

H				He
	N	O	F	Ne
			Cl	Ar
				Kr
				Xe
				Rn

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

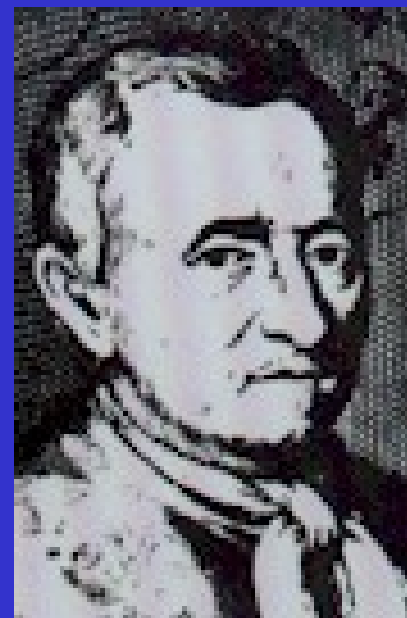
Vzniká:

Hořením dřevného uhlí s KNO_3 (salpetr)

Kvašením piva, vína

Působením octa na vápenec

Grotto del Cane



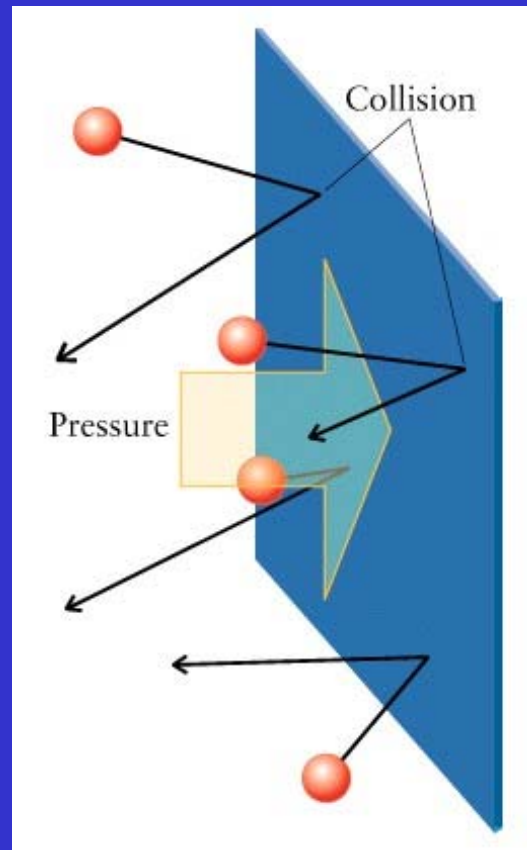
Johann Baptista van Helmont
(1579-1644)

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

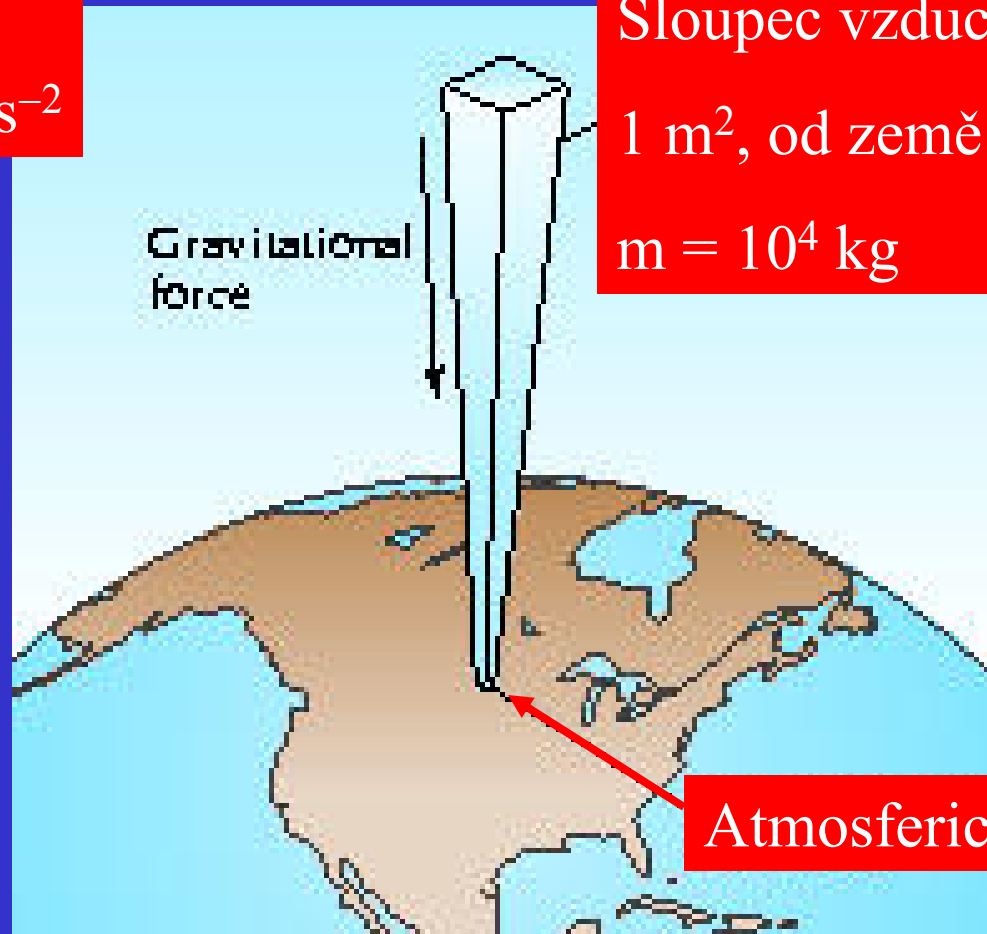
$$F = m g$$

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

Sloupec vzduchu

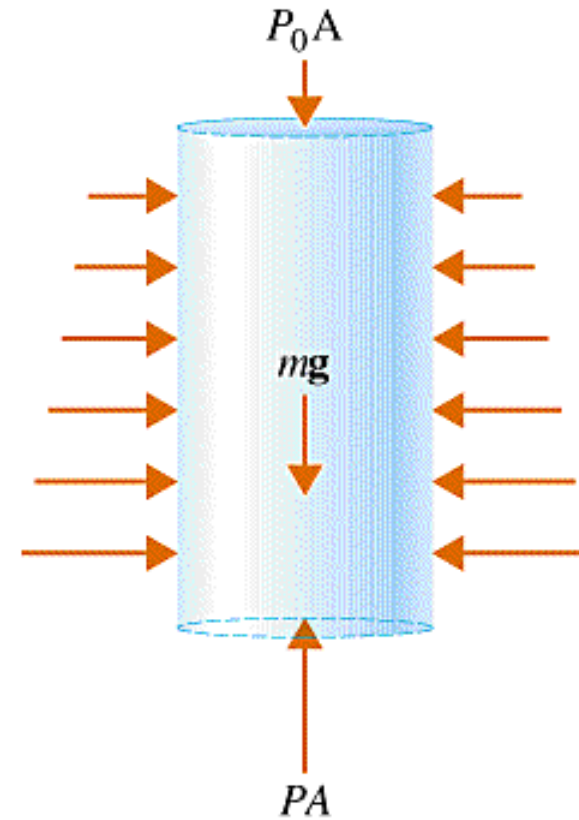
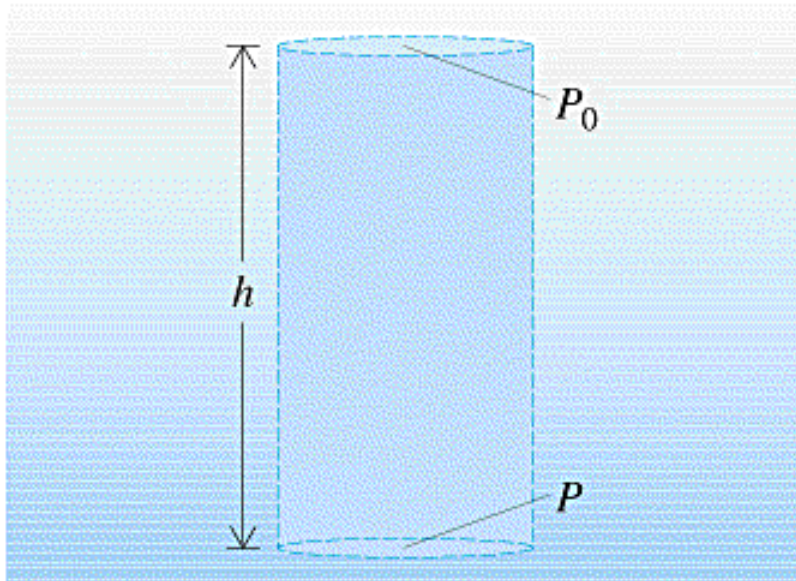
1 m², od země po stratosféru

