

Vlastnosti plynů

1

V této kapitole se seznámíme s vlastnostmi plynů, které budou nadále využívány v celém textu. Kapitola začíná idealizovaným modelem plynu, ideálním plynem, a demonstruje, jak jeho stavová rovnice může být sestavena na základě experimentálních zkušeností. Pak si ukážeme, jak se vlastnosti reálných plynů odlišují od vlastností plynu ideálního a sestavíme aproximační stavovou rovnici, která popisuje jejich vlastnosti.

Nejjednodušším skupenstvím hmoty je plyn. Plyn vždy zcela zaplní jakoukoli nádobu, v níž se nachází. Nejprve se budeme zabývat pouze čistými plyny, ke konci kapitoly si ale ukážeme, že analogické přístupy a rovnice mohou být použity také pro směsi plynů.

1.1 Ideální plyn

Je užitečné představit si plyn jako soubor molekul (nebo atomů) v nepřetržitěm nahodilém pohybu s určitou průměrnou rychlostí, která vzrůstá s teplotou. Plyn se od kapaliny liší tím, že jeho molekuly jsou od sebe tak vzdáleny (kromě okamžiku vzájemné srážky), že se prakticky neovlivňují mezimolekulovými silami.

1.1.1 Stavové chování plynů

Důležité pojmy:

- Chování každé látky může být popsáno nějakou stavovou rovnicí.
- Tlak, neboli síla působící na jednotku plochy, je pro systém, který může měnit objem, kritériem mechanické rovnováhy.
- Tlak se měří manometrem.
- Z nultého zákona termodynamiky plyne, že teplota je kritériem tepelné rovnováhy.

Fyzický stav vzorku látky je definován jeho fyzikálními vlastnostmi. Dva vzorky látky, které mají stejné fyzikální vlastnosti, se nacházejí ve stejném stavu. Například stav čistého plynu je dán, specifikujeme-li jeho objem V , látkové množství n , tlak p a teplotu T . V minulosti však bylo experimentálně dokázáno, že je dostačující specifikovat jenom tři z uvedených veličin a ta čtvrtá je pak jednoznačně určena. Jinými slovy: skutečnost, že stav každé látky je popsán nějakou **stavovou rovnicí** (tj. rovnicí určující vztah mezi uvedenými čtyřmi veličinami), vyplývá z naší experimentální zkušenosti.

Obecnou formu stavové rovnice lze zapsat ve tvaru

$$p = f(T, V, n) \quad \text{obecná stavová rovnice} \quad (1.1)$$

Tato rovnice konstatuje, že známe-li pro určitou látku hodnoty n , T a V , pak hodnota tlaku je jednoznačně určena. Každá látka může být popsána svojí vlastní stavovou rovnicí. My však známe její explicitní tvar jen v několika málo speciálních případech. Jedním z velmi důležitých příkladů je stavová rovnice ideálního plynu, která má tvar $p = nRT/V$, kde R je plynová konstanta (viz odd. F.3).

1. Vlastnosti plynů

1.1 Ideální plyn

1.1.1 Stavové chování plynů

1.1.2 Zákon plynů

I-1.1 Využití ve výzkumu životního prostředí. Zákonitosti plynů a počasí

1.2 Reálné plyny

1.2.1 Interakce mezi molekulami

1.2.2 Van der Waalsova stavová rovnice

Seznam nejdůležitějších vztahů

Otázky

Cvičení

Problémově orientované úlohy

Matematický základ 1: Derivování a integrování

V další části kapitoly se budeme mimo jiné věnovat vzniku této stavové rovnice a jejímu použití.

1.1.1.1 Tlak

Tlak p je definován jako síla F dělená plochou, na kterou působí:

$$p = F/A \quad \text{definice tlaku} \quad [1.2]$$

Z definice vyplývá, že čím větší je síla působící na danou plochu, tím větší je tlak. Původ síly vyvíjené plynem je neustálé narážení jeho molekul na stěny nádoby. Počet nárazů molekul je tak veliký, že efektivně vykazují stálou sílu, kterou pozorujeme jako stálý tlak. Jednotka tlaku v SI je **pascal** (Pa, $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$), byla uvedena již v **odd. F.7**. Ve starší literatuře i v praxi se však dosud používají i jiné jednotky tlaku (viz **Tab. 1.1**). Tlak 100 kPa (starší jednotka 1 bar) je **standardní tlak** (viz **odd. F.3**; pozn. překl.), který se často používá jako referenční stav pro tabulaci různých fyzikálně chemických dat. Označuje se p^\ominus .

Vyzkoušejte se sami 1.1: Vypočítejte tlak (v pascálech a v atmosférách), kterým v gravitačním poli Země působí těleso o hmotnosti 10 kg na plochu o velikosti $1 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^2$, což je přibližně plocha špendlíkové špičky. **Nápověda:** V gravitačním poli Země je síla vyvíjená tělesem o hmotnosti m dána součinem mg , kde g je tíhové zrychlení (jeho standardní hodnota platná na povrchu Země je uvedena na přední předsádce). $[0,98 \text{ GPa}; 9,7 \cdot 10^3 \text{ atm}]$

Jestliže jsou dva plyny umístěny v nádobě tak, že jsou od sebe odděleny pohyblivou přepážkou – pístem (viz **Obr. 1.1**), pak plyn s vyšším tlakem bude stlačovat druhý plyn s tlakem nižším. Tlak plynu s vyšším tlakem se bude snižovat, neboť plyn bude expandovat, a naopak tlak plynu s nižším tlakem se bude zvyšovat, neboť plyn bude stlačován. Nakonec nastane stav, ve kterém budou oba tlaky stejné a přepážka se nebude dále pohybovat. Tato rovnost tlaků působících na obě strany přepážky je stavem **mechanické rovnováhy** mezi dvěma plyny. Tlak plynu je tudíž indikátorem toho, zda jsou dva prostory oddělené pohyblivou přepážkou (např. pístem) ve vzájemné mechanické rovnováze.

