

## Plyny

11 plynných prvků

Vzácné plyny

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Diatomické plynné prvky

H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>

Plyn	T <sub>v</sub> , K
H <sub>2</sub>	20
He	4.4
Ne	27
Ar	87
Kr	120
Xe	165
Rn	211
N <sub>2</sub>	77
O <sub>2</sub>	90
F <sub>2</sub>	85
Cl <sub>2</sub>	238

## Plyn

Velká část chemických a fyzikálních teorií byla rozvinuta v souvislosti s experimenty s plyny.

Jsou různé druhy "vzduchu"  
→ první studium plynů, pojem plyn

Gas sylvestre = divoký plyn =  $\text{CO}_2$

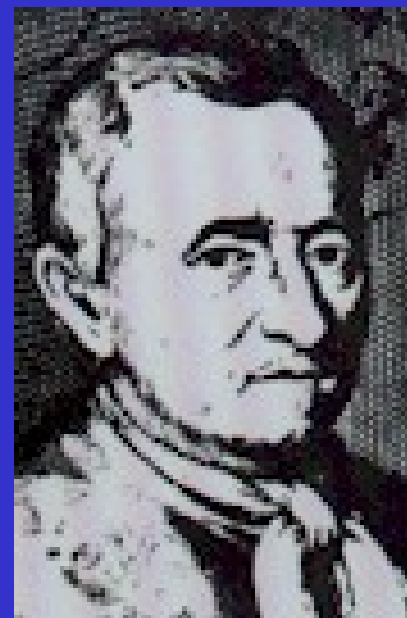
**$\text{CO}_2$  vzniká:**

Hořením dřevného uhlí s  $\text{KNO}_3$  (salpetr)

Kvašením piva, vína

Působením octa na vápenec

Grotto del Cane



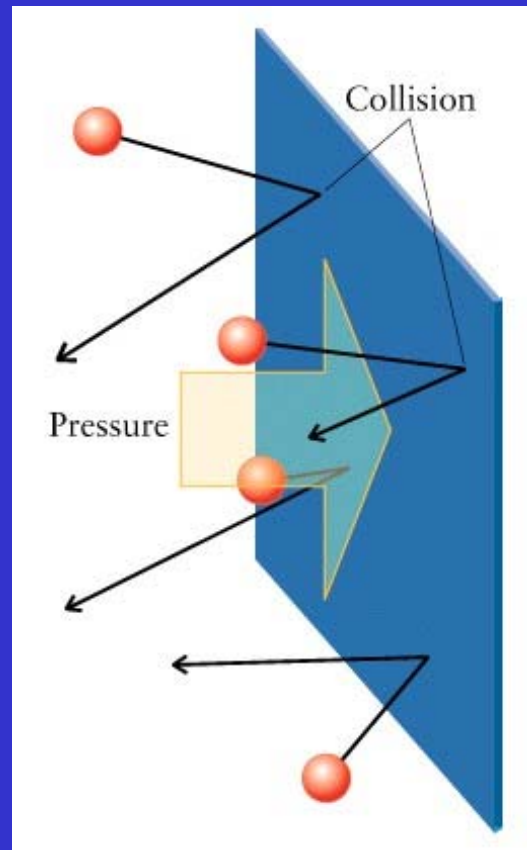
Johann Baptista van Helmont  
(1579-1644)

# Tlak

Nárazy molekul  
plynu na stěny  
nádoby

$F = \text{síla N}$   
 $A = \text{plocha m}^2$

$$p = \frac{F}{A}$$



101325 Pa  
760 mm Hg  
760 torr (Torricelli)  
1 atm



Evangelista Torricelli  
(1608-1647)

barometr 1643 3

# Atmosferický tlak

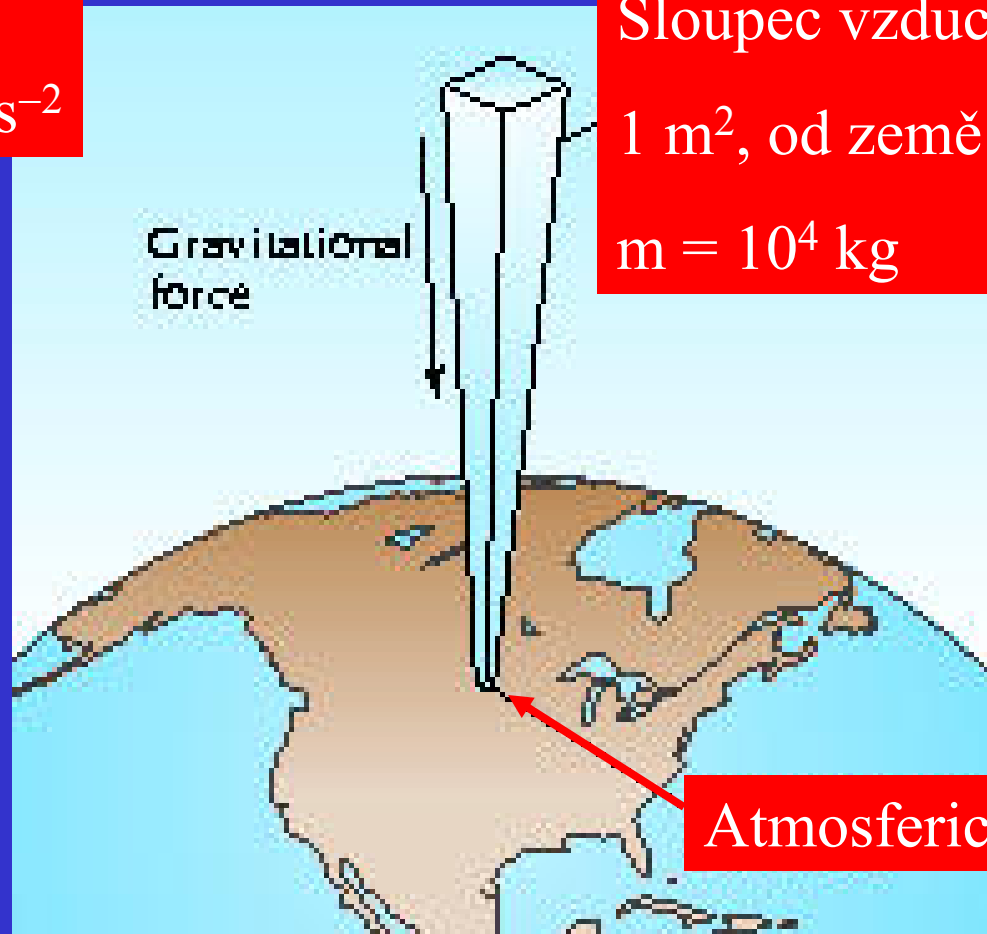
$$F = m g$$

$$g = 9.80665 \text{ m s}^{-2}$$

Sloupec vzduchu

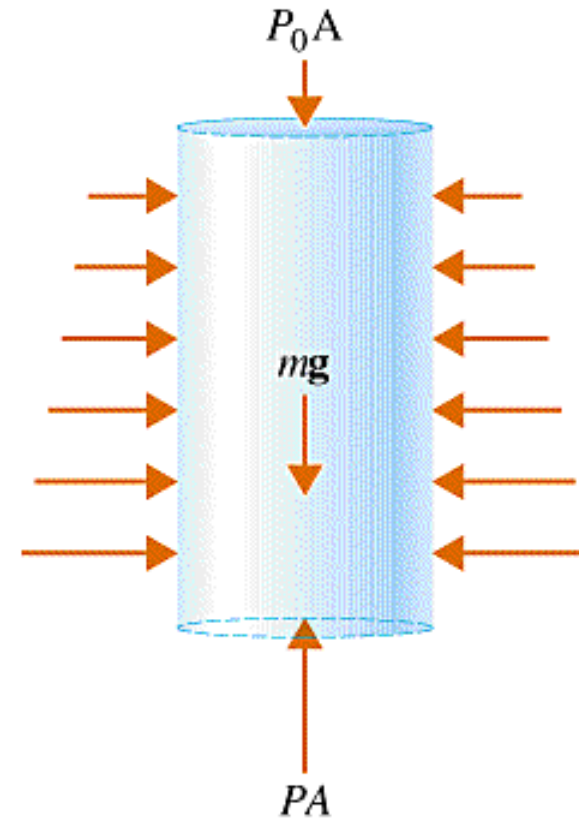
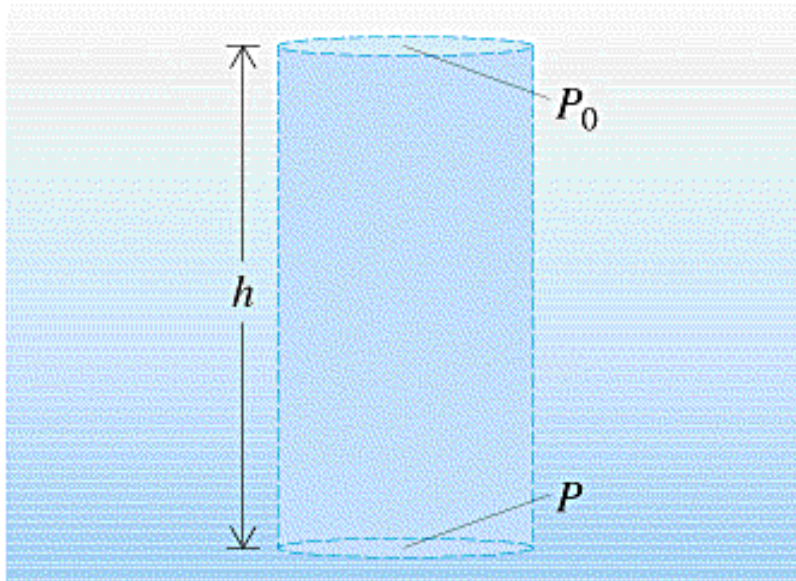
1 m<sup>2</sup>, od země po stratosféru

