

| | | | | |
|---|---|---|----|----|
| H | | | | He |
| | N | O | F | Ne |
| | | | Cl | Ar |
| | | | | Kr |
| | | | | Xe |
| | | | | Rn |

Plyny

| 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 |

11 plynných prvků

Vzácné plyny

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Diatomické plynné prvky

H₂, N₂, O₂, F₂, Cl₂

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

CO_2 vzniká:

Hořením dřevného uhlí s KNO_3 (salpetr)

Kvašením piva, vína

Působením octa na vápenec

Grotto del Cane



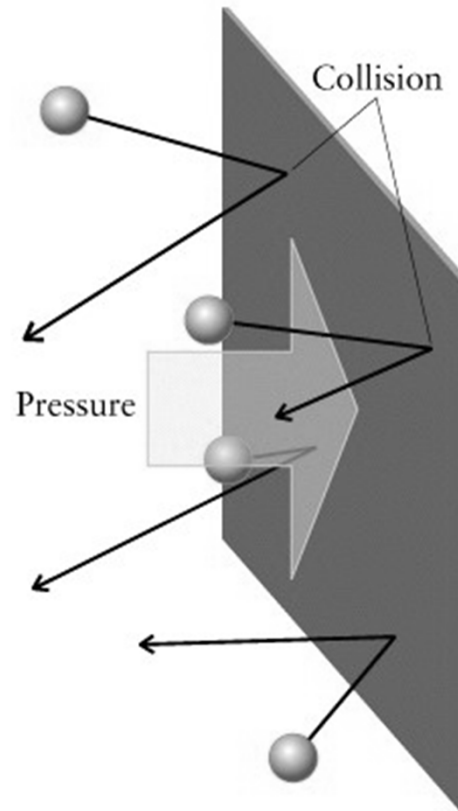
Johann Baptista van Helmont
(1579-1644)

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
1 bar = 100 000 Pa



Evangelista Torricelli
(1608-1647)

barometr 1643 3

Atmosferický tlak

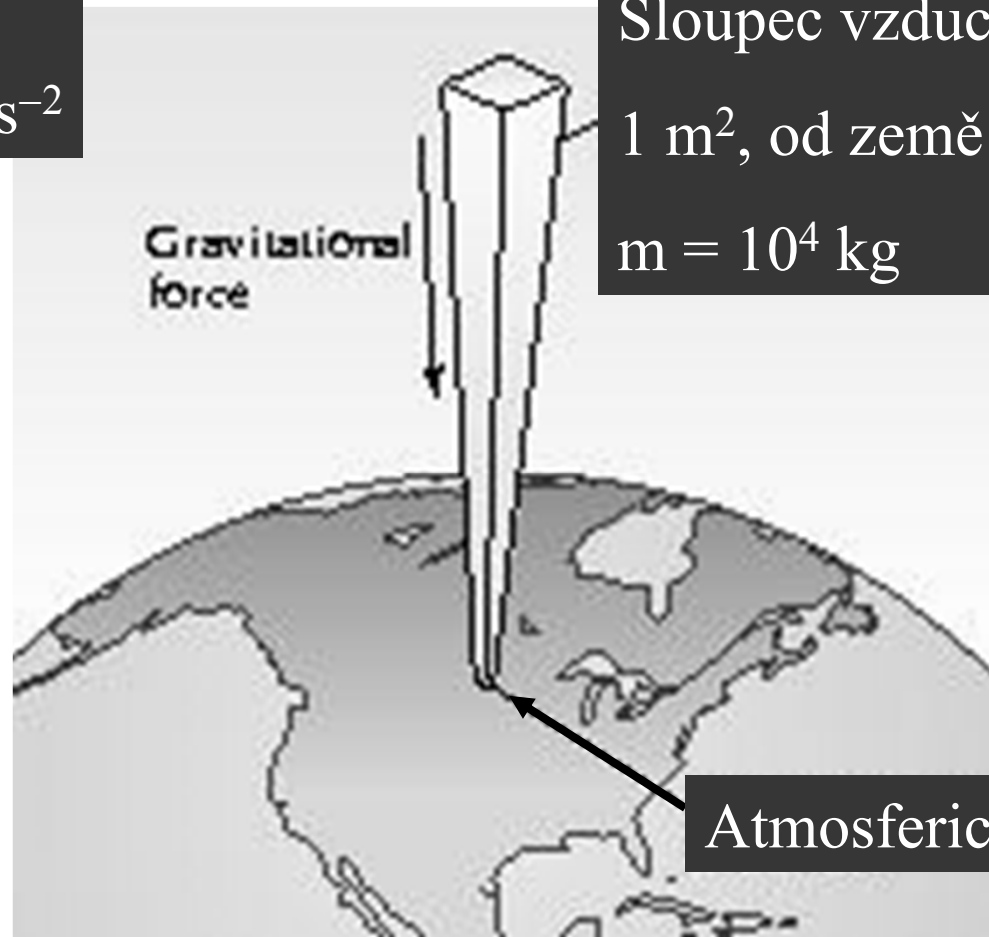
$$F = m g$$

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

Sloupec vzduchu

1 m², od země po stratosféru

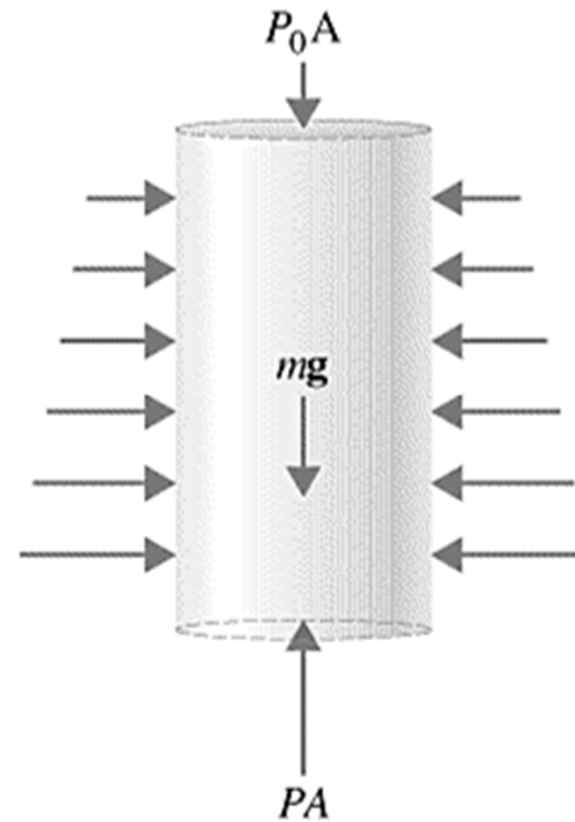
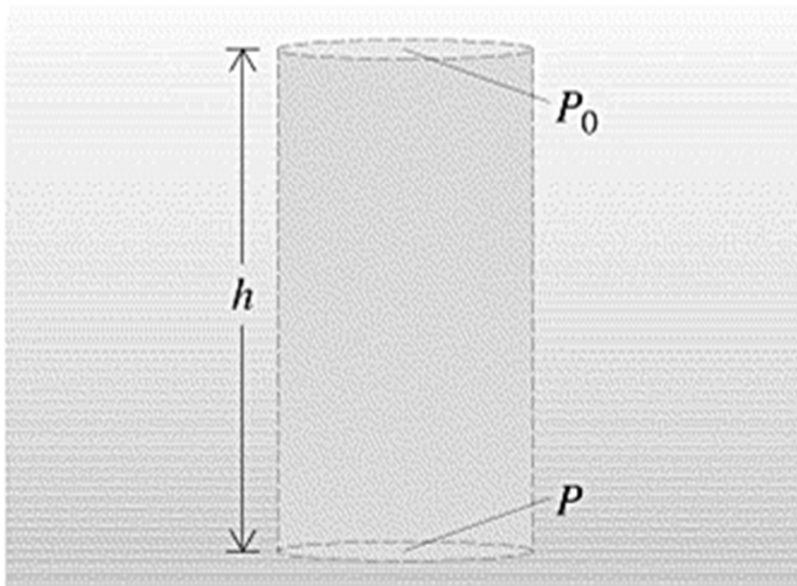
$$m = 10^4 \text{ kg}$$



