

## Ideální plyn

V 17.–19. století, kdy vládlo přesvědčení, že klasická mechanika představuje dokonalý nástroj pro popis našeho světa, byli vědci velmi udiveni zvláštním chováním plynů, které tento stav hmoty výrazně odlišovalo od látek pevných, případně kapalných :

Plynné „těleso“ nezachovává ani svůj tvar, ani objem a dokonce dokáže „bez vnější pomoci“ vyplnit jakýkoliv objem, se kterým je spojeno a přitom na okolní tělesa (stěny nádoby) působí „obyčejnou“ mechanickou silou – tlakem .

Mimo oblast chápání klasické fyziky byly ovšem i pojmy jako teplo a teplota, které bylo nutno zavést pro dokonalejší popis chování hmotných těles, a jejichž souvislost s mechanickými vlastnostmi těles byla rovněž nejasná.

Studium vzájemných závislostí základních stavových parametrů plynu – objemu, tlaku a teploty – stálo proto dlouhou dobu v centru zájmu mnoha vědců a způsobilo rozvoj měřicích metod těchto veličin spolu se zdokonalováním techniky potřebné pro manipulaci s plynem (vývěvy, kompresory).

Přitom již od konce 17. století byl známý vztah objemu a tlaku plynu při jeho konstantní teplotě, zákon Boylův – Mariottův (R. Boyle 1660, nezávisle E. Mariotte 1679) :

$$p \cdot V = konst$$

Úžasnou jednoduchost této závislosti ale narušovala její nepřesná platnost, zejména pro některé plyny a v určitých oblastech stavových parametrů. Postupem času fyzikové dospěli k představě tzv. dokonalého (ideálního) plynu, pro který by tento vztah platil exaktně pro všechny hodnoty stavových veličin a nezávisle na druhu plynu.

S použitím pozdějších znalostí o struktuře a chování plynu (19. století – *kinetická teorie* – viz další otázka sylabu) je možno ideální plyn popsat následovně :

*Ideální plyn se skládá z velkého množství velmi (zanedbatelně) malých částic – molekul, které jsou v neustálém pohybu (tzv. neuspořádaný pohyb) a přitom na sebe vzájemně nepůsobí žádnými silami (kromě nepatrných okamžiků vzájemných pružných srážek).*

Z tohoto jednoduchého popisu plynou další zásadní vlastnosti ideálního plynu :

- Zanedbatelná (v limitě nulová) velikost molekul znamená, že ideální plyn nezkapalní a že v celém (nekonečném) rozsahu stavových veličin **platí** níže uvedená **stavová rovnice ideálního plynu**.
- Důsledkem nulových sil mezi molekulami ideálního plynu je potom také **nulová potenciální energie** každé molekuly (tato energie je tvořena prací působící síly, jak je známo z mechaniky).
- Celková energie molekuly je tedy tvořena pouze její energií kinetickou.
- **Vnitřní energie** ideálního plynu je pak dána **celkovou kinetickou energií** všech molekul.
- A v příští kapitole uvidíme konečný důsledek - že tato **vnitřní energie** je (rostoucí) **funkcí pouze teploty** plynu (při zadaném množství plynu).

**Pozn.1 :** Nesmírnou výhodou ideálního plynu je jeho **jednoduchý matematický popis**.

Vlastnosti reálných plynů jsou ovšem poněkud odlišné – skutečný plyn vždy zkapalní a mezi jeho molekulami často existují nějaké síly, různého původu.

Přesto však lze stavovou rovnici a další matematické vztahy, získané při studiu ideálního plynu, v praxi velmi dobře aplikovat (s dostatečnou přesností například několika procent), jestliže se příliš nepřiblížíme ke stavu zkapalnění a obecně se vyhneme extrémně nízkým teplotám a vysokým tlakům (kdy by se zvyšoval podíl potenciální energie molekul na jejich celkové energii, z důvodu poklesu kinetické energie (při snižování teploty) a nárůstu potenciální energie (jako důsledku zvětšení působících sil při vzájemném přibližování molekul za vyšších tlaků).

Nalezení dalších přesných závislostí stavových veličin - závislostí objemu a tlaku na teplotě je spojeno s poněkud pozdějším datem - **Gay-Lussacovy** zákony o roztažnosti a rozpínavosti plynů (Joseph Louis Gay-Lussac, 1802):

Jako **roztažnost plynu** se označuje zvětšování jeho objemu s růstem teploty při konstantním tlaku ( $p = konst.$ ), tj. při izobarickém ději (také **Charlesův** zákon, 1787 Jacques Alexandre César Charles):

$$V = V_o \cdot (1 + \beta \cdot t) \quad \text{roztažnost plynu - děj izobarický}$$

Přitom jsme označili písmenem  $V$  objem plynu při teplotě  $t$  (ve stupních Celsia),  $V_o$  je jeho objem při teplotě  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$  a  $\beta$  je **koeficient roztažnosti** plynu. Vidíme, že se jedná o lineární závislost objemu na teplotě, formálně stejnou jako pro objemovou roztažnost pevných látek a kapalin.