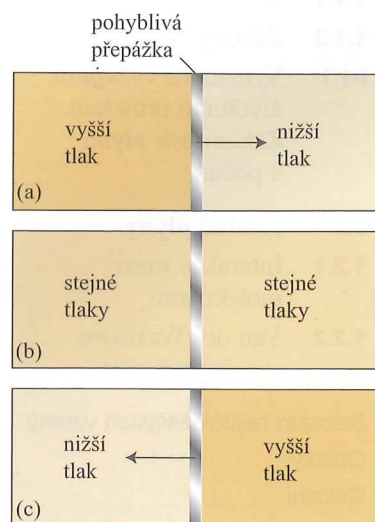
Tabulka 1.1: Jednotky tlaku

Název	Značka	Hodnota v hlavní jednotce
pascal [*])	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
kilopascal ^{**)}	kPa	10^3 Pa
megapascal ^{**)}	MPa	10^6 Pa
bar	bar	10^5 Pa
atmosféra (fyzikální)	atm	101 325 Pa
torr	Torr	133,322 Pa
milimetr rtuť	mm Hg	133,322 Pa
libra na čtvereční palec (pound per square inch)	psi	6 894,757 Pa

^{*}) odvozená jednotka SI; ^{**)} násobek odvozené jednotky SI

1.1.1.2 Měření tlaku

Tlak, který vykazuje zemská atmosféra, se měří **barometrem**. Původní barometr (vynalezený Torricellim, Galileovým studentem) byla trubice naplněná rtuť, otočená zataveným koncem vzhůru a otevřeným koncem postavená do



Obr. 1.1: Jestliže je prostor s vyšším tlakem oddělen od prostoru s nižším tlakem pohyblivou přepážkou, přepážka se bude pohybovat do jednoho z prostorů – viz (a) a (c). Jestliže však je v obou prostorech stejný tlak, přepážka se pohybovat nebude – viz (b). Tento případ představuje mechanickou rovnováhu mezi dvěma prostory

nádoby se rtuť. Když byl sloupec rtuť v mechanické rovnováze s okolní atmosférou, byl jeho tlak v rovině hladiny rtuť v nádobce shodný s tlakem, který měla okolní atmosféra. Z toho je zřejmé, že výška rtuťového sloupce je úměrná okolnímu tlaku.

Příklad 1.1: Výpočet tlaku, kterým působí sloupec kapaliny

Odvodte rovnici pro výpočet tlaku, který vykazuje sloupec (o výšce h) kapaliny (s hustotou ρ) v gravitačním poli Země. Tento tlak se obvykle nazývá **hydrostatický tlak**.

Postup: Použijte definici tlaku, viz rovn. (1.2), s $F = mg$. Pro výpočet síly F musíme znát hmotnost m sloupce kapaliny, kterou určíme vynásobením hustoty kapaliny ρ jejím objemem V , neboli $m = \rho V$. Prvním krokem je tudíž výpočet objemu sloupce kapaliny, který má tvar válce.

Řešení: Jestliže uvažovaný sloupec má plochu průřezu A , pak jeho objem je $V = Ah$ a jeho hmotnost $m = \rho Ah$. Síla, kterou sloupec kapaliny působí na základnu, je

$$F = mg = \rho Ahg$$

Tlak na základnu sloupce kapaliny je pak

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho Ahg}{A} = \rho hg \quad \text{hydrostatický tlak} \quad [1.3]$$

Všimněte si, že hydrostatický tlak nezávisí na tvaru ani velikosti průřezu sloupce kapaliny. Hmotnost sloupce kapaliny dané výšky sice vzrůstá s plochou průřezu, stejně tak ale vzrůstá i plocha, na kterou síla působí, takže ve zlomku v rovn. (1.3) se plochy vykrátí.

Vyzkoušejte se sami 1.2: Odvodte vztah pro tlak, který vykazuje sloupec kapaliny o délce l nakloněný od vodorovnice o úhel θ . Viz náčrt: vpravo.

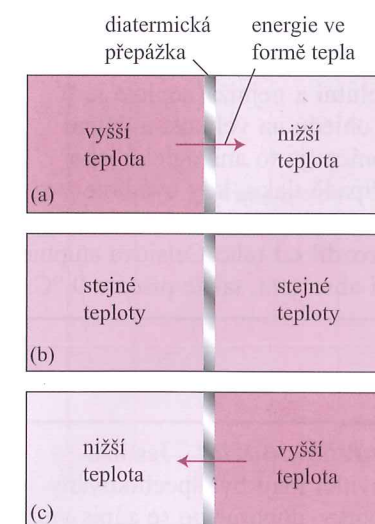
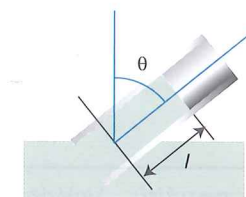
$$[p = \rho gl \cos \theta]$$

Tlak plynu uvnitř nádoby se měří tlakovým čidlem, což je zařízení, jehož elektrické vlastnosti závisí na tlaku. Například **Bayardova-Alpertova tlaková měřka** je založená na ionizaci molekul plynu, při které se výsledný elektrický proud přenášený ionty interpretuje ve formě tlaku. **Kapacitní manometr** pracuje tak, že deformace membrány (vyvolaná působením tlaku) vzhledem k pevné elektrodě způsobí změnu kapacity zařízení. Tato kapacita, kterou lze elektronicky monitorovat, závisí tudíž na tlaku. Také některé polovodiče se používají jako „pevná“ tlaková čidla, neboť jejich elektrické vlastnosti závisí na tlaku.

