\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$ a vodíku $\varrho_2 = 8{,}9 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$?

3. Určete změnu vnitřní energie 1 molu vzduchu, zvýší-li se teplota vzduchu z $-10\ ^\circ\mathrm{C}$ na $20\ ^\circ\mathrm{C}$.

4. V jakém poměru jsou střední kvadratické rychlosti molekul vzduchu při teplotách $200\ ^\circ\mathrm{C}$ a $-100\ ^\circ\mathrm{C}$?

5. Vypočtěte střední kvadratickou rychlost molekul plynného oxidu uhličitého $\mathrm{CO_2}$ při teplotě a) $-100\ ^\circ\mathrm{C}$, b) $0\ ^\circ\mathrm{C}$, c) $100\ ^\circ\mathrm{C}$.

6. Určete střední kvadratickou rychlost pohybu molekul $\mathrm{O_2}$, $\mathrm{N_2}$, Ar při teplotě $27\ ^\circ\mathrm{C}$ (situace někde v tropech).

7. Určete měrné tepelné kapacity c_p, c_V a Poissonovu konstantu $\varkappa$ pro helium.

Řešení cvičení

Cvičení 1

1. $N = \dfrac{m}{M_\mathrm{m}} N_\mathrm{A} = \dfrac{0{,}100}{0{,}056} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 1{,}08 \cdot 10^{24}$.

2. K sestrojení modelu plošně centrované buňky (obr. 3c)) je třeba celkem 14 atomů. V krystalové mřížce hliníku je každý vrchol společný osmi buňkám a každá stěna buňky je společná dvěma sousedním buňkám. Proto je celkový počet atomů hliníku připadajích na jednu elementární buňku v mřížce roven $8 \cdot \dfrac{1}{8} + 6 \cdot \dfrac{1}{2} = 4$. Objem jedné elementární buňky je pak dán vztahem

$$V = \frac{m}{\varrho} = \frac{4A_\mathrm{r} m_\mathrm{u}}{\varrho}.$$

Na jeden atom tedy připadá objem

$$V_1 = \frac{V}{4} = \frac{A_\mathrm{r} m_\mathrm{u}}{\varrho} = \frac{26{,}98 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}}{2\,700}\ \mathrm{m}^3 = 1{,}66 \cdot 10^{-29}\ \mathrm{m}^3.$$

3. $m = \varrho \cdot \dfrac{\pi d^2}{4} h$,

$$N = \frac{m}{M_\mathrm{m}} \cdot N_\mathrm{A} = \frac{\varrho \cdot \pi d^2 h}{4M_\mathrm{m}} N_\mathrm{A} = \frac{8\,930 \cdot \pi \cdot 0{,}001^2 \cdot 0{,}10}{4 \cdot 0{,}064} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 6{,}6 \cdot 10^{21}.$$

4. $V = V_\mathrm{m} \cdot n = \dfrac{M_\mathrm{m}}{\varrho} \cdot n = \dfrac{0{,}018}{1\,000} \cdot 1\ \mathrm{m}^3 = 18\ \mathrm{ml}$.

5. $n = \dfrac{V}{V_\mathrm{m}} = \dfrac{abc}{M_\mathrm{m}} \varrho = \dfrac{3 \cdot 3 \cdot 2{,}5}{0{,}029} \cdot 1{,}28$ molů $\doteq 990$ molů.

Cvičení 2

1. Na počátku platí $p_1 V = \dfrac{m_1}{M_\mathrm{m}} RT$, po úniku kyslíku $p_2 V = \dfrac{m_2}{M_\mathrm{m}} RT$. Po vydělení obou rovnic mezi sebou dostaneme $\dfrac{p_1}{p_2} = \dfrac{m_1}{m_2}$, z čehož $m_2 = \dfrac{p_2}{p_1} m_1$. Hmotnost uniklého kyslíku je tedy $\Delta m = m_1 - m_2 = \dfrac{3}{4} m_1 = 0{,}75$ kg.

2. Vyjdeme z rovnice (1), tj. $\dfrac{p_1 V_1}{T_1} = \dfrac{p_2 V_2}{T_2}$,

z čehož $V_2 = \dfrac{p_1}{p_2} \dfrac{T_2}{T_1} V_1 = \dfrac{2}{0{,}1} \cdot \dfrac{273{,}15}{293{,}15} \cdot 1\ \mathrm{dm}^3 = 18{,}6\ \mathrm{dm}^3$.