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

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

Isotermický děj

Nezávisí na druhu plynu, nebo více plynů ve směsi

Výjimka např. NO_2



Robert Boyle
(1627 - 1691)

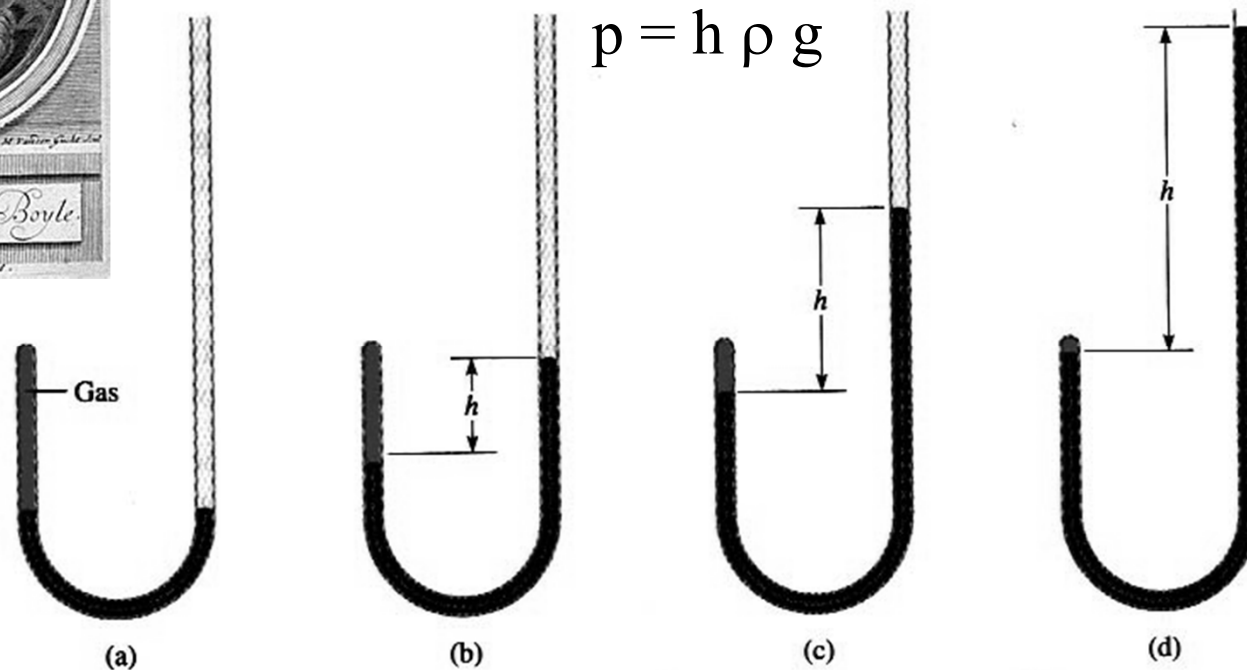
Stlačení plynu za konstantní teploty



$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Za konstantní teploty

$g = 9,81275 \text{ m/s}^2$ (Brno)