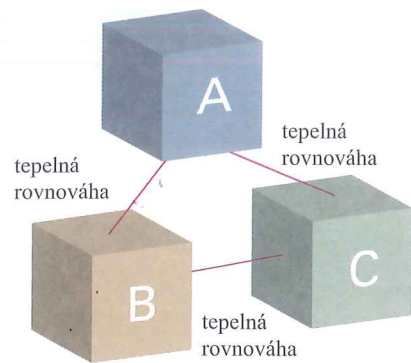
1.1.1.3 Teplota

Představa teploty pramení z pozorování, že ke změně fyzikálního stavu objektu (např. ke změně objemu) může dojít v důsledku kontaktu s jiným objektem – například když rozžhavený kus železa ponoříme do vody. Dále (**odst. 2.1.1**) uvidíme, že změna stavu může být chápána tak, že je důsledkem toku energie ve formě tepla z jednoho objektu do druhého. **Teplota** T je vlastnost, která indikuje směr toku tepelné energie pevnou tepelně vodivou stěnou. Jestliže z tělesa A do tělesa B, která jsou ve vzájemném kontaktu, přechází energie, pak říkáme, že těleso A má vyšší teplotu než těleso B (viz **Obr. 1.2**).

Je užitečné rozlišovat dva typy rozhraní, které odděluje dva objekty. Rozhraní nazýváme **diatermické** – tepelně vodivé („dia“ pochází z řeckého slova „skrze“), pokud u objektů s různou teplotou oddělených tímto rozhraním nastane změna stavu (diatermické stěny má např. kovová nádoba). Rozhraní naopak



Obr. 1.2: Jestliže je prostor s vyšší teplotou oddělen od prostoru s nižší teplotou diatermickou přepážkou, bude energie ve formě tepla přecházet do jednoho z prostorů – viz (a) a (c). Jestliže však je v obou prostorech stejná teplota, k přenosu energie docházet nebude – viz (b). Tento případ představuje tepelnou rovnováhu mezi dvěma prostory



Obr. 1.3: Experimentální zkušenost, která je shrnuta v nultém zákonu termodynamiky, říká: Jestliže je objekt A v tepelné rovnováze s objektem B a objekt B je zároveň v tepelné rovnováze s objektem C, pak jsou objekty A a C také v tepelné rovnováze

nazýváme **adiabatické** (tepelně izolující), pokud ke změně stavu objektů nedochází, přestože mají rozdílnou teplotu (za aproximaci adiabatické nádoby je považována Dewarova nádoba – termoska).

Teplota je vlastnost indikující, zda dva objekty, které jsou ve vzájemném kontaktu přes diatermickou stěnu, jsou v tepelné rovnováze. Tepelná rovnováha nastává, jestliže v případě takového kontaktu nedochází k žádné změně stavu. Předpokládáme, že objekt A (např. kus železa) je v tepelné rovnováze s objektem B (např. kusem mědi), který je zároveň v tepelné rovnováze s objektem C (např. s 1 dm³ vody). Z experimentálních pozorování pak plyne, že i objekty A a C jsou ve vzájemné tepelné rovnováze. Tato experimentální zkušenost je shrnuta v **nultém zákonu termodynamiky**:

Jestliže objekt A je v tepelné rovnováze s objektem B a zároveň objekt B je v tepelné rovnováze s objektem C, pak objekt C je také v tepelné rovnováze s objektem A.

nultý zákon
termodynamiky

Nultý zákon termodynamiky nás opravňuje k měření teploty teploměrem. Předpokládáme, že objekt B je skleněná kapilára obsahující kapalinu (např. rtuť), která se vzrůstající teplotou zvětšuje svůj objem. Je-li pak objekt A v kontaktu s objektem B, má sloupec rtuti v objektu B určitou délku. Jestliže má tento sloupec stejnou délku i v případě kontaktu s jiným tělesem – tělesem C, pak podle nultého zákona termodynamiky můžeme usuzovat, že při vzájemném kontaktu objektů A a C nedojde ke změně stavu, a zároveň můžeme použít délku sloupce rtuti jako měřítko teploty objektů A a C (viz **Obr. 1.3**).

Dodnes se v praxi používá princip známý z historie měření teploty, který spočívá v tom, že teplota je vztahována k délce sloupce kapaliny. Změna délky tohoto sloupce, která odpovídala kontaktu teploměru s tajícím ledem a následně kontaktu s vroucí vodou, byla rozdělena na 100 dílků nazývaných „stupeň“. Spodnímu bodu byla přiřazena nula. Takový postup využil v **Celsiovu teplotní stupnici**. V této učebnici bude teplota v Celsiově stupnici označována symbolem θ (theta) a bude udávána v jednotkách stupeň Celsia, °C. Každá tekutina však mění svůj objem s teplotou jinak (někdy i nelineárně). Uvedenou skutečnost je nutno brát v úvahu při konstrukci teploměrů. Stupnice nezávislá na identitě použitého média je založena na stavové rovnici ideálního plynu. Tato stupnice, **teplotní stupnice ideálního plynu**, využívá pro stanovení teploty měření tlaku plynu. Je identická s **termodynamickou teplotní stupnicí**, která bude popsána v **odd. 3.1.2.4**. Od tohoto místa budeme používat pojem termodynamická teplotní stupnice, ve které je teplota označována T a je udávána v **kelvinech**, K (správný název jednotky je kelvin, ne „stupeň Kelvina“ a značka je K, nikoliv °K). Termodynamická a Celsiova teplotní stupnice jsou spolu svázané exaktním vztahem

$$T/\text{K} = \theta/^\circ\text{C} + 273,15 \quad (1.4)$$

definice
Celsiovy stupnice

Tento vztah využívá fundamentální Kelvinovu stupnici k definici Celsiovy teplotní stupnice. Z uvedené rovnice je zřejmé, že rozdíl teplot 1 °C je zároveň rozdíl 1 K.

