

Plyny

11 plynných prvků

Vzácné plyny

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Diatomické plynné prvky

H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂

Plyn	T _v , K
H ₂	20
He	4.4
Ne	27
Ar	87
Kr	120
Xe	165
Rn	211
N ₂	77
O ₂	90
F ₂	85
Cl ₂	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

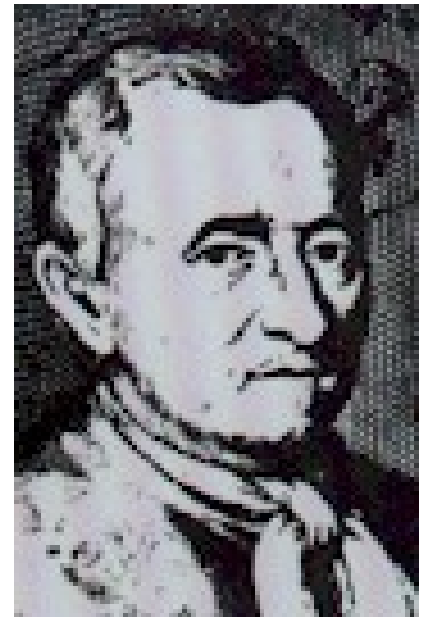
Gas sylvestre = divoký plyn = CO_2

Hoření dřevěného uhlí s KNO_3 (salpetr)

Kvašení piva, vína

Působení octa na vápenec

Grotto del Cane



Johann Baptista van Helmont
(1579-1644)

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

Tlak

F = síla N

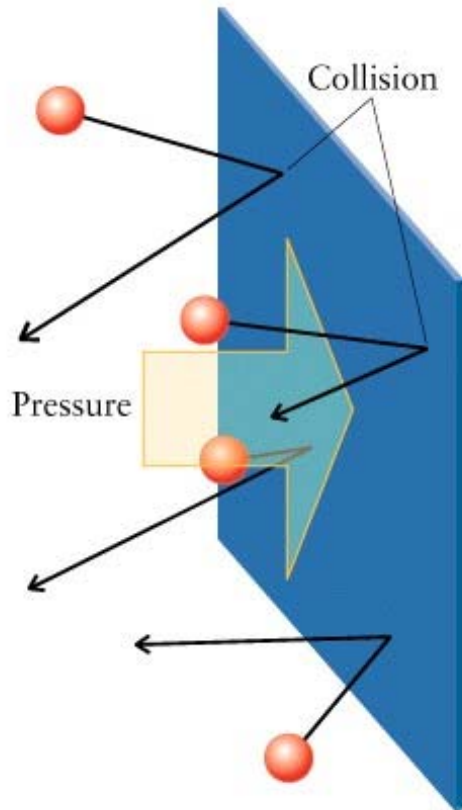
A = plocha m²

101325 Pa

760 mm Hg

760 torr (Torricelli)

1 atm



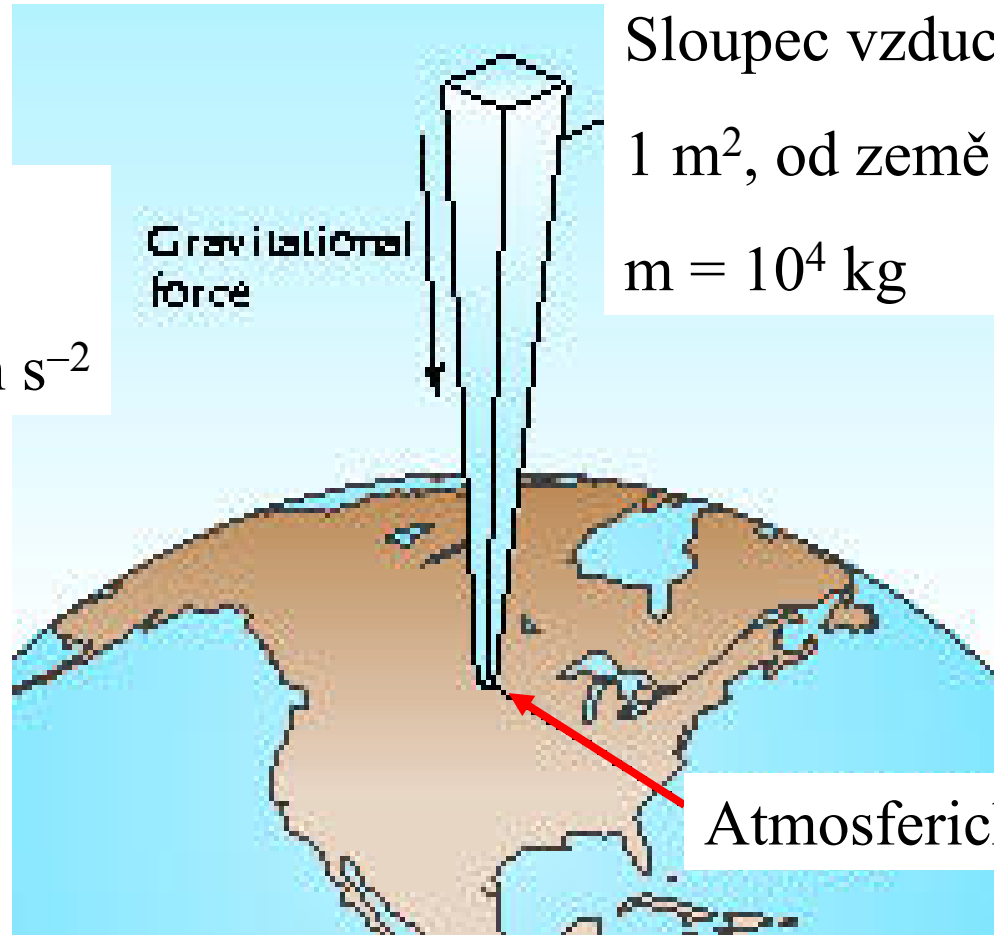
Evangelista Torricelli
(1608-1647)

barometr 1643

Atmosferický tlak

$$F = m g$$

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



Sloupec vzduchu

1 m², od země po stratosféru

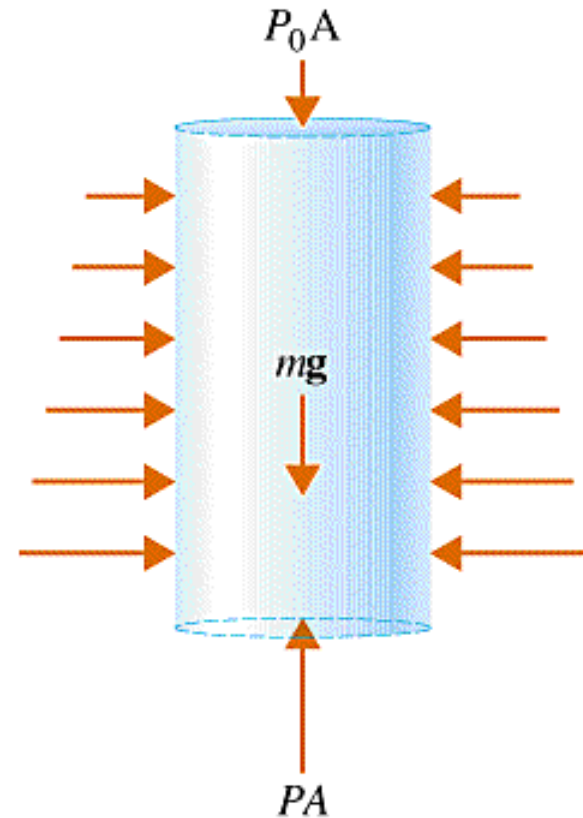
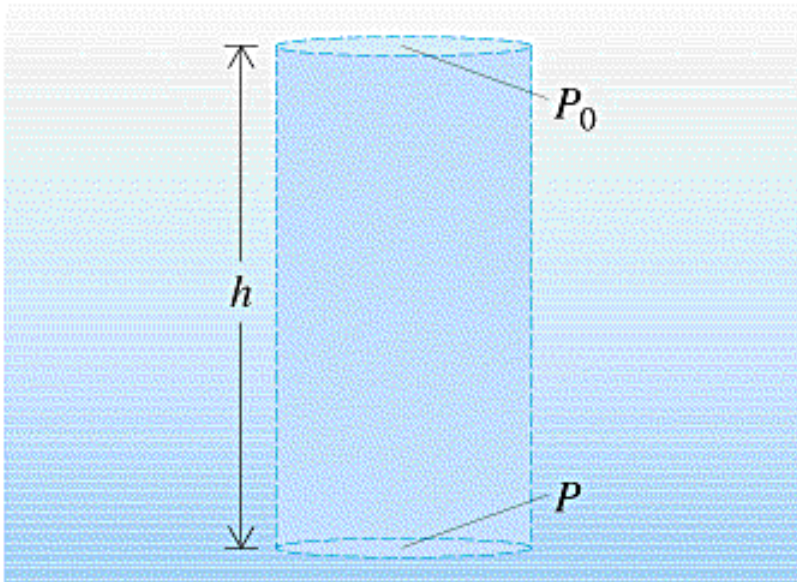
m = 10⁴ kg