3. Označme indexem 1 stavové veličiny u dna, indexem 2 u hladiny. Ze stavové rovnice (1), jejíž tvar je také uveden ve 2. úloze cvičení 2 dostaneme

$V_2 = \frac{p_1}{p_2}\frac{T_2}{T_1}V_1$. Do této rovnice dosadíme $p_1 = p_\mathrm{a} + h\varrho g$, $p_2 = p_\mathrm{a}$, $V_1 = \frac{1}{6}\pi d_1^3$, $V_2 = \frac{1}{6}\pi d_2^3$ a vyjádříme

$$d_2 = \sqrt[3]{\frac{p_\mathrm{a} + h\varrho g}{p_\mathrm{a}}\frac{T_2}{T_1}}d_1 = 7{,}7\ \mathrm{mm}.$$

4. Hustota vzduchu v pneumatice je dána vztahem $\varrho = \frac{M_\mathrm{m}p}{RT}$.

$$\varrho = \frac{29 \cdot 10^{-3} \cdot 2{,}2 \cdot 10^5}{8{,}31 \cdot 293{,}15} = 2{,}6\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}.$$

Po snížení teploty $p_2 = \frac{T_2}{T_1}p_1 = \frac{278{,}15}{293{,}15} \cdot 2{,}2 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa} = 2{,}1 \cdot 10^5\ \mathrm{Pa}$.

5. a) Užitím stavové rovnice ideálního plynu dostaneme

$$T_1 = \frac{pV}{nR} = \frac{5 \cdot 10^6 \cdot 1{,}0}{2\,000 \cdot 8{,}31}\ \mathrm{K} = 301\ \mathrm{K}.$$

b) Pomocí van der Waalsovy rovnice

$$T_2 = \frac{\left(p + n^2\frac{a}{V^2}\right)(V - nb)}{nR},$$

$$T_2 = \frac{\left(5 \cdot 10^6 + 2\,000^2\frac{0{,}364}{1{,}0^2}\right)\left(1{,}0 - 2\,000 \cdot 4{,}267 \cdot 10^{-5}\right)}{2\,000 \cdot 8{,}31}\ \mathrm{K} = 355\ \mathrm{K}.$$

V tomto případě se již jedná o situaci, která je vzhledem k vysokému tlaku odlišná od běžných podmínek, plyn již nelze považovat za ideální, přestože je ještě v plynném stavu, protože teplota $T_2 > T_\mathrm{k}$ (CO_2 má kritickou teplotu danou vztahem $T_\mathrm{k} = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb} = 304\ \mathrm{K}$).

6. a) Užitím stavové rovnice ideálního plynu dostaneme

$$p_1 = \frac{mRT}{M_\mathrm{m}V} = \frac{7 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 293}{10 \cdot 10^{-6}}\ \mathrm{Pa} = 38{,}7\ \mathrm{MPa}.$$

b) Z van der Waalsovy rovnice ve tvaru (2) dostaneme

$$p_2 = \frac{nRT}{V - nb} - n^2\frac{a}{V^2}.$$

Po dosazení za $n = \dfrac{m}{M_\mathrm{m}}$ a úpravě dostaneme

$$p_2 = \frac{mRT}{M_\mathrm{m}V - mb} - \left(\frac{m}{M_\mathrm{m}}\right)^2 \frac{a}{V^2}.$$

Pro dané hodnoty je

$$p_2 = \frac{7{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}31 \cdot 293}{44 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-3} \cdot 4{,}267 \cdot 10^{-5}} - \left(\frac{7 \cdot 10^{-3}}{44 \cdot 10^{-3}}\right)^2 \frac{0{,}364}{(1 \cdot 10^{-5})^2}\ \mathrm{Pa},$$

$p_2 = 28{,}5\ \mathrm{MPa}$.

V bombičce je $n = \dfrac{m}{M_\mathrm{m}} = \dfrac{7 \cdot 10^{-3}}{44 \cdot 10^{-3}}$ molů $= 0{,}16$ molů plynu a molární objem $V_\mathrm{m} = \dfrac{V}{n} = \dfrac{M_\mathrm{m} \cdot V}{m} = 6{,}28 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m}^3$, což je jen 1,5krát více než konstanta $b = 4{,}267 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{m}^3$. Plyn je tedy silně stlačený a nachází se v kapalném skupenství. Tomu odpovídá vypočítaný tlak, který je několikrát větší než je tlak kritický $p_\mathrm{k} = \dfrac{1}{27}\dfrac{a}{b^2} = \dfrac{1}{27} \cdot \dfrac{0{,}364}{(4{,}267 \cdot 10^{-5})^2}\ \mathrm{Pa} \doteq 7{,}4\ \mathrm{MPa}$.