Názorný příklad: Pro převedení 25 °C na teplotu v kelvinech použijeme vztah (1.4)

$$T/\text{K} = (25,00 \text{ }^\circ\text{C})/^\circ\text{C} + 273,15 = 25,00 + 273,15 = 298,15$$

Všimněte si, že jednotky (v tomto případě °C) jsou zkráceny podobně, jako se krátí čísla. Tento postup se nazývá veličinový počet (*quantity calculus*), ve kterém je fyzikální veličina (zde je to teplota) součinem numerické hodnoty (25) a jednotky (°C) – viz **odd. F.7**. Vynásobením obou stran rovnice jednotkou kelvin dostaneme $T = 298,15 \text{ K}$.

Správné použití: Vyjádření nulové hodnoty teploty pomocí termodynamické teplotní stupnice zapisujeme ve tvaru $T = 0$, ne $T = 0 \text{ K}$. Tato stupnice je totiž absolutní a nejnižší teplota je 0 bez ohledu na velikost a dělení stupnice (je to analogické jako v případě tlaku, kdy uvádíme $p = 0$ bez ohledu na použité jednotky). Na rozdíl od toho Celsiova stupnice není absolutní, takže píšeme 0 °C.

Správné použití: Jestliže v rovnici mají být specifikovány jednotky, doporučuje se zápis ve stylu (fyzikální veličina)/jednotka, který zabrání nejasnostem. Tak vzniknou bezrozměrná čísla, jak demonstruje **Názorný příklad** vpravo, kde $(25,00 \text{ }^\circ\text{C})/^\circ\text{C} = 25,00$. S jednotkami se zde zachází jako s čísly, např. je možné jimi násobit, nebo se mohou krátit.

1.1.2 Zákony plynů

Důležité pojmy:

- Rovnice ideálního plynu, která je limitním zákonem platným v limitě nulového tlaku, sumarizuje Boyleův zákon, Charlesův zákon a Avogadrův princip.
- Kinetická teorie plynů, která předpokládá, že molekuly jsou v nahodilém pohybu, reprezentuje model objasňující zákony plynů a vztah mezi průměrnou rychlostí molekul a teplotou.
- Směs ideálních plynů se chová stejně jako samotný ideální plyn; každá jeho složka přispívá k celkovému tlaku svým parciálním tlakem.

Stavová rovnice plynu za nízkého tlaku byla sestavena zkombinováním několika empirických zákonů.

1.1.2.1 Zákon ideálního plynu

Boyleův zákon: $pV = \text{konst.}$ [za konstantních $n, T; *$] (1.5)

Charlesův zákon: $V = \text{konst.} \times T$ [za konstantních $n, p; *$] (1.6a)

$p = \text{konst.} \times T$ [za konstantních $n, V; *$] (1.6b)

Avogadrův princip: $V = \text{konst.} \times n$ [za konstantních $p, T; *$] (1.7)

Boyleův a Charlesův zákon reprezentují příklady **limitních zákonů**, tj. zákonů, které platí přesně jen v určité limitě – v tomto případě to je v limitě $p \rightarrow 0$. Rovnice platné jen pro ideální plyn budou označovány značkou $[*]$, jak je tomu u těchto rovnic. Avogadrův princip je obvykle formulován slovně: **Stejně objemy plynů, které mají stejnou teplotu a tlak, obsahují stejný počet molekul**. Pravdivost této formulace roste tím více, čím více se tlak blíží nule. Vyšše uvedené vztahy jsou zcela pravdivé pouze v případě, že $p = 0$. Jsou však zároveň dostatečně věrohodné i za normálního tlaku a jsou tedy hojně používané v různých oborech chemie.

Na **Obr. 1.4** je znázorněno, jak se mění tlak určitého množství plynu v závislosti na jeho objemu. Každá ze zobrazených křivek náleží jedné teplotě, proto se označuje pojmem **izoterma**. Podle Boyleova zákona jsou izotermy hyperboly (tj. křivky získané vynesením y proti x za podmínky $x \cdot y = \text{konst.}$). Jiný způsob zobrazení této závislosti, který je uveden na **Obr. 1.5**, je graf v souřadnicích p a $1/V$. Lineární závislost objemu na teplotě vyplývající z Charlesova zákona je znázorněna na **Obr. 1.6**. V tomto případě jsou uvedené přímky **izobary**, neboli funkční závislosti odpovídající konstantnímu tlaku. **Obrázek 1.7** zobrazuje lineární závislosti tlaku na teplotě za konstantního objemu, tj. **izochory**.

Empirická pozorování popsaná rov. (1.5) až (1.7) mohou být shrnuta do jednoho vztahu

$$pV = \text{konst.} \times n T$$

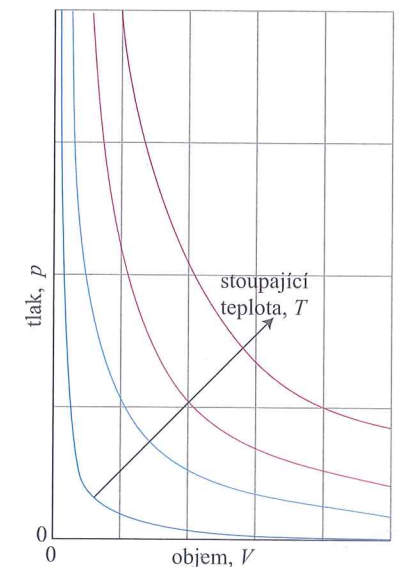
Tento vztah je v souladu s Boyleovým zákonem ($pV = \text{konst.}$), pokud T a n jsou konstantní. Je také v souladu jak s Charlesovým zákonem ($p \propto T; V \propto T$), když n a V , nebo n a p jsou konstantní, tak s Avogadrovým principem ($V \propto n$), když p a T jsou konstantní. Konstanta úměrnosti, která byla zjištěna experimentálně, je stejná pro všechny plyny. Tato konstanta se označuje **R** a nazývá se **plynová konstanta**. Výsledný vztah