Gravitational
force

Atmosferický tlak 1 atm

Hydrostatický tlak

$$p = h \rho g$$



Boyleův zákon

1662

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

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

Nezávisí na druhu plynu, nebo více plynů ve směsi

Výjimka např. NO_2



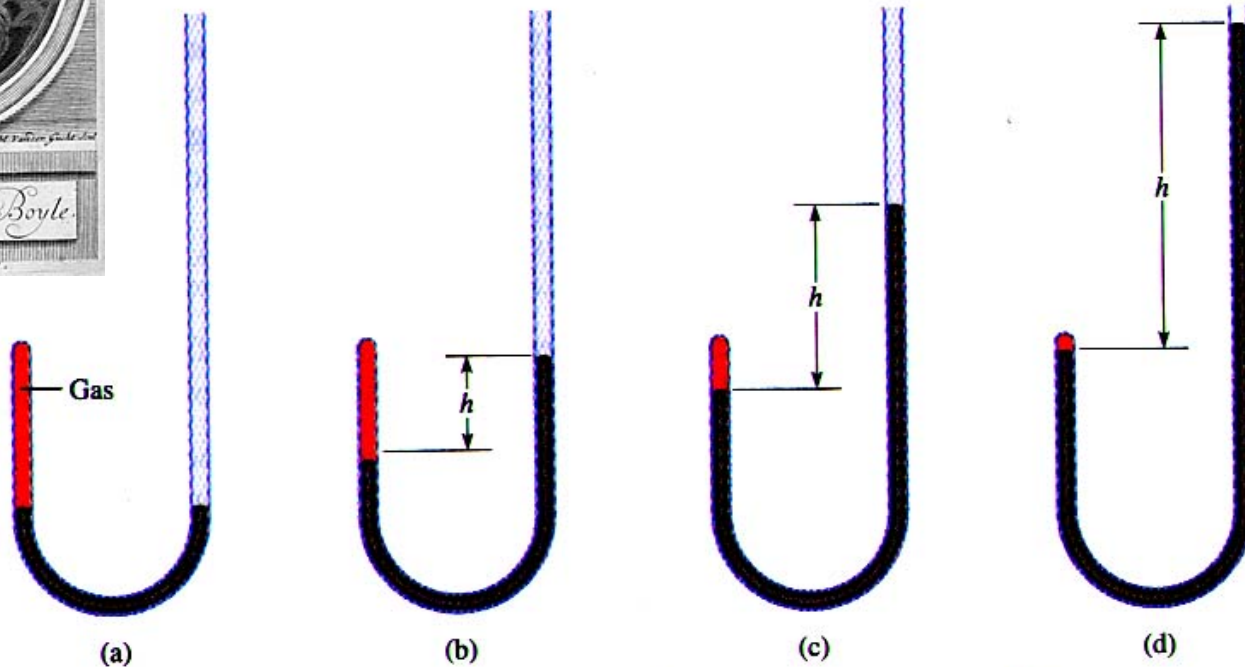
Robert Boyle
(1627 - 1691)

Stlačení plynu za konstantní teploty



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

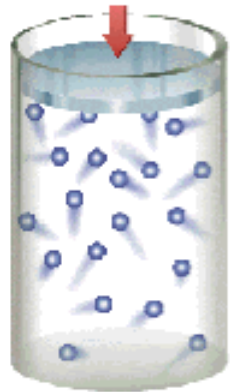
Za konstantní teploty



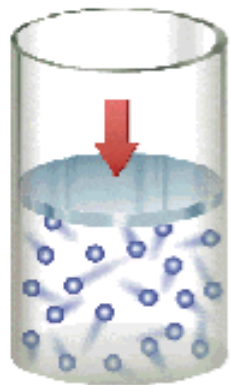
Boyleův zákon

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

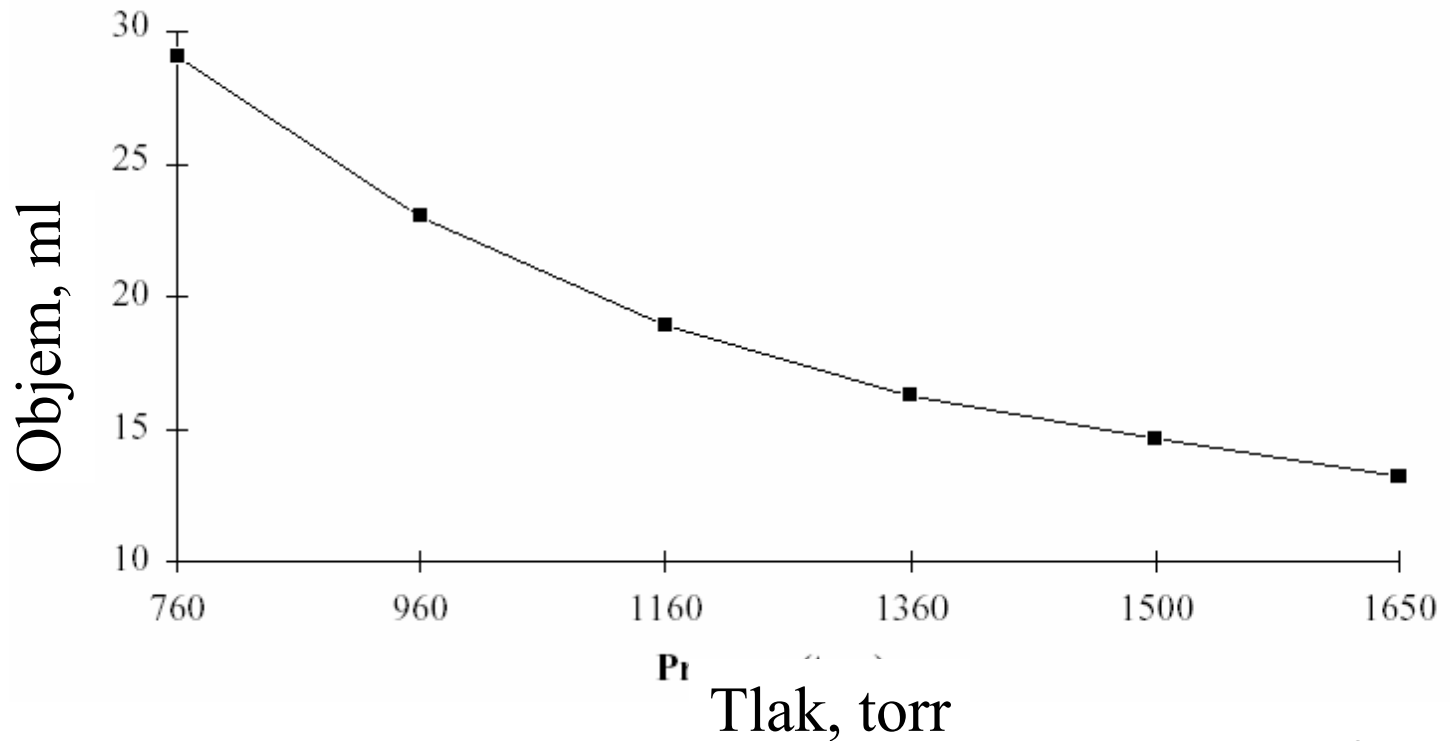
$$V = \text{konst.} / p$$



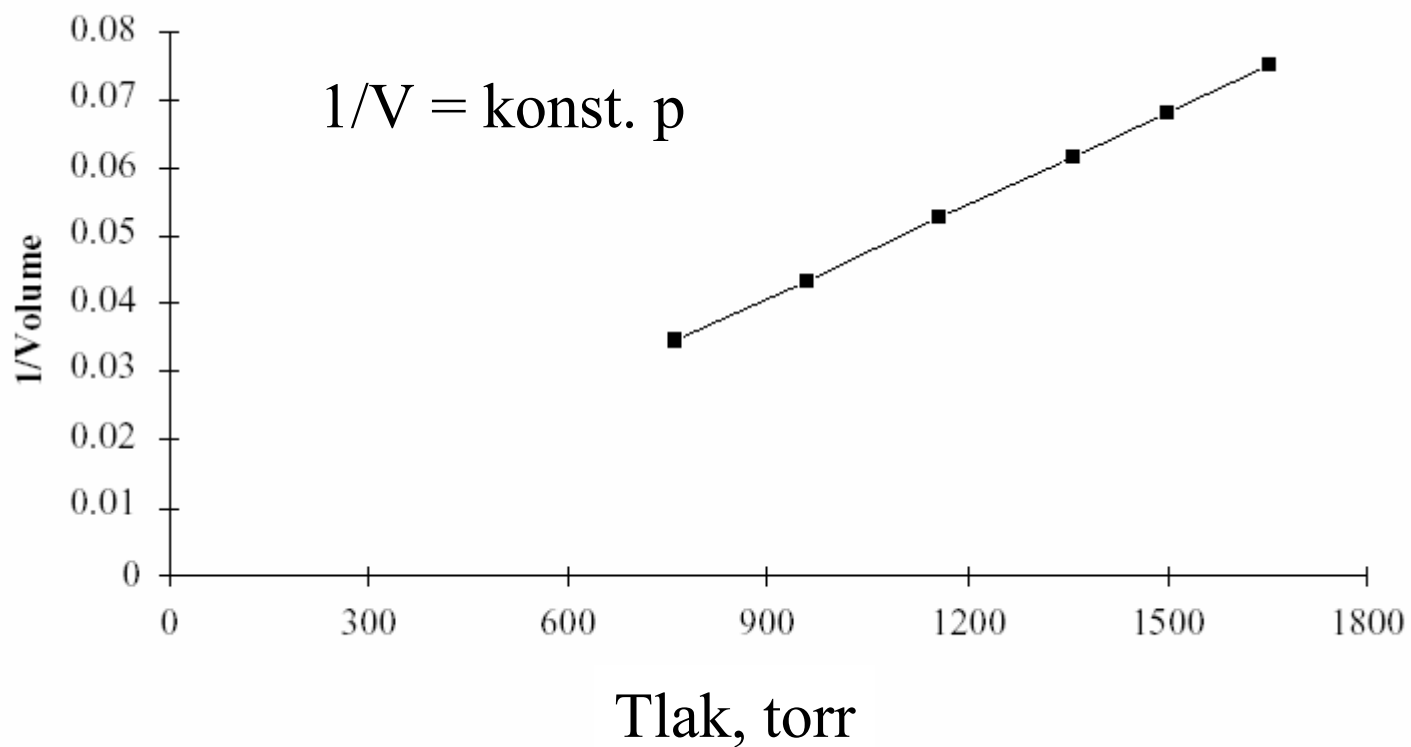
(a)