tlak roste

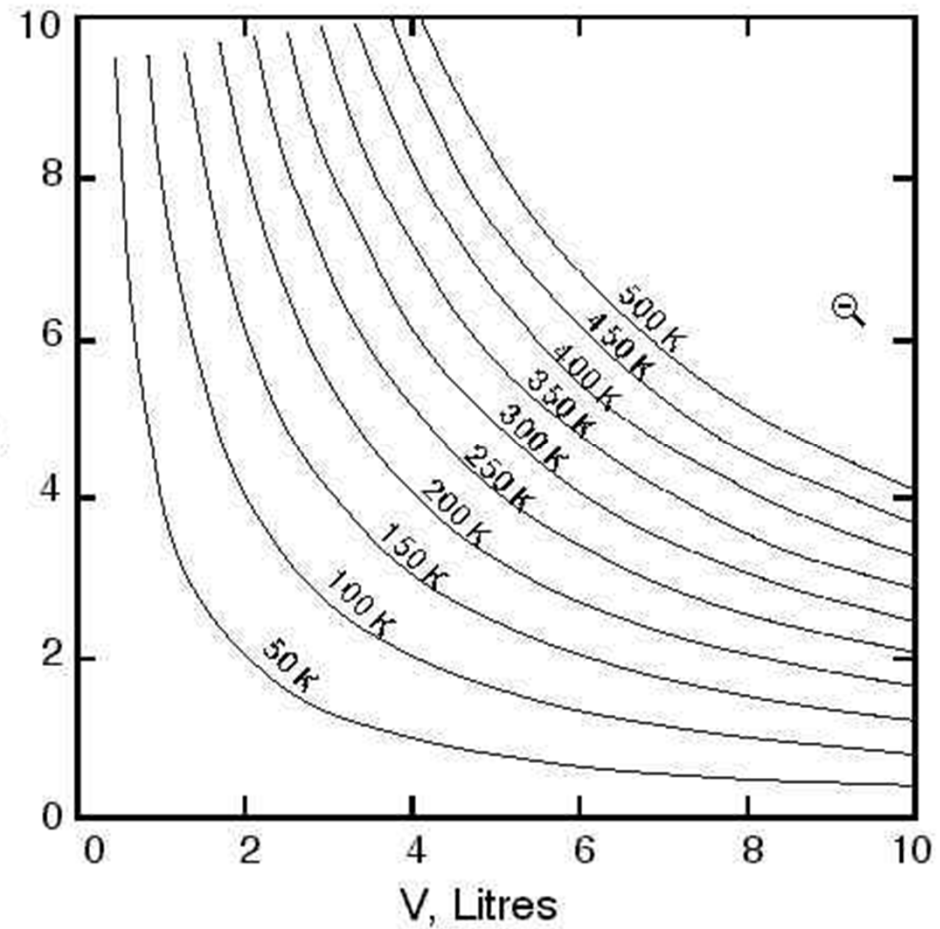
Izotermy

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

T = konst.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

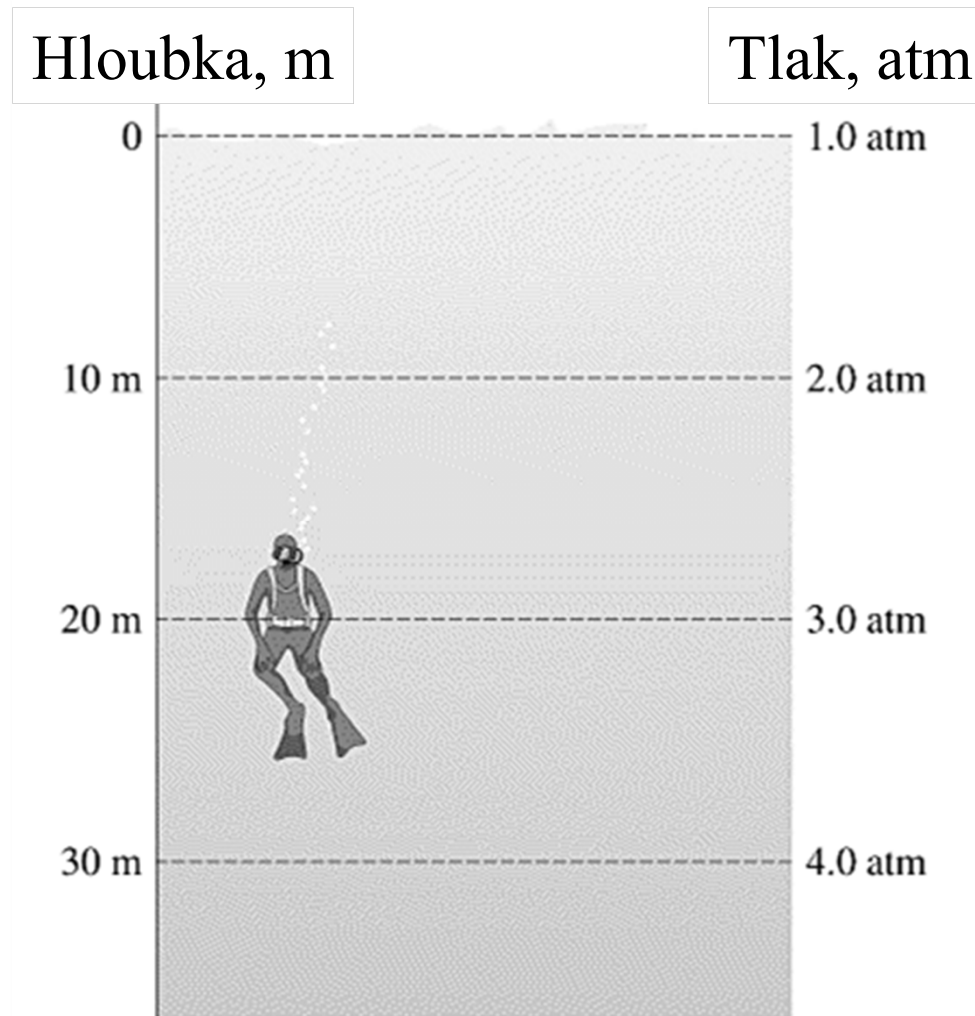
P, atm



Aplikace

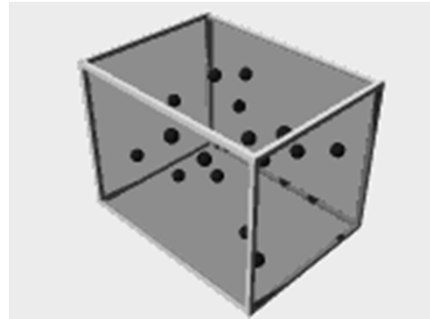
Vzduch v tlakové
láhvi na 60 minut

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



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

Jacques A. C. Charles
(1746 - 1823)



Joseph Louis Gay-Lussac
(1778 - 1850)

první solo let balonem
první H₂ balon

Charlesův-Gay-Lussakov zákon

$$V = a t + b$$

$$V = a t + b$$

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

$p = \text{konst}$

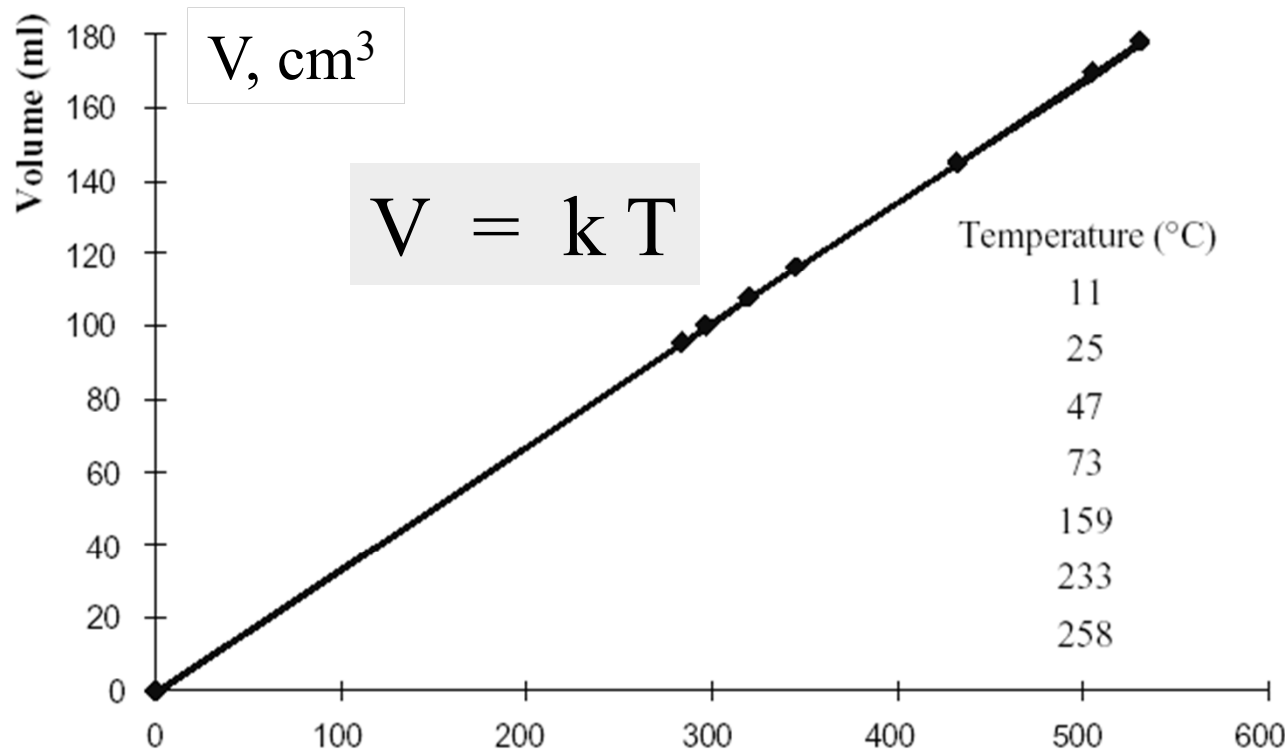
Isobarický děj

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

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

Pojem absolutní nuly

Charlesův-Gay-Lussakův zákon



| Temperature (°C) | Temperature (K) | Volume (ml) |
|------------------|-----------------|-------------|
| 11 | 284 | 95.3 |
| 25 | 298 | 100.0 |
| 47 | 320 | 107.4 |
| 73 | 350 | 116.1 |
| 159 | 432 | 145.0 |
| 233 | 506 | 169.8 |
| 258 | 531 | 178.1 |

Teplota, K

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

$p = \text{konst}$
Isobarický děj

Charlesův-Gay-Lussakov zákon

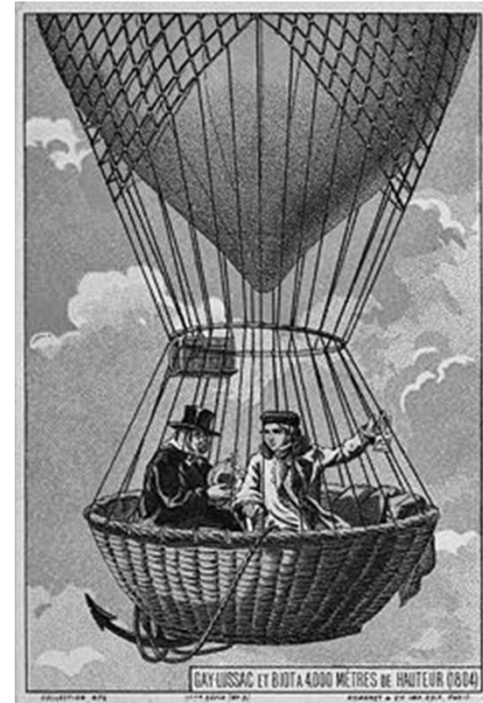
$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