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



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. NO_2



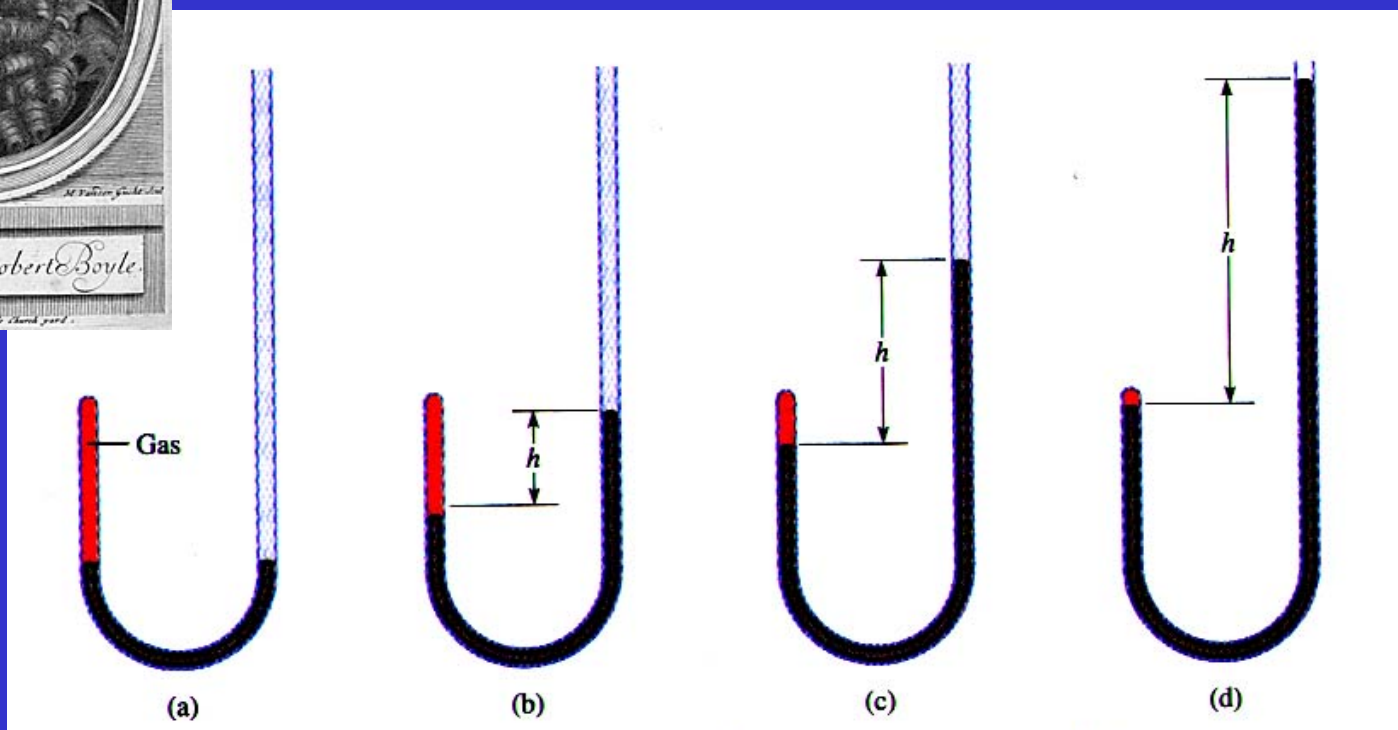
Robert Boyle
(1627 - 1691)

Stlačení plynu za konstantní teploty



$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Za konstantní teploty

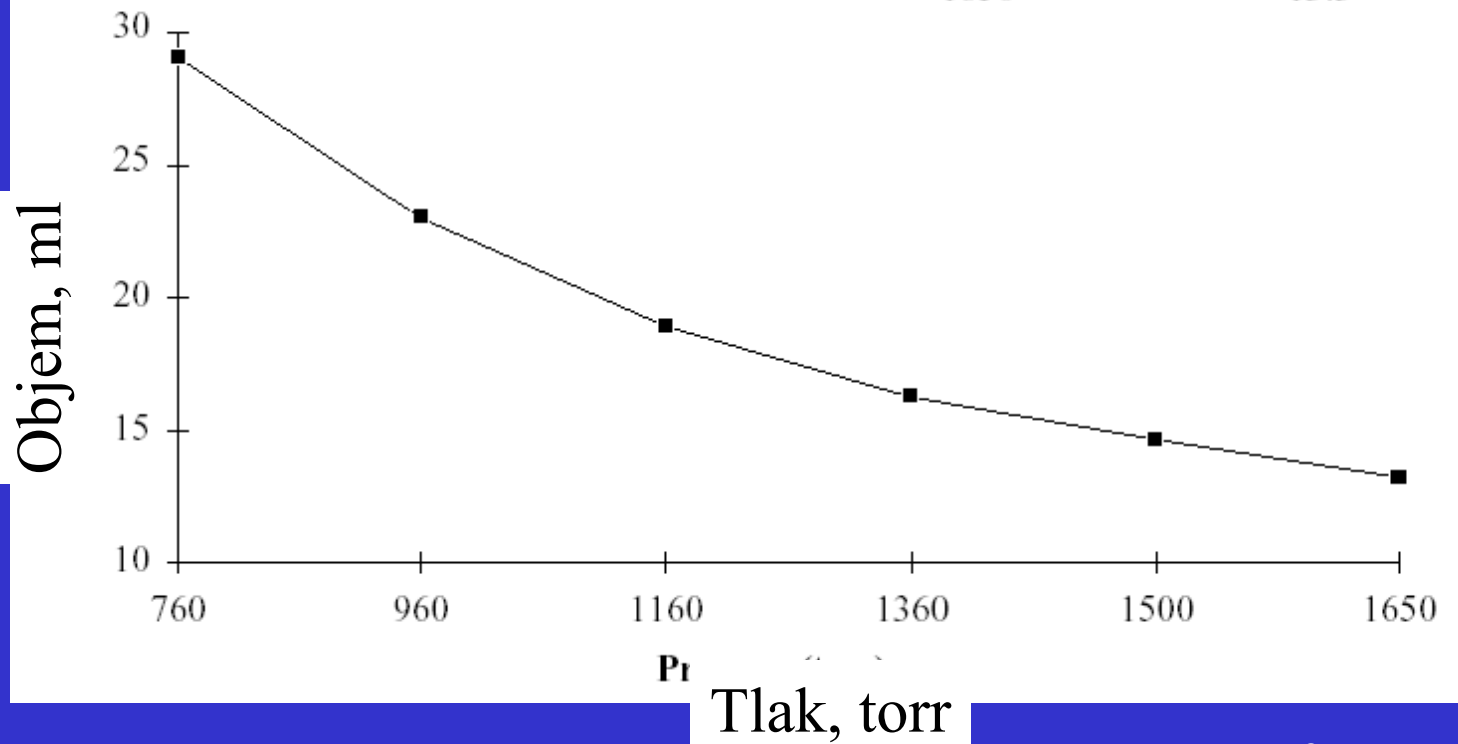
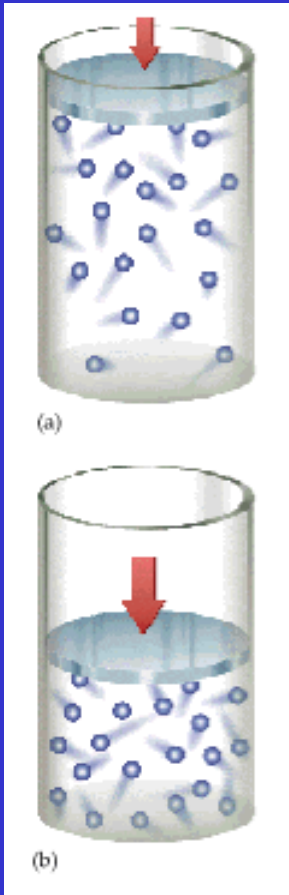