$$m = 10^4 \text{ kg}$$



# Hydrostatický tlak

$$p = h \rho g$$



## Boyleův zákon

1662

Součin tlaku a objemu je konstantní  
pro dané množství plynu a teplotu

$$p V = \text{konst.}$$

Isotermický děj

Nezávisí na druhu plynu, nebo více plynů ve směsi

Výjimka např.  $\text{NO}_2$



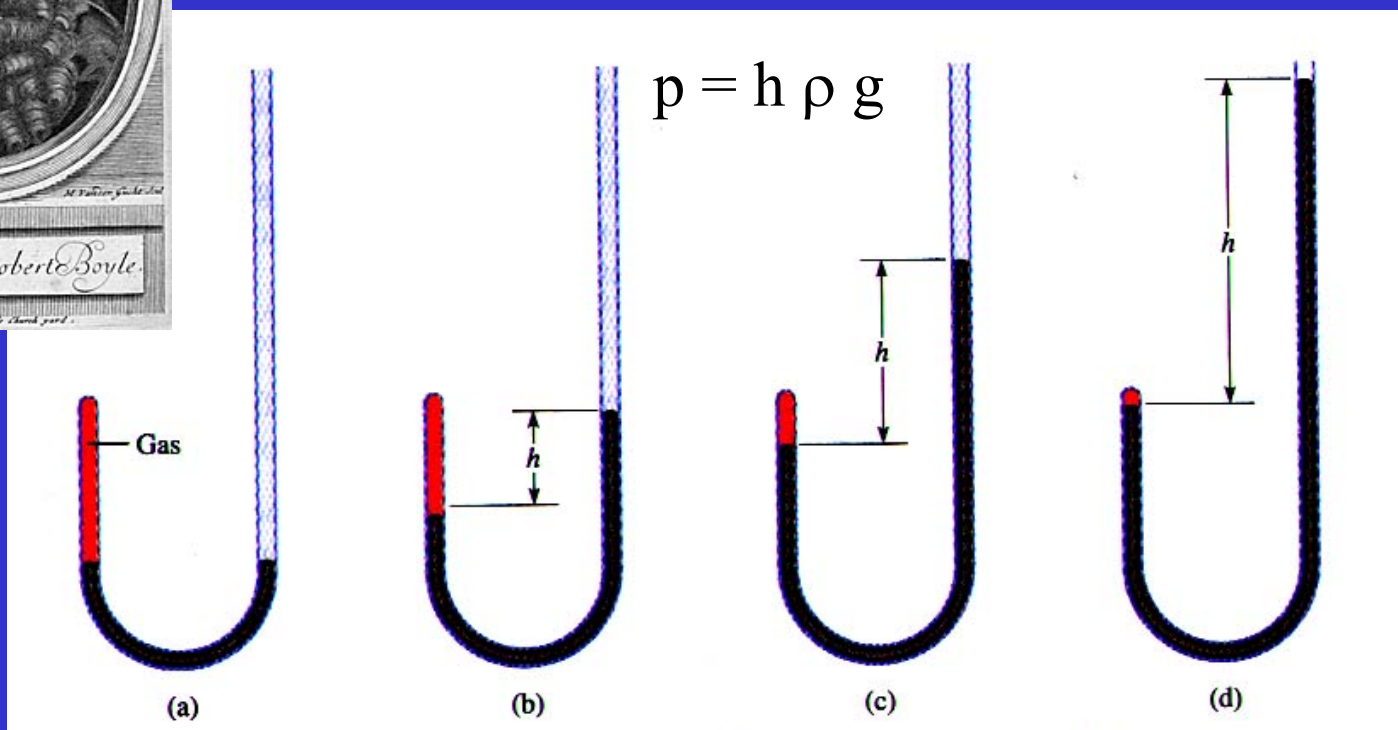
Robert Boyle  
(1627 - 1691)

# Stlačení plynu za konstantní teploty



$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Za konstantní teploty

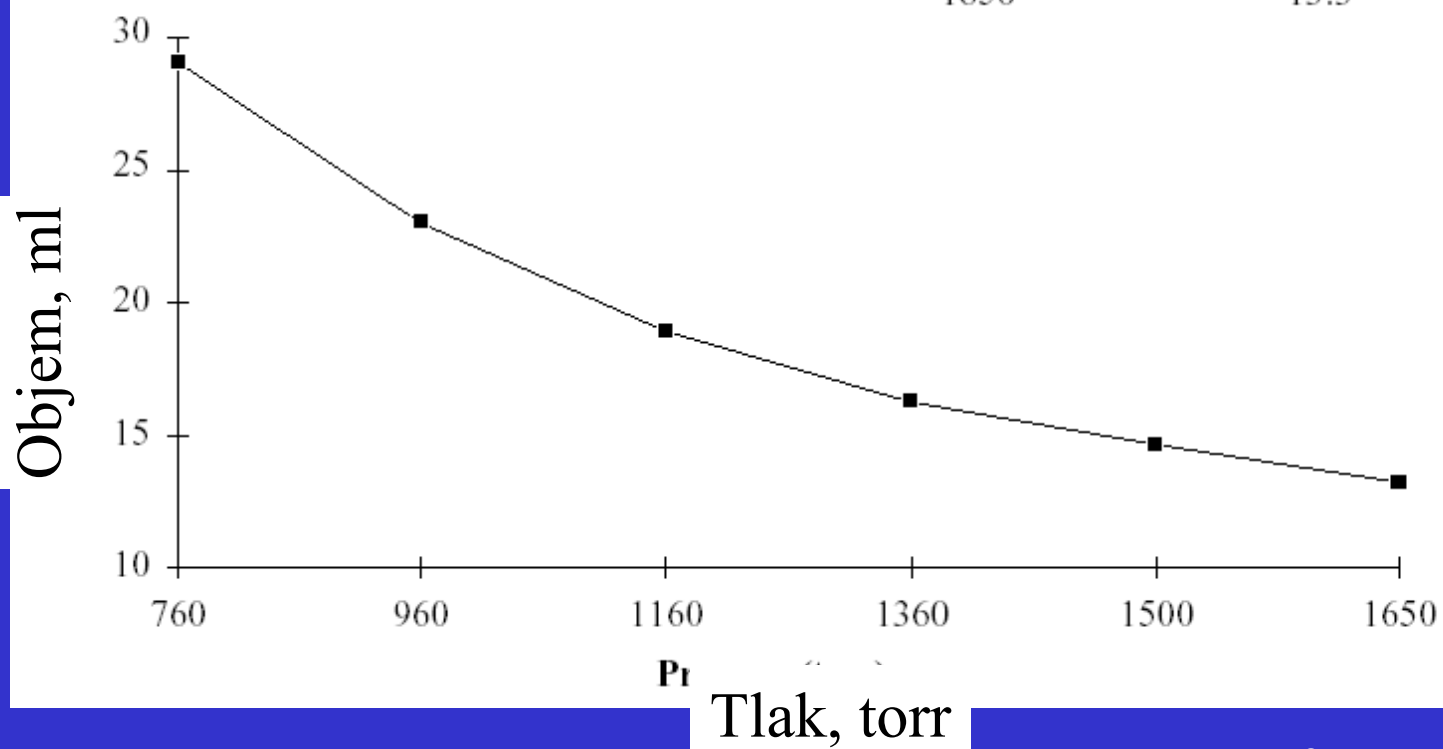
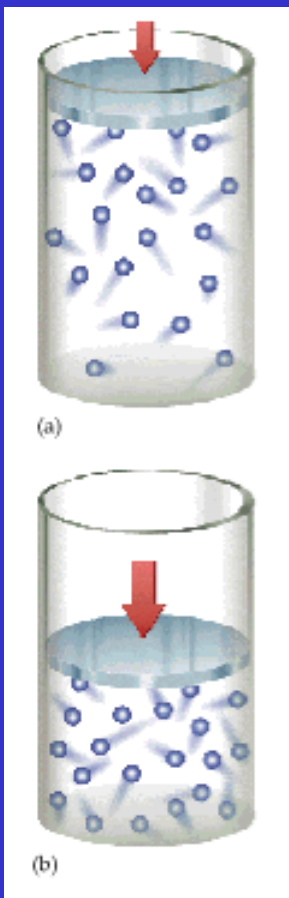


tlak roste

# Boyleův zákon

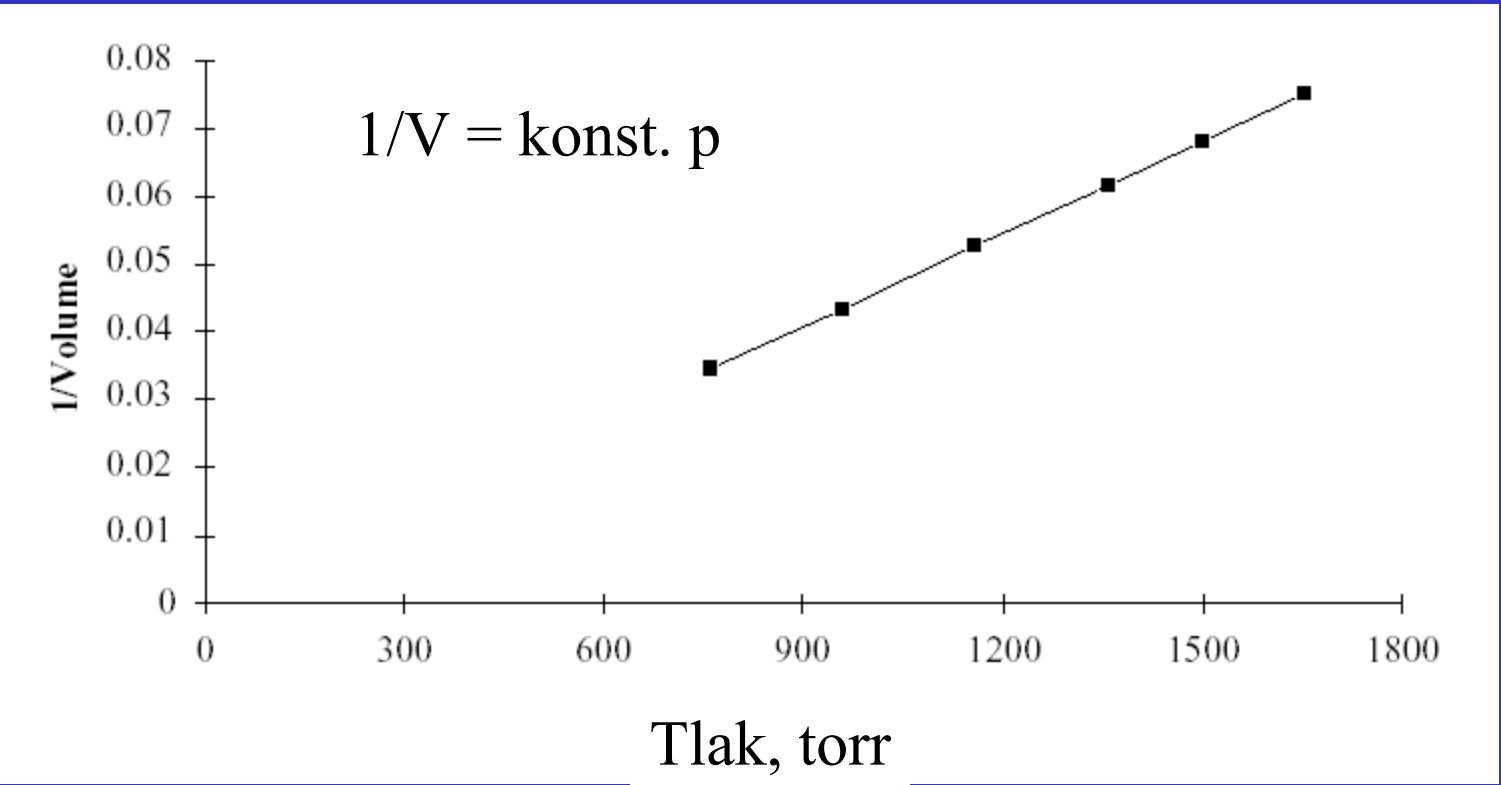
$$V = \text{konst.} / p$$

Pressure (torr)	Volume (ml)
760	29.0
960	23.0
1160	19.0
1360	16.2
1500	14.7
1650	13.3





