

H				He
	N	O	F	Ne
			Cl	Ar
				Kr
				Xe
				Rn

## Plyny

Plyn	$T_v, K$
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

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

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



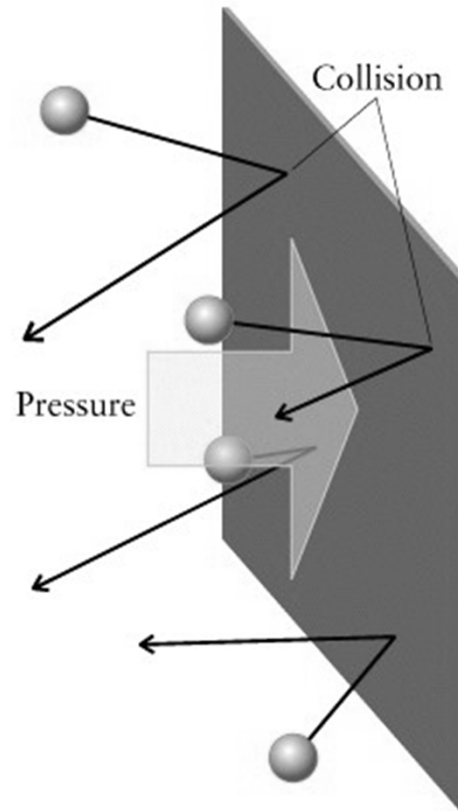
Johann Baptista van Helmont  
(1579 - 1644)

# 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  
1 bar = 100 000 Pa



Evangelista Torricelli  
(1608 - 1647)