tlak roste

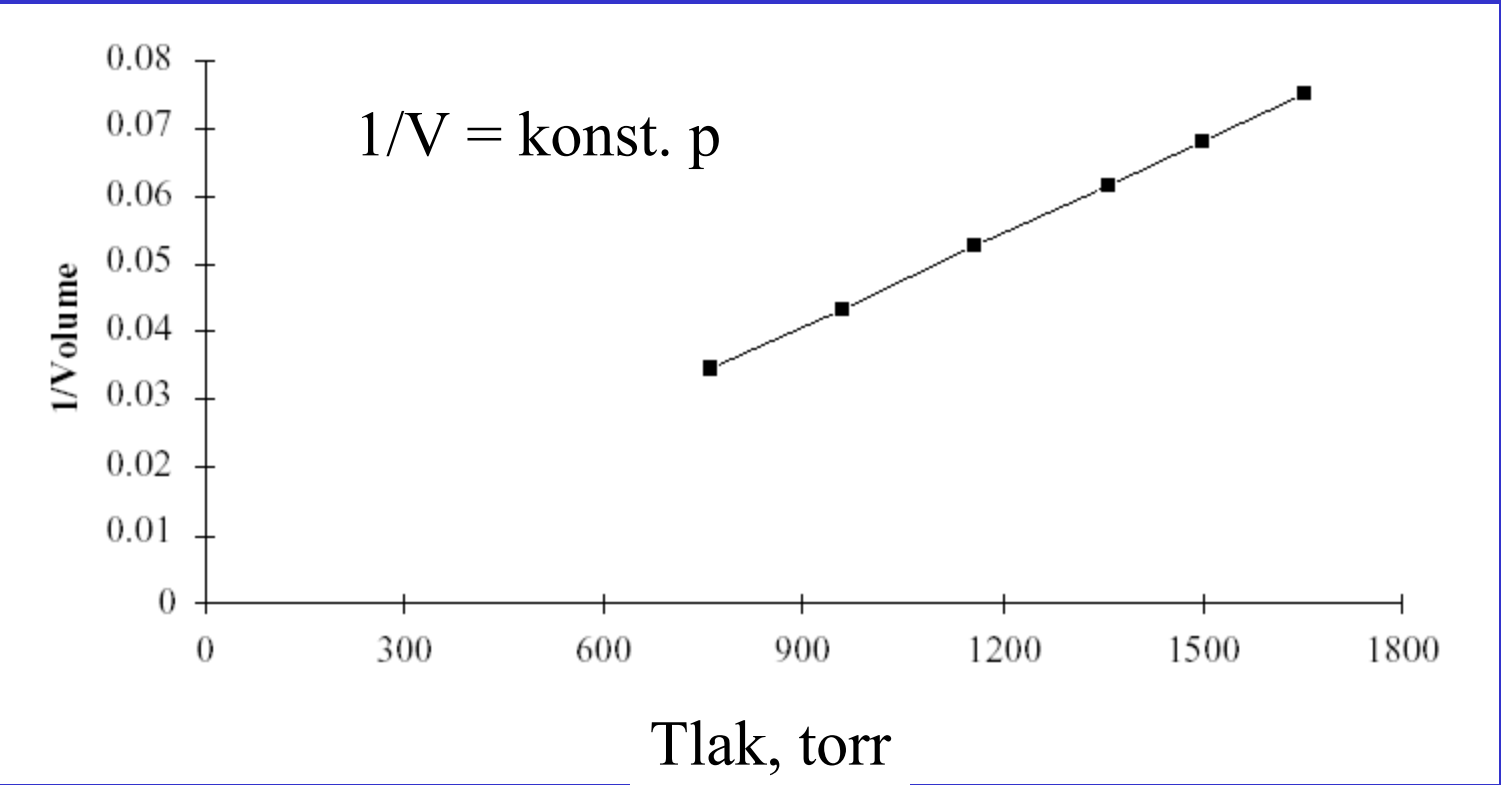
Boyleův zákon

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

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

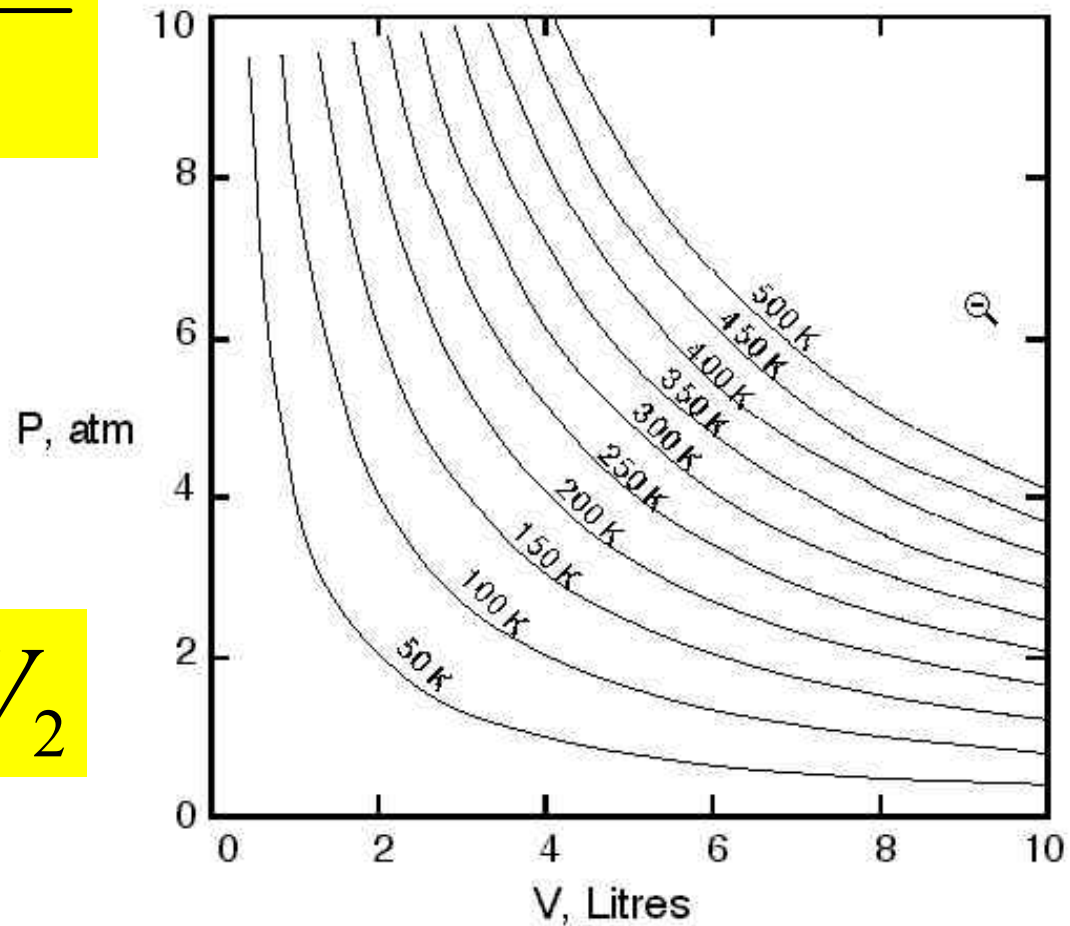


Izotermy

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

T = konst.

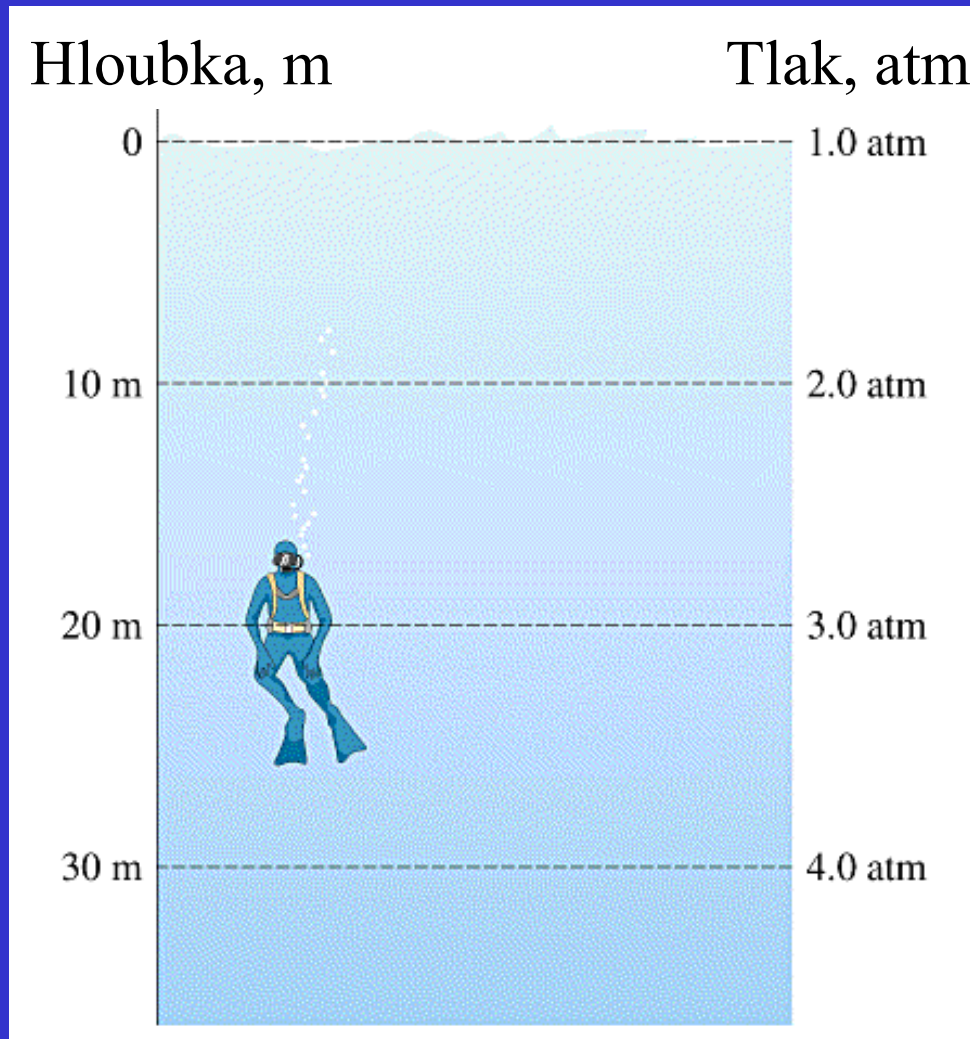
$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$



Aplikace

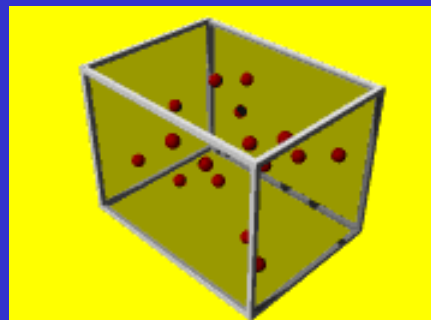
Vzduch na 60 min.