$$pV = nRT \quad [*] \quad (1.8)$$

stavová rovnice
ideálního plynu

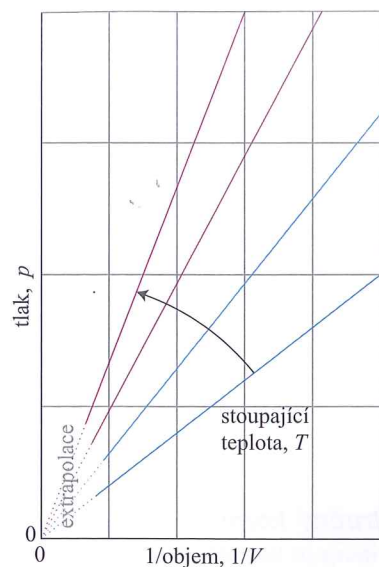
pak vyjadřuje **zákon ideálního plynu** nebo jinými slovy **stavovou rovnici ideálního plynu**. Ta je aproximativní stavovou rovnicí každého plynu: čím více se tlak plynu blíží k nule, tím ji lze považovat za přesnější. Plyn, který se řídí rov. (1.8) za všech podmínek, se nazývá **ideální plyn**. Chování reálného plynu

Stručný komentář: Avogadrův princip je tvrzení, nikoliv zákon (souhrn zkušeností), protože jeho platnost závisí na oprávněnosti určitého modelu, v tomto případě na existenci molekul. Přestože existenci molekul již nelze popřít, zůstává Avogadrův princip tvrzením založeným na modelu, tzn. není zákonem.



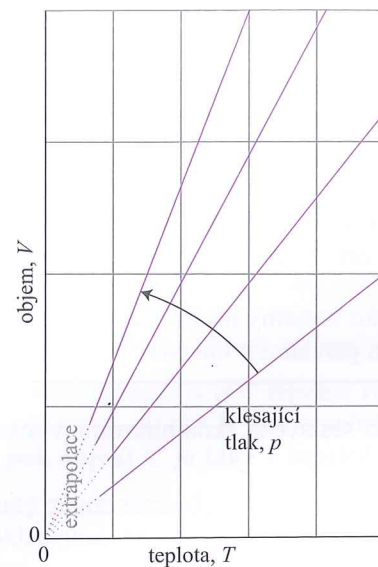
Obr. 1.4: Závislost tlaku na objemu při různých teplotách pro konstantní látkové množství ideálního plynu. Uvedené křivky (izotermy) jsou rovnoosé hyperboly ($pV = \text{konst.}$)

InterActivity: Zjistěte, jak se mění tlak 1,5 mol plynného CO₂ v závislosti na objemu, jestliže je tento plyn komprimován (a) při 273 K, (b) při 373 K, a to z 30 dm³ na 15 dm³.



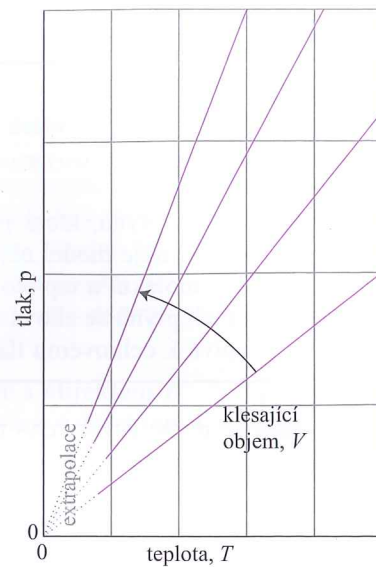
Obr. 1.5: Jestliže se při konstantních teplotách vynesou závislosti tlaku p na převrácené hodnotě objemu, $1/V$, získají se izotermny ve tvaru přímek

I InterActivity: Přepočítejte **InterActivity** u **Obr. 1.4** tak, že vynesete závislost tlaku p na $1/V$.



Obr. 1.6: Závislost objemu určitého množství ideálního plynu na teplotě při různých tlacích. Všimněte si, že izobary extrapolované na nulový objem protínají vodorovnou osu při $T = 0$

I InterActivity: Zjistěte, jak se mění objem 1,5 mol plynného CO_2 v závislosti na teplotě, jestliže je tento plyn ochlazován z teploty 373 K na 273 K v zásobníku s konstantním tlakem (a) 100 kPa, (b) 50 kPa.



Obr. 1.7: Závislost tlaku určitého množství ideálního plynu na teplotě při různých tlacích. Všimněte si, že izochory extrapolované na nulový tlak protínají vodorovnou osu při $T = 0$

I InterActivity: Zjistěte, jak se mění tlak 1,5 mol plynného CO_2 v závislosti na teplotě, jestliže je tento plyn ochlazován z teploty 373 K na 273 K v zásobníku s konstantním objemem (a) 30 dm^3 , (b) 15 dm^3 .

Správné použití: Pro otestování vztahu mezi dvěma veličinami je nejlepší sestavit graf tak, aby se získala přímková závislost. Odchylky od přímky jsou patrné mnohem lépe než odchylky od křivky.

se blíží k chování plynu ideálního tím více, čím má nižší tlak. V limitě $p \rightarrow 0$ je pak stavovou rovnicí ideálního plynu popsán přesně. V tomto limitním případě lze plynovou konstantu určit vyhodnocením vztahu $R = pV/nT$. Přesněji však bývá plynová konstanta určována měřením rychlosti zvuku v plynu (obvykle argonu) za nízkých tlaků a následnou extrapolací dat na nulovou hodnotu tlaku. Hodnota plynové konstanty v různých jednotkách je uvedena v **Tab. 1.2**.