barometr 1643 3

## Atmosferický tlak

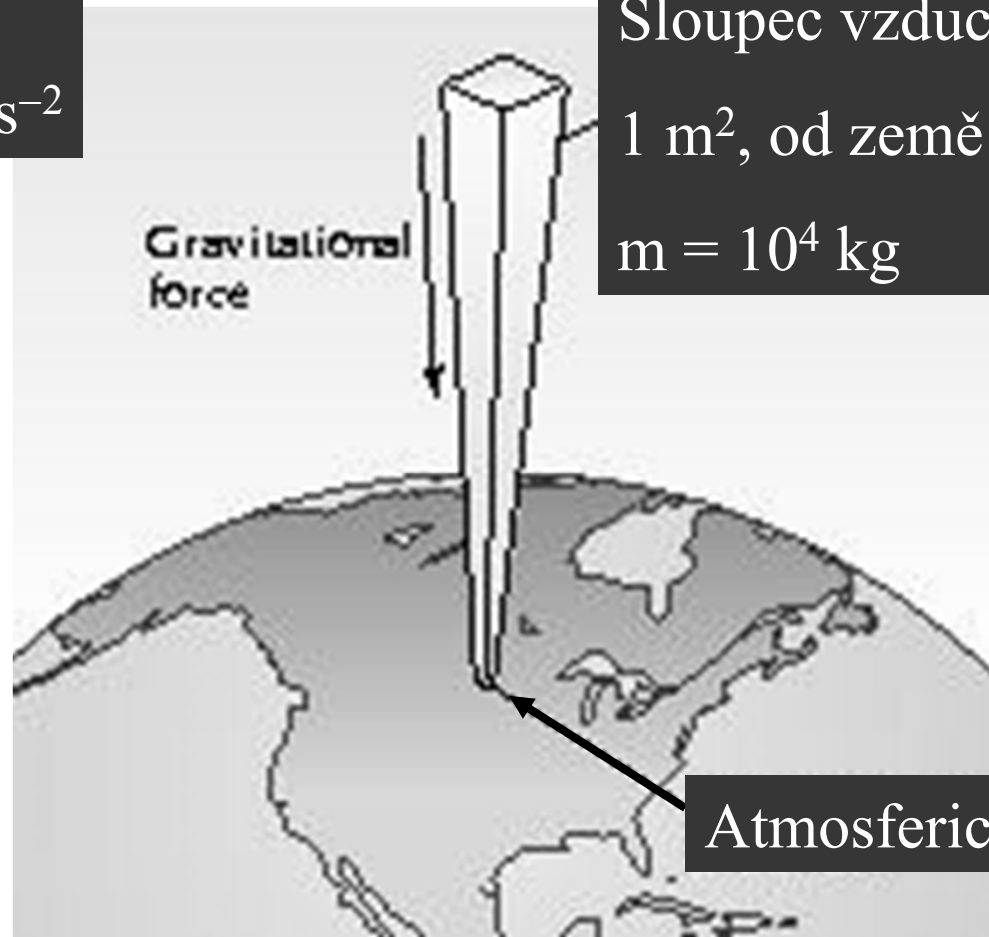
$$F = m g$$

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

Sloupec vzduchu

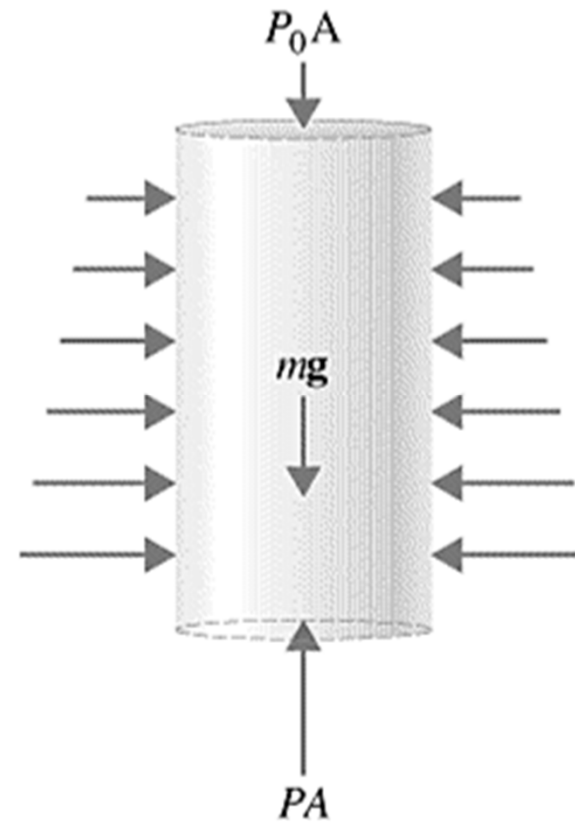
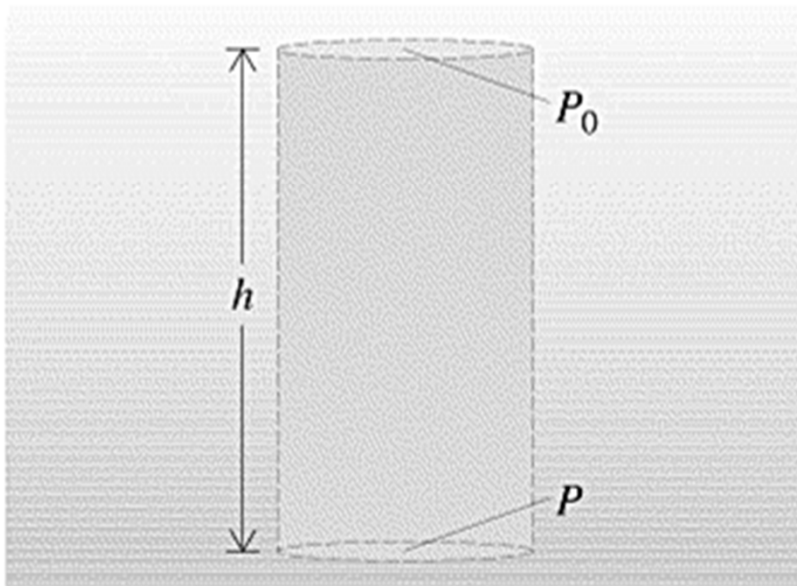
1 m<sup>2</sup>, od země po stratosféru