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



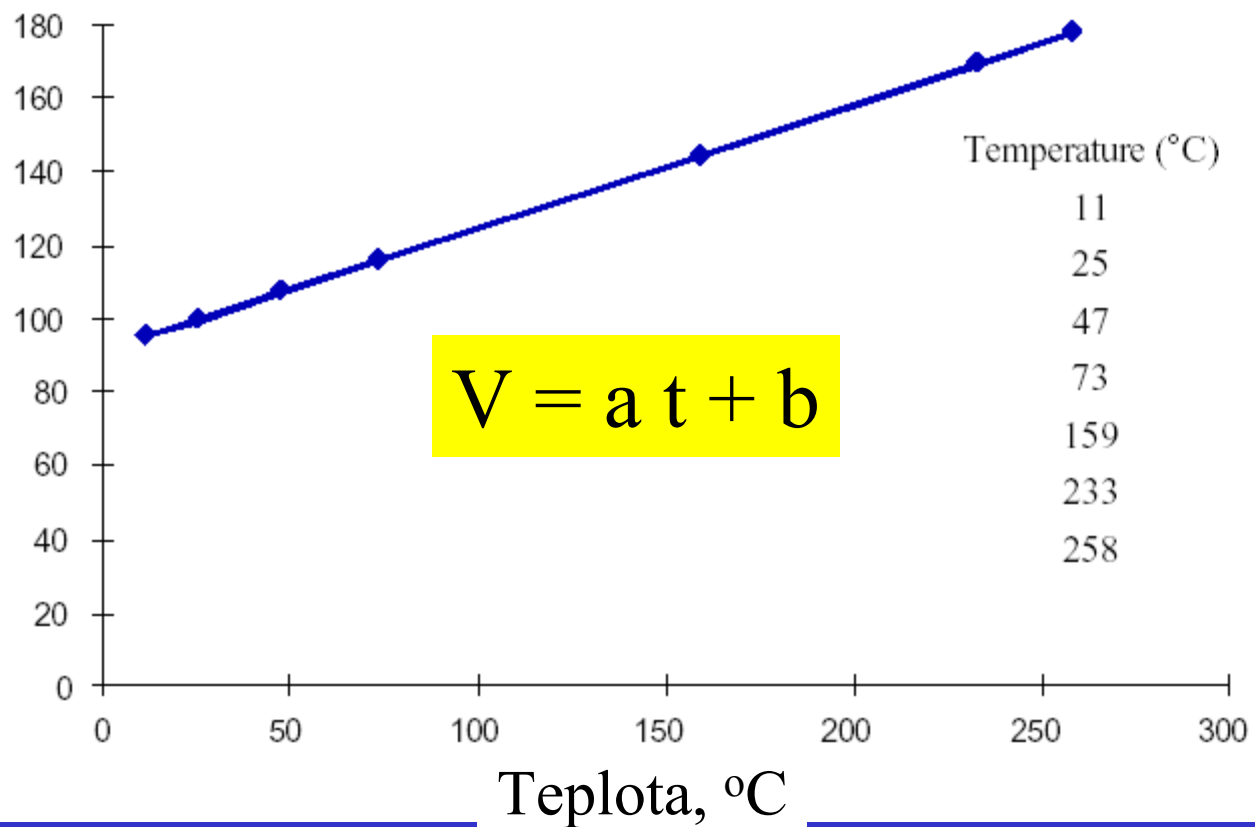
$p = \text{konst}$
Isobarický děj

Jacques A. C. Charles
(1746 - 1823)

první solo let balonem
první H_2 balon

Charlesův zákon

V, 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

Teplota, °C

Charlesův zákon

$$V = a t + b$$

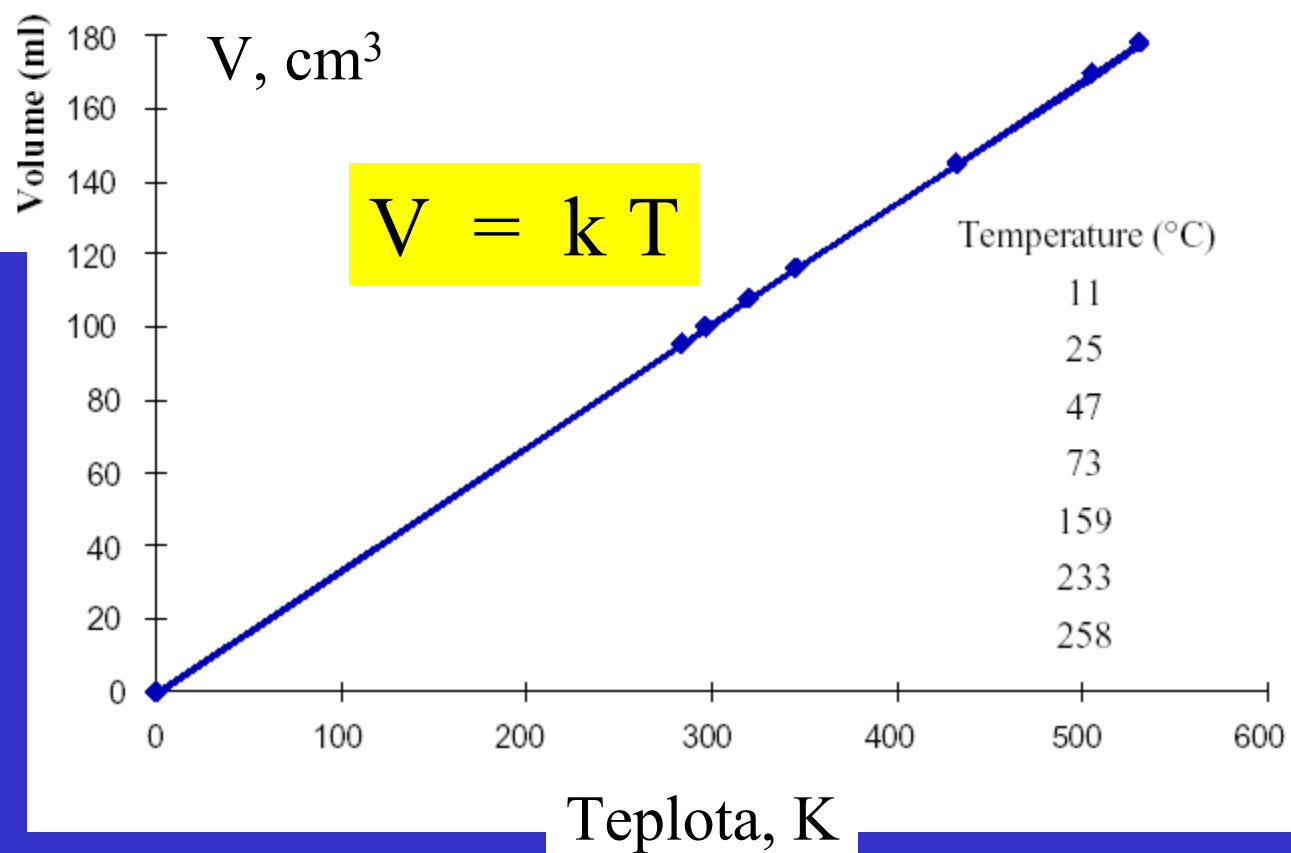
$$V = a t + b$$

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

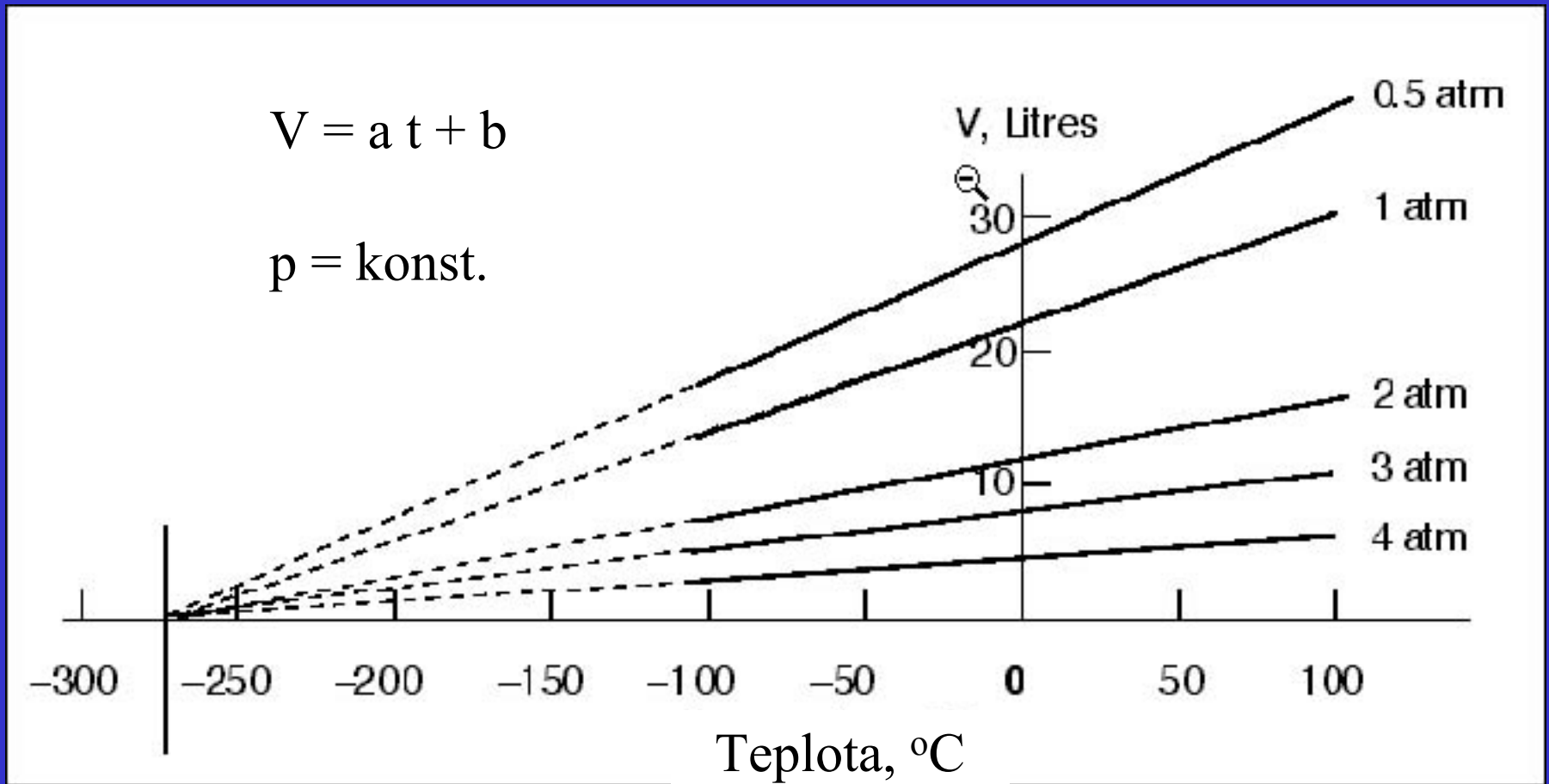
$$b/a = 273 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{absolutní stupnice teploty}$$