(b)



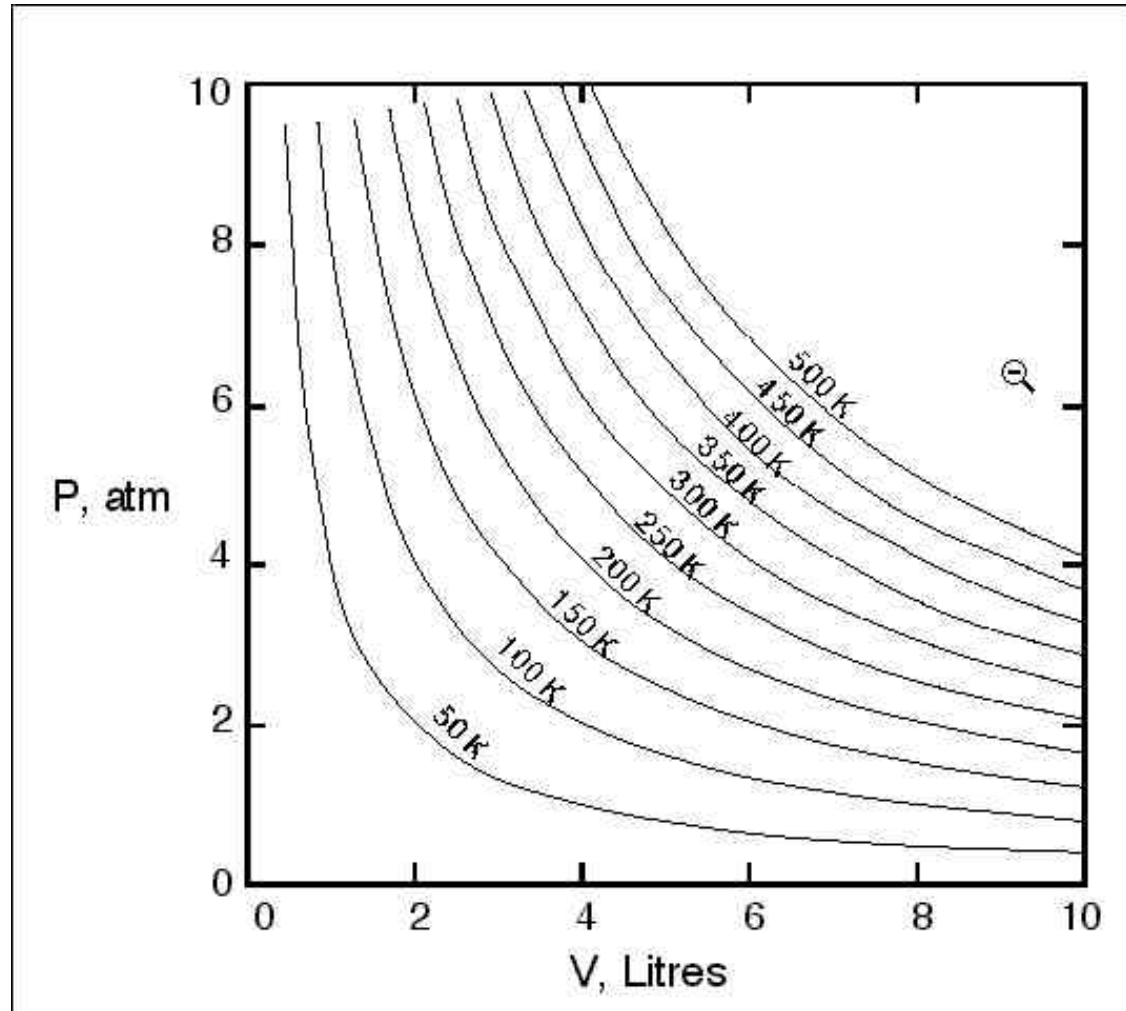
Pressure (torr)	Volume (ml)	1/Volume (1/ml)	Pressure \times Volume
760	29.0	0.0345	22040
960	23.0	0.0435	22080
1160	19.0	0.0526	22040
1360	16.2	0.0617	22032
1500	14.7	0.0680	22050
1650	13.3	0.0752	21945



Izotermy

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

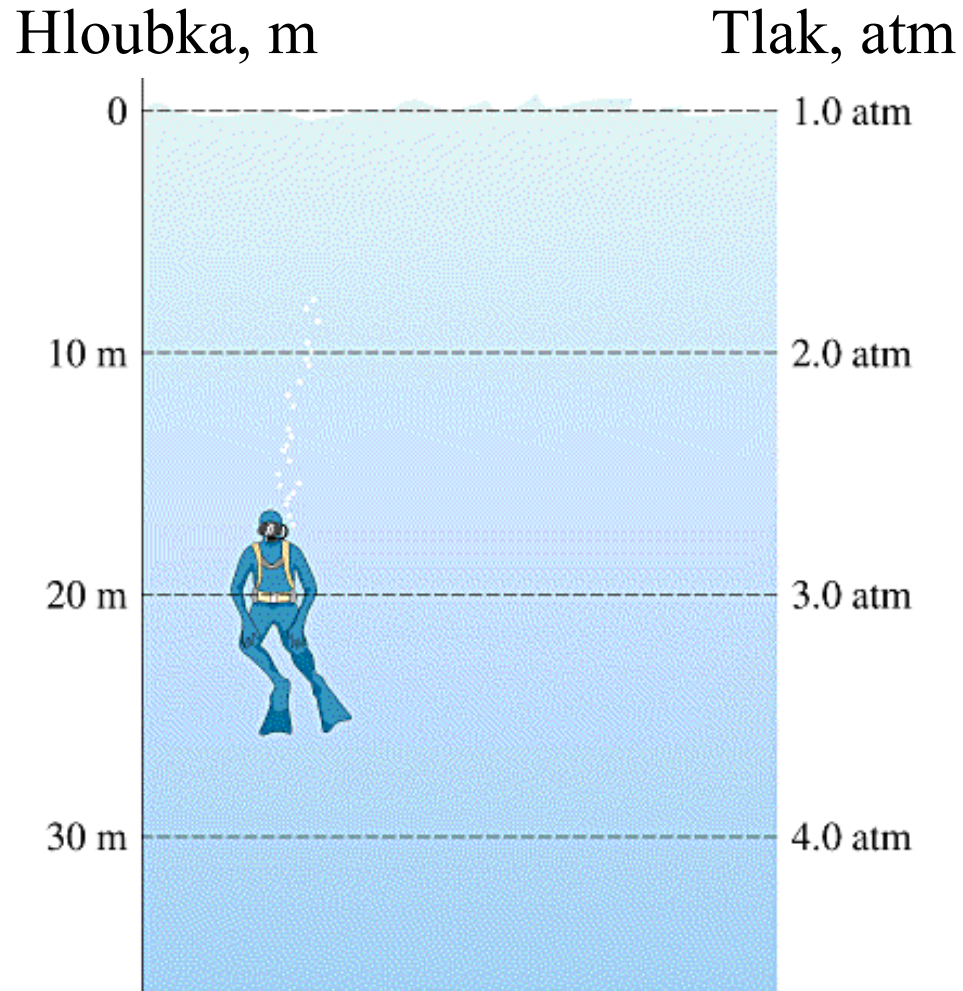
$$T = \text{konst.}$$



Aplikace

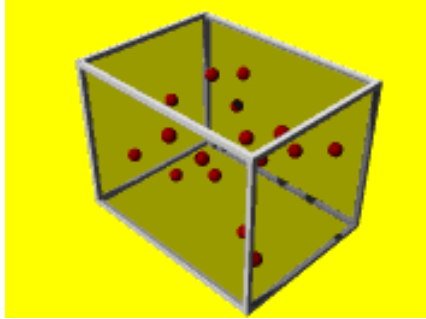
Vzduch na 60 min.

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.