$\alpha = 1/273$ 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

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

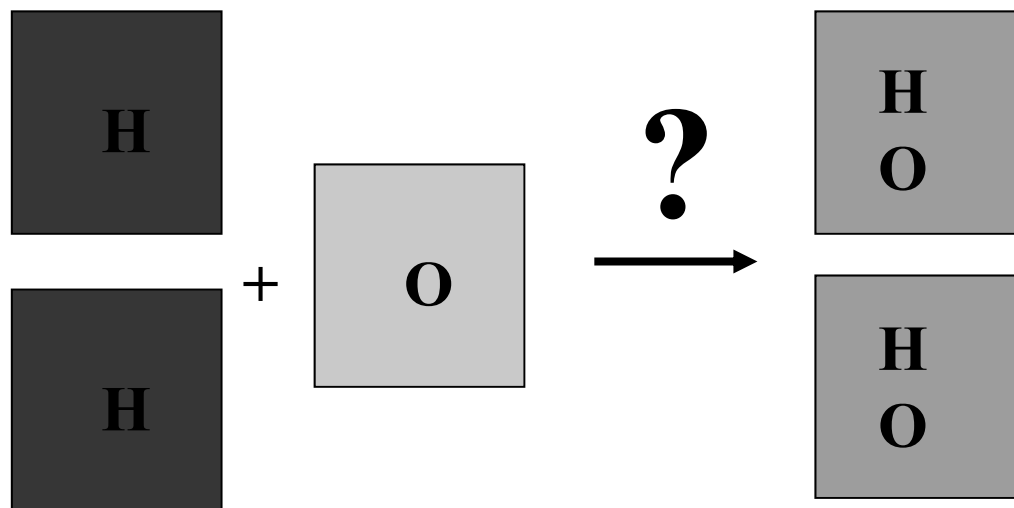
za konst. n a V

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)

Avogadrova 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.

H₂, N₂, O₂

Nepřijato až do 1858, Cannizzaro

Voda do té doby OH, $M(O) = 8$

po 1858 H₂O, $M(O) = 16$

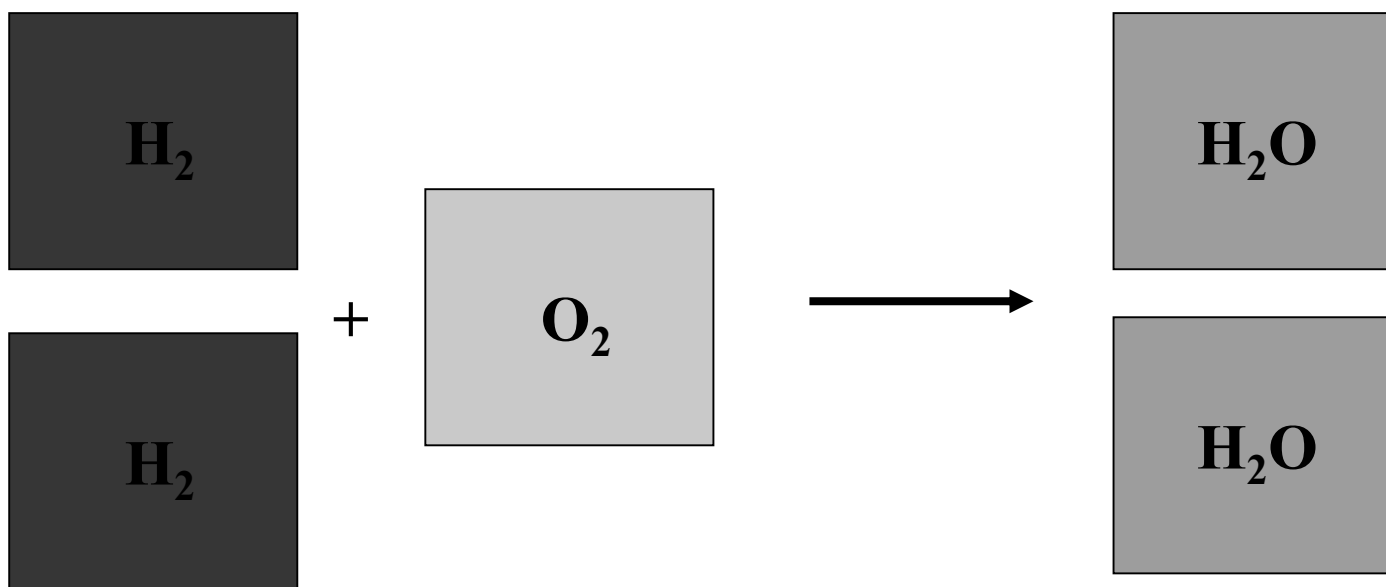


Amadeo Avogadro
(1776 - 1856)

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

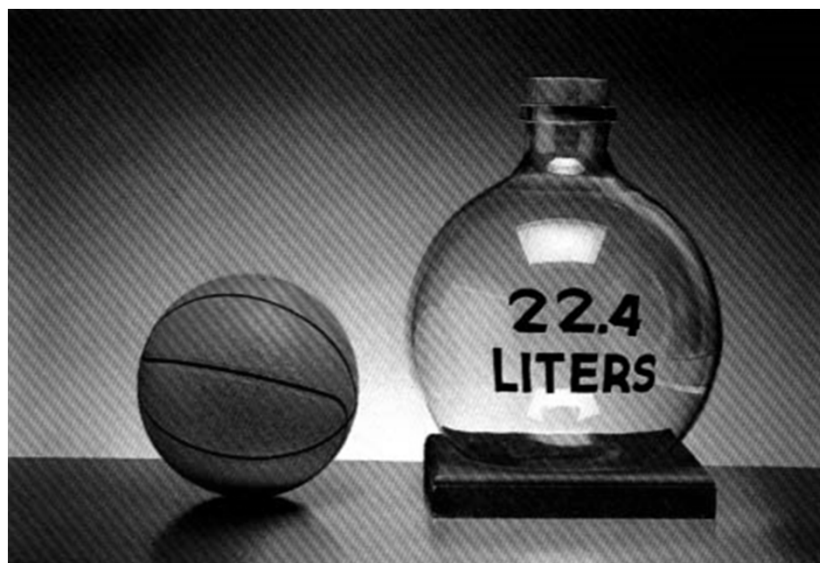
$$p V = f(N, T)$$

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

1 mol plynu

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

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



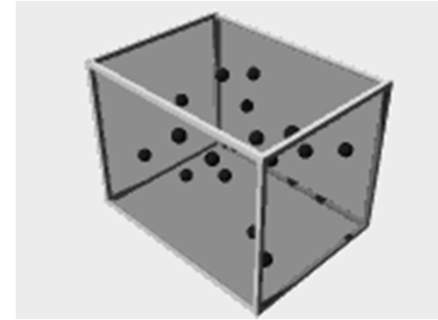
| | |
|----------------|-------|
| Ideal gas | 22.41 |
| Argon | 22.09 |
| Carbon dioxide | 22.26 |
| Nitrogen | 22.40 |
| Oxygen | 22.40 |
| Hydrogen | 22.43 |

Za standardní teploty a tlaku (STP)

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

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

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 (= hmotné body).
- Částice **na sebe nepůsobí** přitažlivými nebo odpudivými silami (= nulová potenciální energie).
- Vzájemné srážky jsou **elastické**, bez ztráty energie.
- Kinetická energie částic je závislá jen na teplotě (ne na tlaku nebo objemu).

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

- Celkový tlak je součtem parciálních tlaků složek.