Pressure (torr)	Volume (ml)	1/Volume (1/ml)	Pressure × Volume
760	29.0	0.0345	22040
960	23.0	0.0435	22080
1160	19.0	0.0526	22040
1360	16.2	0.0617	22032
1500	14.7	0.0680	22050
1650	13.3	0.0752	21945

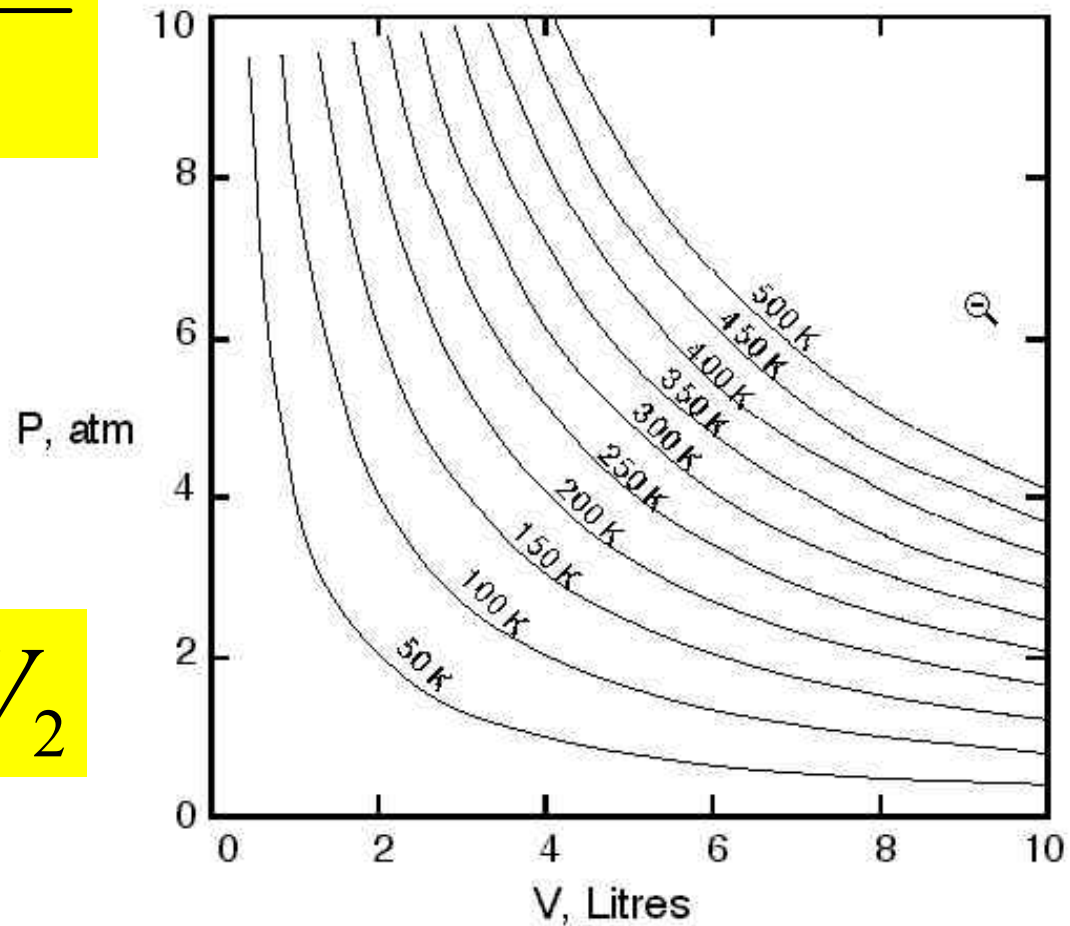


## Izotermy

$$p = \frac{\textit{konst}}{V}$$

T = konst.

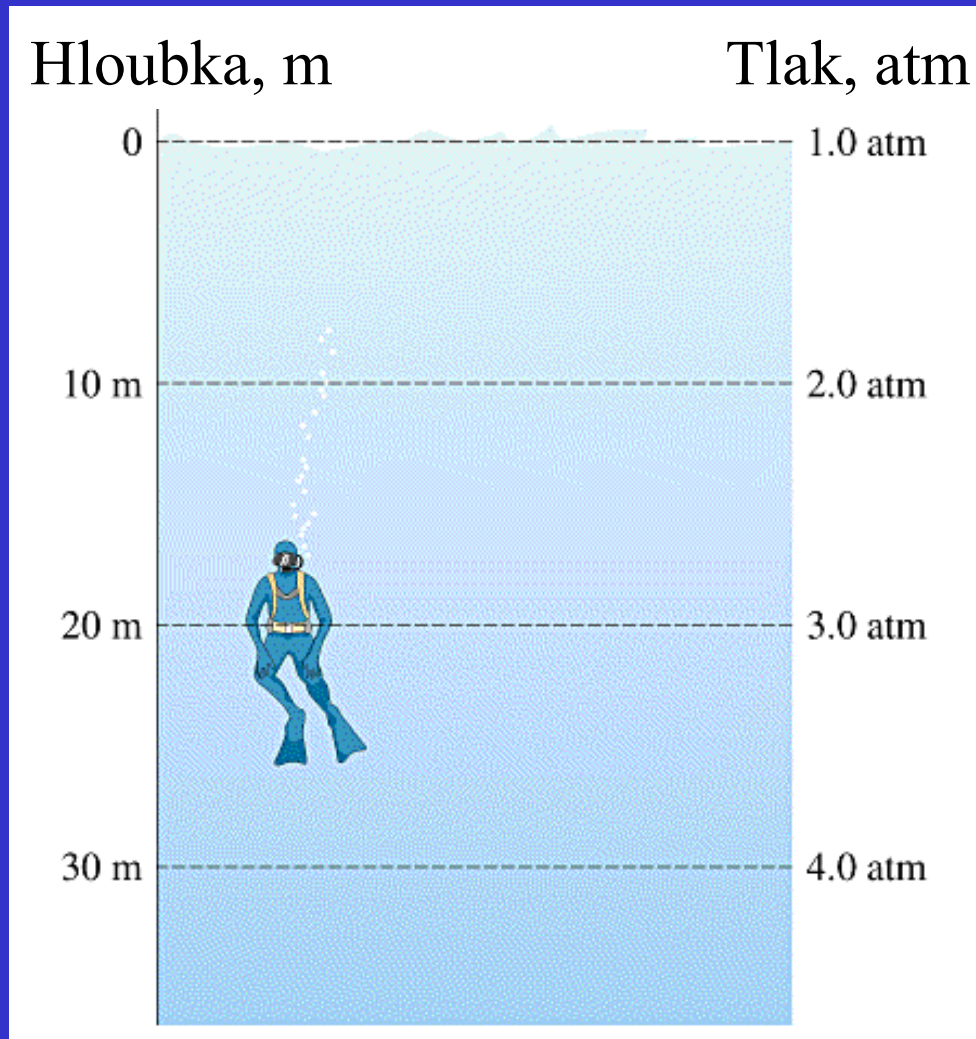
$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$



## Aplikace

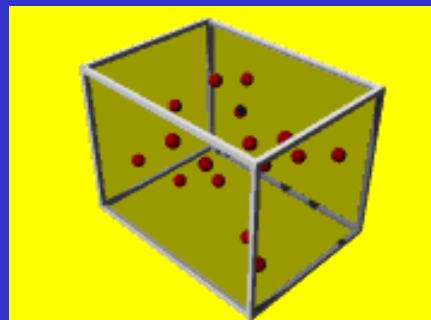
Vzduch v tlakové  
láhvi na 60 minut

Vzduch na ? min.



## Kinetická teorie plynů

$$p V = \text{konst.}$$



Molekuly plynu narazí na stěny nádoby, odrazí se a předají impulz. Tím se vytváří tlak plynu, který vyrovnává vnější tlak.

Pokud snížíme objem na polovinu, nárazy na stěnu jsou dvakrát častější a tlak je dvojnásobný.

# Charlesův-Gay-Lussakov zákon

$p = \text{konst}$   
Isobarický děj

1787

Různé plyny se roztahují o stejný zlomek objemu při stejném zvýšení teploty



Jacques A. C. Charles  
(1746 - 1823)

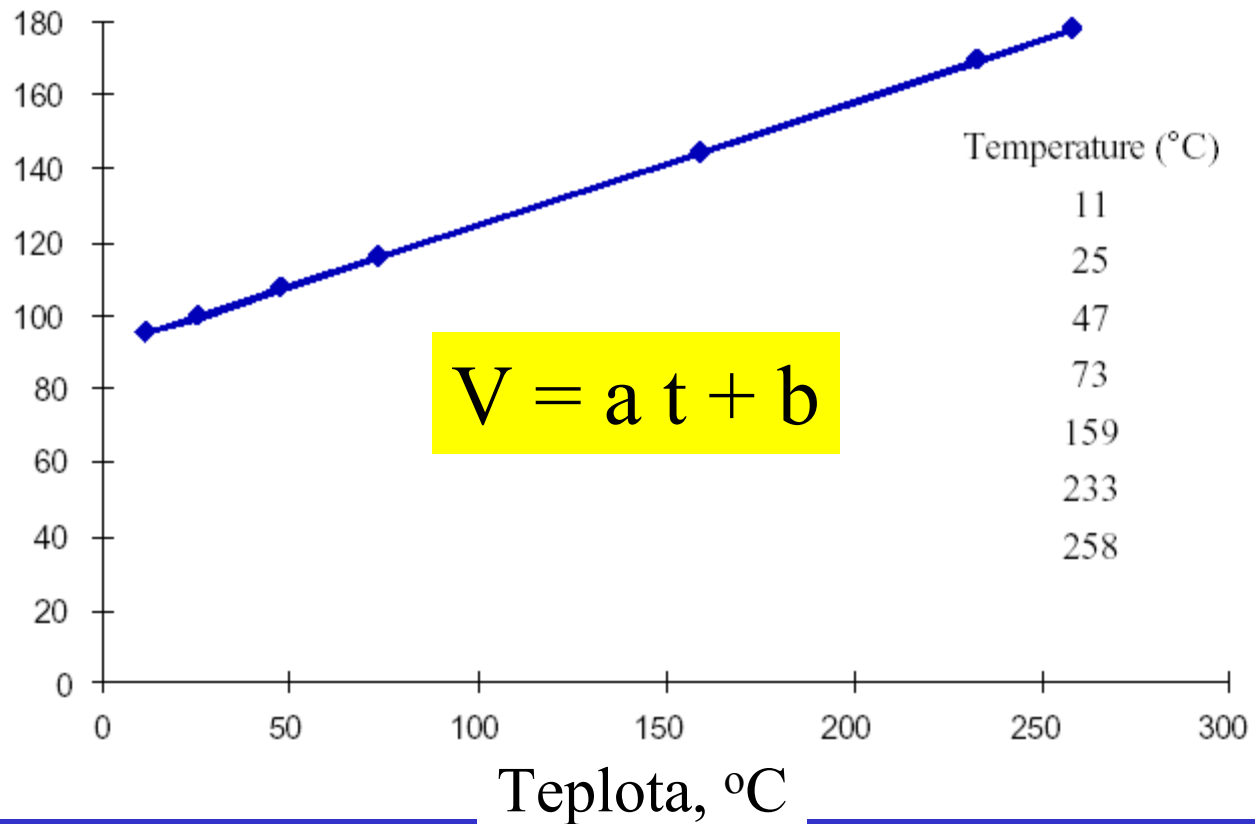
první solo let balonem  
první H<sub>2</sub> balon