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

Charlesův zákon



Izobary



Charlesův-Gay-Lussakův 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



Joseph Louis Gay-Lussac
(1778 - 1850)

Amontónův zákon

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

$\alpha = 1/273$ koeficient tepelné roztažnosti

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

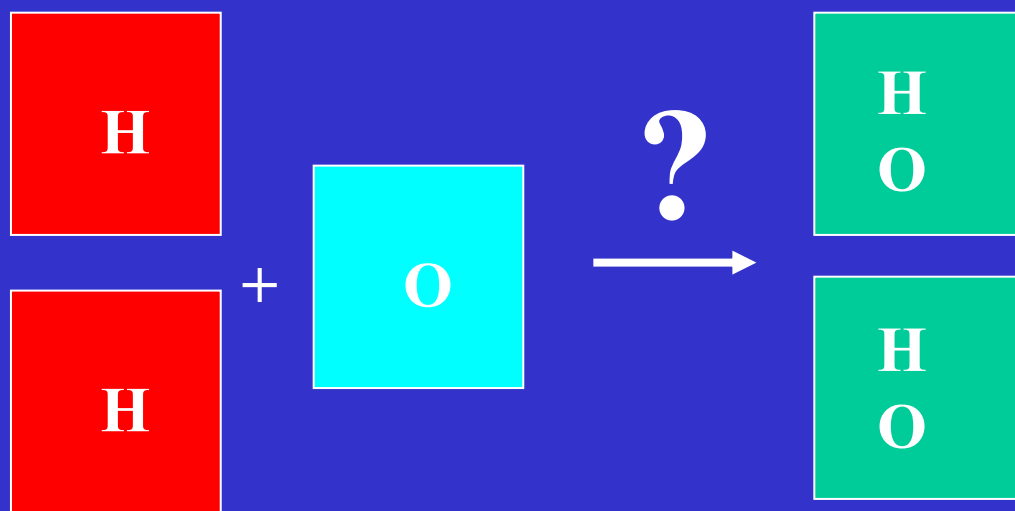
za konst. n a V

izochora

Zákon stálých objemů

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 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 , $M(O) = 16$

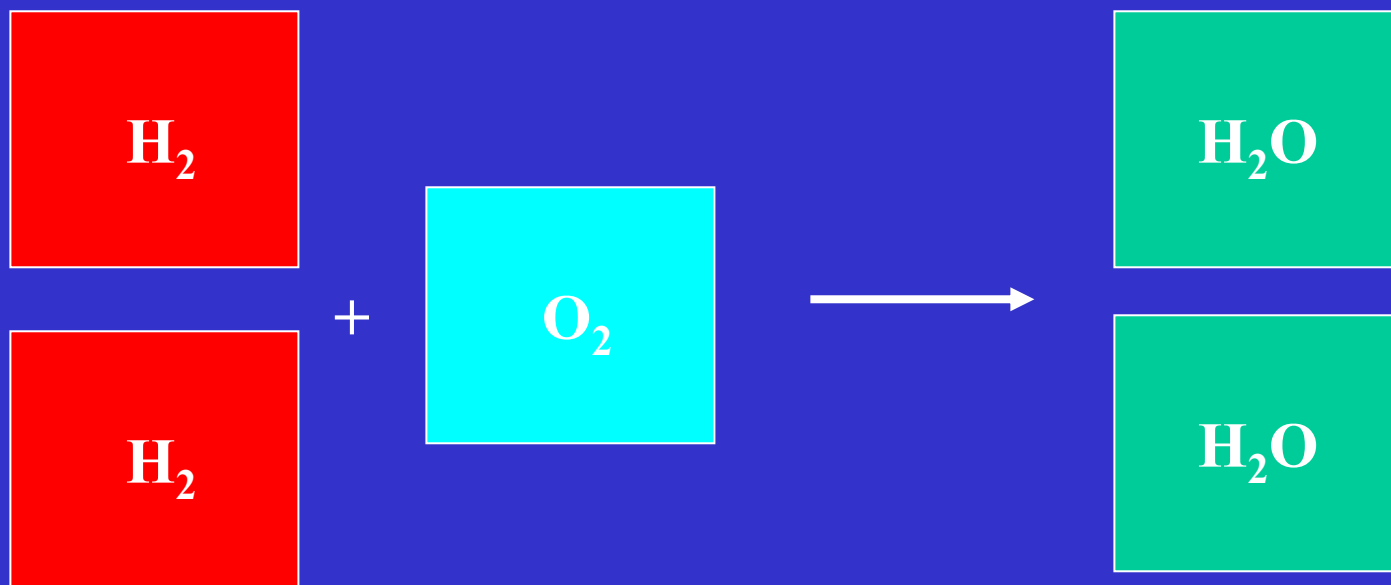


Amadeo Avogadro
(1776 - 1856)

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 101325 Pa (STP)**

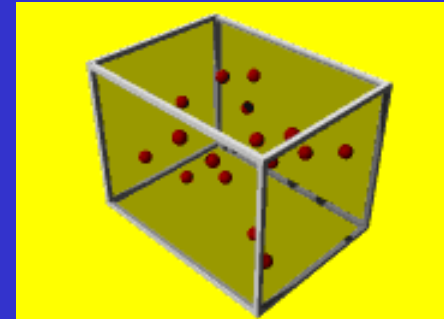
$$V/n = \text{konst.}$$

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

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.