Jako **rozpínavost plynu** se potom označuje zvětšování jeho tlaku s růstem teploty při konstantním objemu ( $V = konst.$ ), tj. při izochorickém ději (také **Amontonsův** zákon, 1732 Guillaume Amontons):

$$p = p_o \cdot (1 + \beta' \cdot t) \quad \text{rozpínavost plynu - děj izochorický}$$

Přitom jsme označili písmenem  $p$  tlak plynu při teplotě  $t$  (ve stupních Celsia),  $p_o$  je jeho tlak při teplotě  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$  a  $\beta'$  je **koeficient rozpínavosti** plynu. Vidíme, že se opět jedná o lineární závislost, tentokrát tlaku a teploty.

Neustále zpřesňovaná měření ukázala, že v mezním případě ideálního plynu budou mít koeficienty roztažnosti a rozpínavosti stejnou velikost, nezávislou na druhu plynu :

$$\beta = \beta' = 3,66099 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{273,15} \text{ [} ^\circ\text{C}^{-1} \text{]}$$

Dosadíme-li tuto hodnotu do rovnice roztažnosti plynu, dostaneme :

$$V = V_o \cdot (1 + \beta \cdot t) = V_o \cdot \left(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t\right) = V_o \cdot \frac{273,15 + t}{273,15}$$

Tuto úpravu provedl již 1802 Gay-Lussac (tehdy s hodnotou 273).

Čítatel zlomku pak použil roku 1848 William Thomson (Lord Kelvin) pro definici nové „plynové“ teplotní stupnice, tzv. **absolutní teploty**  $T$  :

$$T [K] = 273,15 + t [^{\circ}C]$$

**absolutní teplota** [jednotka Kelvin] = [K]

(hodnota 273,15 je známa až od roku 1930)

Když ještě uvážíme, že jmenovatel zlomku je vlastně vyjádření počáteční teploty  $t_o = 0^{\circ}C$  v nové stupnici absolutní teploty :

$$T_o = 273,15 + t_o = 273,15 + 0 [^{\circ}C] = 273,15 [K]$$

Pak vznikne velmi jednoduchý vztah pro roztažnost ideálního plynu :

$$V = V_o \cdot \frac{T}{T_o}$$

Což můžeme přepsat jako :

$$\frac{V}{T} = \frac{V_o}{T_o}$$

nebo :

$$\frac{V}{T} = konst.$$

**děj izobarický**

Stejným postupem dostaneme pro rozpínavost ideálního plynu :

$$p = p_o \cdot \frac{T}{T_o}$$

Což opět přepíšeme jako :

$$\frac{p}{T} = \frac{p_o}{T_o}$$

nebo :

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

**děj izochorický**

K těmto vztahům pak můžeme ještě přidat na začátku kapitoly uvedený zákon Boyleův – Mariottův pro izotermický děj (tj. při konstantní teplotě, tedy  $T = konst.$ ), v podobných tvarech jako předchozí rovnice :

$$p \cdot V = p_o \cdot V_o$$

nebo :

$$p \cdot V = konst.$$

**děj izotermický**

Všechny tři zákony lze zřejmě zobecnit do jediného vztahu, **stavové rovnice ideálního plynu**, ze které za předpokladu konstantní velikosti jedné stavové veličiny dostaneme vždy příslušný vztah pro zbylé dvě veličiny :

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

nebo :

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

stavová rovnice

Všimněme si nyní další stavové veličiny, která skrytě vystupuje v naší rovnice, konkrétně v objemu plynu. Na rozdíl od tlaku a teploty plynu je tento objem zřejmě závislý na „množství“ sledovaného plynu, které máme samozřejmě možnost vyjádřit – stejně jako množství jakékoliv jiné hmoty – pomocí hmotnosti v kilogramech.

V termodynamice a i v jiných oborech se pro určení množství (jakékoliv) látky používá také fyzikální veličina látkové množství  $\nu$ .

Její základní jednotkou v soustavě SI je  $1 \text{ mol}$ , což je takové množství látky, jehož počet částic je stejný jako počet atomů ve 12 gramech uhlíku  $^{12}_6\text{C}$ .