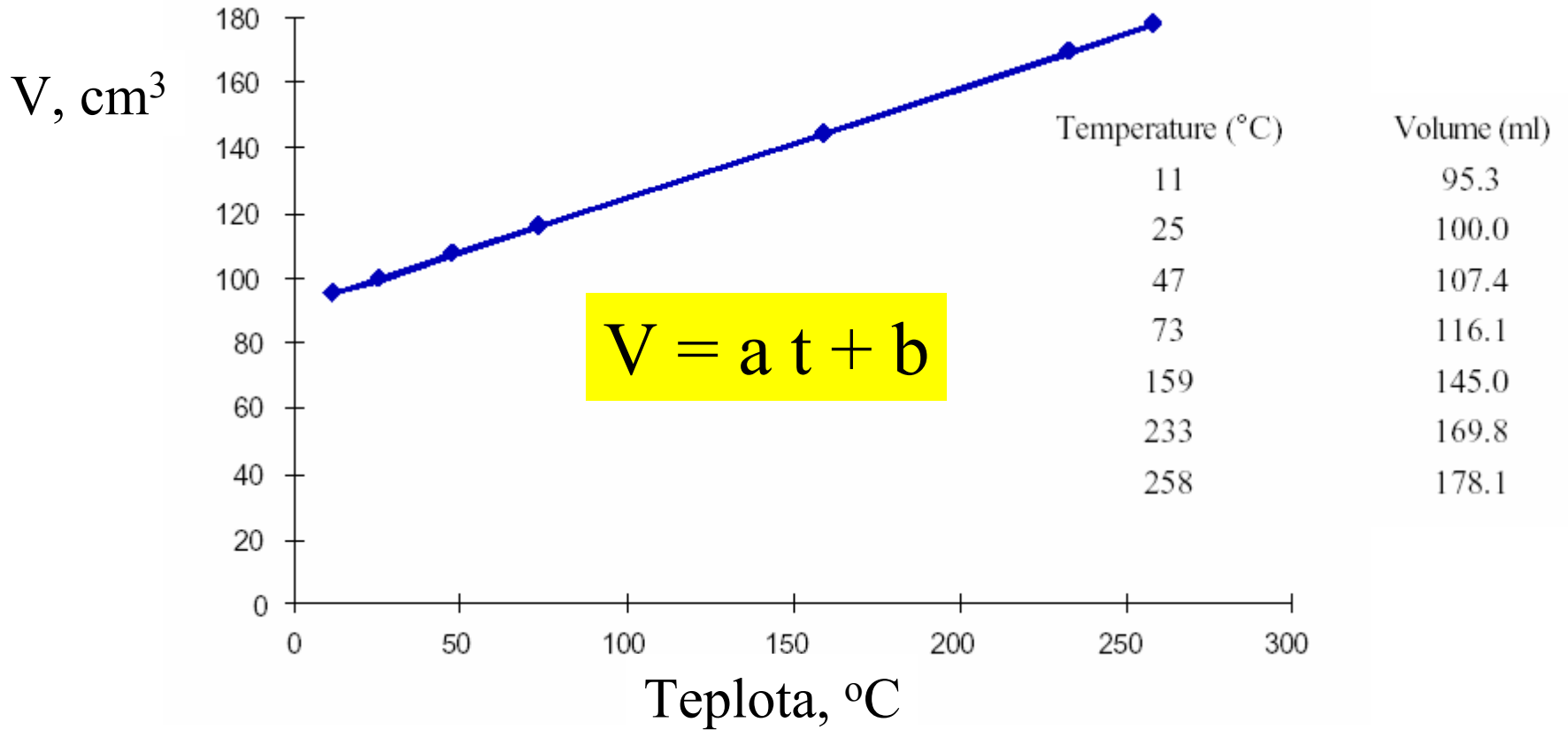
Charlesův zákon

1787 Různé plyny se roztahují o stejný zlomek objemu při stejném zvýšení teploty



Jacques A. C. Charles
(1746 - 1823)
první solo let balonem
první H₂ balon

Charlesův zákon



Charlesův zákon

$$V = a t + b$$

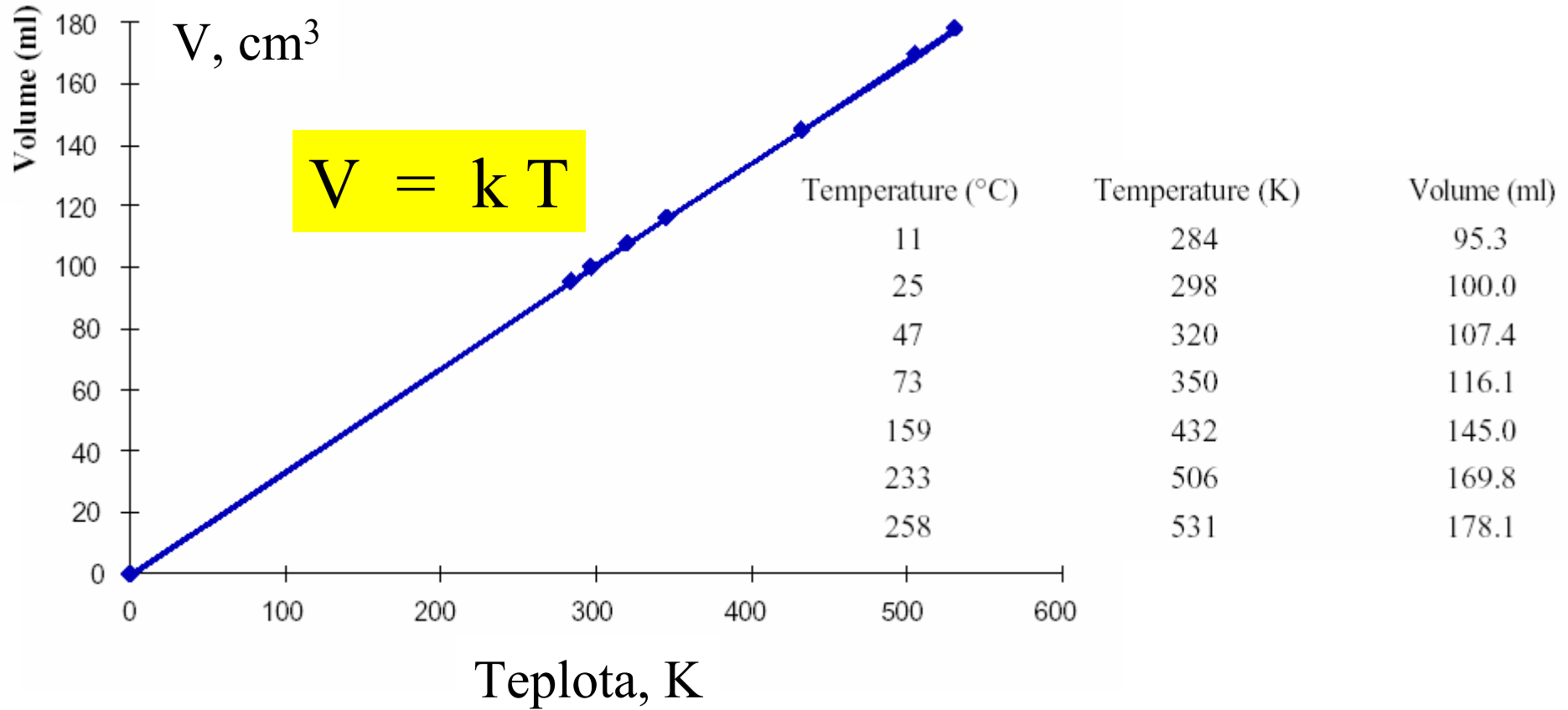
$$V = a t + b$$

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

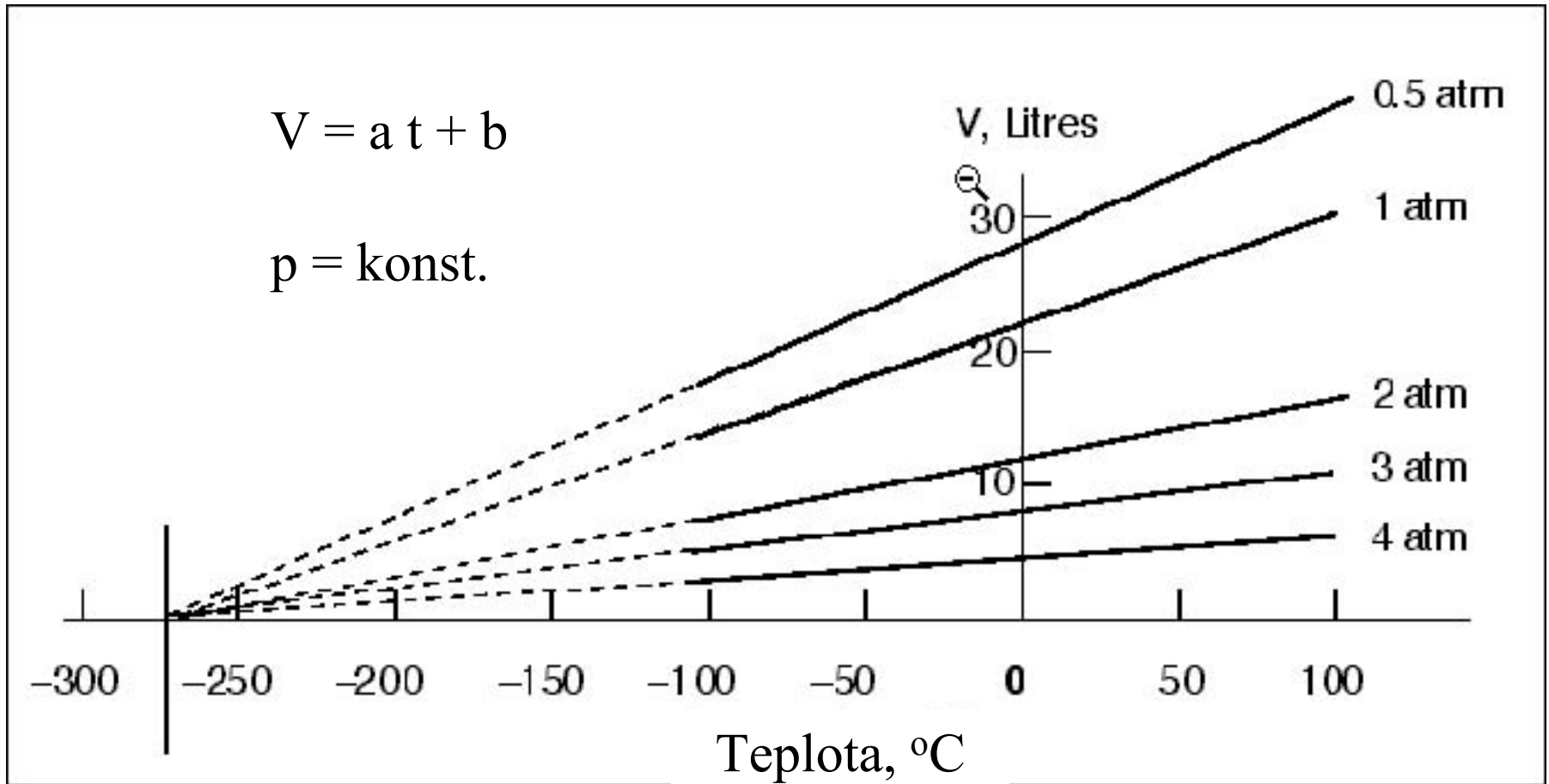
$$b/a = 273 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad \text{absolutní stupnice teploty}$$