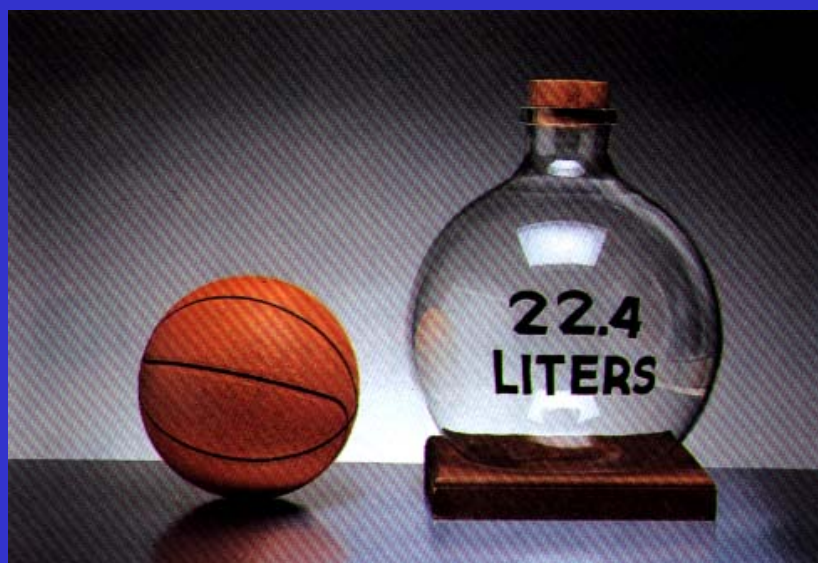
$$KE = \frac{1}{2} m v^2$$

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

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

R = plynová konstanta

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

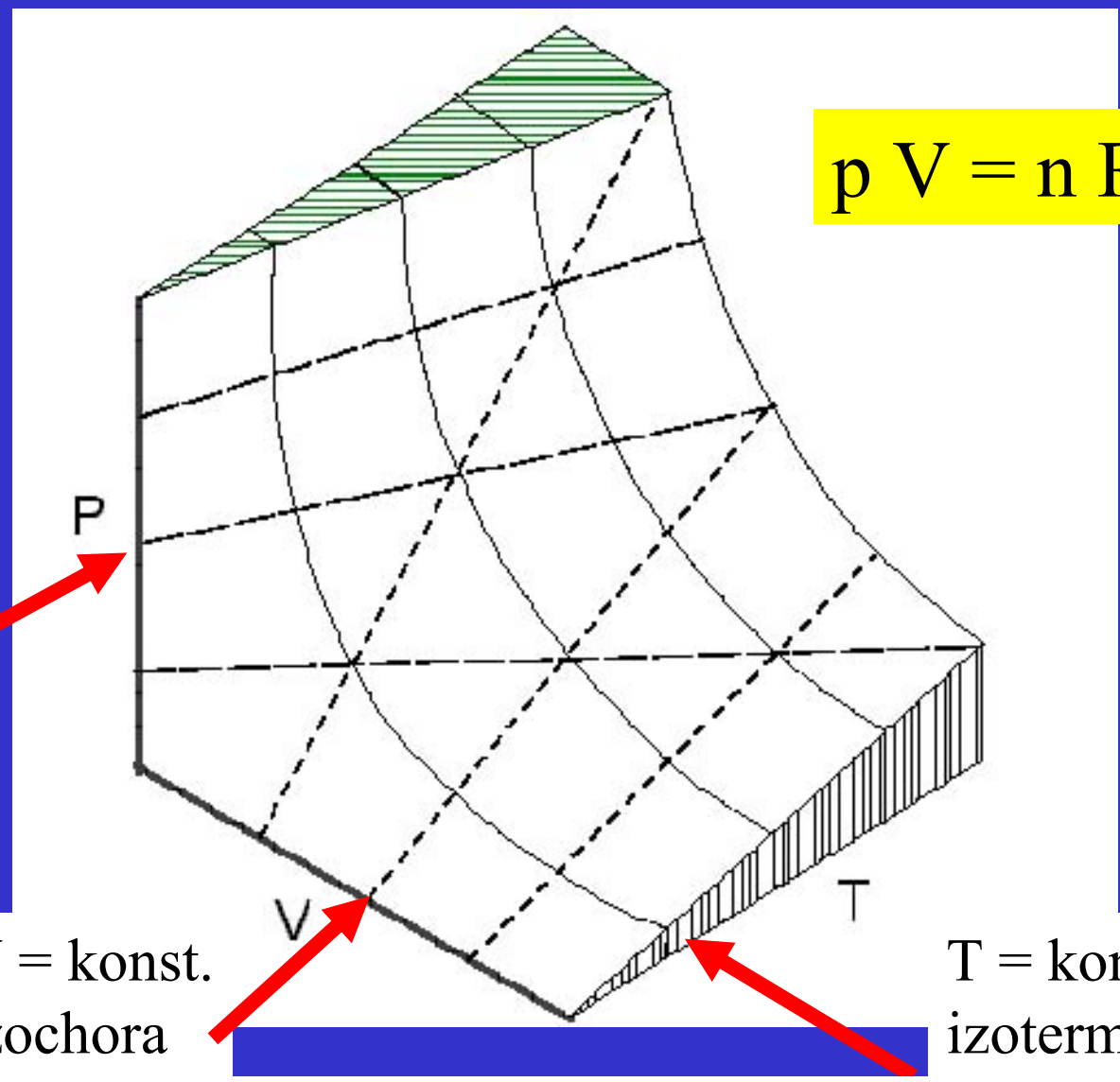
$$p = (n R T) / V$$

$$n/V = p / RT$$

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

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.

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

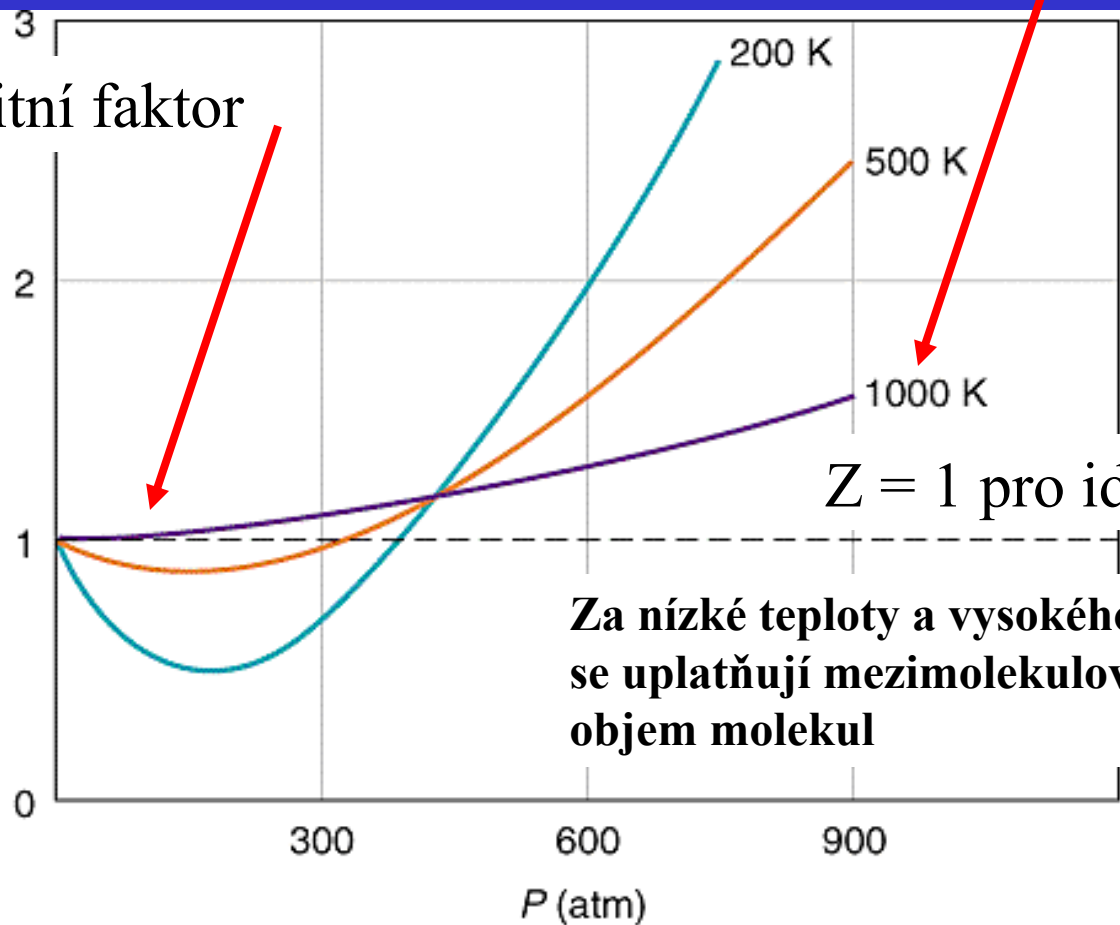
$$P_{\text{celk}} = P_{\text{He}} + P_{\text{Ne}}$$

Neideální (reálný) plyn

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

$Z = \text{kompresibilitní faktor}$

$$Z = \frac{PV}{RT}$$



$Z = 1$ pro ideální plyn

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 ² 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-Thomsonův efekt

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

$\mu = dT/dp$ 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

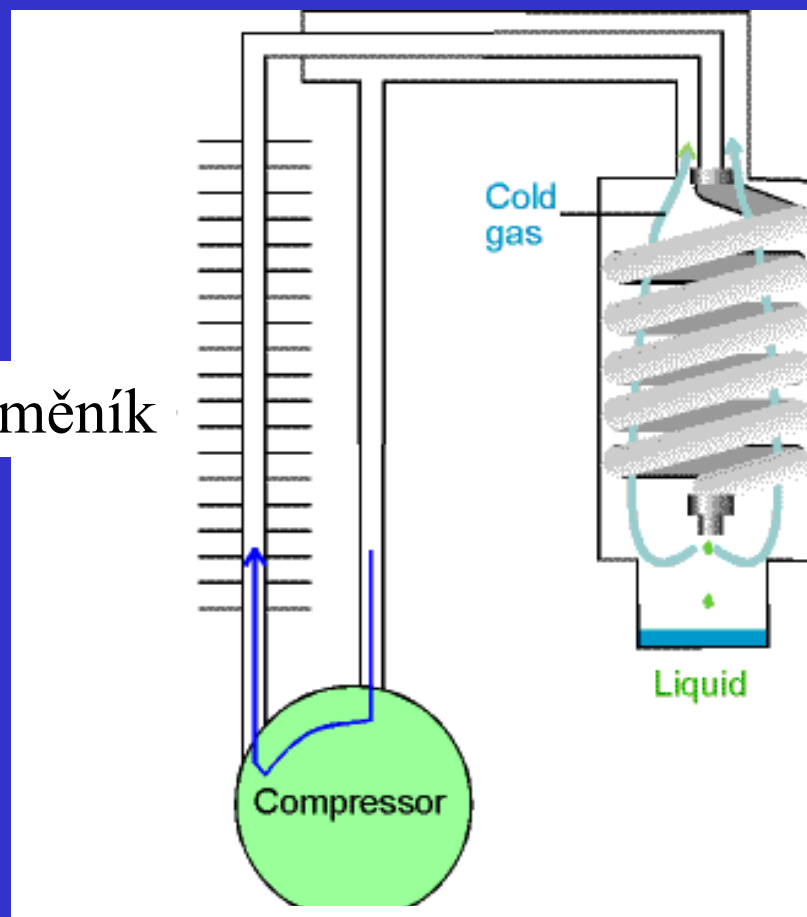
$\mu < 0$ ohřátí ($dT > 0$) Nad J-T inverzní teplotou. H_2 , He, Ne.