Joseph Louis Gay-Lussac  
(1778 - 1850)

# Charlesův-Gay-Lussakov zákon

$V, \text{cm}^3$



Temperature (°C)

Volume (ml)

11

95.3

25

100.0

47

107.4

73

116.1

159

145.0

233

169.8

258

178.1

$p = \text{konst}$

Isobarický děj

## Charlesův-Gay-Lussakov zákon

$$V = a t + b$$

$$V = a t + b$$

$$V = a (t + b/a)$$

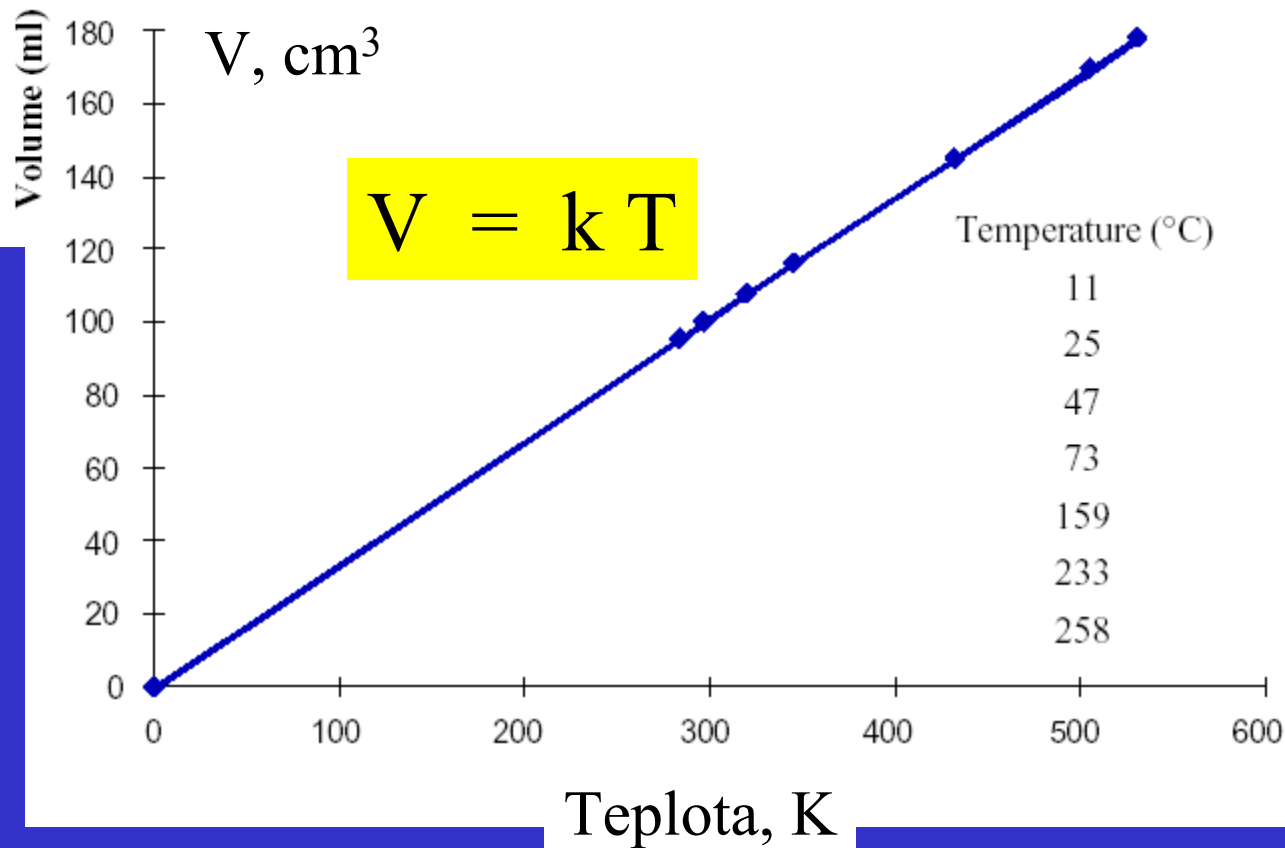
$p = \text{konst}$   
Isobarický děj

$b/a = 273 \text{ } ^\circ\text{C}$  absolutní stupnice teploty

$V = k T$   $T = \text{absolutní teplota [K]}$

Pojem absolutní nuly

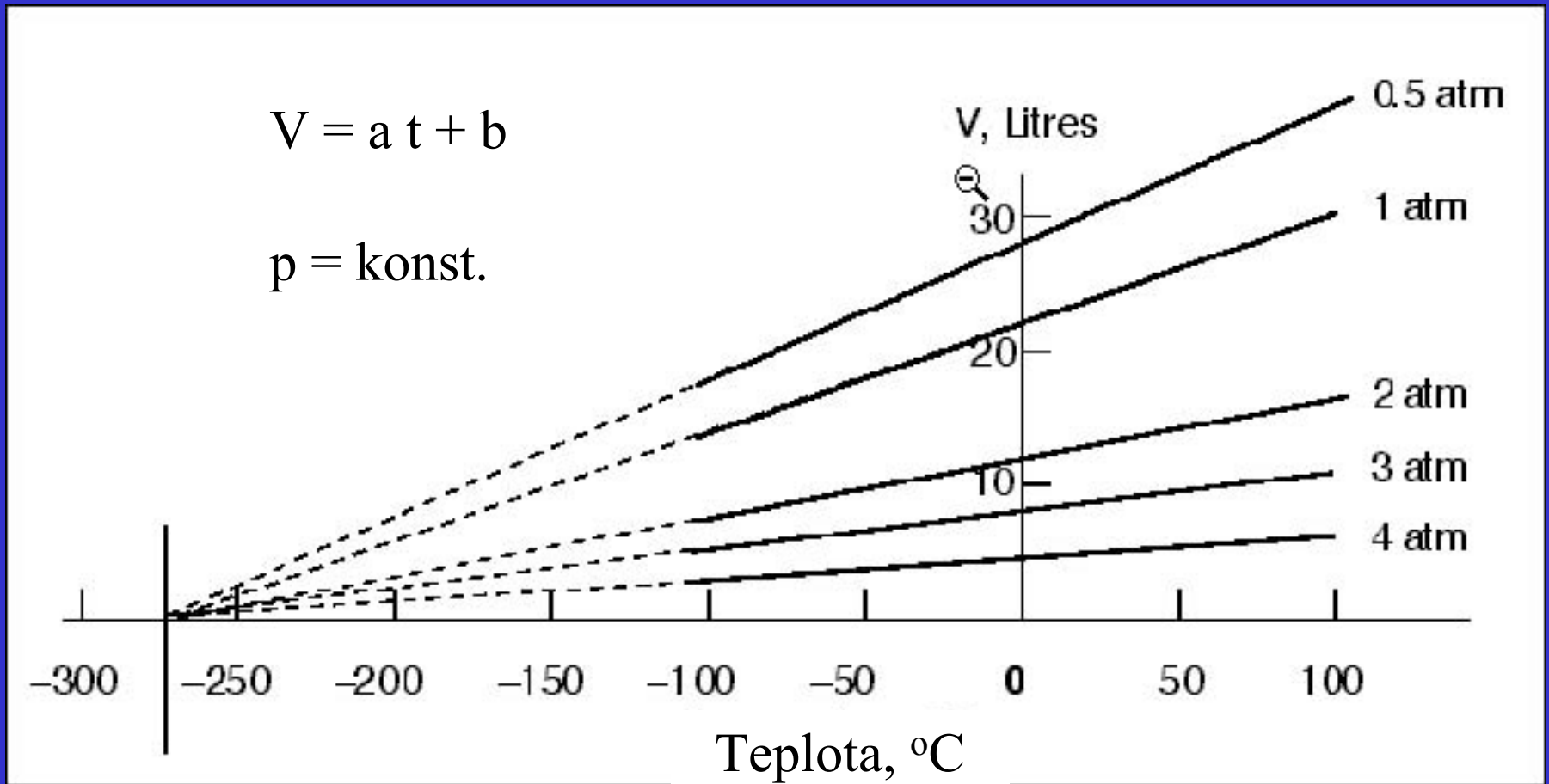
# Charlesův-Gay-Lussakov zákon



$p = \text{konst}$   
Isobarický děj



# Izobary



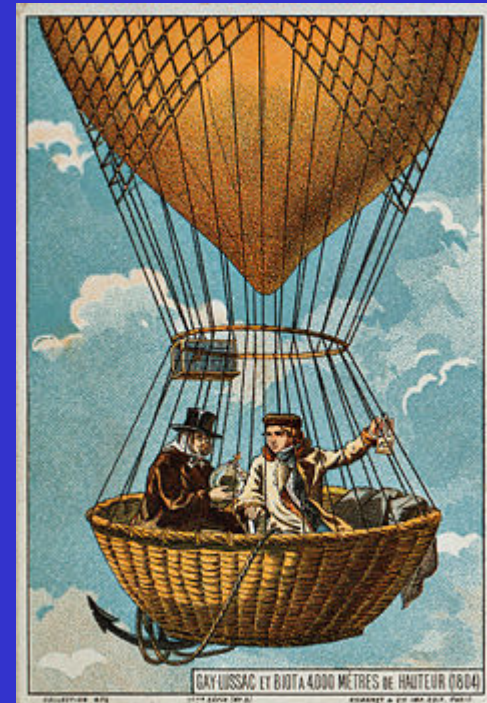
# Charlesův-Gay-Lussakov zákon

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

$\alpha = 1/273$  koeficient tepelné roztažnosti  
 $t =$  teplota ve  $^{\circ}\text{C}$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

za konst.  $n$  a  $p$



## Amontonův zákon

$$p = p_0 (1 + \alpha t)$$

$\alpha = 1/273$  koeficient tepelné roztažnosti

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

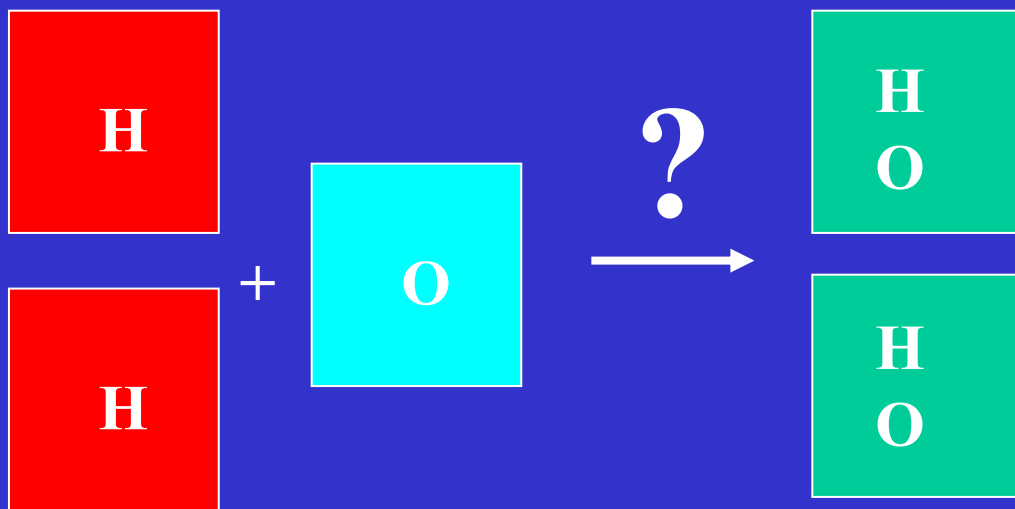
za konst.  $n$  a  $V$

izochora

## Zákon stálých objemů (Gay-Lussakův)

1809 Plyny se slučují v jednoduchých poměrech objemových

2 objemy vodíku + 1 objem kyslíku → 2 objemy vodní páry



Joseph Louis Gay-Lussac  
(1778 - 1850)