Tento počet se nazývá Avogadrovo číslo (konstanta) a jeho zatím poslední známá hodnota (doporučená výborem CODATA - Comitee on Data for Science and Technology z roku 2010) činí:

$$N_A = (6,022\,141\,29 \pm 0,000\,000\,27) \cdot 10^{23} \text{ [mol}^{-1}\text{]}$$

Avogadrovo číslo

Pro zajímavost: CODATA v roce 1998 doporučil hodnotu: 6,022 141 99 ( $\pm 47$ )

Látkové množství  $\nu$  lze tedy matematicky stanovit jako poměr celkového počtu částic  $N$  dané látky a Avogadrova čísla  $N_A$  :

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

základní definice látkového množství

Veličina látkové množství nám tak „nepřímo“ udává celkový počet částic dané látky - říká nám, kolikrát je větší počet částic této látky než Avogadrovo číslo.

Jak znáte ze střední školy z hodin chemie, lze látkové množství snadno převést na hmotnost pomocí molární hmotnosti  $M_{mol}$ , tj. hmotnosti 1 molu.

Právě v chemii, která většinou pracuje s chemicky čistými látkami, lze tuto veličinu dobře stanovit, protože stačí vzít tolik gramů dané látky, kolik je relativní hmotnost  $A$  jejích částic (atomů, molekul) :

$$M_{mol} = A \text{ [g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$$

Tento vztah je možno dokázat následujícím postupem:

Využijeme atomovou hmotnostní jednotku  $m_u$ , která je rovna  $\frac{1}{12}$  hmotnosti atomu uhlíku  $^{12}_6\text{C}$ , tedy:

$$1 m_u = 1 u = \frac{1}{12} m \left( ^{12}_6\text{C} \right) = 1,660\,538\,782\,(83) \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

(CODATA 2010)

Označíme dále hmotnost jedné částice (atom, molekula, ...) látky jako  $m$  a definujeme veličinu **relativní hmotnost částice**  $A$ :

$$A = \frac{m}{m_u}$$

Pak je zřejmé, že relativní hmotnost atomu uhlíku  $^{12}_6\text{C}$  je 12.

Z definice jednoho molu dále víme, že jeden mol uhlíku  $^{12}_6\text{C}$  obsahuje  $N_A$  atomů a že má molární hmotnost 12 g. Tedy můžeme psát:

$$M_{mol} \left( ^{12}_6\text{C} \right) = 12 \text{ g} = N_A \cdot m = N_A \cdot A \cdot m_u = N_A \cdot 12 \cdot m_u$$

Po vykrácení číslem dostaneme:

$$N_A \cdot m_u = 1 \text{ g}$$

S využitím tohoto výsledku pak pro molární hmotnost libovolné částice (atomu, molekuly) o relativní hmotnosti  $A$  skutečně dostaneme:

$$M_{mol} \left( ^A X \right) = 12 \text{ g} = N_A \cdot m = N_A \cdot A \cdot m_u = A \cdot 1 \text{ g}$$

Jde o hmotnost jednoho molu, pak je správné uvést to také ve fyzikálním rozměru veličiny:

$$M_{mol} = A \left[ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \right]$$

**molární hmotnost chemicky čisté látky**

Jestliže sledovanou látkou je ideální plyn, potom je také možno určit jeho **molární objem**  $V_{mol}$ , tj. objem 1 molu. Vzhledem k vlastnostem plynů, je tento objem samozřejmě závislý také na tlaku a teplotě. Speciálně, jestliže se plyn nachází v tzv. **normálních podmínkách**:

$$T_o = 273,15 \text{ K}$$

$$p_o = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

**normální podmínky**

pak podle **Avogadrova zákona**

(Stejné objemy všech plynů obsahují za stejného tlaku a teploty vždy stejný počet molekul, Amedeo Avogadro 1811)

má molární objem za **normálních podmínek** velikost:

$$V_{mol} = 22,414 \left[ \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \right]$$

**normální molární objem**

Celkem tedy můžeme látkové množství (plynu) podle potřeby vyjádřit jak pomocí počtu částic  $N$ , tak i pomocí jeho hmotností  $M$ , nebo objemu  $V_o$  za normálních podmínek:

$$v = \frac{N}{N_A} = \frac{M}{M_{mol}} = \frac{V_o}{V_{mol}}$$

**další vztahy pro látkového množství**

Látkové množství  $\nu$  ideálního plynu za normálních podmínek objem lze napsat :

$$V_o = \nu \cdot V_{mol}$$

Získanou kompletní trojici stavových veličin pro normální podmínky (tlak, teplota a objem) můžeme pak dosadit (v soustavě SI) do stavové rovnice ideálního plynu :

$$\frac{p \cdot V}{T} = \frac{p_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \text{ [Pa]} \cdot \nu \cdot 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^3\text{]}}{273,15 \text{ [K]}}$$

