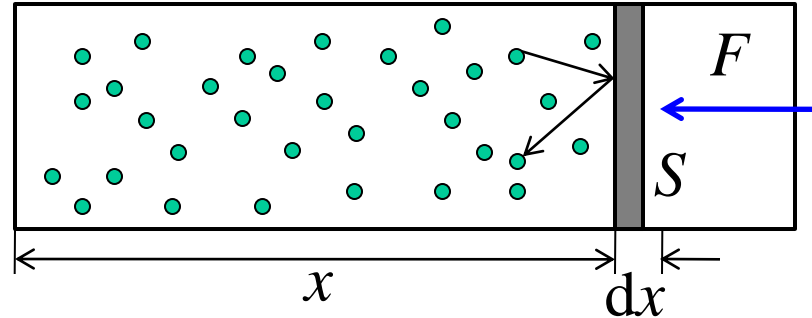


Kinetická teorie plynů - tlak

- tlak plynu $p = \frac{F}{S}$



- práce vykonaná plynem při posunutí pístu o dx : $dW = F dx = p dV$

- celková práce vykonaná plynem při změně objemu z V_1 na V_2 : $W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$

- kdyby všechny molekuly měly stejnou x -ovou složku rychlosti v_x :

$$F = \frac{dP}{dt} = 2n_V m S v_x^2$$

- hybnost předaná při nárazu molekuly plynu: $\Delta P_1 = 2mv_x$

- počet molekul plynu v jednotkovém objemu: $n_V = \frac{N}{V}$

- celková hybnost předaná za čas dt : $dP = \underbrace{2mv_x}_{\text{hybnost předaná jednou molekulou}} \underbrace{n_V S v_x dt}_{\text{počet molekul, které se dostanou k pístu}}$

- tlak na píst:

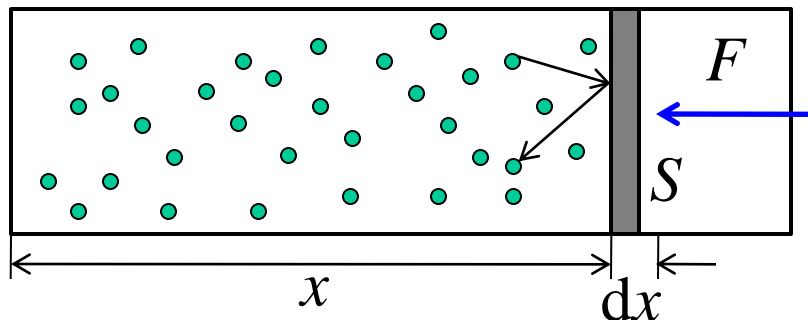
$$p = \frac{F}{S} = 2n_V m v_x^2$$

hybnost předaná jednou molekulou počet molekul, které se dostanou k pístu

Kinetická teorie plynů - tlak

- tlak plynu $p = \frac{F}{S}$

- tlak na píst: $p = 2n_v m v_x^2$



- molekuly mají různou rychlost (a jen polovička jich letí směrem k pístu): $p = n_v m \langle v_x^2 \rangle$

- všechny směry jsou ekvivalentní: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$

↑
střední kvadratická rychlost molekul

$$p = \frac{1}{3} n_v m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} n_v \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle$$

↑
střední kinetická energie molekul

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} U$$

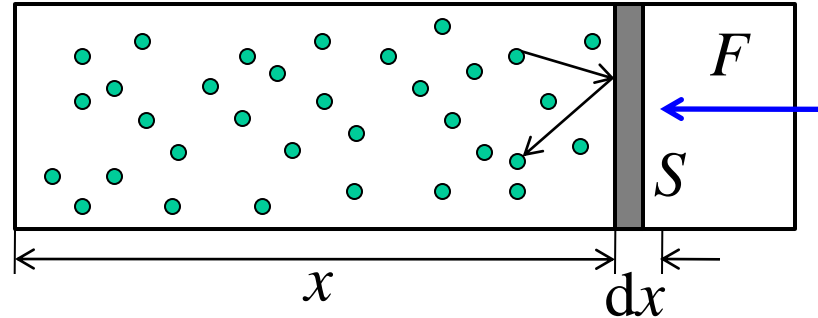
↑
vnitřní energie plynu

Adiabatické stlačení plynu

- zobecnění

$$pV = (\gamma - 1)U$$

- jednoatomový plyn: $\gamma = \frac{5}{3}$ (Poissonova konstanta)



- stlačení kdy se všechna práce využije na zvýšení vnitřní energie plynu: $p dV = -dU$

- totální diferenciál vnitřní energie: $dU = \frac{Vdp + pdV}{\gamma - 1}$

$$pdV(\gamma - 1) = -Vdp - pdV$$

$$\frac{dV}{V}(\gamma - 1) = -\frac{dp}{p}$$

$$\ln(pV^\gamma) = \text{konst.}$$

$$pV^\gamma = \text{konst.}$$

Teplota

- tlaky v obou částech se vyrovnají

$$n_{V_1} \left\langle \frac{m_1 v_1^2}{2} \right\rangle = n_{V_2} \left\langle \frac{m_2 v_2^2}{2} \right\rangle$$

- v rovnováze budou střední kinetické energie obou druhů molekul stejné:

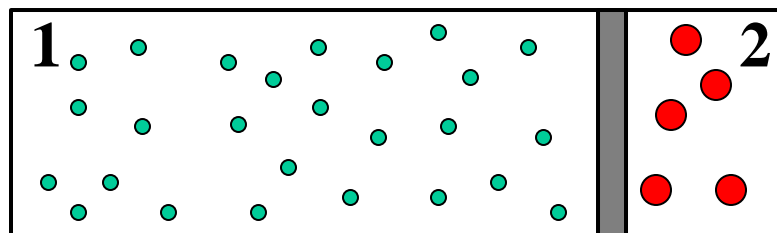
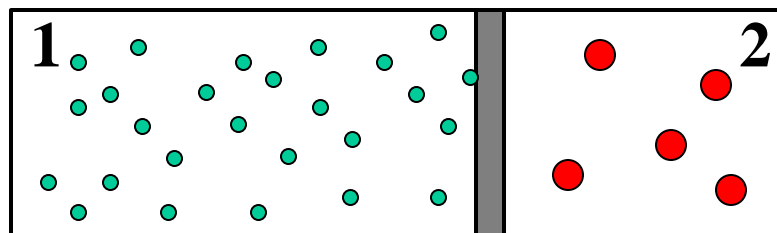
$$\left\langle \frac{m_1 v_1^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m_2 v_2^2}{2} \right\rangle$$