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



# 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)

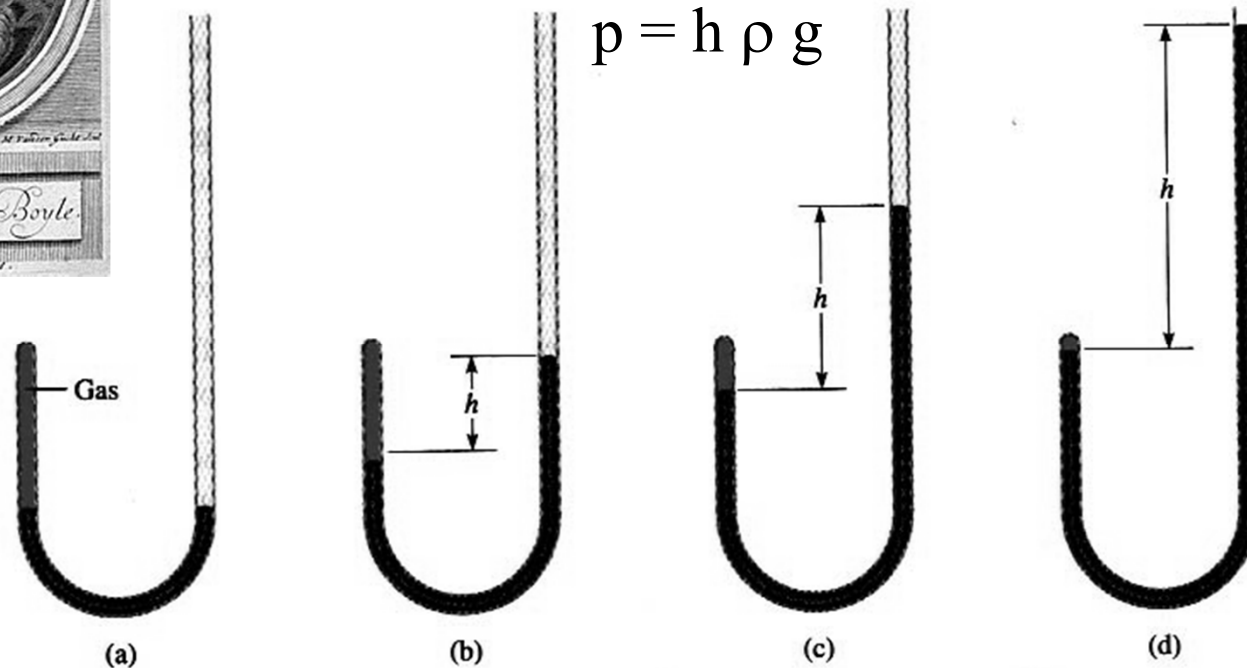
# Stlačení plynu za konstantní teploty



$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Za konstantní teploty

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



tlak roste

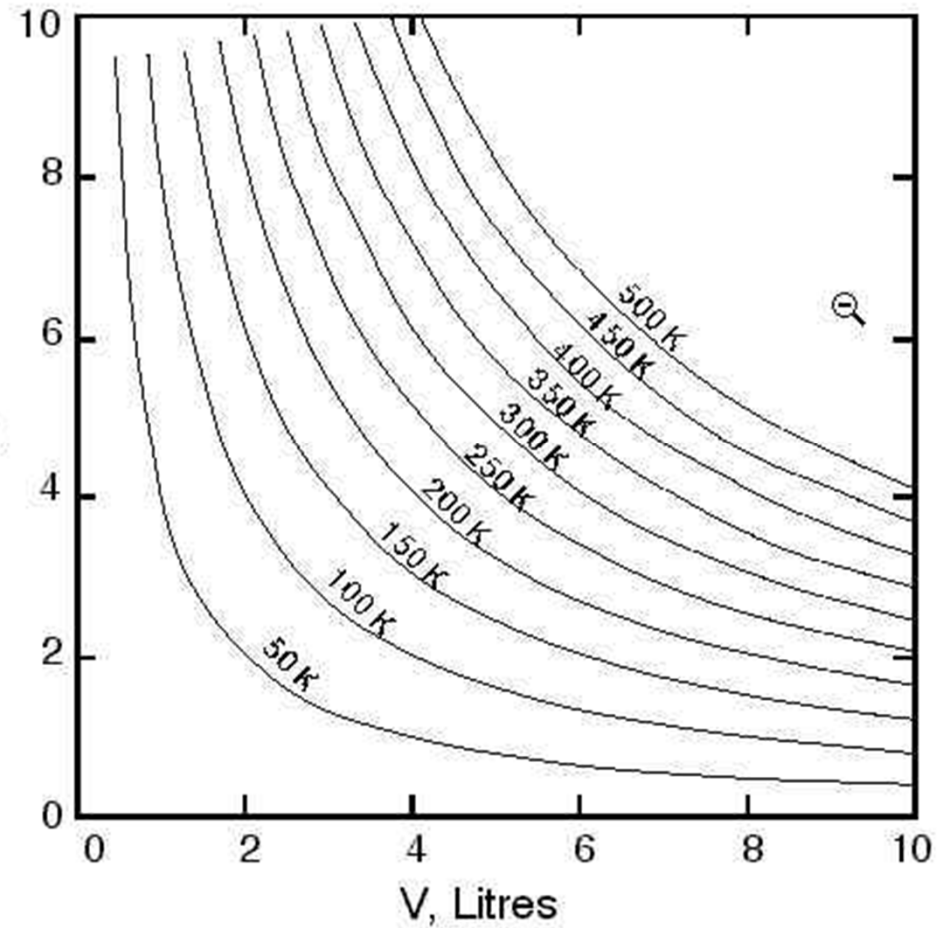