Stavová rovnice ideálního plynu

Ideální plyn se chová podle stavové rovnice

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

$$p V = n R T$$

n = počet molů

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

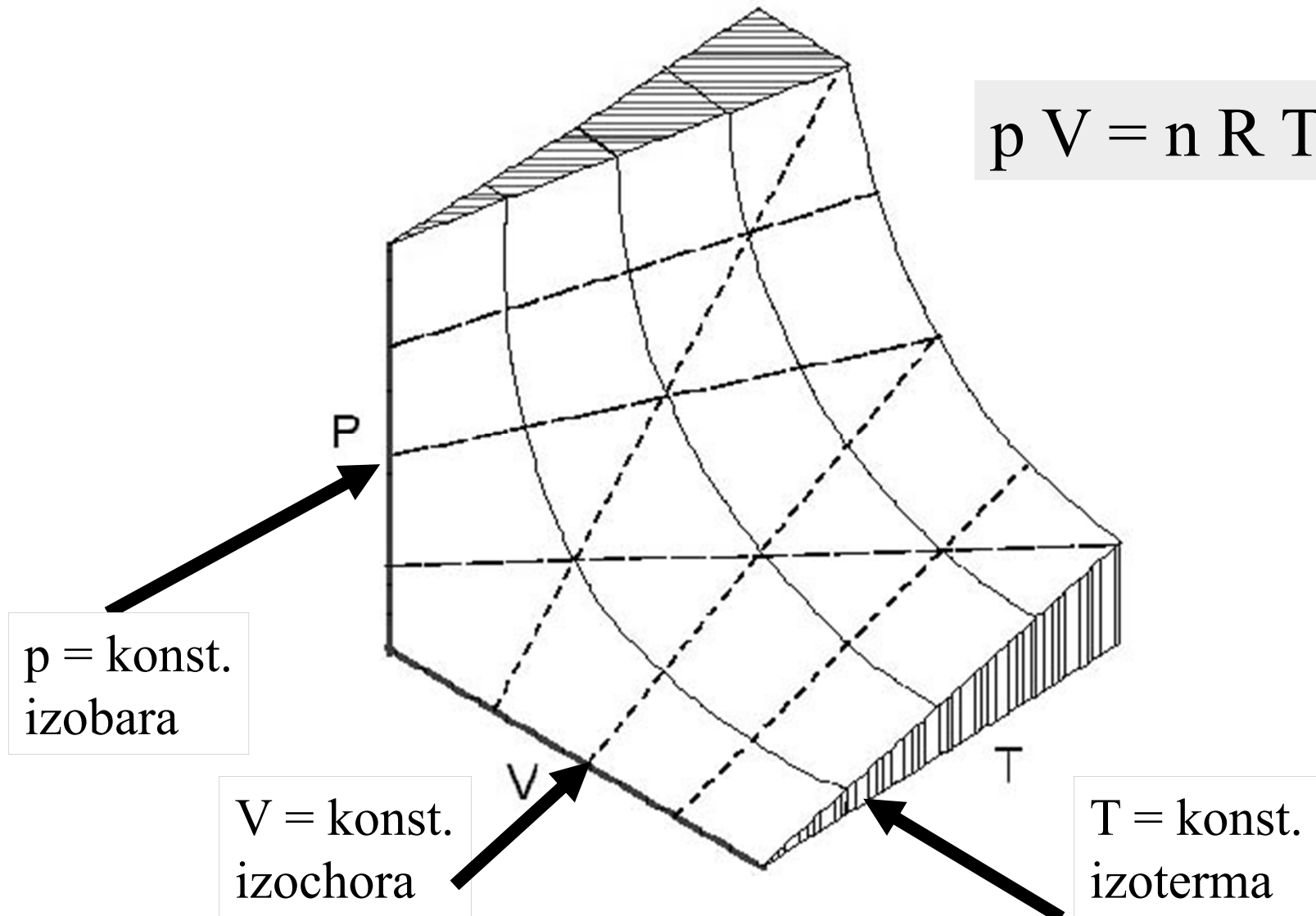
$$V = (n R T) / p$$

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

$$n/V = p / RT$$

Rovnice ideálního plynu

$$p V = n R T$$



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.

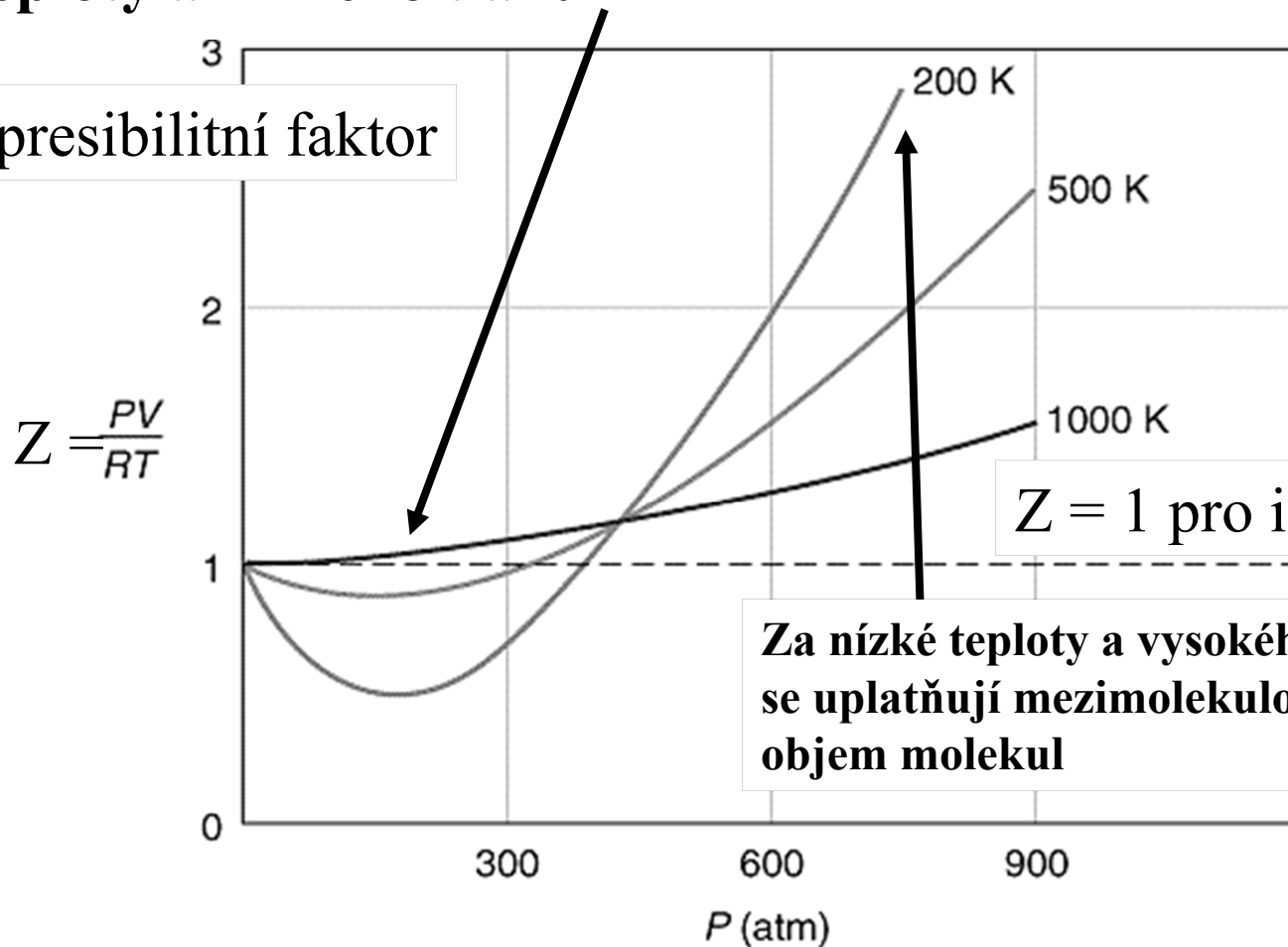
$$P_{\text{He}} = x_{\text{He}} P_{\text{celk}} \quad P_{\text{Ne}} = x_{\text{Ne}} P_{\text{celk}}$$