- těžší molekuly se pohybují pomaleji než lehčí
- stejné musí tedy být i objemové koncentrace: $n_{V_1} = n_{V_2}$
- když mají dva plyny stejnou teplotu jsou střední kinetické energie jejich molekul stejné



- střední kinetická energie nezávisí na typu plynu, ale jen na teplotě

- Boltzmanova konstanta $k = 1.380648 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$



$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

definice teploty

Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = \frac{2}{3} N \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{2}{3} U$$

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

$$pV = NkT = nRT$$

stavová rovnice ideálního plynu

- Stejné objemy plynů mají při stejné teplotě a tlaku stejný počet molekul $\frac{pV}{T} = \text{konst.}$
- Avogadrova konstanta $N_A = 6.022140 \times 10^{23}$
- počet molekul $N_A \rightarrow 1 \text{ mol}$
- je to tak definováno proto aby $M[\text{g}] = A$
- hmotnost 1 mol atomů ^{12}C je 12 g
- n – látkové množství (počet molekul v molech) $n = \frac{N}{N_A}$
- R – molární plynová konstanta $R = N_A k = 8.31446 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

molární objem plynu za
standardní teploty a tlaku:

$$p = 101.325 \text{ kPa}$$

$$T = 273.15 \text{ K (0°C)}$$

$$V_m = \mathbf{22.41 \text{ l}}$$

Stavová rovnice ideálního plynu

Tlakové lahve

$$p = 200 \text{ bar} = 20.3 \text{ MPa}$$

$$T = 293 \text{ K (20°C)}$$

$$V = 50 \text{ l} = 50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$R = 8.3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{pV}{RT} \approx 420 \text{ mol}$$

$$\text{H}_2, A = 2 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow M = 0.84 \text{ kg}$$

$$\text{O}_2, A = 32 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow M = 13.4 \text{ kg}$$

$$\text{Ar}, A = 39.6 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow M = 16.6 \text{ kg}$$



Van der Waalsova rovnice

- reálný plyn: vlastní objem molekul + kohezní síly

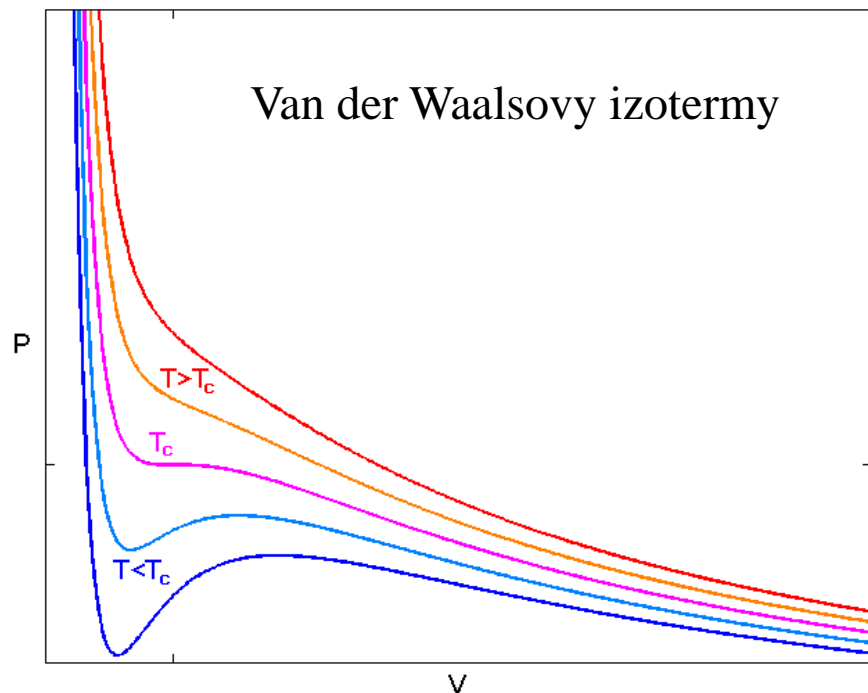
Van der Waalsova rovnice:
$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