## Avogadova hypotéza

1811 A. Avogadro z Daltonovy atomové teorie a Gay-Lussakova zákona vyvodil:

**Při stejné teplotě a tlaku obsahují stejné objemy různých plynů stejný počet částic.**

**Plyny jsou dvouatomové molekuly.**

**$H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$**

Nepřijato až do 1858, Cannizzaro

Voda do té doby OH,  $M(O) = 8$

po 1858  $H_2O$ ,  $M(O) = 16$

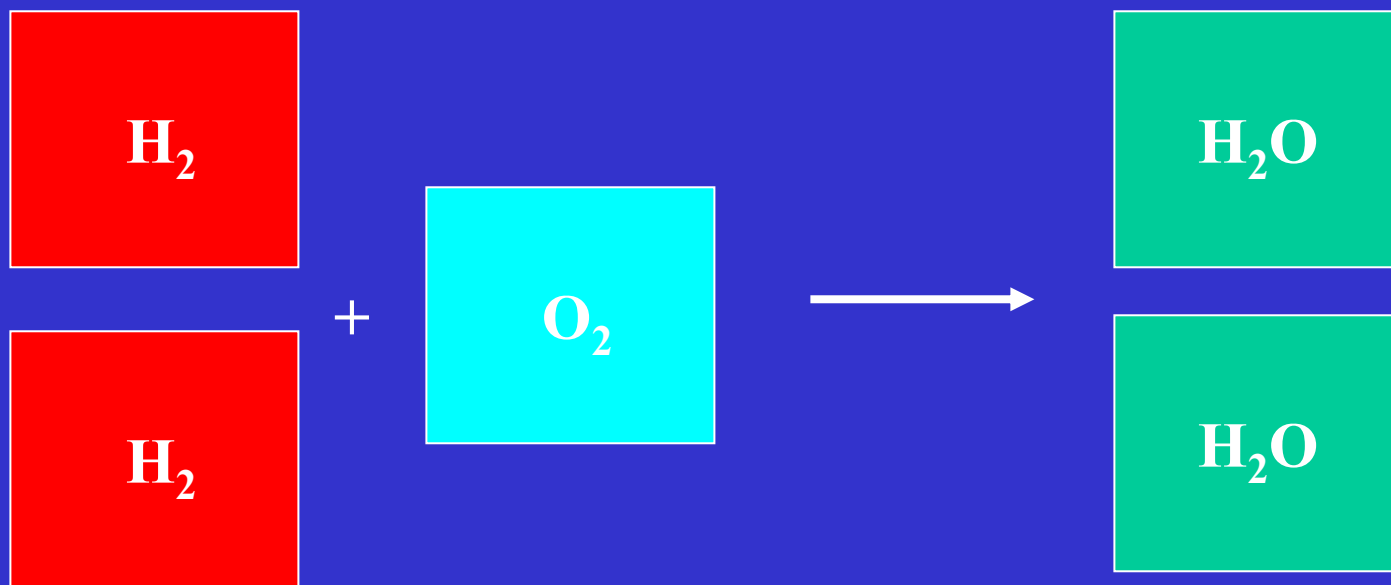


Amadeo Avogadro  
(1776 - 1856)

## Zákon stálých objemů

Při stejné teplotě a tlaku obsahují stejné objemy různých plynů stejný počet částic.

Plyny jsou dvouatomové molekuly.



# Avogadrův zákon

1811

Stejné objemy plynů obsahují stejný počet molekul  
(za stejných podmínek  $p$ ,  $T$ )

Objem 1 molu plynu je **22.4 litru**

$$V = n \text{ konst.}$$

**při 0 °C a 101 325 Pa (STP)**

$$V/n = \text{konst.}$$

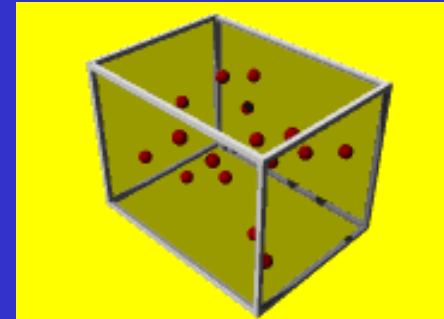
$V_M = 22.4 \text{ l mol}^{-1}$  **molární objem ideálního plynu**

(při 0 °C a 100 000 Pa (1 bar)  $V_M = 22.71 \text{ l mol}^{-1}$ )

Tedy tlak závisí na počtu molekul, teplotě, objemu

$$p V = f(N, T)$$

## Ideální plyn



- Je složen z malých částic (atomů, molekul), které jsou v neustálém pohybu po **přímých drahách** v náhodných směrech vysokými rychlostmi.
- Rozměry částic jsou **velmi malé** ve srovnání s jejich vzdálenostmi a **nepůsobí na sebe** přitažlivými nebo odpuzivými silami.
- Vzájemné srážky jsou **elastické**, bez ztráty energie.
- Kinetická energie částice je závislá na teplotě (ale ne na tlaku).

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

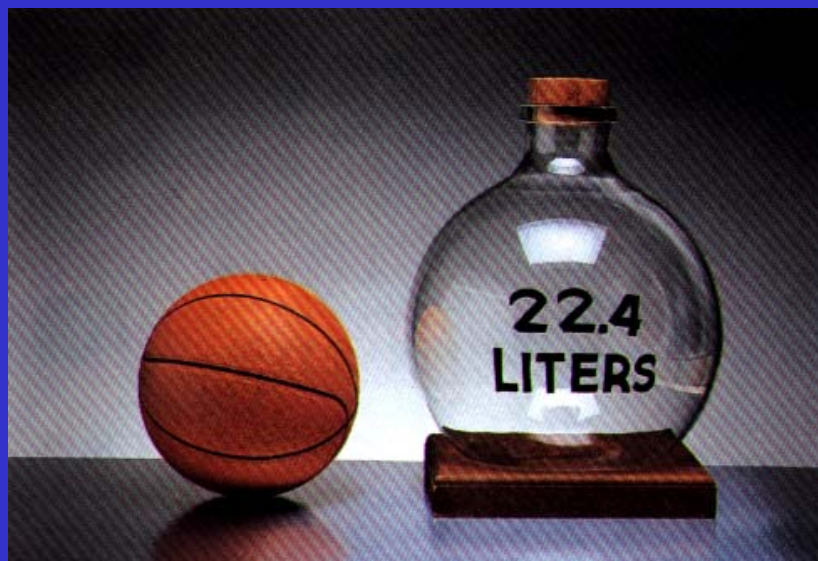


$$V = n \text{ konst.}$$

## 1 mol plynu

$$V/n = \text{konst.}$$

$$V_m = 22.41 \text{ l mol}^{-1}$$



Ideal gas	22.41
Argon	22.09
Carbon dioxide	22.26
Nitrogen	22.40
Oxygen	22.40
Hydrogen	22.43

Za standardní teploty a tlaku (STP)

$$p = 101.325 \text{ kPa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

$$t = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## Rovnice ideálního plynu

Ideální plyn

- Objem molekul nulový (zanedbatelný oproti objemu plynu)
- Žádné mezimolekulové síly

$$p V = n R T$$

$n$  = počet molů

$$V = (n R T) / p$$

$R$  = plynová konstanta

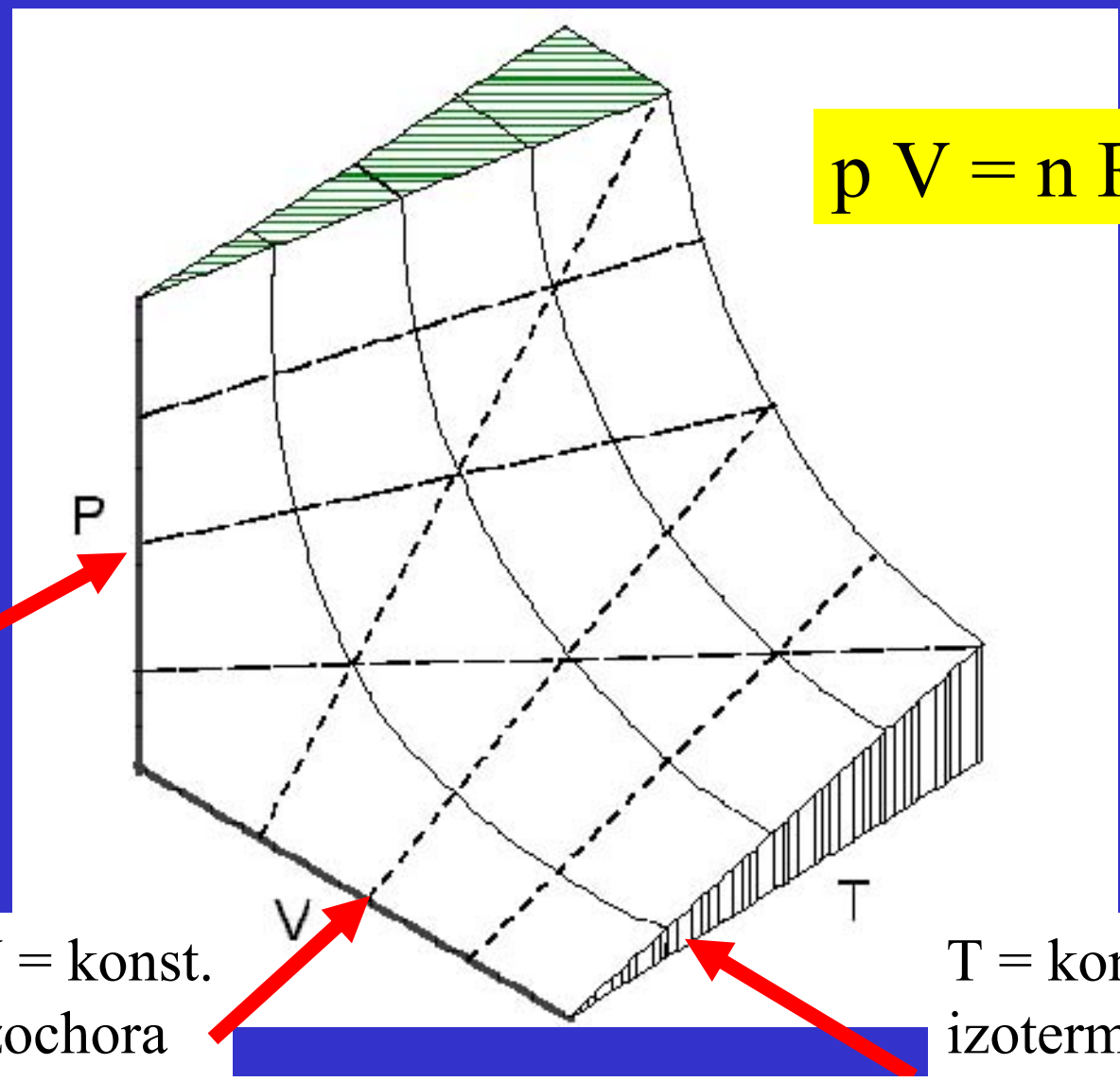
$$p = (n R T) / V$$

$$n/V = p / RT$$

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

# Rovnice ideálního plynu

$$p V = n R T$$



$p = \text{konst.}$   
izobara

$V = \text{konst.}$   
izochora

$T = \text{konst.}$   
izoterma

## Výpočet hustoty a $M_r$ plynu

$$p V = n R T = (m/M) R T$$

$$\rho = m/V = p M / R T$$

hustota plynu

$$M = \rho R T / p = \rho V_m$$

molekulová hmotnost plynu

$$V_m = R T / p$$

## Parciální tlak, $p_i$

$p_i$  = Tlak komponenty ve směsi, kdyby byla v daném objemu sama.