Plocha vybarvená na **Obr. 1.8** je dvourozměrná znázornění závislosti tlaku určitého množství ideálního plynu na objemu a teplotě, tak jak ji popisuje rovn. (1.8). Tato plocha reprezentuje jediné možné stavy ideálního plynu. Ideální plyn tedy nemůže existovat ve stavech, které by odpovídaly bodům ležícím mimo tuto plochu. Jednotlivé grafy na **Obr. 1.4**, **1.6** a **1.7** náležejí příslušným řezům uvedené plochy (viz **Obr. 1.9**).

Příklad 1.2: Použití stavové rovnice ideálního plynu

Dusík v autoklávu s konstantním objemem je zahřát na teplotu 500 K. Jaký bude za této teploty v autoklávu tlak, jestliže byl autokláv naplněn dusíkem při teplotě 300 K a tlaku 10 MPa? Předpokládejte, že se dusík chová jako ideální plyn.

Postup: Předpokládáme, že nárůst tlaku je způsobem (pouze) zvýšením teploty. Stavová rovnice ideálního plynu ve tvaru $pV = nRT$ znamená, že výraz pV/nT je roven konstantě. Pro dvě sady různých podmínek je tedy možné zkombinovat „dvě rovnice“ ideálního plynu tak, že dostaneme

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \quad [*] \quad \text{zkombinovaná rovnice ideálního plynu} \quad (1.9)$$

Z tohoto vztahu je snadné vyjádřit jednu neznámou veličinu (v tomto případě tlak p_2). Známé a neznámé veličiny jsou shrnuty v přehledné tabulce:

Stav	n	p/MPa	V	T/K
na počátku	konstantní	100	konstantní	300
na konci	konstantní	?	konstantní	500

Řešení: Vzhledem k tomu, že pro objemy a látková množství platí $V_1 = V_2$ a $n_1 = n_2$, je možné tyto veličiny vykrátit a zkombinovaná rovnice ideálního plynu přejde na tvar

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

který je jednoduché převést na

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} p_1$$

Dosazením známých dat dostaneme

$$p_2 = \frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \cdot 10 \text{ MPa} = 16,7 \text{ MPa}$$

Za uvedených podmínek je skutečná experimentálně zjištěná hodnota tlaku 18,3 MPa, takže předpoklad ideálního chování plynu vedl k chybě téměř 10 %.

Vyzkoušejte se sami 1.3: Jaká teplota by za jinak stejných podmínek vedla k nárůstu tlaku na hodnotu 30 MPa? [900 K]

Zákon ideálního plynu má ve fyzikální chemii velký význam, neboť je aplikován při odvozování mnoha vztahů používaných v termodynamice. Kromě toho je i významným praktickým nástrojem pro výpočet vlastností plynů za různých podmínek. Například molární objem ($V_m = V/n$) ideálního plynu získáme ze vztahu $V_m = RT/p$. Za podmínek nazývaných **standardní pokojová teplota a tlak** (zkráceně SATP, dle anglického *Standard Ambient Temperature and Pressure*), což je 298,15 K a 100 kPa, dostaneme jeho hodnotu 22,789 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$. Starší definice **standardní teploty a tlaku** (zkráceně STP, dle anglického *Standard Temperature and Pressure*) byla 0 °C a tlak 101,325 kPa (1 atm). Za těchto podmínek je hodnota molárního objemu ideálního plynu 22,414 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$.

1.1.2.2 Kinetický model plynu

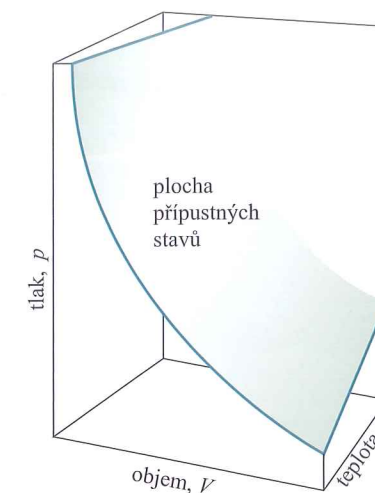
Boyleův zákon lze interpretovat na molekulové úrovni. Jestliže je určité množství plynu stlačeno na poloviční objem, pak vzhledem ke stavu před kompresí naráží za časovou jednotku na stěny nádoby dvojnásobné množství molekul. Výsledkem je to, že průměrná síla působící na stěny nádoby je dvojnásobná.

Jinými slovy: když se objem zmenší na polovinu, tlak vzroste na dvojnásobek, ale součin pV zůstává konstantní. Za nízkých tlaků lze Boyleův zákon aplikovat na všechny plyny bez ohledu na jejich chemickou podstatu. Za nízkých tlaků je totiž průměrná vzdálenost mezi molekulami dostatečně velká, takže molekuly se navzájem neovlivňují a pohybují se nezávisle.

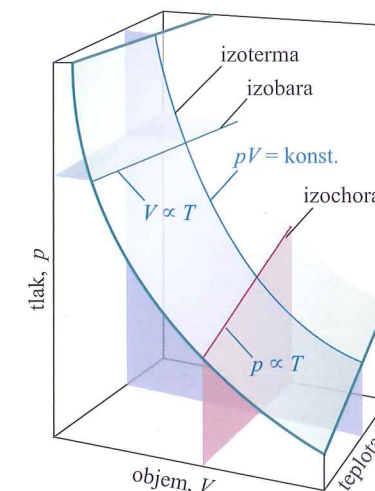
Vysvětlení Charlesova zákona z molekulového pohledu spočívá v tom, že se vzrůstající teplotou stoupá průměrná rychlost pohybu molekul plynu. Molekuly pak narážejí na stěny častěji a s větším důrazem. Z tohoto důvodu vykazují větší tlak na stěny nádoby.