nenulový objem molekul

- n – látkové množství

kohezní tlak způsobený molekulárními silami

- a, b – konstanty, které je pro daný plyn nutné stanovit experimentálně

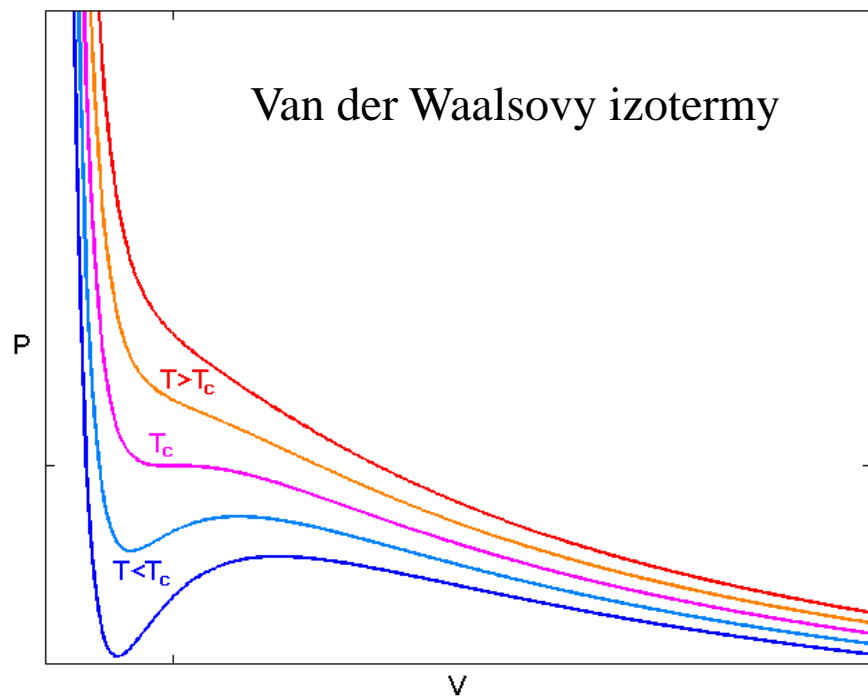


Van der Waalsova rovnice

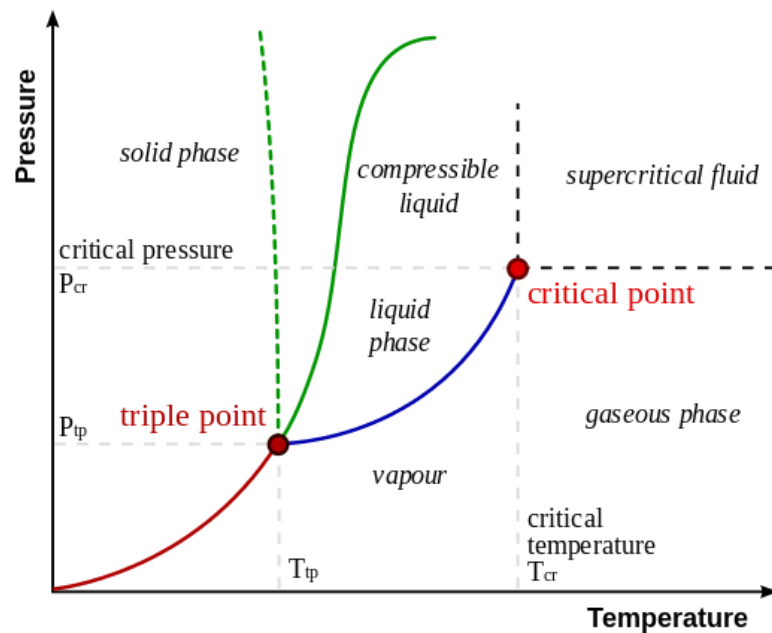
- reálný plyn: vlastní objem molekul + kohezní síly

$$\text{Van der Waalsova rovnice: } \left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

- n – látkové množství
- a, b – konstanty, které je pro daný plyn nutné stanovit experimentálně



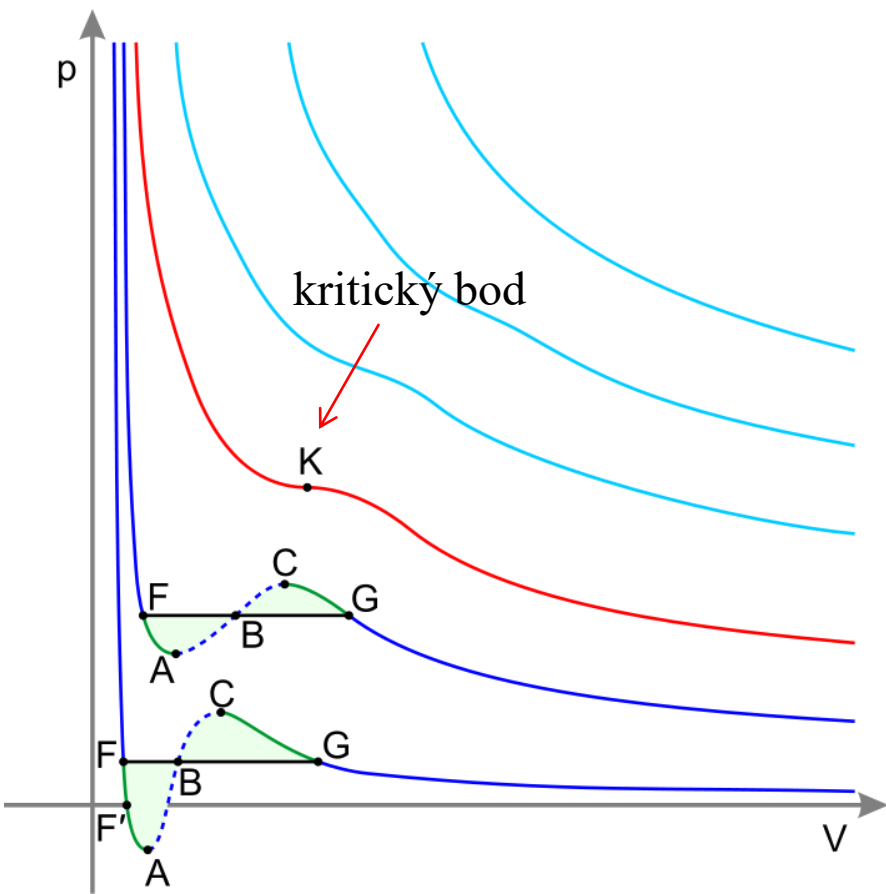
- T_c – kritická teplota: mizí rozhraní plyn - kapalina