Číselná kombinace na pravé straně se označuje jako **molární (univerzální) plynová konstanta** :

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314\,4621 \text{ (}\pm 75\text{) [J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}\text{]}$$

(CODATA 2010)

Pak s její pomocí dostáváme nejdokonalejší tvar stavové rovnice , platný pro všechny čtyři stavové veličiny :

$$\boxed{\frac{p \cdot V}{T} = \nu \cdot R} \quad \text{nebo :} \quad \boxed{p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T} \quad \text{stavová rovnice ideálního plynu}$$

*Z tohoto tvaru stavové rovnice je dobře vidět, že za dané teploty je součin  $pV$  přímo úměrný množství plynu ( $\nu$ ). Proto se tento součin s výhodou využívá například pro stanovení množství proudícího plynu.*

Když už dobře známe veličinu látkové množství, můžeme za ni dosadit pomocí počtu částic :

$$\nu = \frac{N}{N_A}$$

A dostaneme :

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T = \frac{N}{N_A} \cdot R \cdot T = N \cdot k \cdot T$$

Kde jsme využili definice **Boltzmannovy konstanty** :

$$\boxed{k = \frac{R}{N_A} = 1,380\,6488 \text{ (}\pm 13\text{)} \cdot 10^{-23} \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1}\text{]}}$$

**Boltzmannova konstanta**

(CODATA 2010)

Rovnici dále vydělíme objemem :

$$p = \frac{N}{V} \cdot k \cdot T$$

Vzniklý podíl celkového počtu částic (molekul plynu) a příslušného objemu plynu má smysl počtu částic v jednotkovém objemu , tj. **koncentrace** částic (molekul) plynu :

$$\boxed{n = \frac{N}{V}} \quad \text{koncentrace molekul plynu}$$

Tak jsme dospěli k méně známému, nejjednoduššímu tvaru stavové rovnice :

$$p = n \cdot k \cdot T$$

stavová rovnice ideálního plynu (v nejjednodušším tvaru)

Při konstantní teplotě je tedy tlak přímo úměrný koncentraci.

Tento vztah nám dobře odůvodňuje tvrzení v Pozn.1 na druhé straně, že při zvyšování tlaku klesají vzdálenosti mezi molekulami, neboť jasně vidíme, že s rostoucím tlakem roste i koncentrace molekul, tj. roste jejich počet v (neměnné) jednotce objemu plynu.

K zákonům ideálního plynu také řadíme Daltonův zákon parciálních tlaků pro směs chemicky netečných plynů:

**Výsledný (celkový, totální) tlak** plynu tvořeného směsí několika vzájemně nereagujících plynných složek je roven součtu všech **parciálních (částečných) tlaků** jednotlivých složek (John Dalton 1801).

Matematicky:

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum p_i$$

kde:

- $p$  je celkový (totální) tlak plynu ve směsi,
- $p_i$  jsou parciální (částečné) tlaky jednotlivých složek směsi.

Přítom parciální tlak složky směsi je definován jako tlak, který by se ve stejném objemu (a za stejné teploty) vytvořil tehdy, když by tento objem zaujala pouze daná složka).

D.cv.: Odvoďte tento zákon matematicky, z předchozích zákonů ideálního plynu.

Jako příklad jsou v následující tabulce uvedeny průměrné parciální tlaky jednotlivých složek zemské atmosféry (a jejich poměrné vyjádření) :

plyn	$p_{\text{parc}}$ [Pa]	$\frac{p_{\text{parc}}}{p}$ [%]
N <sub>2</sub>	$7,89 \cdot 10^4$	$7,81 \cdot 10^1$
O <sub>2</sub>	$2,11 \cdot 10^4$	$2,09 \cdot 10^1$
Ar	$9,44 \cdot 10^2$	$9,33 \cdot 10^{-1}$
CO <sub>2</sub>	$2,93 \cdot 10^1$	$3,00 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub>	$1,00 \cdot 10^1$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
Ne	$2,20 \cdot 10^0$	$2,00 \cdot 10^{-3}$
He	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
Kr	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Xe	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$

(Jaký plyn v tabulce chybí ?)

---

(konec kapitoly)

**K. Rusňák, verze 01/2005, upraveno 01/2013**