Molární zlomek

$$x_i = n_i / \sum n_i$$

$$\sum x_i = 1$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Tlak plynu uzavřeného nad kapalinou

$$p = p(\text{plynu}) + \text{tenze par kapaliny}$$

## Daltonův zákon

$$p_{\text{celk}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = \sum p_i$$

$$p(\text{vzduch}) = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) + p(\text{Ar}) + p(\text{CO}_2) + p(\text{ost.})$$

### Parciální tlak

Tlak komponenty ve směsi, kdyby byla v daném objemu sama.

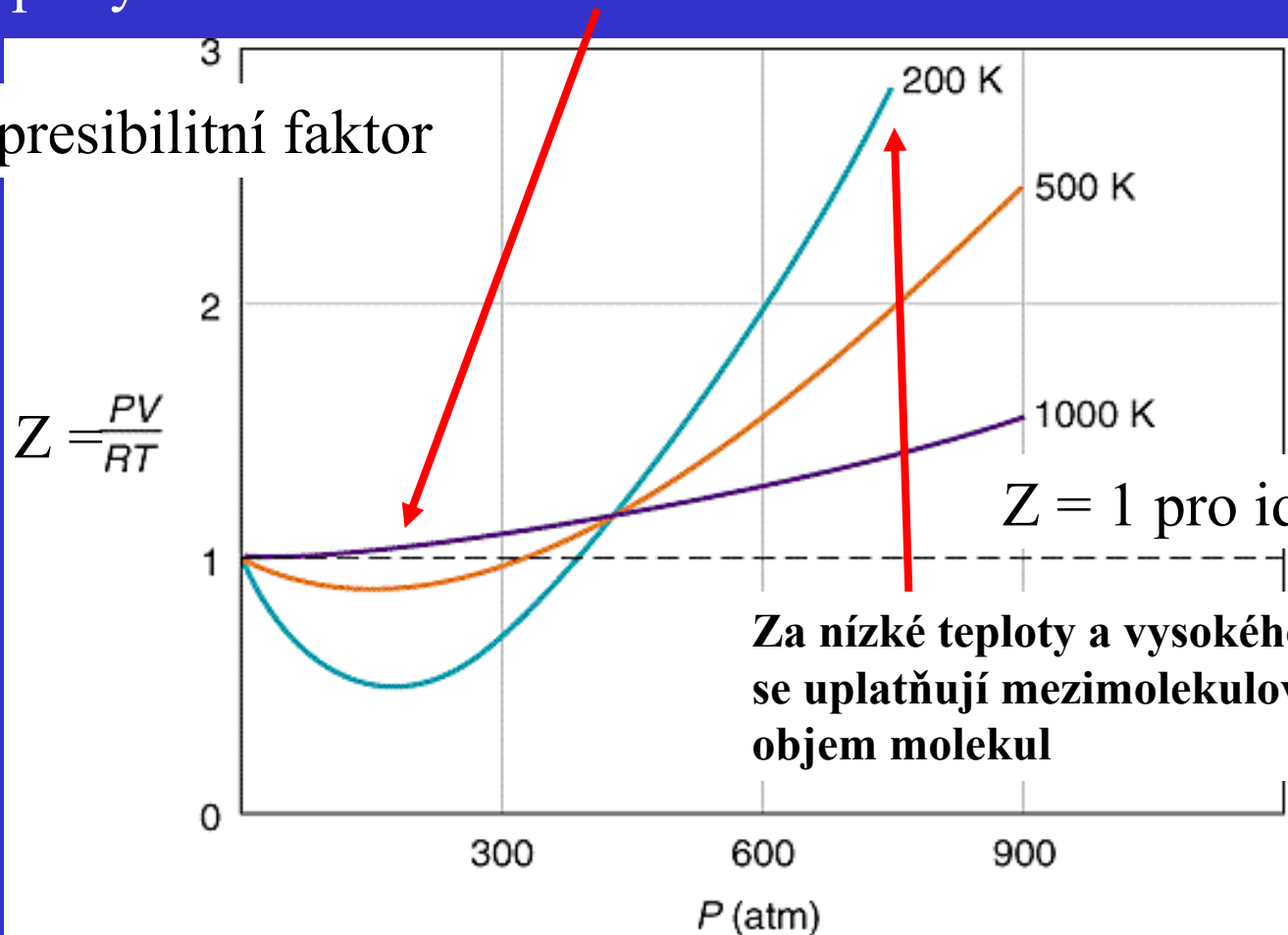
$$P_{\text{He}} = x_{\text{He}} P_{\text{celk}} \quad P_{\text{Ne}} = x_{\text{Ne}} P_{\text{celk}}$$

$$P_{\text{celk}} = P_{\text{He}} + P_{\text{Ne}}$$

# Neideální (reálný) plyn

Chování neideálního plynu se blíží ideálnímu za vysoké teploty a nízkého tlaku

$Z =$  kompresibilitní faktor



**Za nízké teploty a vysokého tlaku se uplatňují mezimolekulové síly a vlastní objem molekul**

## Neideální (reálný) plyn

$Z =$  kompresibilitní faktor

$Z > 1$  molární objem neideálního plynu je větší než ideálního  
Odpudivé mezimolekulové interakce převládají

$Z < 1$  molární objem neideálního plynu je menší než ideálního  
Přitažlivé mezimolekulové interakce převládají

Ideal gas	22.41
Argon	22.09
Carbon dioxide	22.26
Nitrogen	22.40
Oxygen	22.40
Hydrogen	22.43



## Van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu

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

$V_m$  = molární objem plynu

$b$  = vlastní objem molekul plynu (odečíst)

$a$  = mezimolekulová přitažlivost (zvětšit  $p$ )



J. D. van der Waals  
(1837-1923)

NP za chemii 1910

## Van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \left(\frac{an^2}{V^2}\right)$$

Plyn	a (l <sup>2</sup> bar mol <sup>-2</sup> )	b (l mol <sup>-1</sup> )
Helium	0.034598	0.023733
Vodík	0.24646	0.026665
Dusík	1.3661	0.038577
Kyslík	1.3820	0.031860
Benzen	18.876	0.11974



Properly Inflated



Underinflated/  
Overloaded

© 2000 How Stuff Works

## Zkapalňování plynů

Kondenzace je podmíněna působením vdW sil  
Nízká  $T$ , vysoký  $p$ , snížení  $E_{\text{kin}}$ , přiblížení molekul

Ideální plyn **nelze** zkapalnit

Kritická teplota plynu = nad ní nelze plyn zkapalnit libovolně  
vysokým tlakem

## Joule-Thomsonův efekt

Joule-Thomsonův efekt = změna teploty při adiabatické expanzi stlačeného plynu tryskou (pokles tlaku  $dp < 0$ )

$\mu = dT/dp$       Joule-Thomsonův koeficient

$\mu > 0$  ochlazení ( $dT < 0$ ) způsobené trháním vdW vazeb, potřebná energie se bere z  $E_{kin}$ , klesá T.

Pod J-T inverzní teplotou.  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ , freony

$N_2$  (348 °C)       $O_2$  (491 °C)

$\mu = 0$  ideální plyn, reálný plyn při J-T inverzní teplotě

## Joule-Thomsonův efekt

Joule-Thomsonův efekt = změna teploty při adiabatické expanzi stlačeného plynu tryskou ( $dp < 0$ )

$\mu = dT/dp$       Joule-Thomsonův koeficient

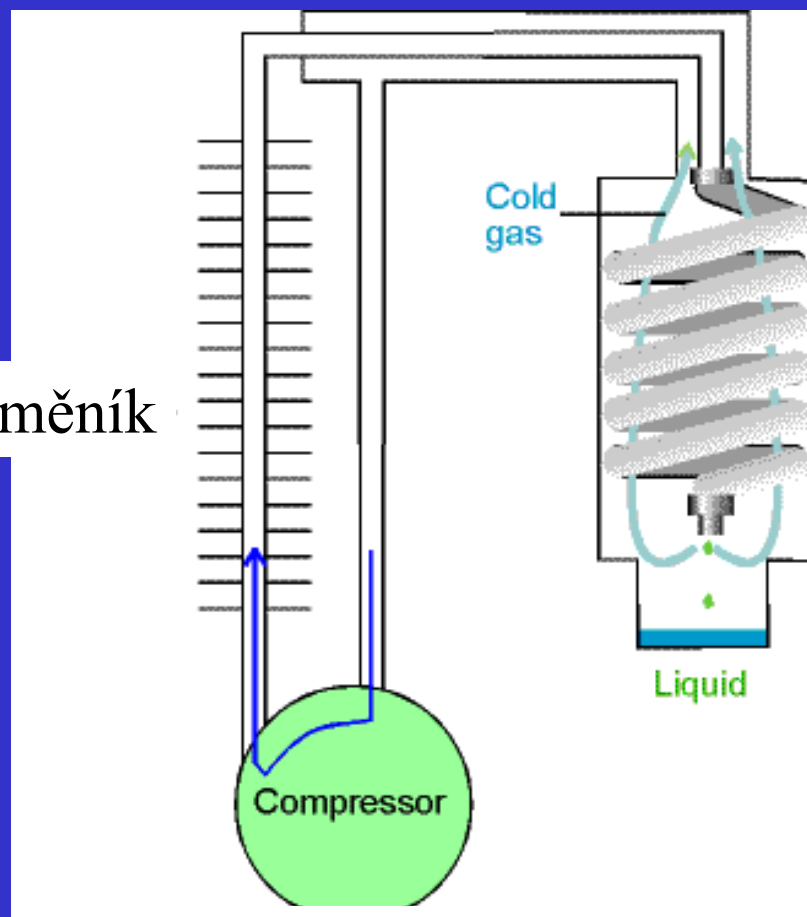
$\mu < 0$  ohřátí ( $dT > 0$ ) Nad J-T inverzní teplotou.  $H_2$ , He, Ne.