Van der Waalsova rovnice

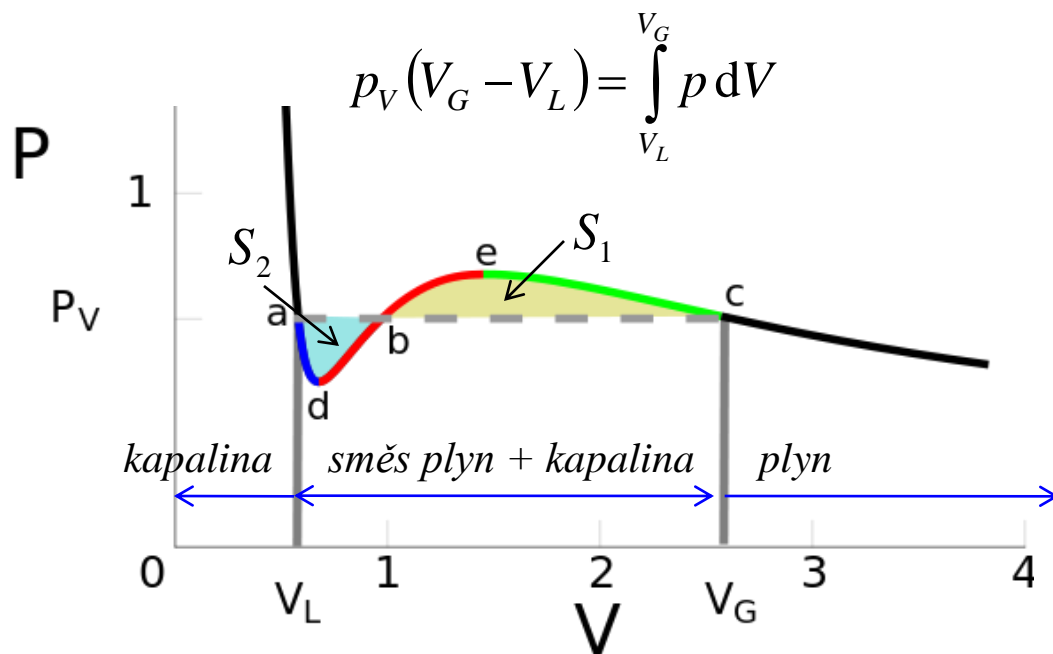
- reálný plyn: vlastní objem molekul + kohezní síly

Van der Waalsova rovnice:
$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$



- T_c – kritická teplota

- Maxwellova konstrukce: $S_1 = S_2$



Van der Waalsova rovnice

- reálný plyn: vlastní objem molekul + kohezní síly

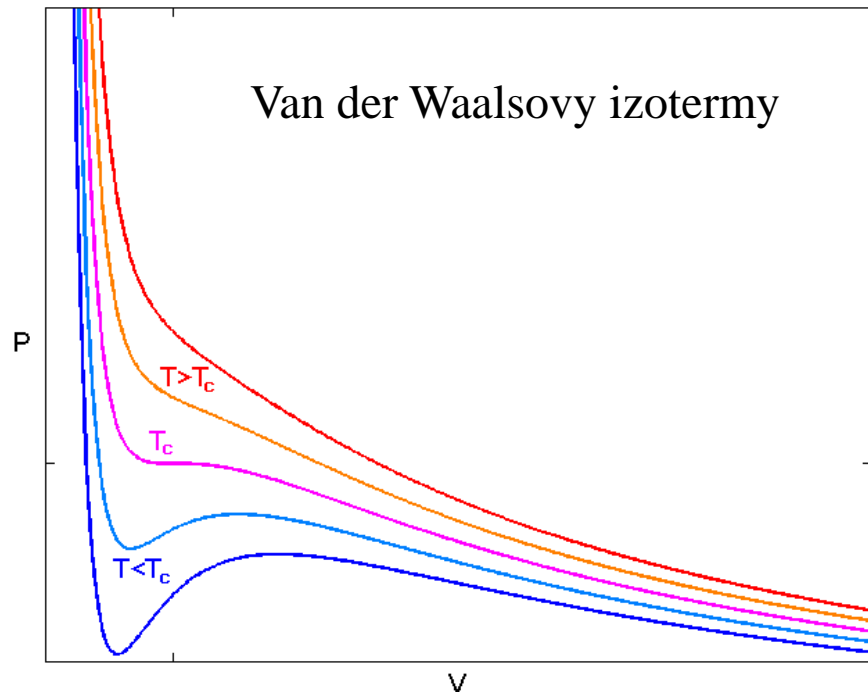
nenulový objem molekul

Van der Waalsova rovnice:
$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

- n – látkové množství

kohezní tlak způsobený molekulárními silami

- a, b – konstanty, které je pro daný plyn nutné stanovit experimentálně



- T_c – kritická teplota

- inflexní bod izotermy $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$

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

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

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

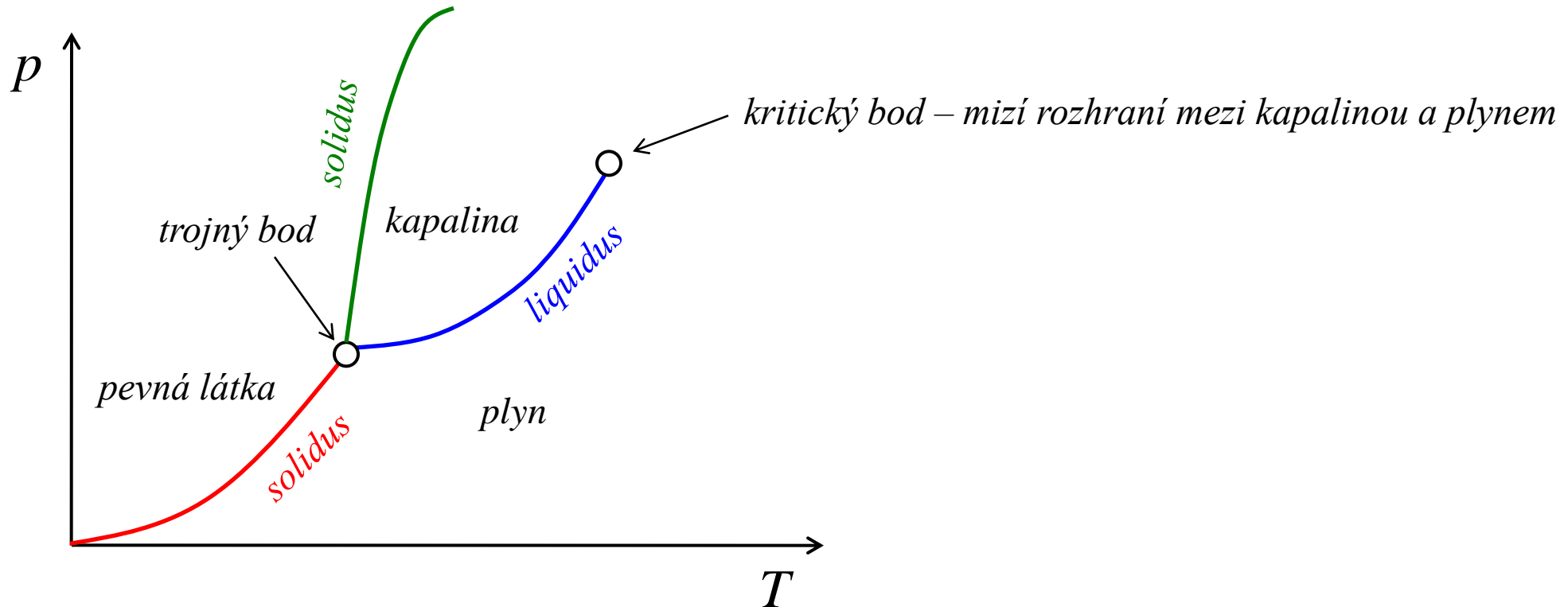
$$V_c = 3nb$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