## Izotermy

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

T = konst.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

P, atm

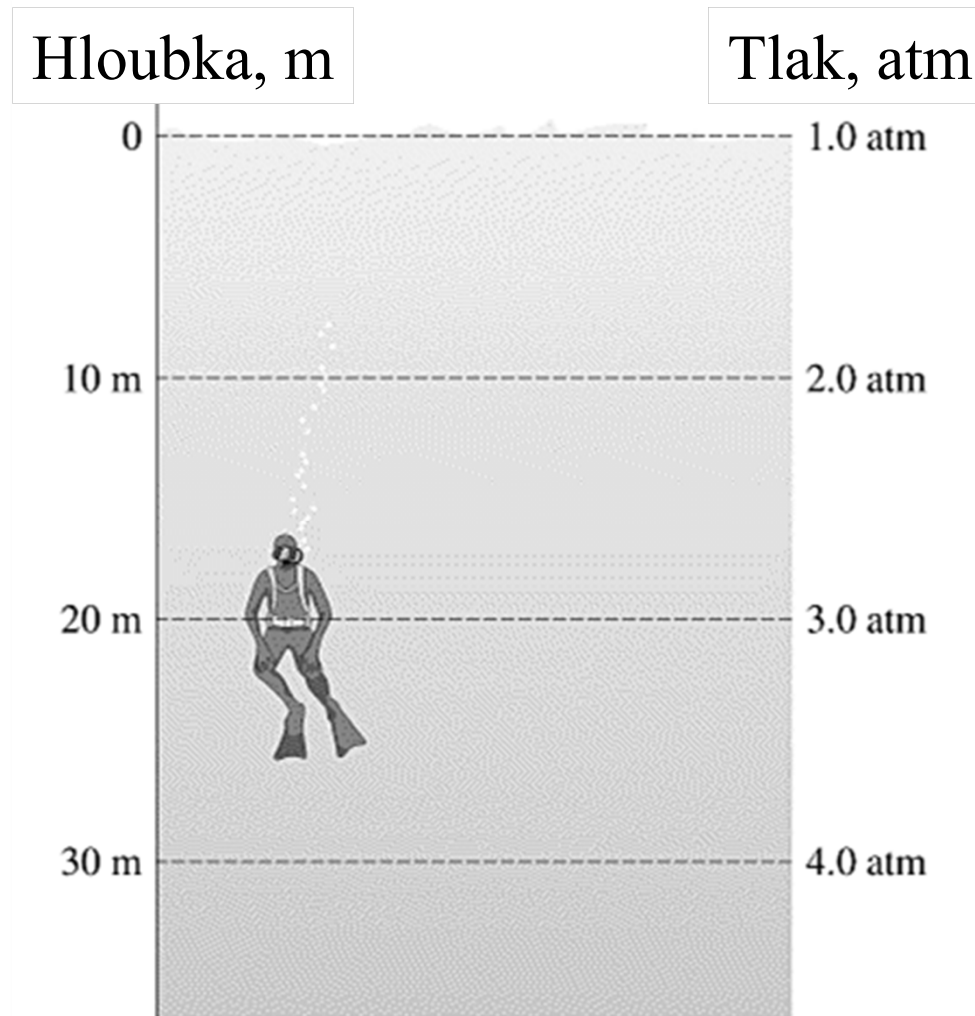




# Aplikace

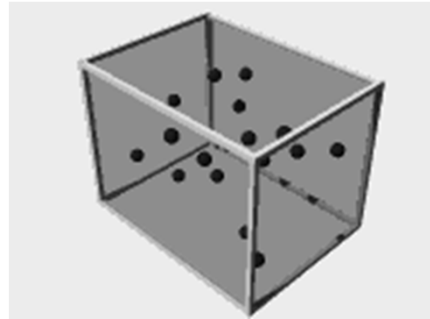
Vzduch v tlakové  
láhvi na 60 minut

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-Lussakův 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 H<sub>2</sub> balon