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

Charlesův zákon



Izobary



Charlesův-Gay-Lussakov zákon

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

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

$$V_1/T_1 = V_0/T_0 \text{ za konst. } n \text{ a } p$$



Joseph Louis Gay-Lussac
(1778 - 1850)

Amontonův zákon

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

$\alpha = 1/273$ koeficient tepelné roztažnosti

$$p_1/T_1 = p_0/T_0 \text{ za konst. } n \text{ a } V$$

izochora

Avogadrův zákon

1811

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

Nepřijato až do 1858, Cannizzaro

Voda do té doby OH, $M(O) = 8$

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

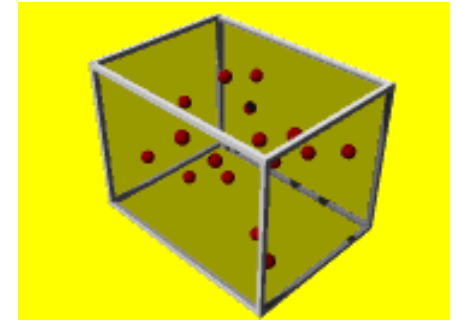
$$V = n \text{ konst.}$$

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

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 odpudivými silami.
- Vzájemné srážky jsou elastické, bez ztráty energie.
- Kinetická energie částice je závislá na teplotě.