SF₆:
 $T_c = 45.5 \text{ °C}$
 $p_c = 3.8 \text{ MPa}$

Rovnovážený fázový diagram

- fáze – část soustavy, která má stejné fyzikální a chemické vlastnosti
- rovnovážný fázový diagram (stavové veličiny p , T) pro jednosložkovou látku
- fázové rozhraní → nespojitý skok v tepelné kapacitě
- solidus – rozhraní pevná látka – plyn (kapalina), pro většinu látek má kladnou směrnici
- liquidus – rozhraní kapalina látka – plyn

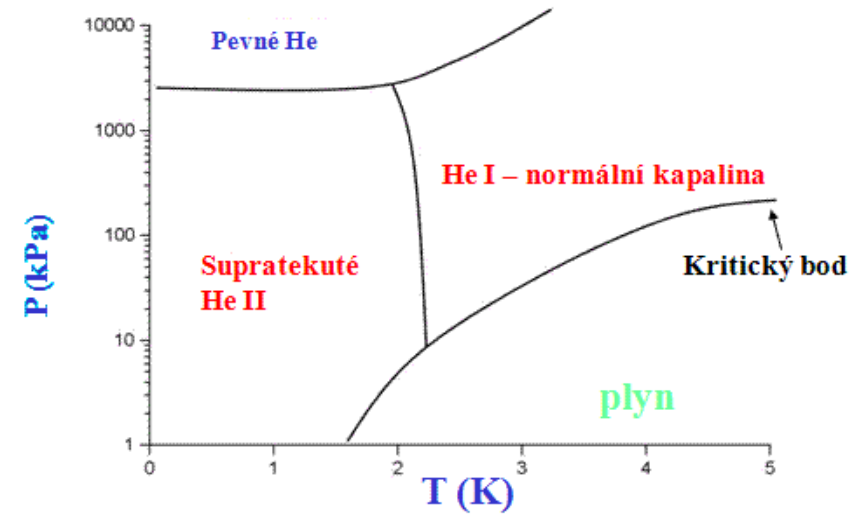
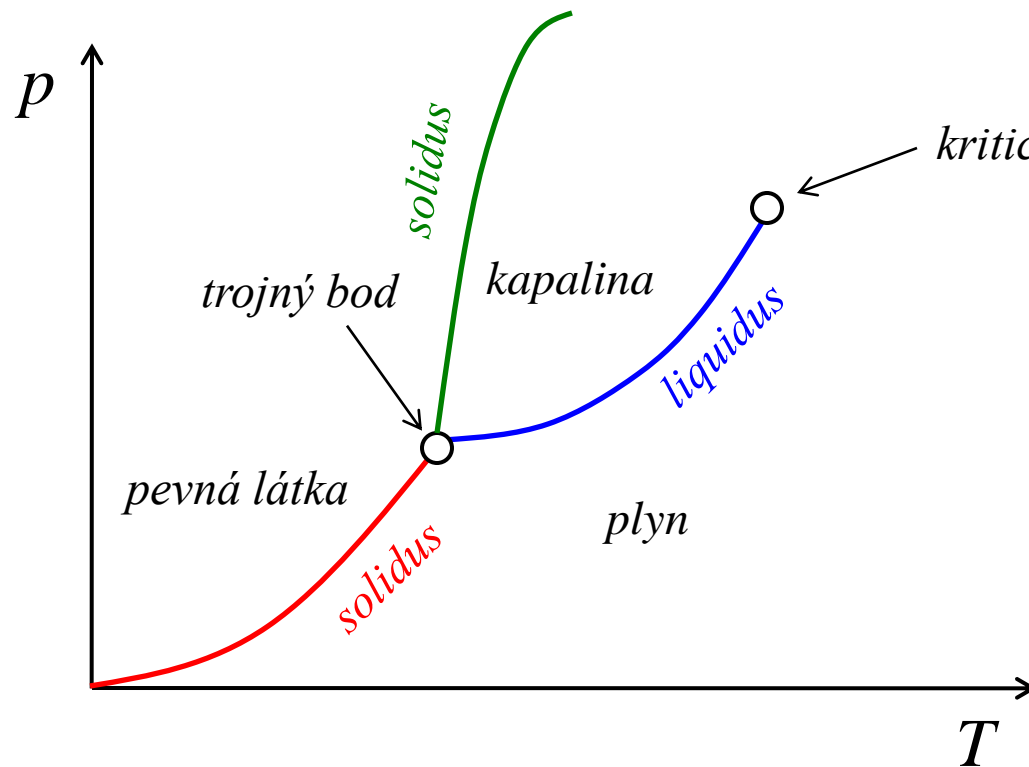