He (-222 °C)

Ve stlačeném plynu jsou odpuzivé interakce, které se při expanzi zruší, energie se uvolní = ohřátí

# Zkapalňování plynů

Tepelný výměník



Kompressor

Tryska

# Kinetická teorie plynů



1738

Daniel Bernoulli  
(1700-1782)

Atomy a molekuly jsou v neustálém pohybu, teplota je  
mírou intenzity tohoto pohybu

Statistická mechanika, Clausius, Maxwell, Boltzmann

střední rychlost molekuly  $H_2$  při  $0\text{ }^\circ\text{C}$

$$\langle v \rangle = 1.84 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1} = 6624 \text{ km h}^{-1}$$



# Kinetická teorie plynů

Střední kinetická energie molekuly plynu

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

$m$  = hmotnost molekuly plynu

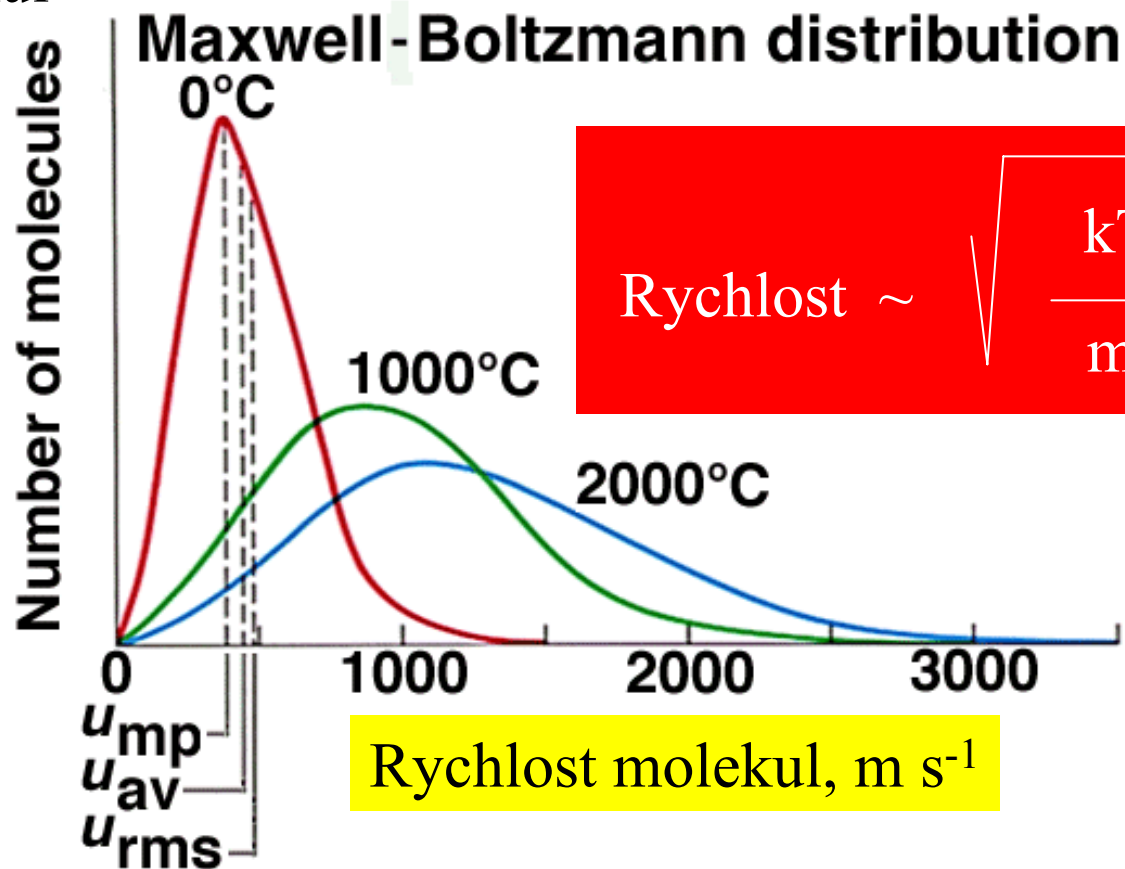
$\langle v \rangle$  = střední rychlost molekuly plynu

Střední kinetická energie všech plynů při dané teplotě je stejná.

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B T$$

# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Počet  
molekul



## Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

$$dN = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{mv^2}{kT}\right) v^2 dv$$