He (-222 °C)

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

Zkapalňování plynů

Tepelný výměník



Kompresor

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 °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

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

Nejpravděpodobnější rychlost

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

Průměrná rychlost

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

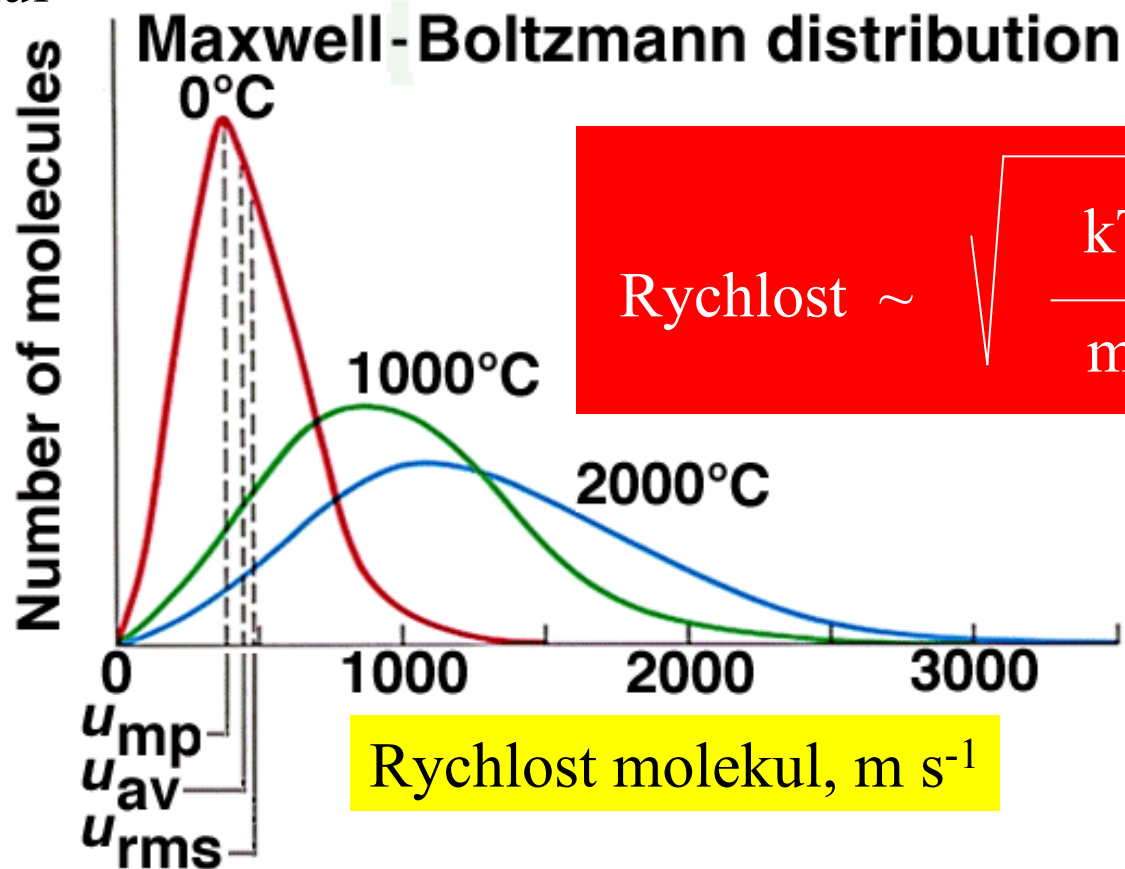
Střední kvadratická rychlost

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

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

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

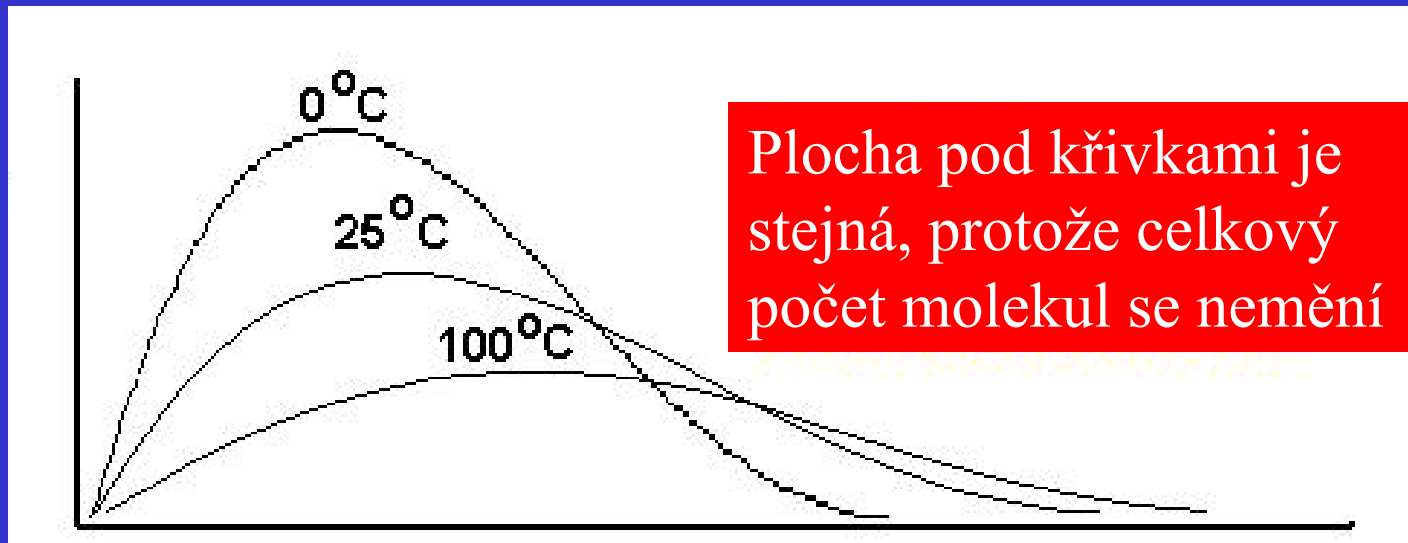
Počet
molekul



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

Kinetická teorie plynů

Počet
molekul

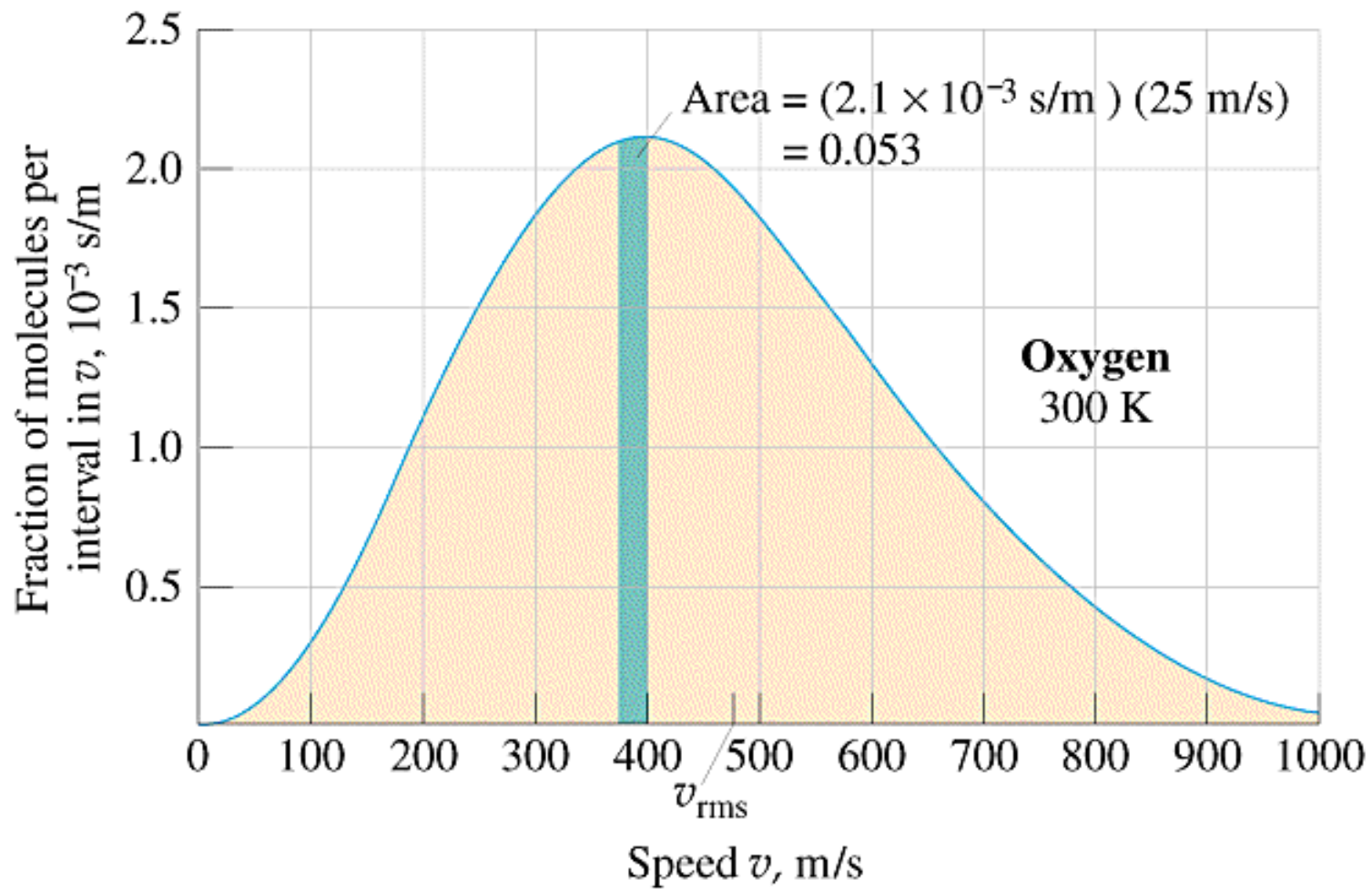


Rychlost, m s^{-1}

Žádná molekula nemá nulovou rychlost

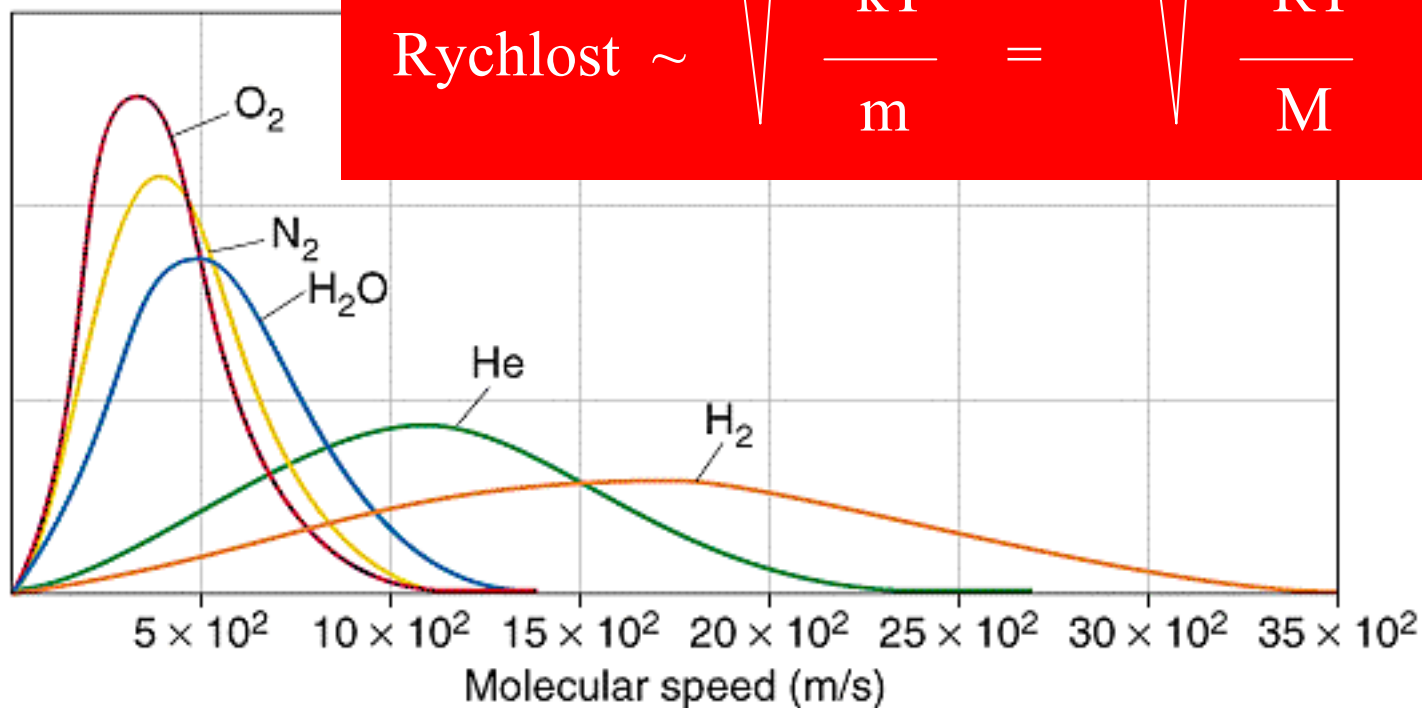
Maximální rychlost $\rightarrow \infty$