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

Neideální (reálný) plyn

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

$Z = \text{kompresibilitní faktor}$



$Z = 1$ 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 |

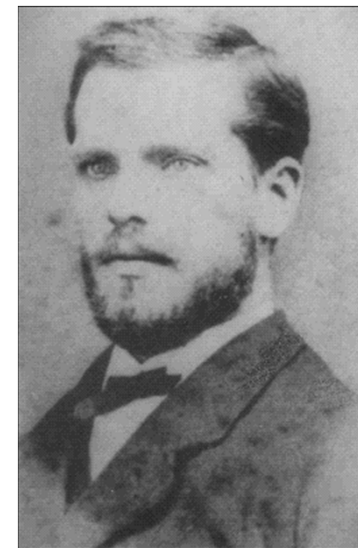
Van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu

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

V_m = molární objem plynu

b = vlastní objem molekul plynu (odečíst)

a = mezimolekulová přitažlivost (zvětšit p)



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

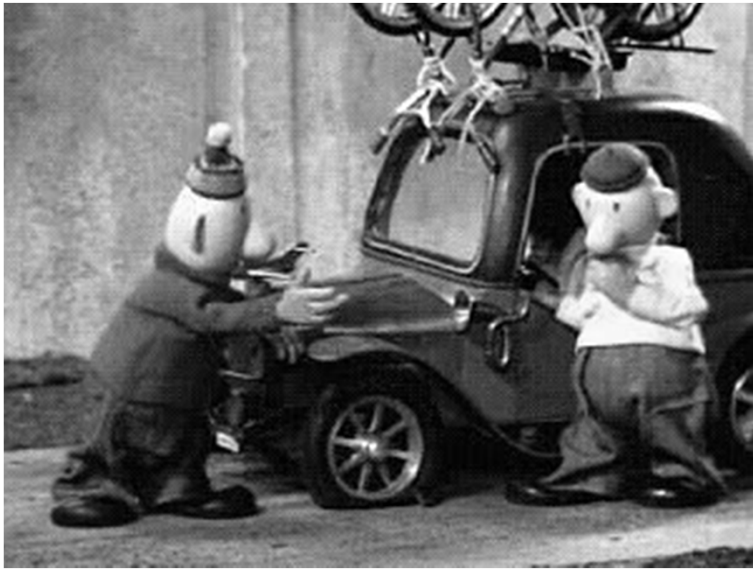
NP za chemii 1910

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 |



Properly Inflated



Underinflated/
Overloaded

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 (pokles tlaku $dp < 0$)

$$\mu = \frac{dT}{dp}$$

Joule-Thomsonův koeficient

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

$\mu > 0$ 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)

Joule-Thomsonův efekt

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

$$\mu = \frac{dT}{dp}$$

Joule-Thomsonův koeficient

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

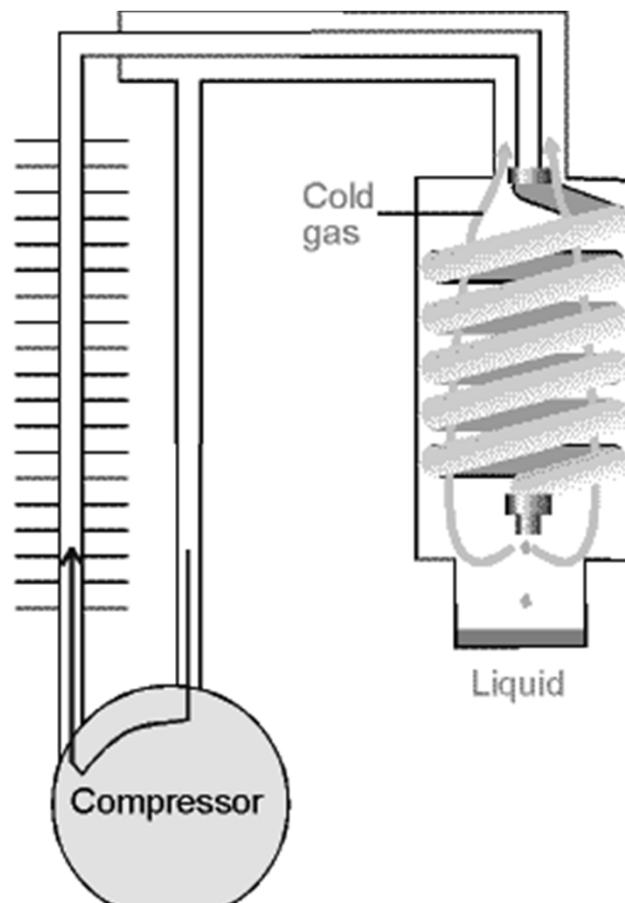
He (-273°C)

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 H₂ 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

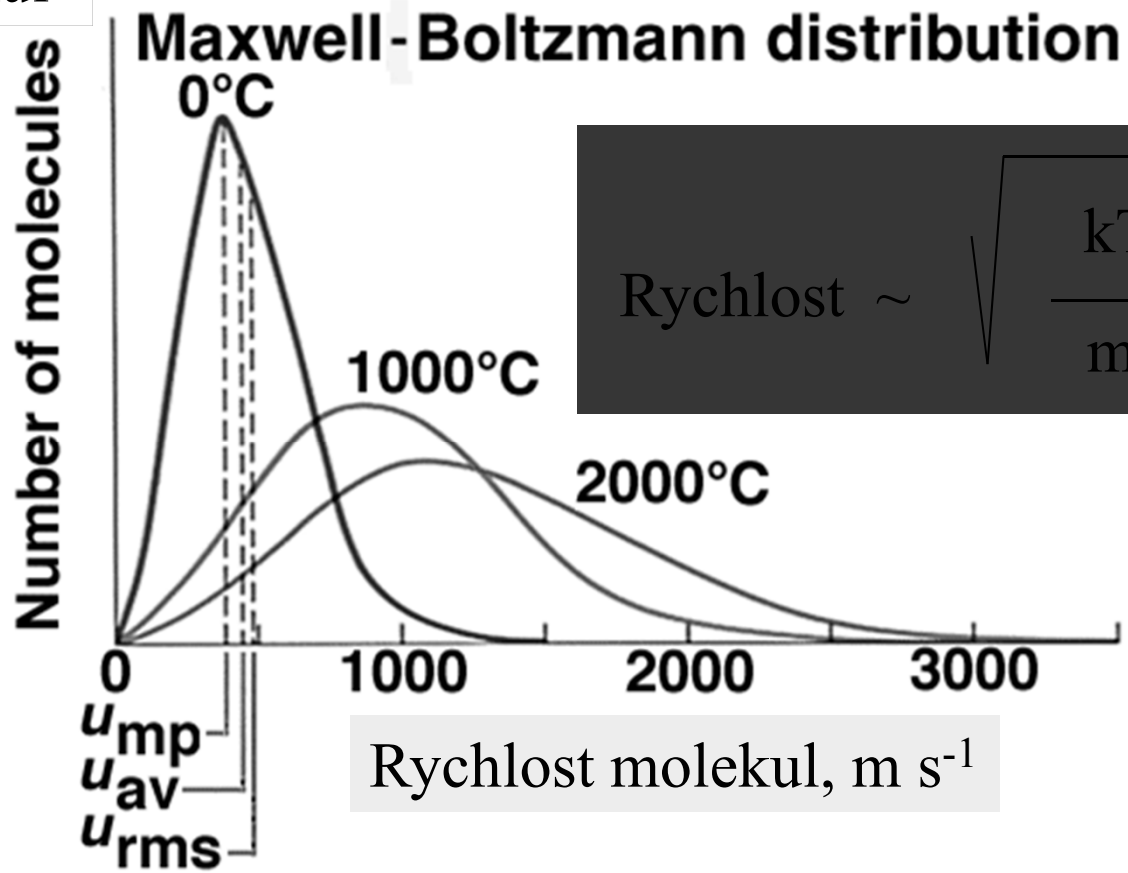
$\langle v \rangle$ = střední rychlost molekuly plynu

Střední kinetická energie všech plynů při dané teplotě je stejná.