Uvedené kvalitativní souvislosti lze kvantitativně popsat kinetickým modelem plynu, který je detailněji probrán v **kap. 20**. Ve stručnosti lze kinetický model popsat třemi předpoklady:

1. Plyn se skládá z molekul, které mají hmotnost m a jsou v neustálém nahodilém (chaotickém) pohybu.



Obr. 1.8: Závislost tlaku určitého množství ideálního plynu na objemu a teplotě. Body tvořící znázorněnou plochu představují přípustné stavy (tj. pouze takové stavy, ve kterých se plyn může nacházet)



Obr. 1.9: Průřezem plochy, která je uvedena na **Obr. 1.8**, se za konstantní teploty získají izotermny zobrazené na **Obr. 1.4**, za konstantního tlaku izobary (viz **Obr. 1.6**) a za konstantního objemu izochory (viz **Obr. 1.7**)

Tabulka 1.2: Hodnoty plynové konstanty v různých jednotkách

Číselná hodnota	Jednotka
8,314 47*	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
8,314 47*	$\text{Pa m}^3 \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$8,205 74 \cdot 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{atm K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$8,314 47 \cdot 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{bar K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
62,364	$\text{dm}^3 \text{Torr K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
1,987 21	$\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

*) hodnota v jednotkách SI – pouze tyto formy R by se měly používat

2. Velikost molekul je zanedbatelná. Jejich průměr je mnohem menší, než je průměrná vzdálenost, kterou molekuly urazí mezi dvěma srážkami.

3. Molekuly spolu interagují jen v okamžiku vzájemné srážky. Srážky jsou dokonale pružné a nejsou příliš časté.

Dokonale pružná srážka je taková, při které je celková translační kinetická energie zachována. Z několika málo předpokladů kinetického modelu může být odvozeno (jak je detailněji ukázáno v **kap. 20**), že tlak a objem plynu jsou spolu svázány vztahem

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2 \quad [*] \quad (1.10)$$

kde $M = mN_A$ je molární hmotnost, c je **střední kvadratická rychlost molekul**, neboli odmocnina kvadrátu střední rychlosti molekul

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad (1.11)$$

(špičaté závorky označují středí hodnotu). Jestliže střední kvadratická rychlost závisí pouze na teplotě, je zřejmé, že za konstantní teploty platí $pV = \text{konst.}$, což je podstatou Boyleova zákona. Kromě toho, aby rovn. (1.10) mohla být stavovou rovnicí ideálního plynu, musí její pravá strana být rovna součinu nRT . Z toho plyne, že střední kvadratická rychlost molekul plynu za teploty T je

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad [*] \quad (1.12)$$

vztah mezi rychlostí molekul a teplotou

Z toho můžeme snadno odvodit, že **střední kvadratická rychlost molekul plynu je úměrná odmocnině teploty a nepřímo úměrná odmocnině molární hmotnosti**. Jinými slovy lze říci, že čím vyšší je teplota, tím vyšší je střední kvadratická rychlost, a zároveň, že těžší molekuly se za dané teploty pohybují pomaleji než molekuly lehčí. Například jak plyne z rovn. (1.12), molekuly dusíku N_2 mají za teploty 298,15 K střední kvadratickou rychlost 515 m s⁻¹.

1.1.2.3 Směsi plynů

Pokud pracujeme se směsí plynů, tak často potřebujeme znát, jak jednotlivé složky přispívají k celkovému tlaku. Parciální tlak p_J plynu J ve směsi je definován vztahem

$$p_J = x_J p \quad (1.13)$$

definice parciálního tlaku

kde x_J je molární zlomek složky J , neboli látkové množství složky J dělené celkovým látkovým množstvím směsi

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad n = n_A + n_B + n_C + \dots \quad (1.14)$$

definice molárního zlomku

Pokud nejsou přítomny žádné molekuly složky J , tak $x_J = 0$; pokud jsou ve směsi pouze molekuly složky J , tak $x_J = 1$. Z definice molárního zlomku je zřejmé, že pro jakékoliv složení platí $x_A + x_B + \dots = 1$ a tudíž, že součet parciálních tlaků je roven celkovému tlaku

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots) p = p \quad (1.15)$$

Tento vztah platí pro ideální i reálné plyny.

Kdyby všechny plyny ve směsi byly ideální, pak by parciální tlak každého plynu ve směsi daný rovn. (1.13) byl zároveň tlakem, který by vykazoval daný plyn, kdyby byl v daném zásobníku samotný a měl stejnou teplotu. Tato myšlenka, která vyjadřuje původní význam „parciálního tlaku“, je podstatou **Daltonova zákona**:

Tlak, který má směs plynů, je dán součtem tlaků, které by vykazovaly jednotlivé plyny, kdyby byly v zásobníku samotné.

Daltonův zákon

Rovnice (1.15), která vyjadřuje vztah mezi celkovým tlakem a parciálními tlaky definovanými rovn. (1.13), platí pro všechny plyny. Naproti tomu použití parciálního tlaku plynu ve smyslu Daltonova zákona je oprávněné pouze pro směs ideálních plynů.

Příklad 1.3: Výpočet parciálních tlaků

Složení suchého vzduchu vyjádřené v hmotnostních zlomcích je přibližně 75,5 % N_2 , 23,2 % O_2 , 1,3 % Ar. Jaký bude parciální tlak každé složky, jestliže celkový tlak je 121,6 kPa?

Postup: Lze očekávat, že složka ve směsi, která bude mít velký molární zlomek, zároveň bude mít velký parciální tlak. Parciální tlak je definován rovn. (1.13). Před použitím této rovnice tedy musíme znát molární zlomky složek. Pro jejich výpočet podle definice (1.14) využijeme skutečnost, že látkové množství složky J o molární hmotnosti M_J ve vzorku, který obsahuje hmotnost m_J dané složky, je $n_J = m_J/M_J$. Molární zlomek nezávisí na celkové hmotnosti vzorku, takže si tuto hmotnost můžeme libovolně zvolit. Zvolíme-li 100 g, bude přepočten ze zadaných hmotnostních zlomků velmi snadný. Například hmotnostní zlomek 75,5 % N_2 ve vzorku o hmotnosti 100 g reprezentuje 75,5 g N_2 .