Nejpravděpodobnější rychlost

$$v_{\text{mp}} = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}$$

Průměrná rychlost

$$v_{\text{av}} = \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

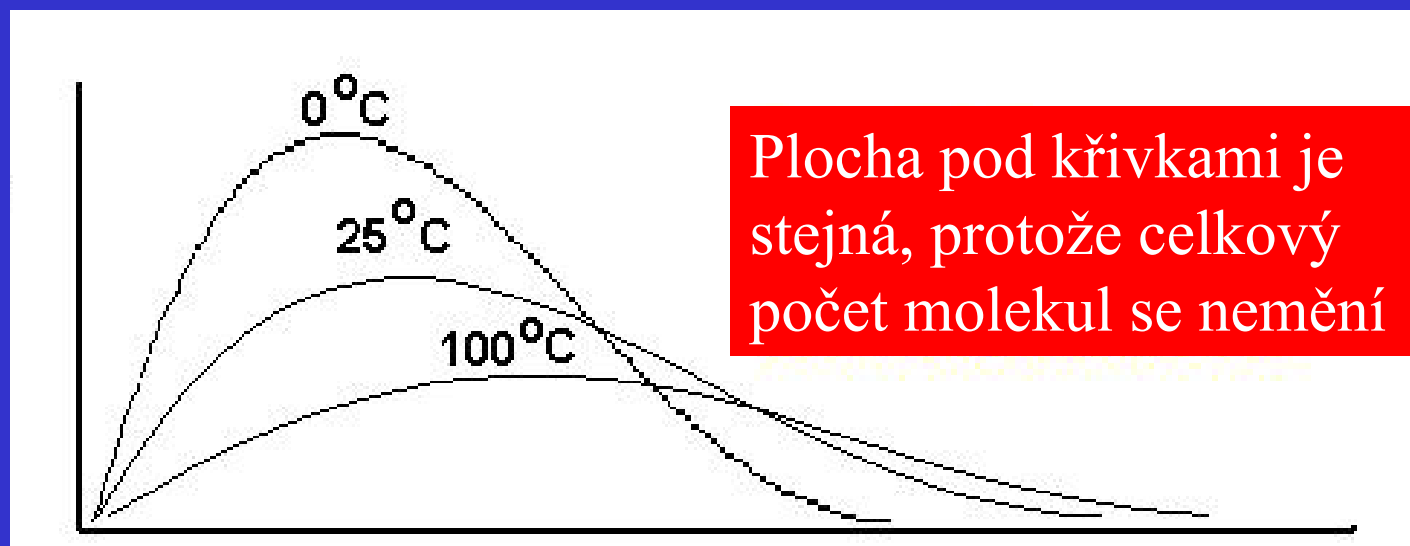
Střední kvadratická rychlost

$$v_{\text{rms}} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2}$$

$$\text{Rychlost} \sim \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

# Kinetická teorie plynů

Počet  
molekul

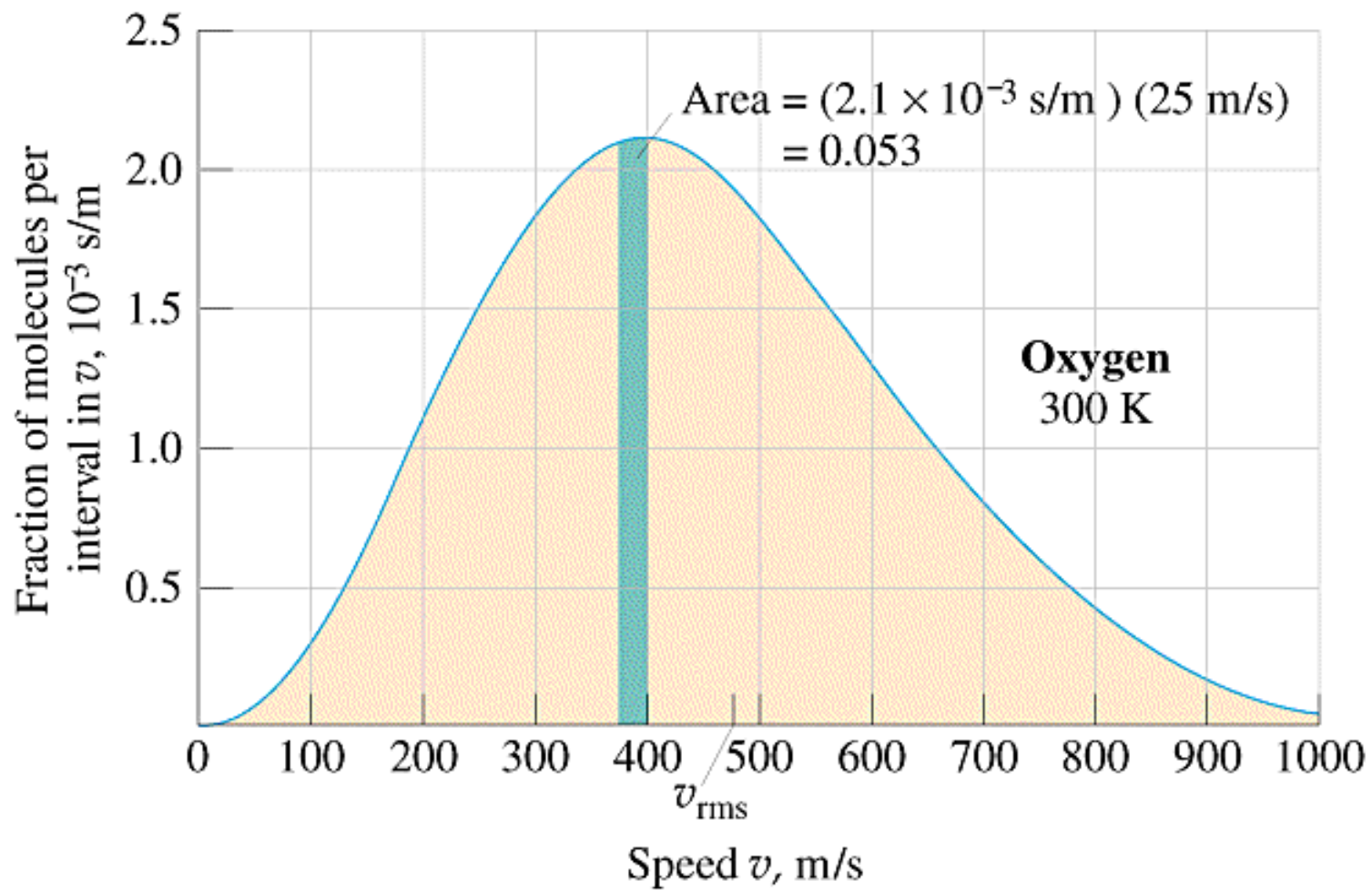


Rychlost,  $\text{m s}^{-1}$

Žádná molekula nemá nulovou rychlost

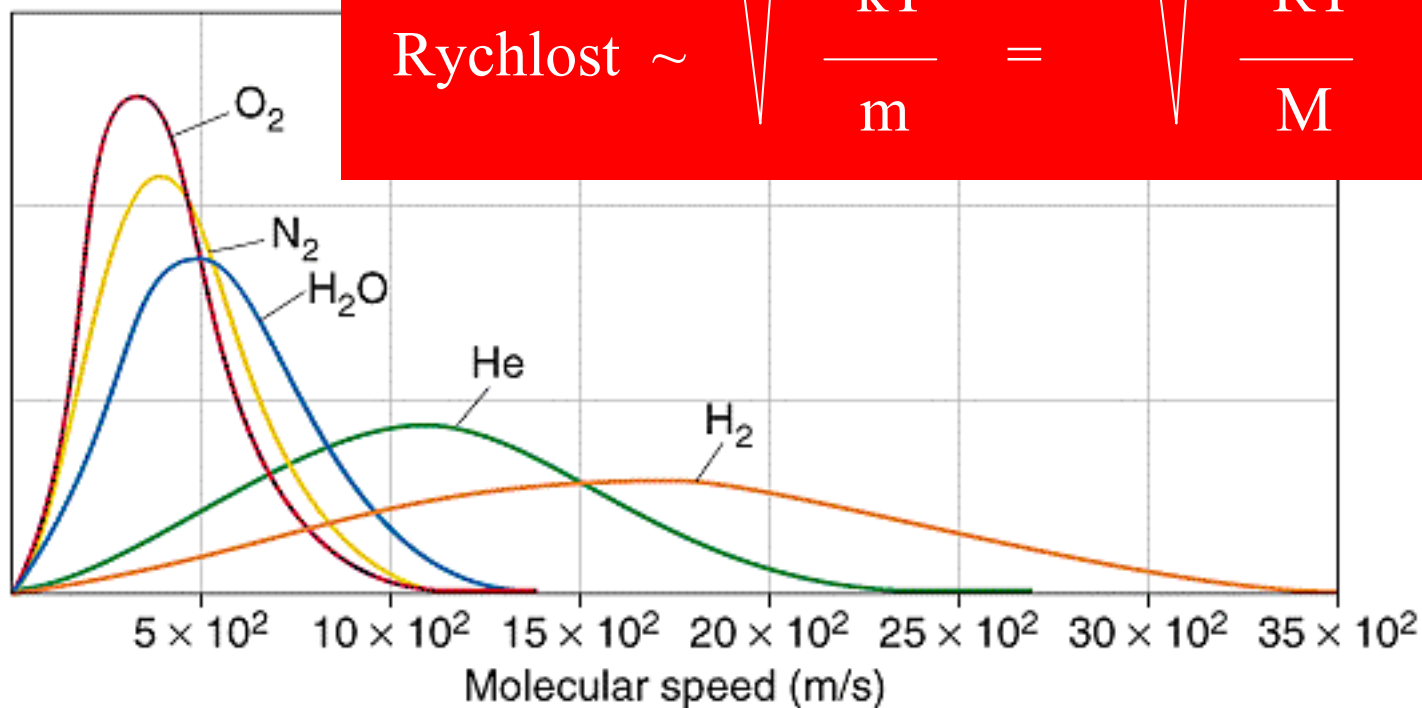
Maximální rychlost  $\rightarrow \infty$

Čím vyšší rychlost, tím méně molekul



# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

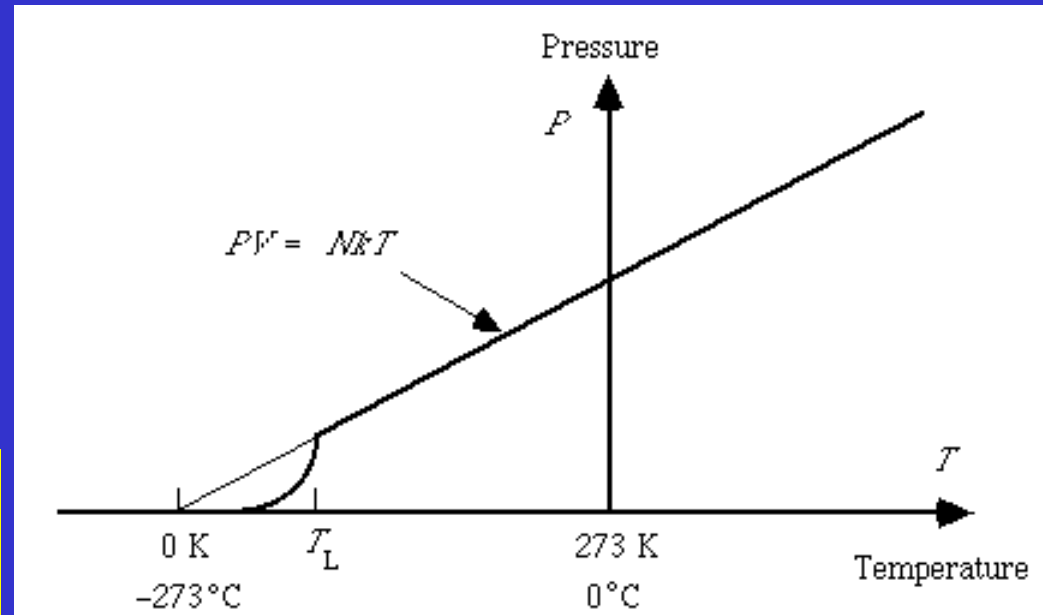
Fraction of molecules within  
10 m/s of indicated speed



$$\text{Rychlost} \sim \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

$$p V = R T = N_A k_B T$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$



Celková energie na jednotkový objem

$$U = \frac{3}{2} N_A k T / V \text{ [J m}^{-3}\text{]}$$

Pak  $p = \frac{2}{3} U$

$$p = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

$n =$  počet částic na  $\text{m}^3$

$$\langle v \rangle = (3kT / m)^{1/2}$$

# Difuze

Střední volná dráha,  $l$ , průměrná vzdálenost mezi dvěma srážkami

Závisí na  $p$  a  $T$

$$l = \text{konst } T / p = \text{konst} / n \pi (2r)^2$$

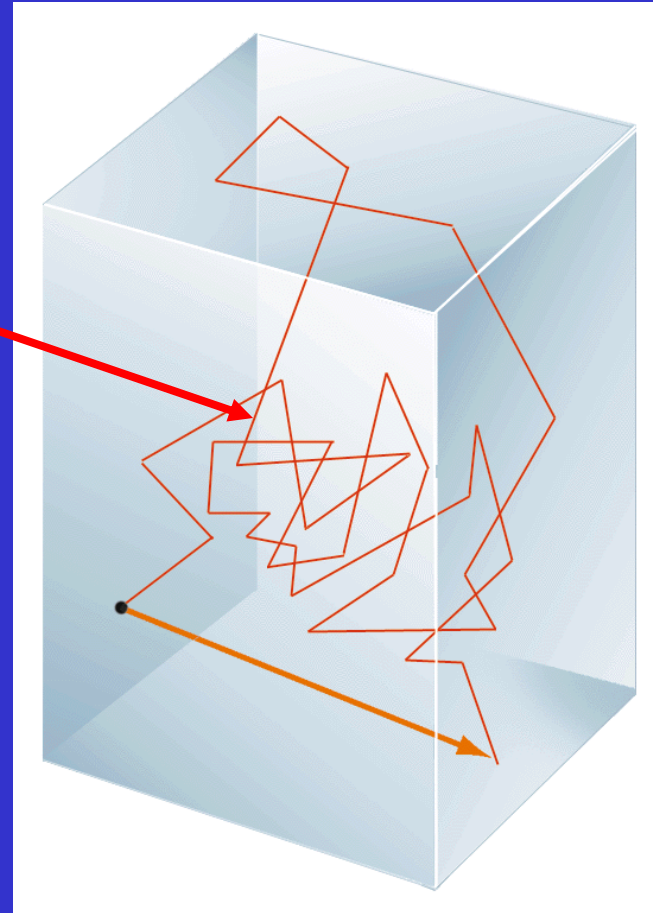
$n$  = počet částic na  $\text{m}^3$

$r$  = poloměr molekuly

$$l = 500 - 1000 \text{ \AA}$$

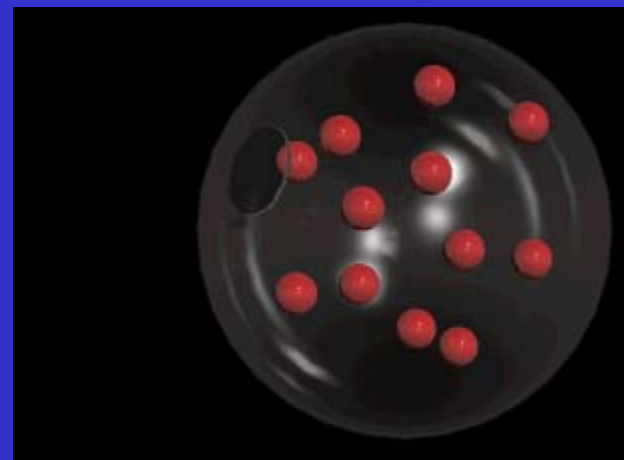
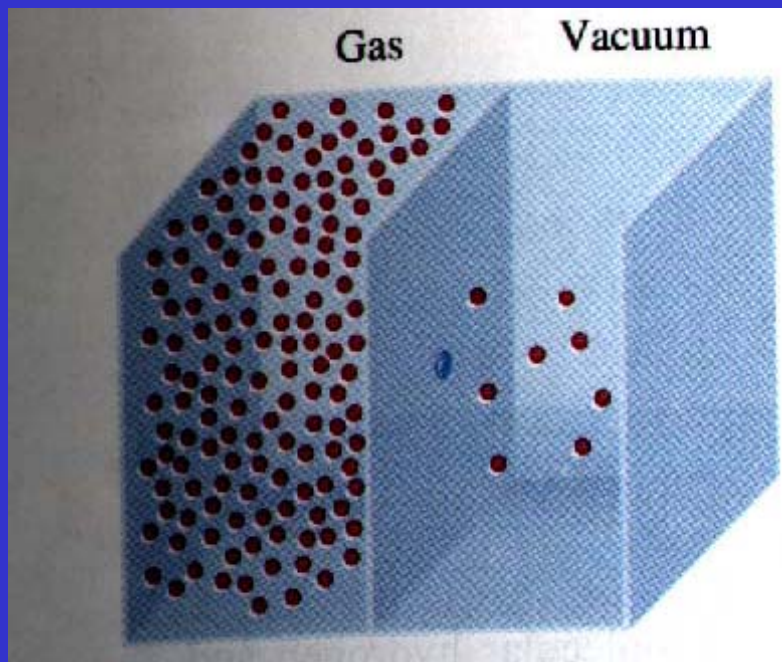
Za laboratorních podmínek  $p, T$

Viskozita, tepelná vodivost





# Efuze



Grahamův zákon

$$v_1/v_2 = (\rho_2/\rho_1)^{1/2} = (M_2/M_1)^{1/2}$$