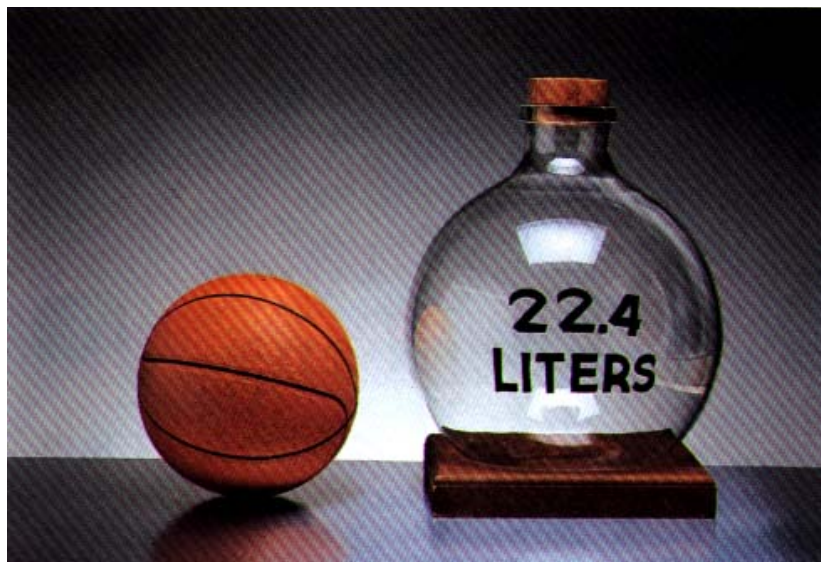
$$KE = \frac{1}{2} m v^2$$

1 mol plynu

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

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

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



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

$$pV = nRT$$

n = počet molů

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

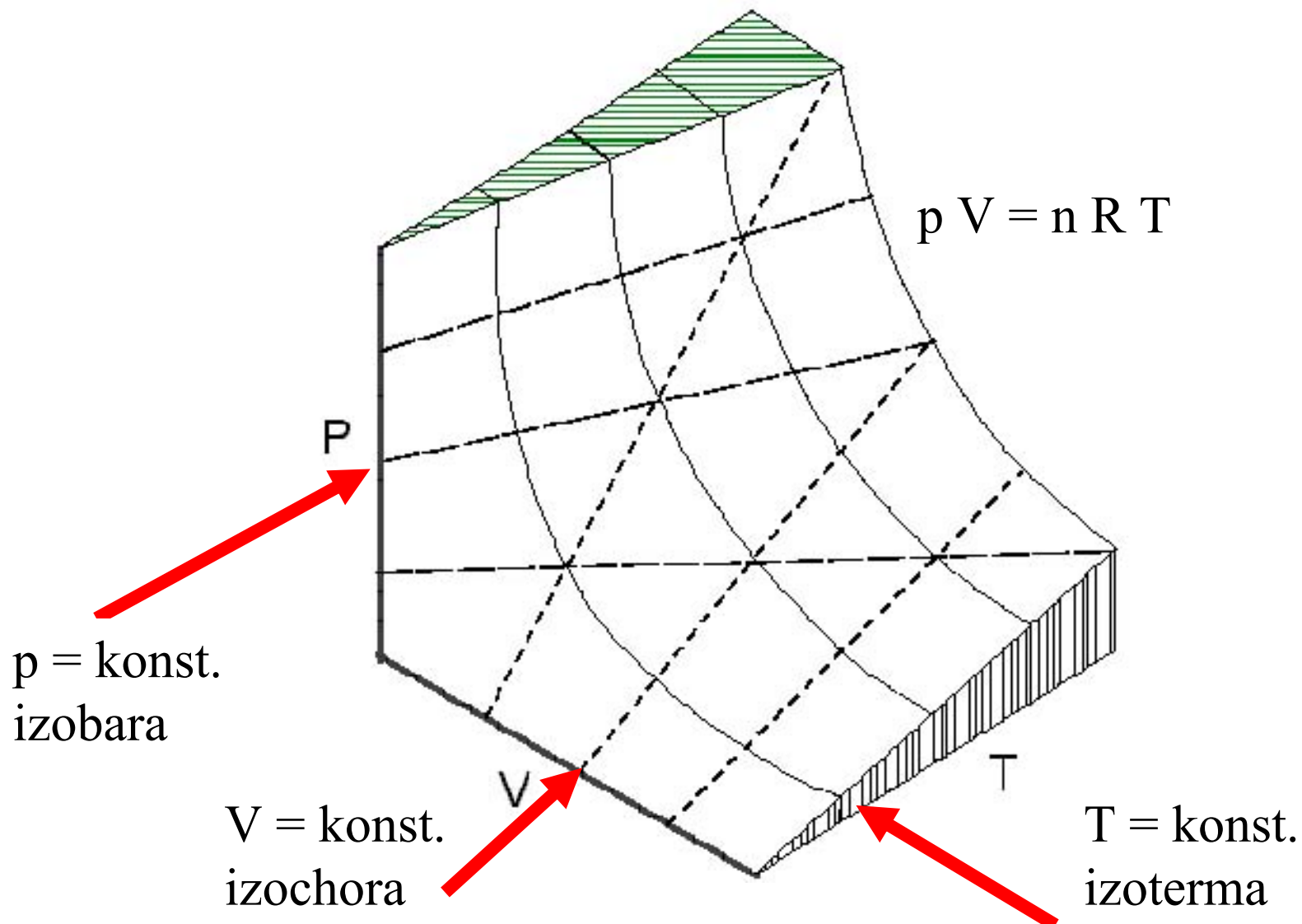
R = plynová konstanta

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

$$n/V = p / RT$$

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

Rovnice ideálního plynu



Výpočet M_r plynu

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

$$\rho = m/V = p M / R T \quad \text{hustota}$$

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

Parciální tlak

Molární zlomek

$$x_i = n_i / \sum n_i$$

$$\sum x_i = 1$$

Tlak plynu uzavřeného nad kapalinou

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

Daltonův zákon

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

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

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

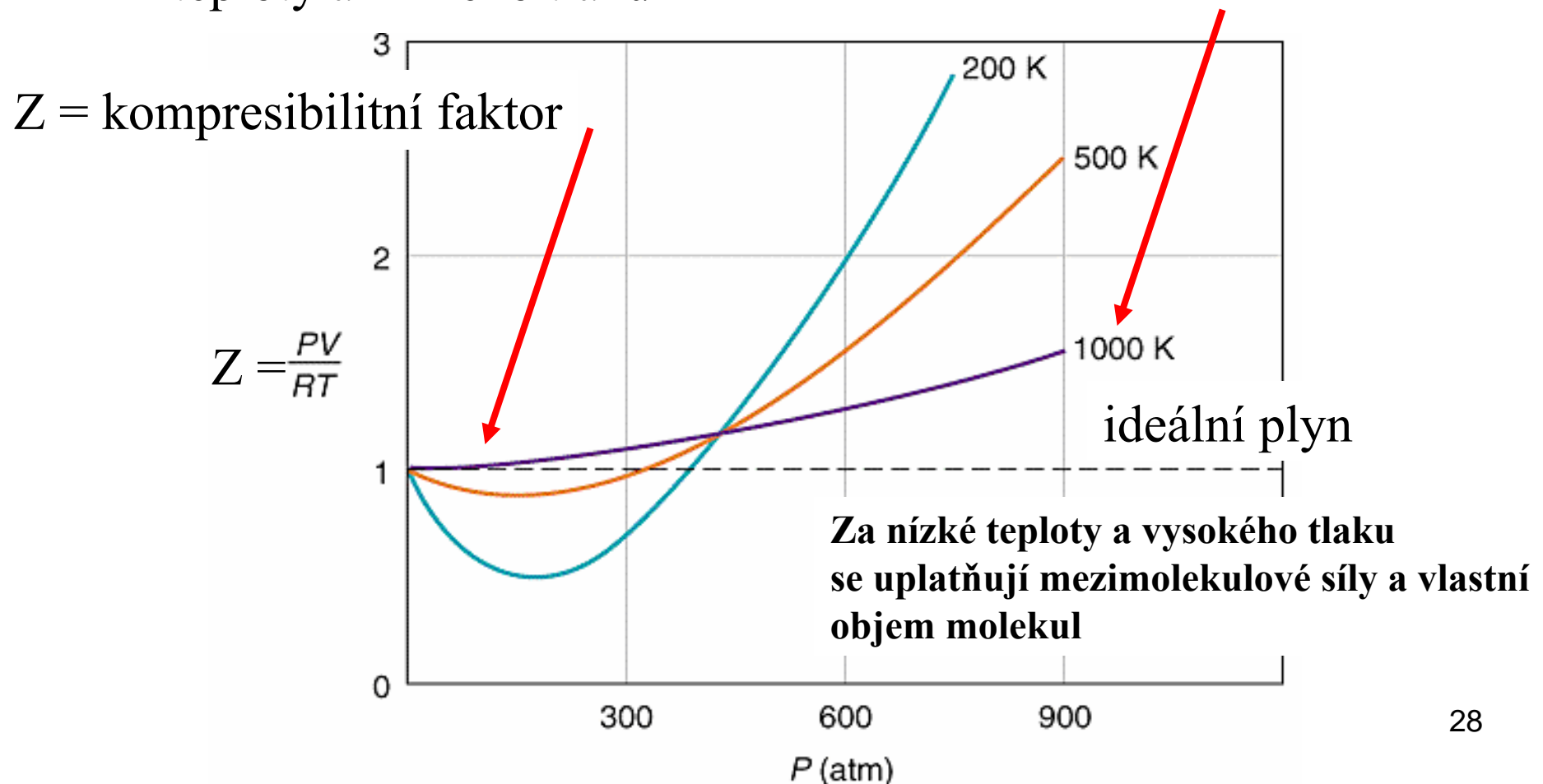
Parciální tlak

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

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

Neideální (reálný) plyn

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



Neideální (reálný) plyn

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

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

Van der Waalova stavová rovnice reálného plynu

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

V_m = molární objem plynu

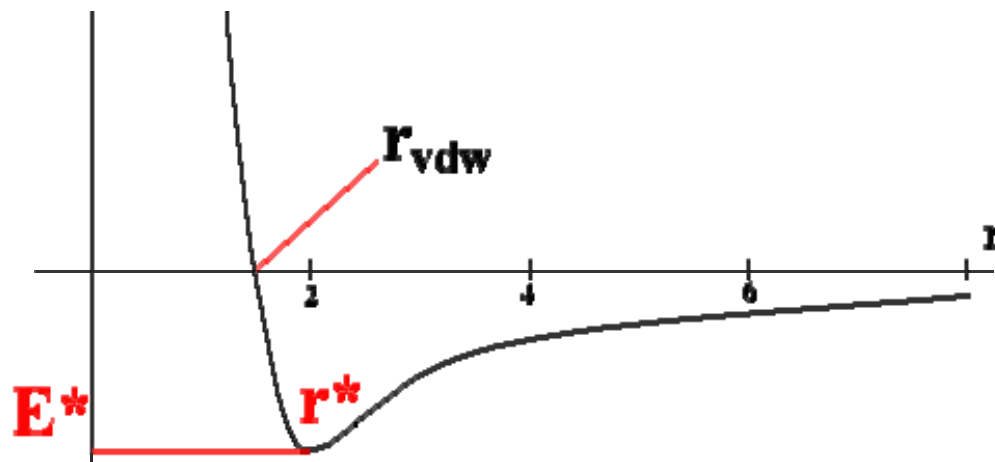
b = vlastní objem molekul plynu (odečíst)

a = mezimolekulová přitažlivost (zvětšit p)



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

NP za chemii 1910



Van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu

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

Plyn	a (l² bar mol⁻²)	b (l mol⁻¹)
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

Zkapalňování plynů

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

Ideální plyn nelze zkapalnit

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

Joule-Thompsonův efekt

Joule-Thompsonův efekt = změna teploty při adiabatické expanzi stlačeného plynu tryskou

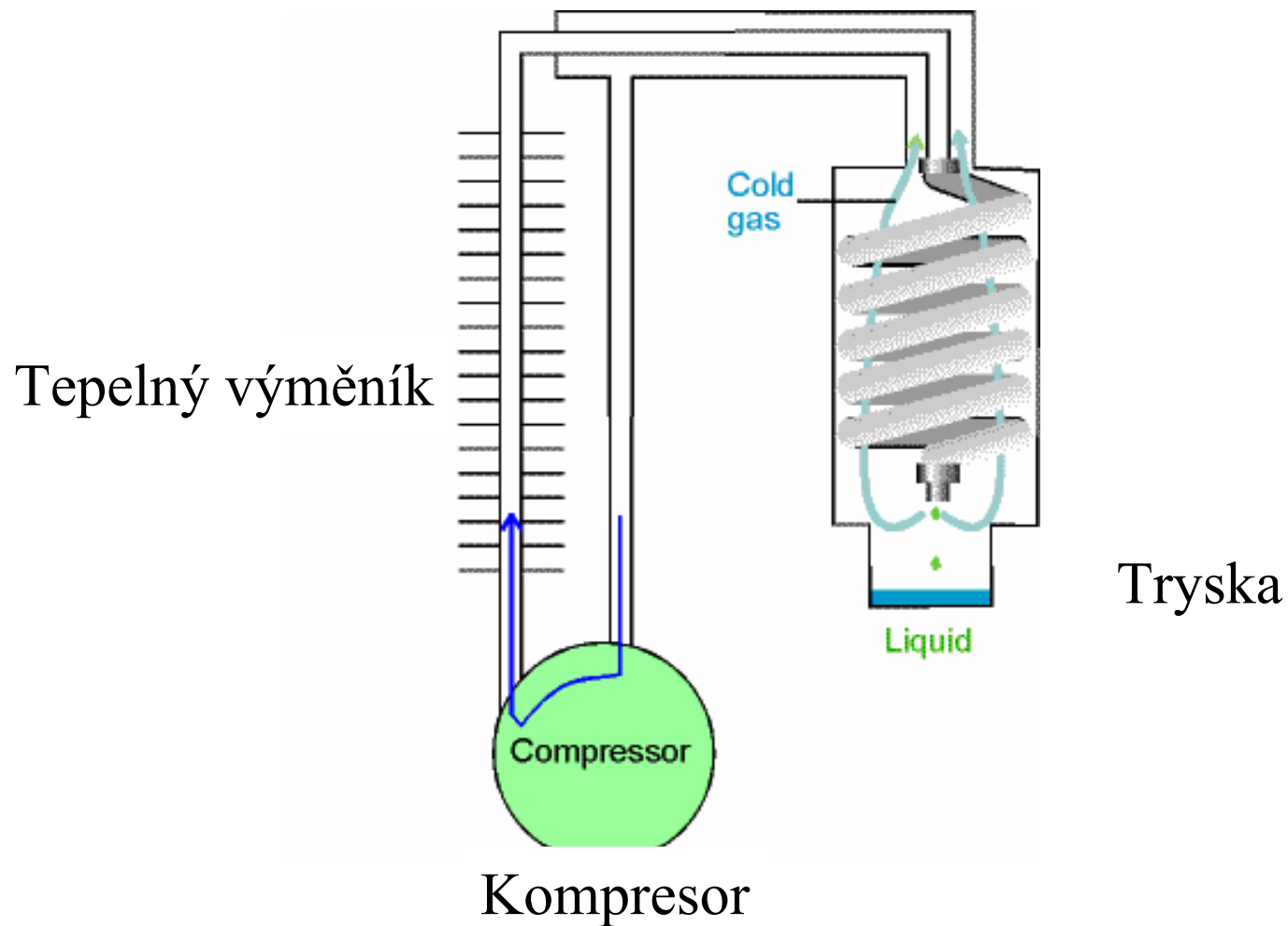
$\mu = dT/dp$ Joule-Thompsonův koeficient

$\mu > 0$ ochlazení způsobené trháním vdW vazeb, potřebná energie se bere z E_{kin} , klesá T. Pod J-T inverzní teplotou. NH_3 , CO_2 , freony

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

$\mu < 0$ Nad J-T inverzní teplotou. H_2 , He, Ne. Ve stlačeném plynu jsou odpudivé interakce, které se při expanzi zruší, energie se uvolní = ohřátí