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

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

Počet
molekul



Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

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

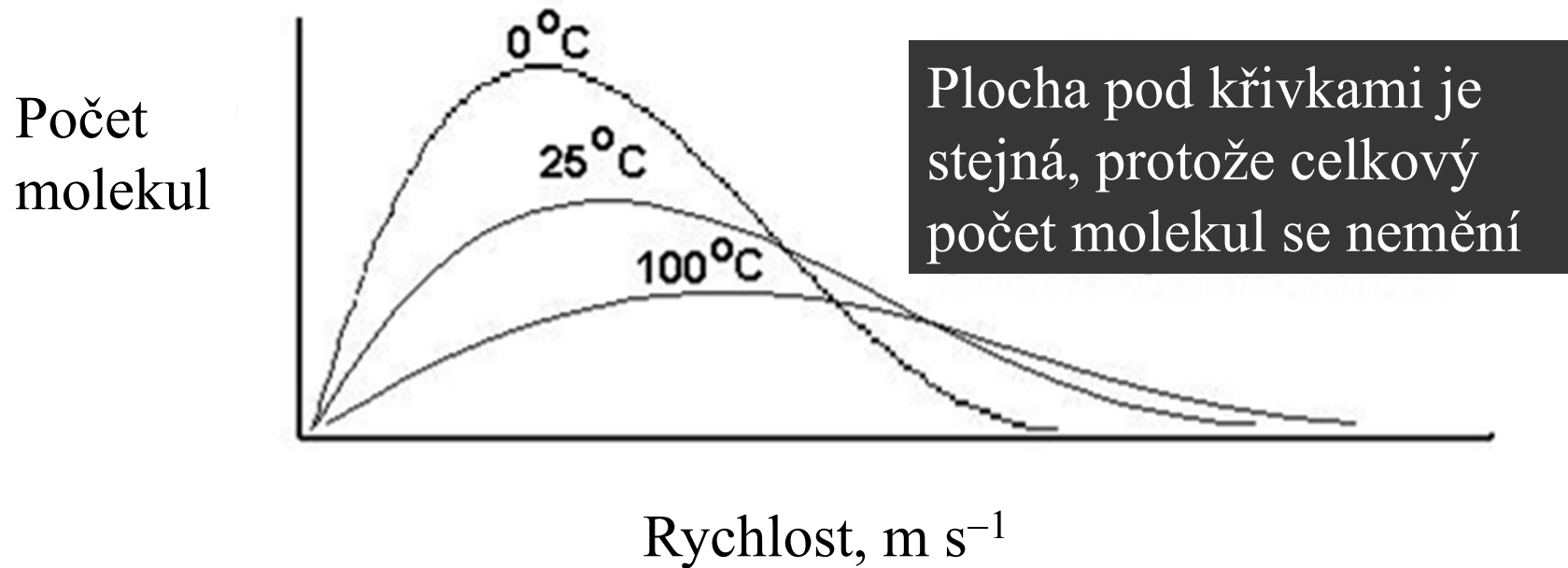
Nejpravděpodobnější rychlost $v_{mp} = (2kT / m)^{1/2}$