Čím vyšší rychlost, tím méně molekul



Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

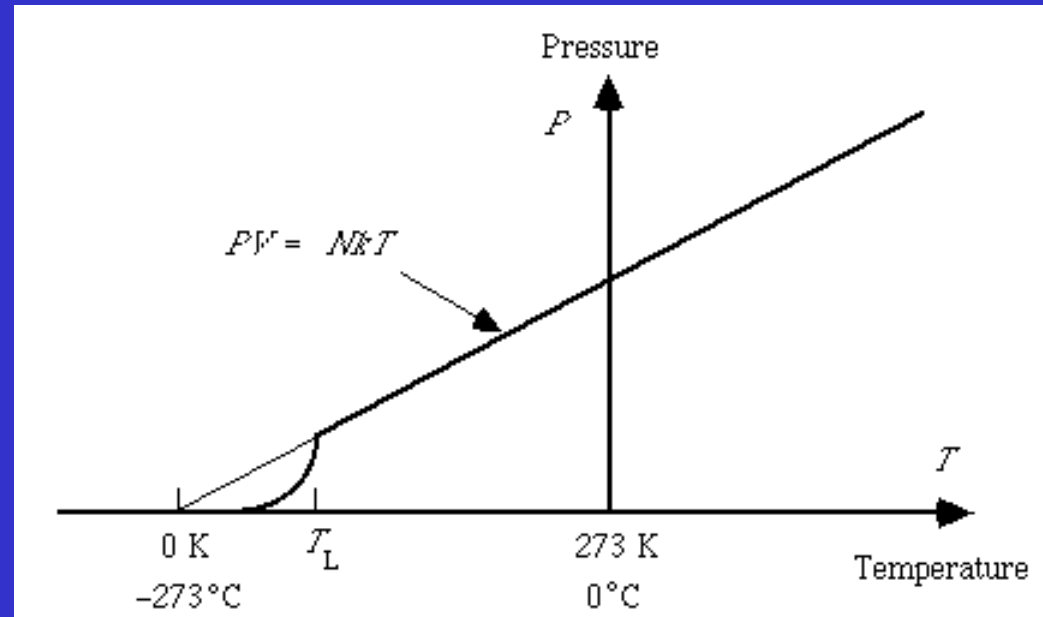
Fraction of molecules within
10 m/s of indicated speed



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

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

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



Celková energie na jednotkový objem

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

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

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

$n =$ počet částic na m^3

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

Difuze

Střední volná dráha, l , průměrná vzdálenost mezi dvěma srážkami

Závisí na p a T

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

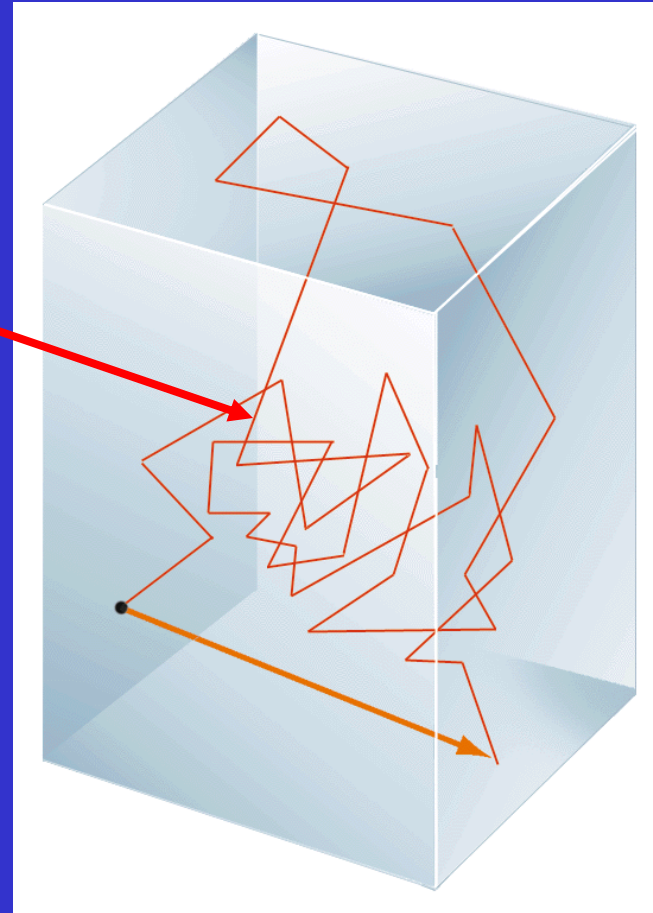
n = počet částic na m^3

r = poloměr molekuly

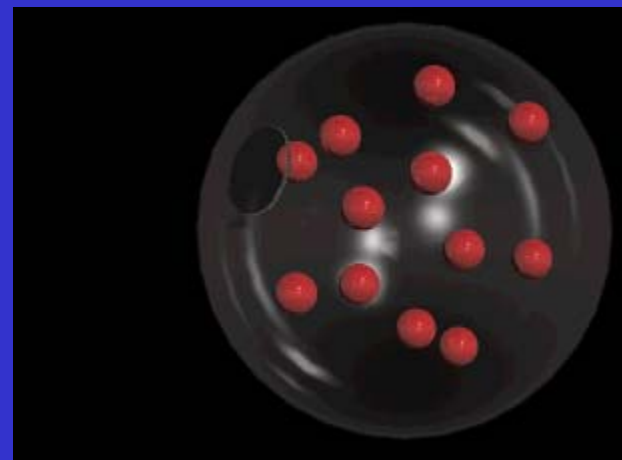
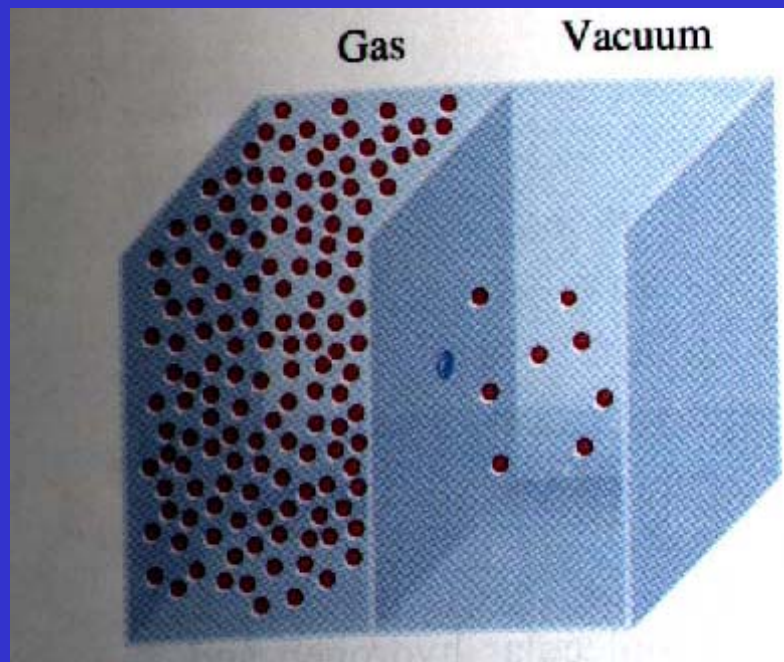
$$l = 500 - 1000 \text{ \AA}$$

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