Zkapalňování plynů



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

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

Nejpravděpodobnější rychlost

$$v_{mp} = (2kT / m)^{1/2}$$

Průměrná rychlost

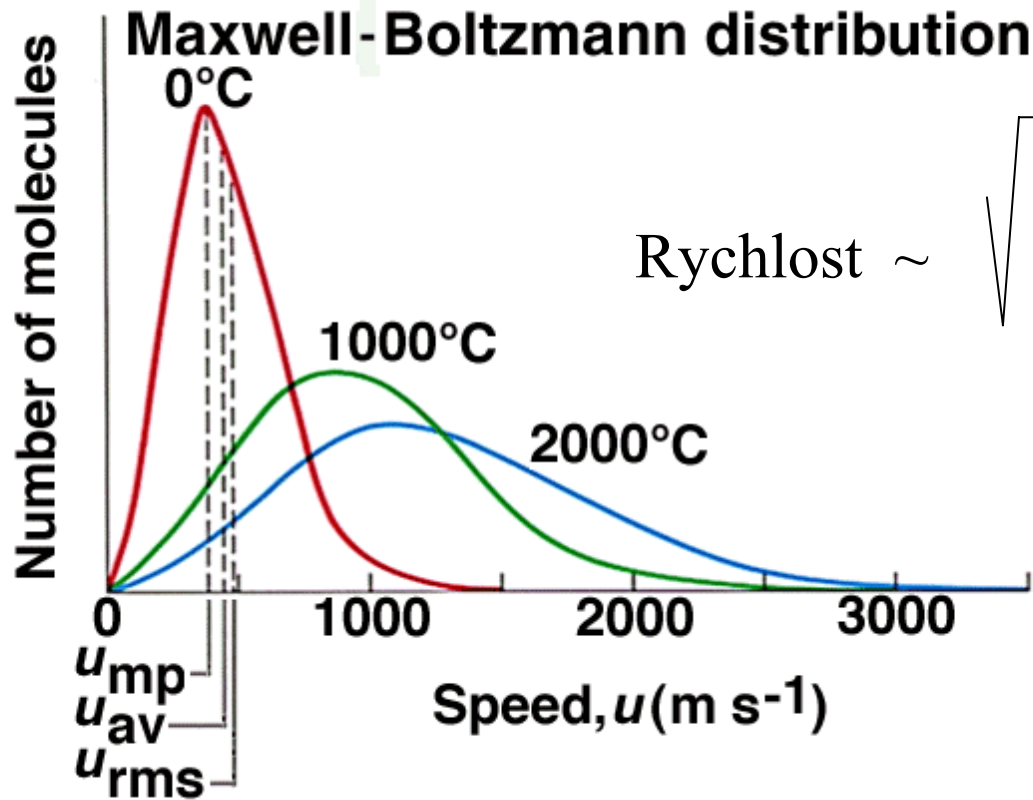
$$v_{av} = (8kT / \pi m)^{1/2}$$

Střední kvadratická rychlost

$$v_{rms} = (3kT / m)^{1/2}$$

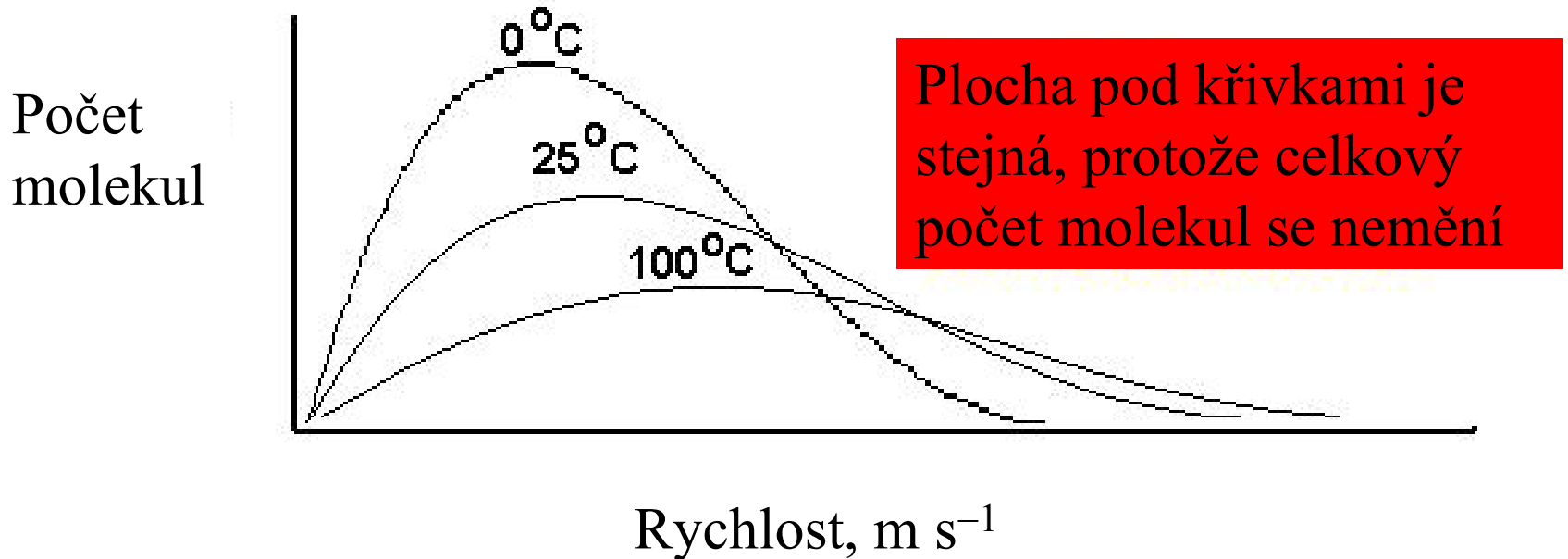
$$\text{Rychlost} \sim \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M}}$$