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

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

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

Kinetická teorie plynů

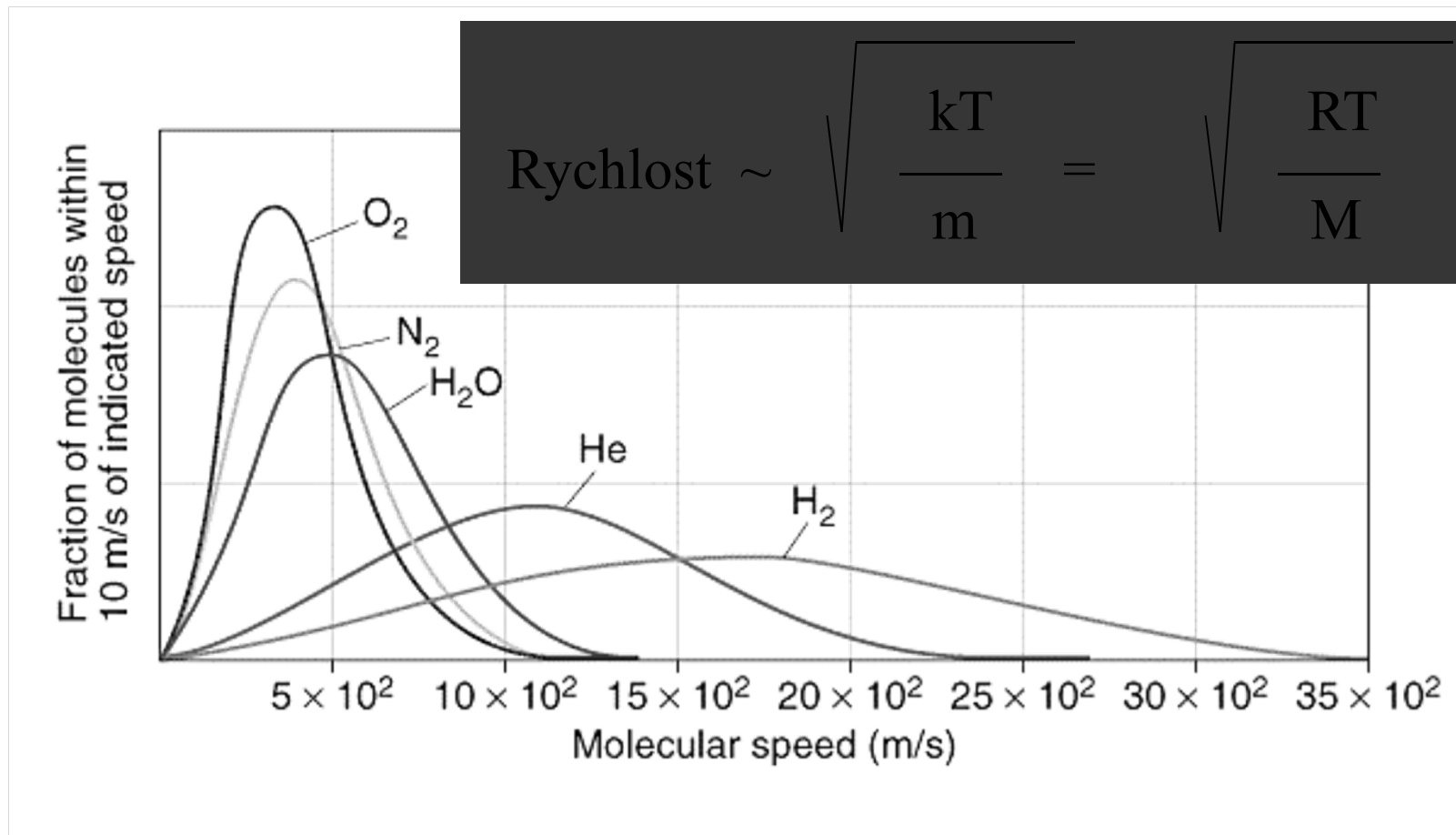


Žádná molekula nemá nulovou rychlost

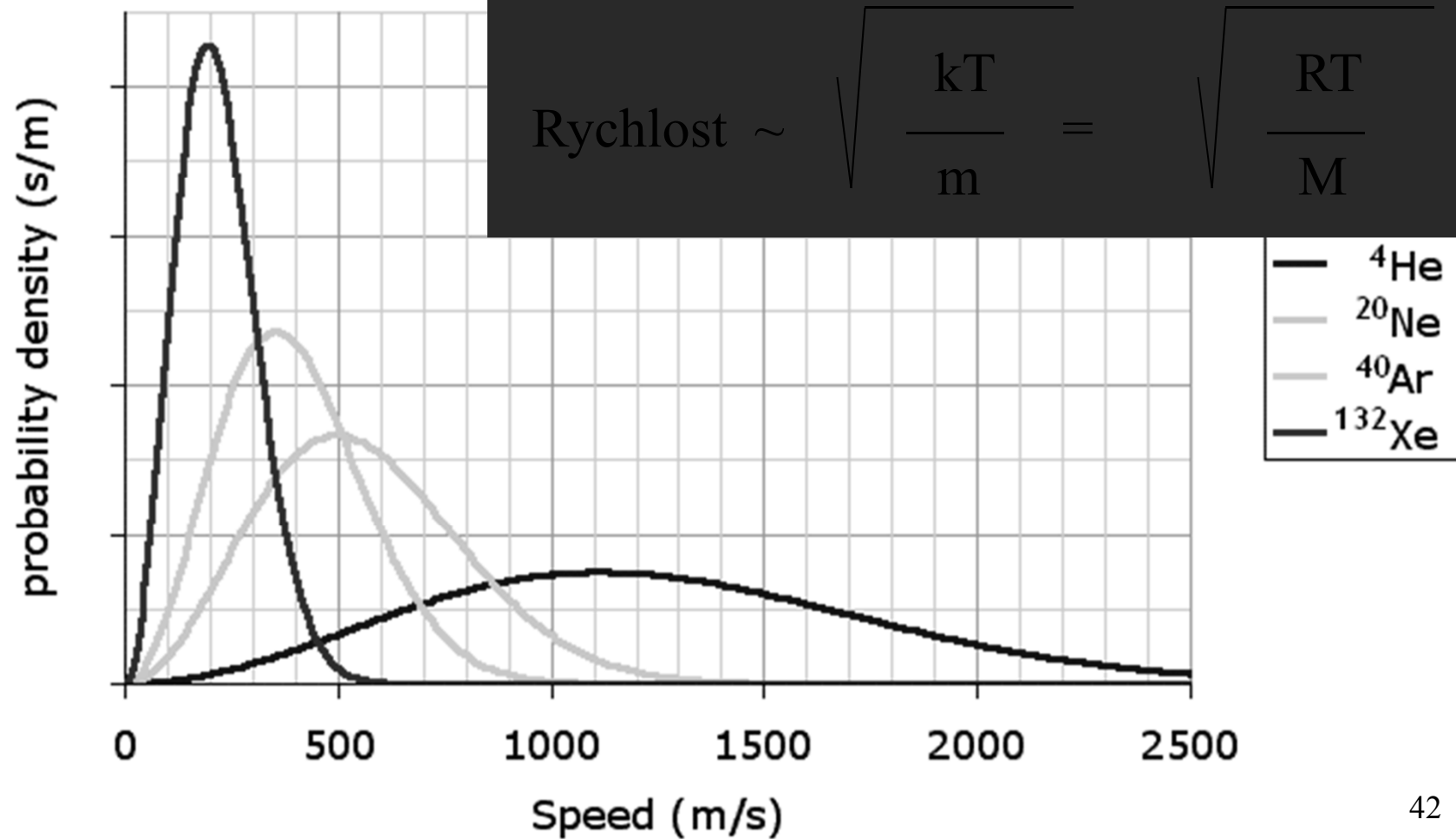
Maximální rychlost $\rightarrow \infty$

Čím vyšší rychlost, tím méně molekul

Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



Difuze

Střední volná dráha, l , průměrná vzdálenost mezi dvěma srážkami

Závisí na p a T

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

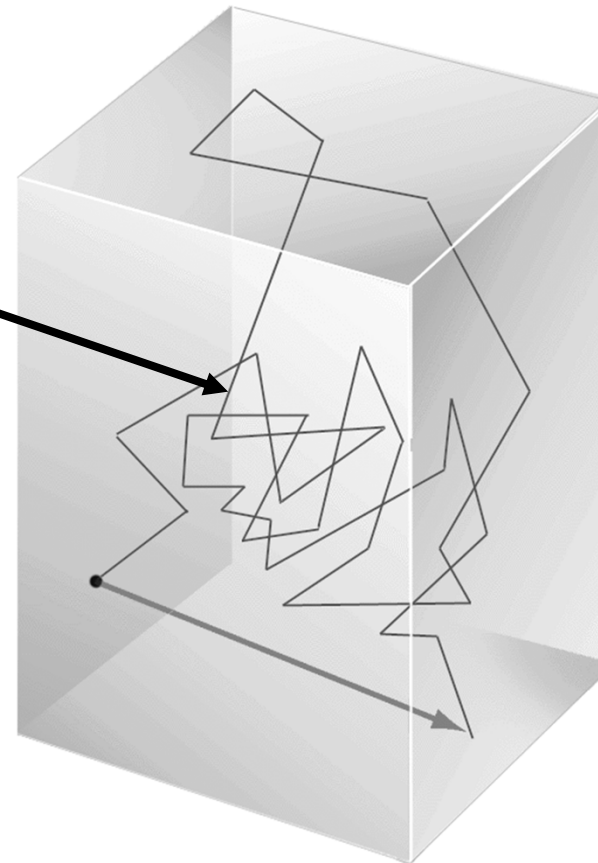
n = počet částic na m^3

r = poloměr molekuly

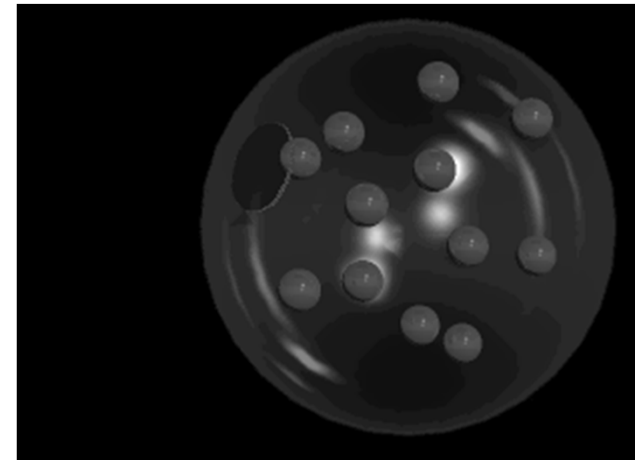
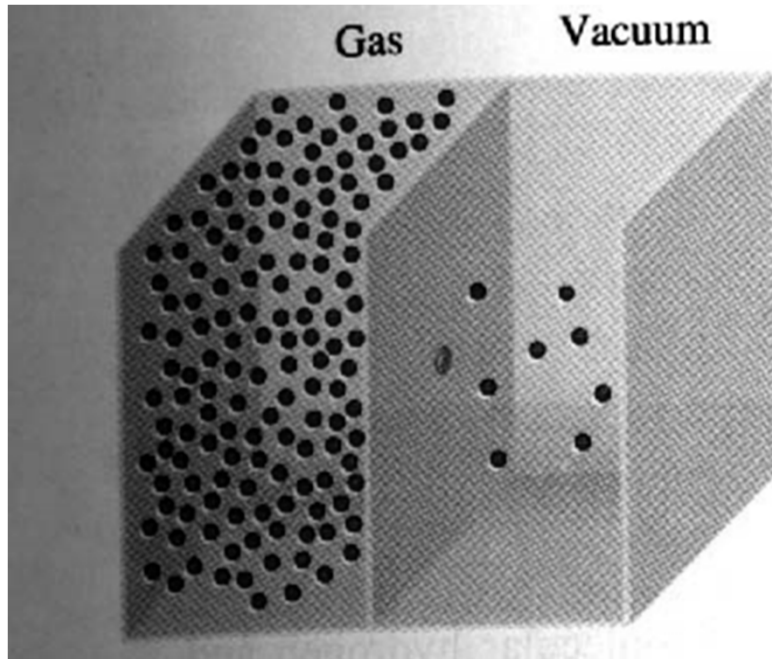
$$l = 500 - 1000 \text{ \AA}$$

Za laboratorních podmínek p, T

Viskozita, tepelná vodivost



Efuze



Grahamův zákon

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