Ke stejnému závěru lze také dospět pomocí úvahy o kritické teplotě (která je v tomto případě vyšší, než je teplota CO_2). Kritickou teplotu vypočteme pomocí vztahu $T_\mathrm{k} = \dfrac{8}{27}\dfrac{a}{Rb}$. Pro CO_2 má hodnotu 31 °C. CO_2 je v tomto případě kapalný, tuto situaci již nelze řešit užitím stavové rovnice pro ideální plyn.

Cvičení 3

1. $v_\mathrm{k} = \sqrt{\dfrac{3kT}{m_0}} = \sqrt{\dfrac{3kT}{M_\mathrm{r} \cdot m_\mathrm{u}}}$.

Kyslík O_2: $v_\mathrm{k1} = \sqrt{\dfrac{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15}{32 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}}}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} \doteq 460\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$.

Vodík H_2: $v_\mathrm{k2} = \sqrt{\dfrac{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15}{2 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}}}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} \doteq 1\,850\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$.

CO_2: $v_\mathrm{k3} = \sqrt{\dfrac{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15}{(12 + 2 \cdot 16) \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}}}\ \mathrm{m \cdot s^{-1}} \doteq 390\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$.

2. $p = \dfrac{1}{3}\varrho v_\mathrm{k}^2 = \dfrac{1}{3}\varrho\dfrac{3kT}{m_0} = \dfrac{\varrho}{m_0}kT = \dfrac{\varrho}{M_\mathrm{r} \cdot m_\mathrm{u}}kT$.

O_2: $p_1 = \dfrac{1{,}41}{32 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15\ \mathrm{Pa} \doteq 0{,}1\ \mathrm{MPa}$.

H_2: $p_2 = \dfrac{8{,}9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 273{,}15\ \mathrm{Pa} \doteq 0{,}01\ \mathrm{MPa}$.

3. $\Delta U = C_V \Delta T = \frac{5}{2} nR\Delta T = \frac{5}{2} \cdot 1 \cdot 8{,}31 \cdot [20 - (-10)]\ \mathrm{J} \doteq 620\ \mathrm{J}.$

4. $v_{\mathrm{k1}} = \sqrt{\frac{3kT_1}{M_\mathrm{r} \cdot m_\mathrm{u}}},\ v_{\mathrm{k2}} = \sqrt{\frac{3kT_2}{M_\mathrm{r} \cdot m_\mathrm{u}}},\ \frac{v_{\mathrm{k1}}}{v_{\mathrm{k2}}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{\frac{473{,}15}{173{,}15}} \doteq 1{,}7.$

5. $v_\mathrm{k} = \sqrt{\frac{3kT}{M_\mathrm{r} \cdot m_\mathrm{u}}}.$

a) $v_{\mathrm{k1}} \doteq 310\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; b) $v_{\mathrm{k2}} \doteq 390\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; c) $v_{\mathrm{k3}} \doteq 460\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$.

6. $484\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; $517\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$; $433\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$.

7. Pro helium He (jednoatomové molekuly) je

$C_V = \frac{3}{2}R,\ c_V = \frac{C_V}{M_\mathrm{m}} = \frac{3}{2}\frac{R}{M_\mathrm{m}} = \frac{3}{2}\frac{8{,}31}{4{,}0 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}},$

$c_V \doteq 3\,100\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}},$

$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R,\ c_p = \frac{C_p}{M_\mathrm{m}} = \frac{5}{2}\frac{R}{M_\mathrm{m}} = \frac{5}{2}\frac{8{,}31}{4{,}0 \cdot 10^{-3}}\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}},$

$c_p \doteq 5\,200\ \mathrm{J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}},\ \varkappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{\frac{5}{2}}{\frac{3}{2}} = \frac{5}{3} \doteq 1{,}67.$

Literatura

[1] BARTUŠKA, K., SVOBODA, E.: *Fyzika pro gymnázia - Molekulová fyzika a termika.* 4. vydání. Praha: Prometheus, 2000.

[2] MIKULČÁK, J. a kol.: *MFCh tabulky pro střední školy.* 4. vydání. Praha: Prometheus, 2009.

[3] MIKULČÁK, J. a kol.: *MFCh tabulky a vzorce pro střední školy.* 1. vydání. Praha: Prometheus, 2003.

[4] JAREŠOVÁ, M., VOLF, I.: *Fyzika je kolem nás (Hydrostatika – aerostatika).* Hradec Králové: MAFY, 2009.

[5] VANOVIČ, J. a kol.: *Fyzika pro II. ročník SVVŠ*. Praha: SPN, 1969.

[6] <http://en.wikipedia.org>.

[7] <http://cs.wikipedia.org>.

[8] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waalsova_konstanta>.

[9] <http://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_constants_(data_page).>.