Gibbsovo pravidlo fází

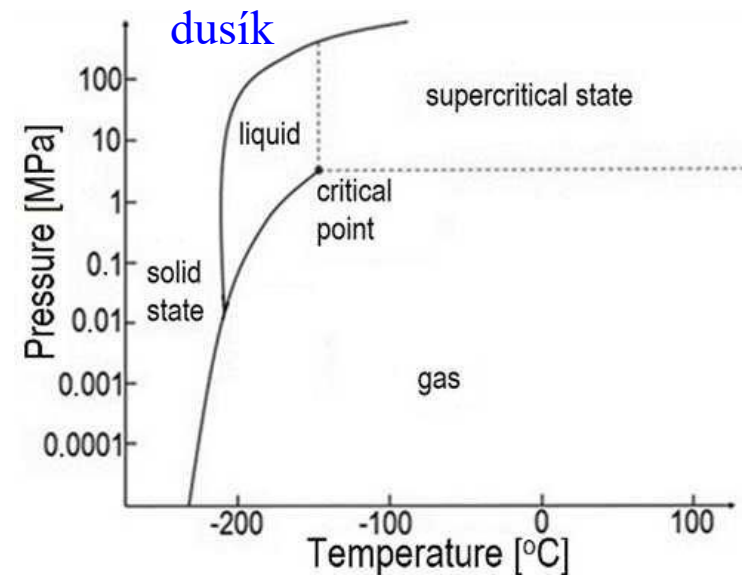
- Gibbsovo pravidlo fází $f = N - \phi + 2$