Maxwell-Boltzmann distribution of speeds



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

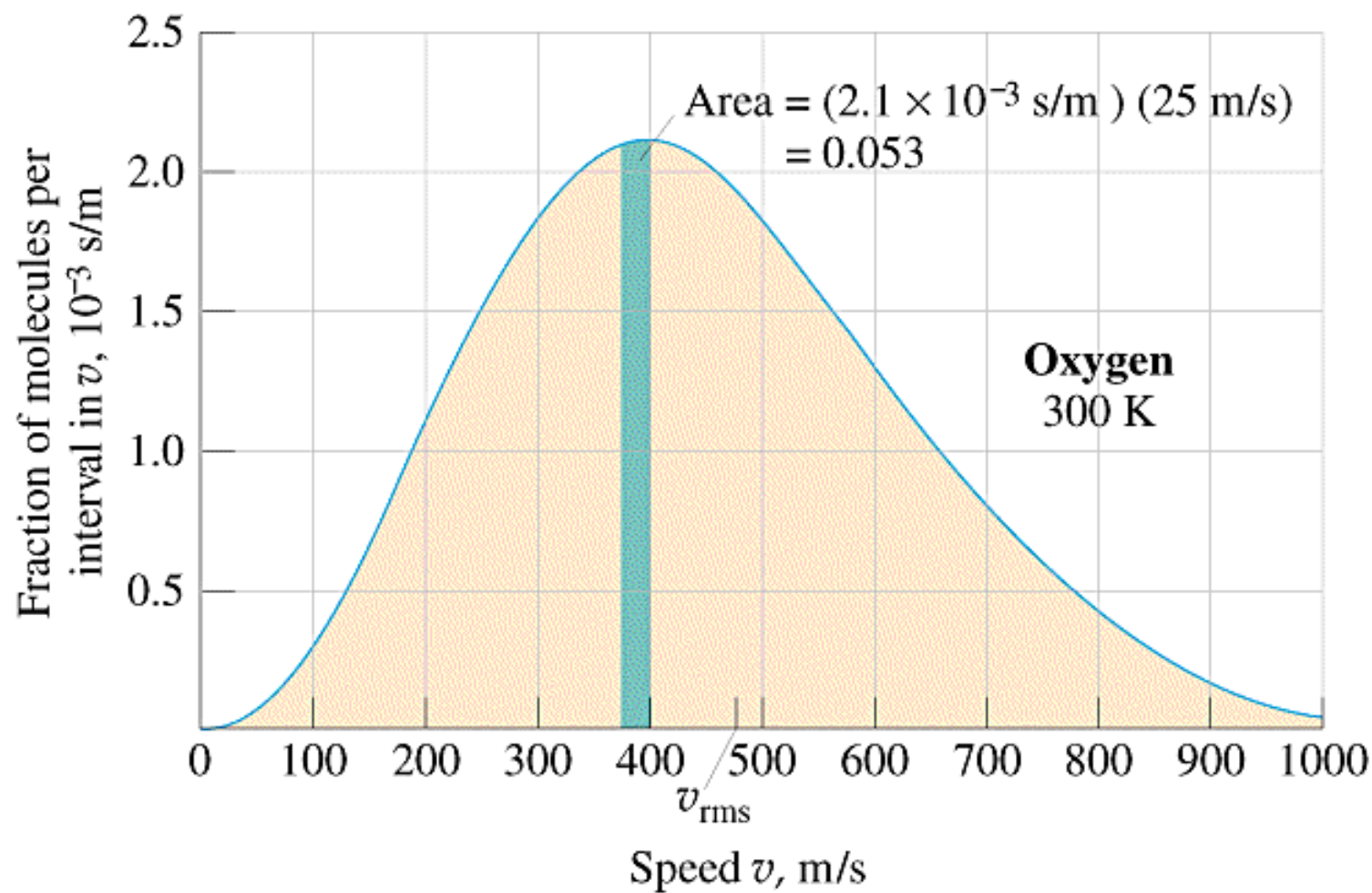
Kinetická teorie plynů



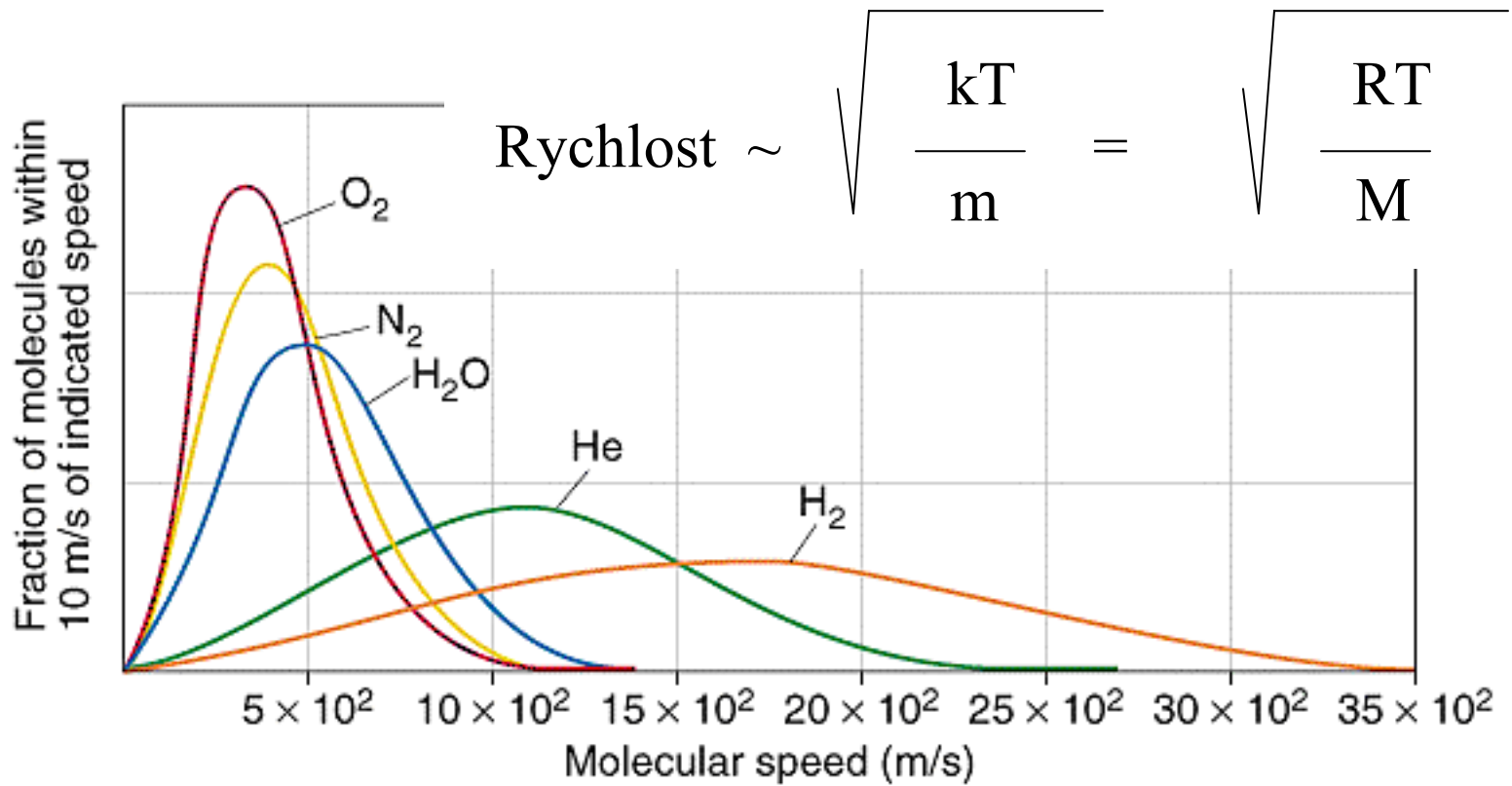
Žádná molekula nemá nulovou rychlost

Maximální rychlost $\rightarrow \infty$

Čím vyšší rychlost, tím méně molekul



Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



$$p V = R T = N_A k T$$

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

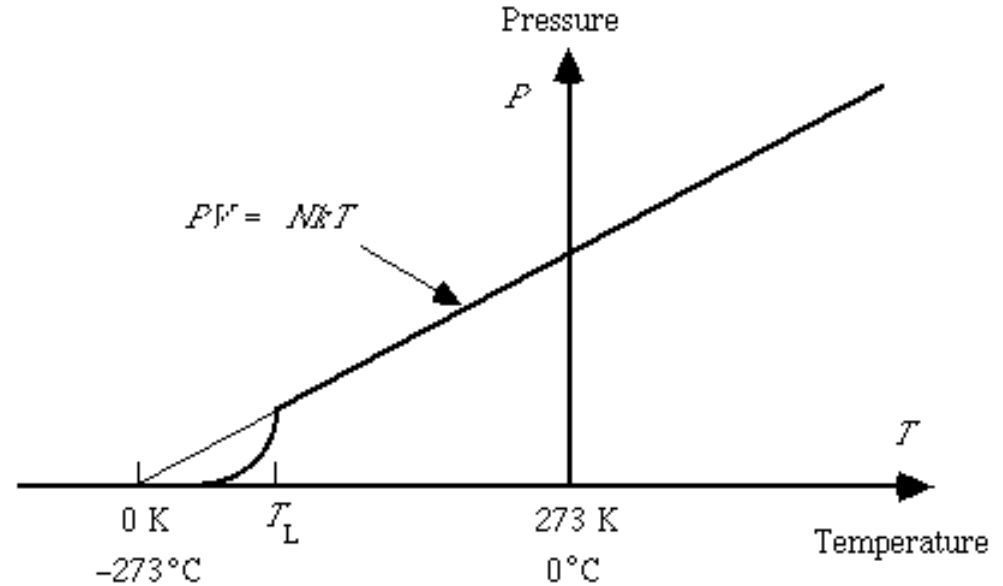
Celková energie na jednotkový objem

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

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

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

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



$n = \text{počet částic na m}^3$

Difuze

Střední volná dráha, l , průměrná vzdálenost mezi dvěma srážkami

Závisí na p a T

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

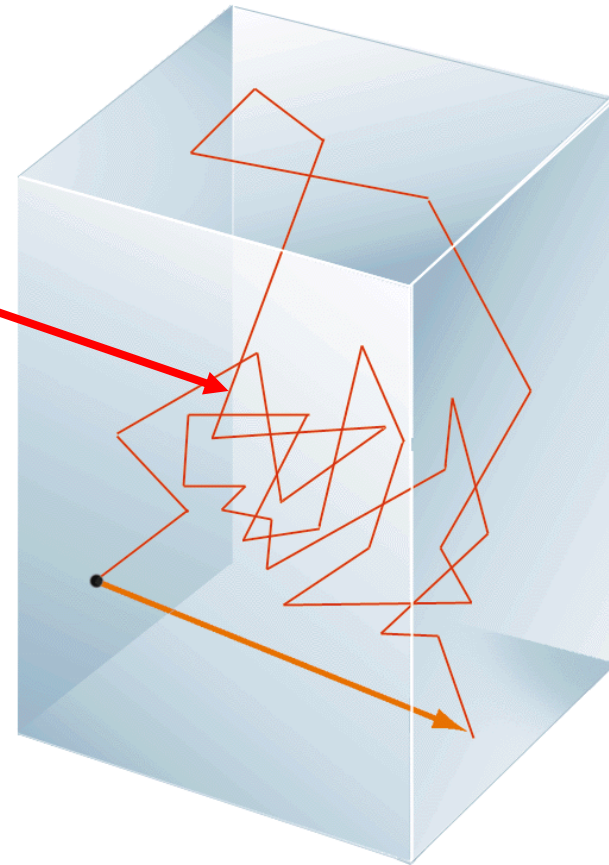
n = počet částic na m^3

r = poloměr molekuly

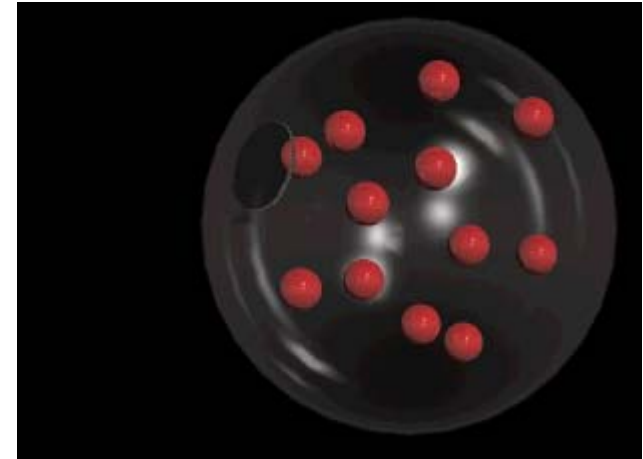
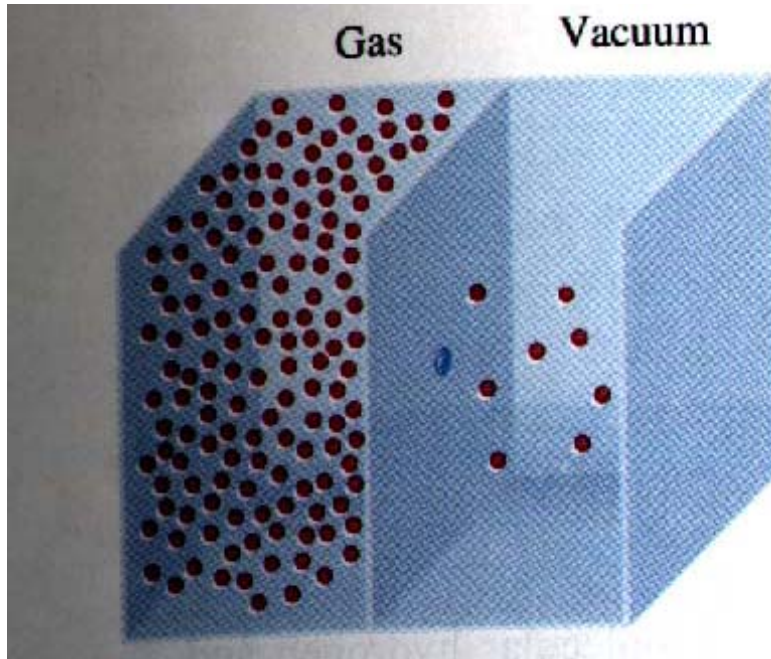
$$l = 500 - 1000 \text{ \AA}$$

Za laboratorních podmínek p, T

Viskozita, tepelná vodivost



Efuze



Grahamův zákon

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



Properly Inflated



Underinflated/
Overloaded

© 2000 How Stuff Works