Řešení: Látková množství jednotlivých složek přítomných ve 100 g vzorku (tj. 75,5 g N_2 , 23,2 g O_2 a 1,3 g Ar) jsou

$$n(N_2) = \frac{75,5 \text{ g}}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} = 2,69 \text{ mol}$$

$$n(O_2) = \frac{23,2 \text{ g}}{32,00 \text{ g mol}^{-1}} = 0,725 \text{ mol}$$

$$n(\text{Ar}) = \frac{1,3 \text{ g}}{39,95 \text{ g mol}^{-1}} = 3,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Celkové látkové množství směsi je pak 3,45 mol. Pokud tímto množstvím vydělíme jednotlivá látková množství složek, získáme jejich molární zlomky. Parciální tlaky pak vypočteme vynásobením celkového tlaku (121,6 kPa) určenými molárními zlomky:

	N_2	O_2	Ar
molární zlomek:	0,780	0,210	0,009 6
parciální tlak/kPa:	94,8	25,5	1,2

Parciální tlaky jsme vypočetili podle definice $p_J = x_J p$, která platí pro jakýkoliv plyn (ideální i reálný). Z tohoto důvodu nebylo nutno uvádět předpoklad ideálního chování.

Vyzkoušejte se sami 1.4: Pokud budeme navíc ve vzduchu uvažovat i přítomnost oxidu uhličitého, bude složení vzduchu ve hmotnostních zlomcích 75,52 % N_2 , 23,15 % O_2 , 1,28 % Ar a 0,046 % CO_2 . Jaké budou parciální tlaky složek, jestliže celkový tlak je 91,2 kPa?

[71,23 kPa, 19,15 kPa, 0,851 kPa, 27,36 Pa]

Využití ve výzkumu životního prostředí I-1.1 Zákonitosti plynů a počasí

Největší nám snadno dostupný plynný systém je atmosféra Země. Je to směs plynů, jejíž složení je uvedeno v **Tab. 1.3**. Toto složení zůstává víceméně konstantní

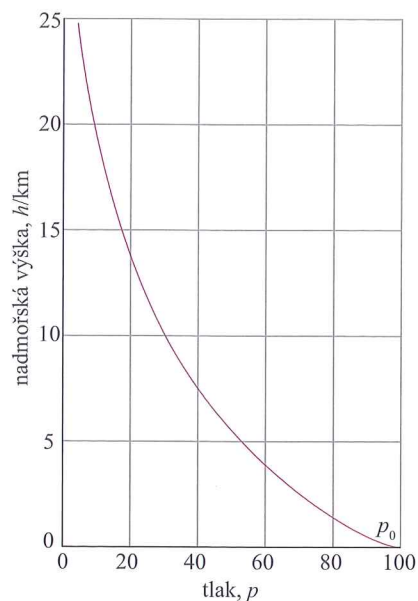
díky difuzi a proudění (větry a lokální turbulence). Teplota a tlak se však mění v závislosti na nadmořské výšce a lokálních podmínkách. Děje se tak zejména v troposféře („sféra změny“), která sahá do výšky asi 11 km nad povrch Země.

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

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

Tabulka 1.3: Složení suchého vzduchu v nulové nadmořské výšce

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



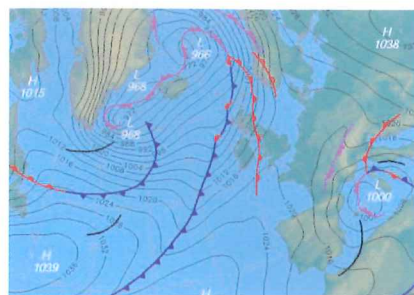
Obr. 1.10: Atmosférický tlak v různé nadmořské výšce, jak je předpovídán barometrickou formulí zahrnující i změnu teploty s nadmořskou výškou (dle US Standard Atmosphere)

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

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

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

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



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

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

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

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

1.2 Reálné plyny

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

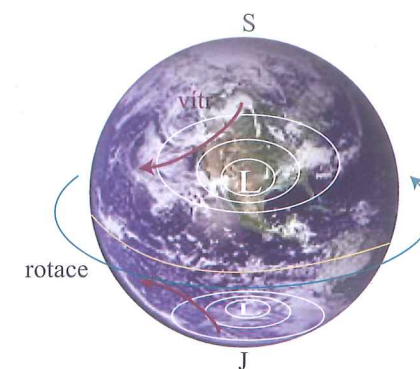
1.2.1 Interakce mezi molekulami

Důležité pojmy:

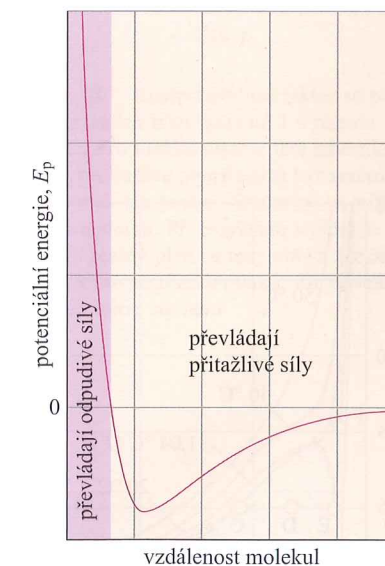
- Míra odchylek od ideálního chování je shrnuta v kompresibilitním faktoru.
- Viriálová rovnice, která v určitém rozsahu popisuje chování reálných plynů, je empirické rozšíření rovnice ideálního plynu.
- Pomocí izoterem reálných plynů lze charakterizovat pojmy tlak par a kritické chování.
- Plyn může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

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

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



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



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