f : počet stupňů volnosti
 N : počet složek
 ϕ : počet fází

- jednosložkový systém ($N = 1$): $f = 3 - \phi$

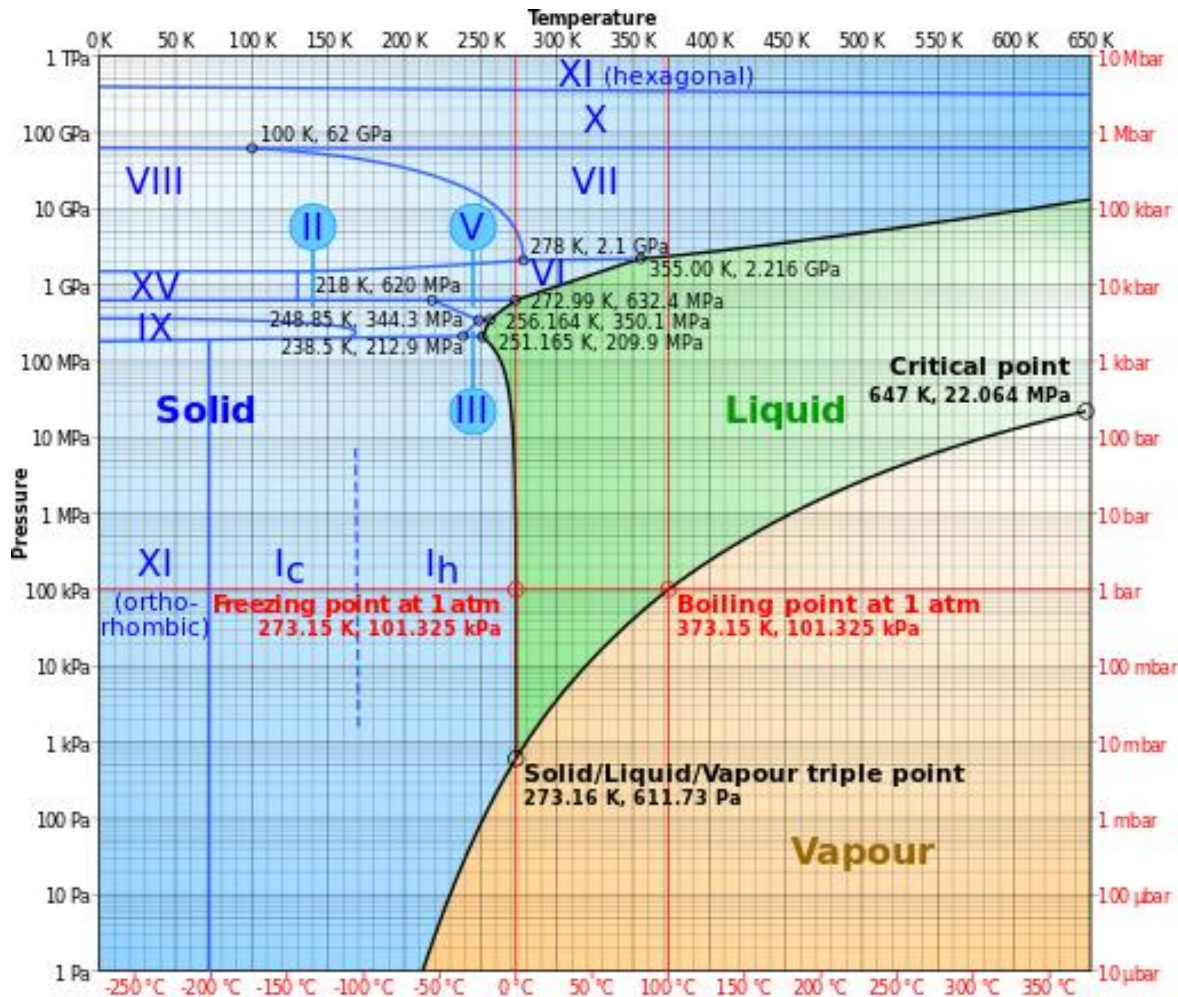


kritický bod – mizí rozhraní mezi kapalinou a plynem

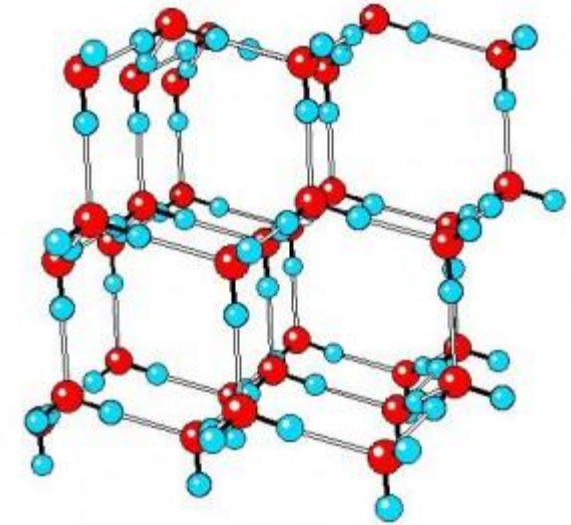


Rovnovážený fázový diagram

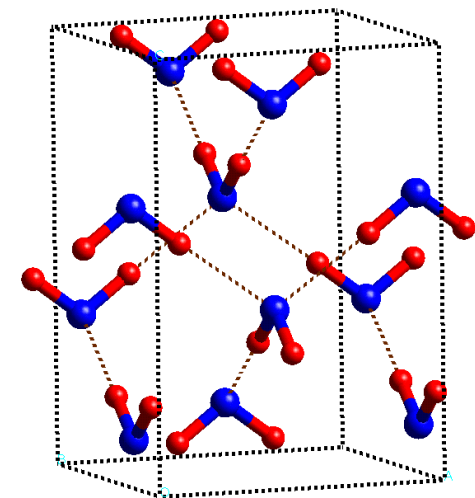
- rovnovážný fázový diagram (stavové veličiny p , T) pro vodu
- I_h , I_c , II, III, IV, ... - různé fáze ledu



- led I_h – hexagonální struktura

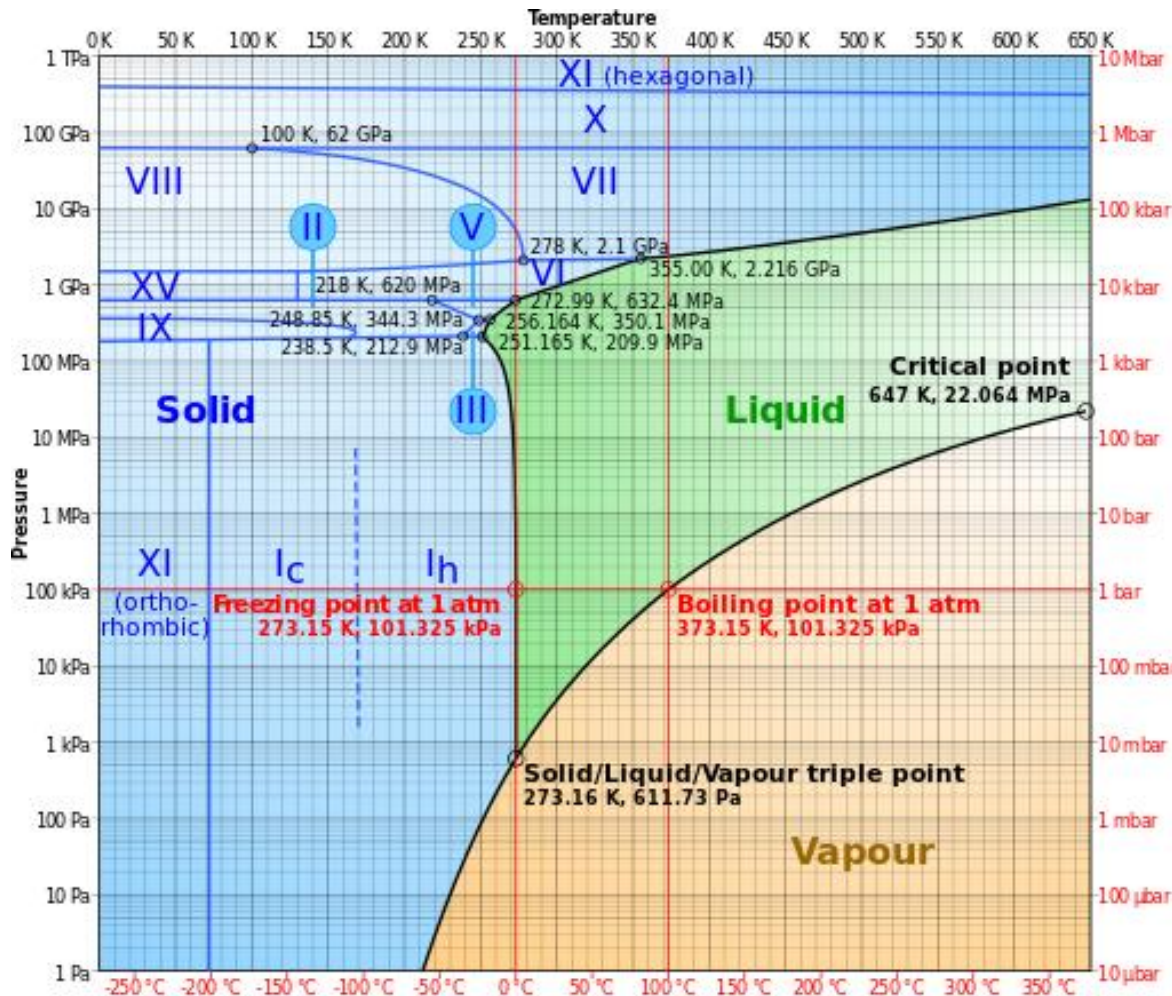


- led VIII – tetragonální struktura

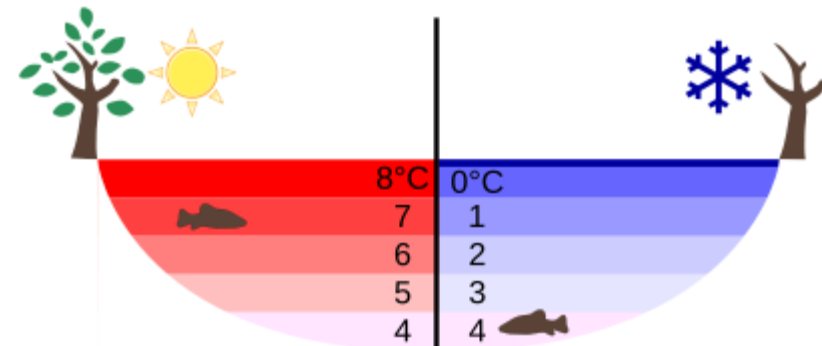
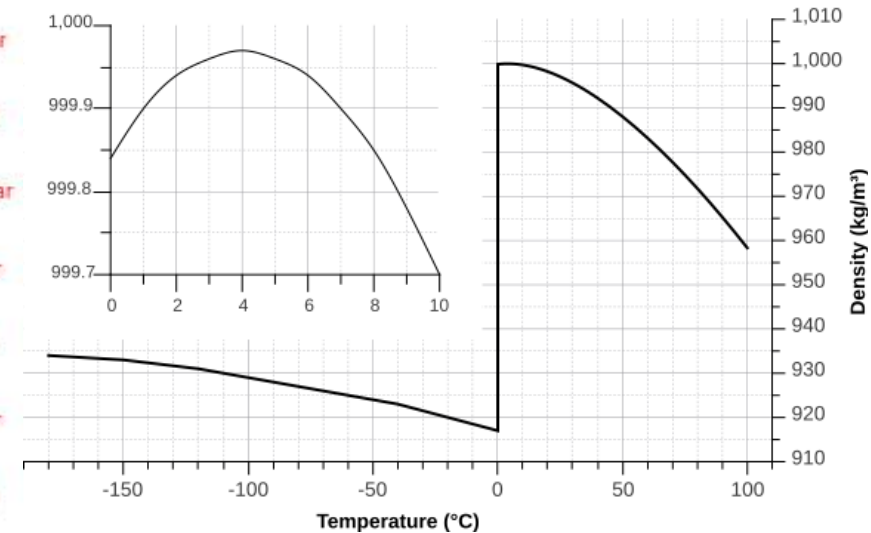


Rovnovážený fázový diagram

- rovnovážný fázový diagram (stavové veličiny p , T) pro vodu
- I_h , I_c , II, III, IV, ... - různé fáze ledu

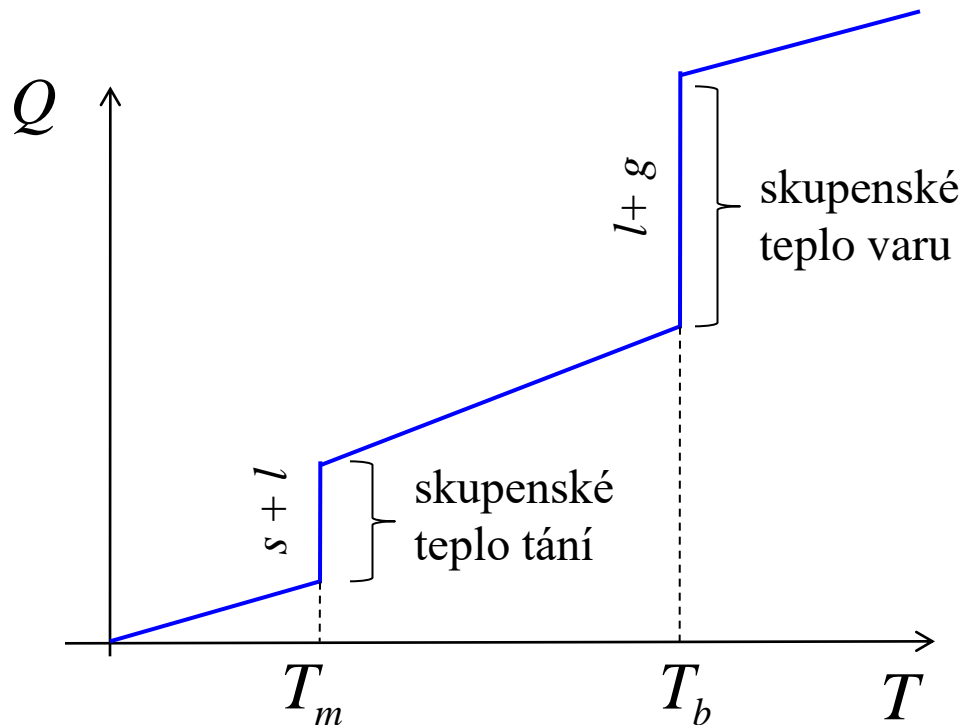
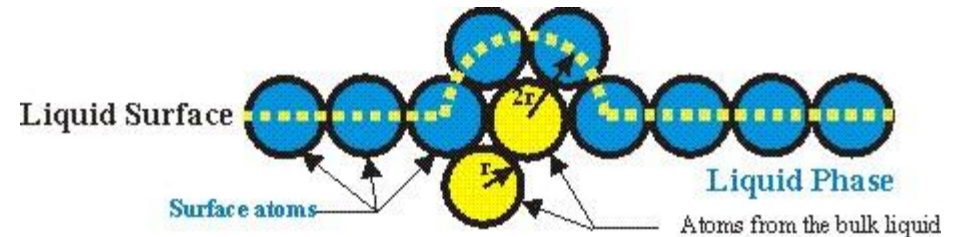


- hustota vody je vyšší než hustota ledu I_h



Skupenská tepla fázových přeměn

- teplo, které je nutné dodat (odebrat) při fázových transformacích
- molární skupenská tepla [J mol^{-1}]
- tání, var (endotermické)
- tuhnutí, kondenzace (exotermické)



- př. molární skupenské teplo varu
He: 0.45 kJ mol^{-1}
voda: $40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$