## Charlesův-Gay-Lussakov zákon

$$V = a t + b$$

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

$$V = a t + b$$

$$p = \text{konst}$$

Isobarický děj

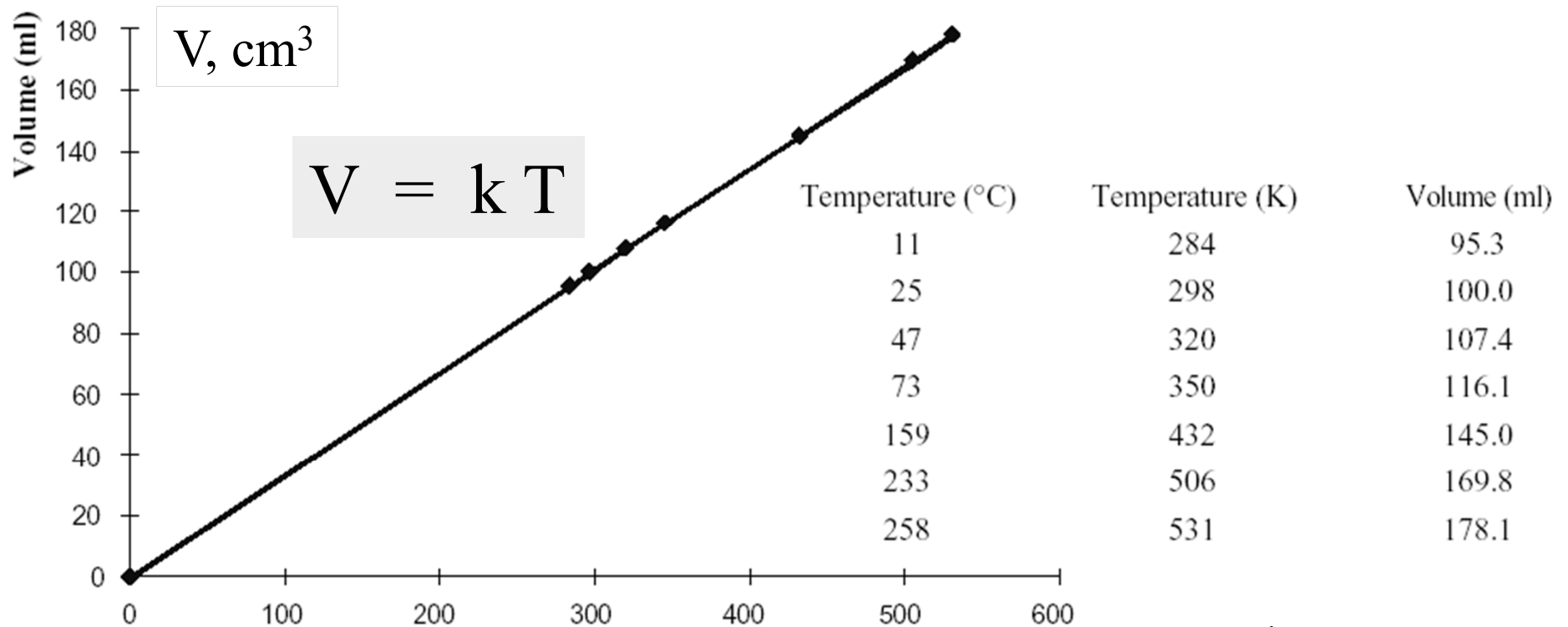
$$b/a = 273 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{absolutní stupnice teploty}$$

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

### Pojem absolutní nuly

1850 W. Thomson – odvodil na základě Charlesova zákona  
→ neustálým snižováním teploty plynu v uzavřeném  
prostoru se bude snižovat i objem až na nulu

# Charlesův-Gay-Lussakův zákon



Teplota, K

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

$p = \text{konst}$   
Isobarický děj

# Charlesův-Gay-Lussakov zákon

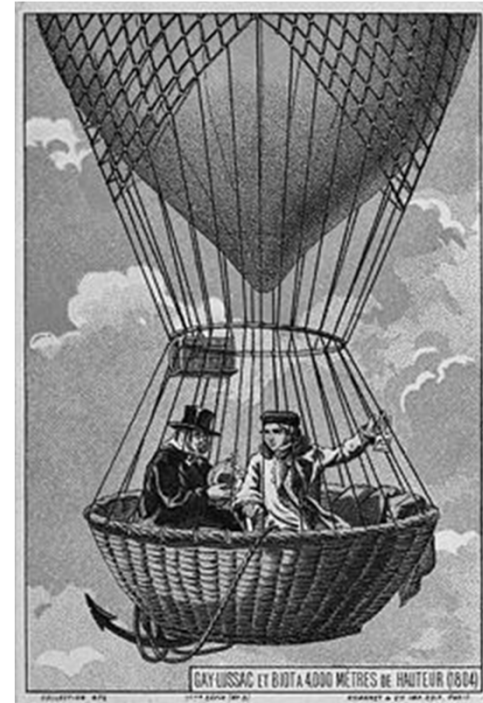
$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

$\alpha = 1/273$  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

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

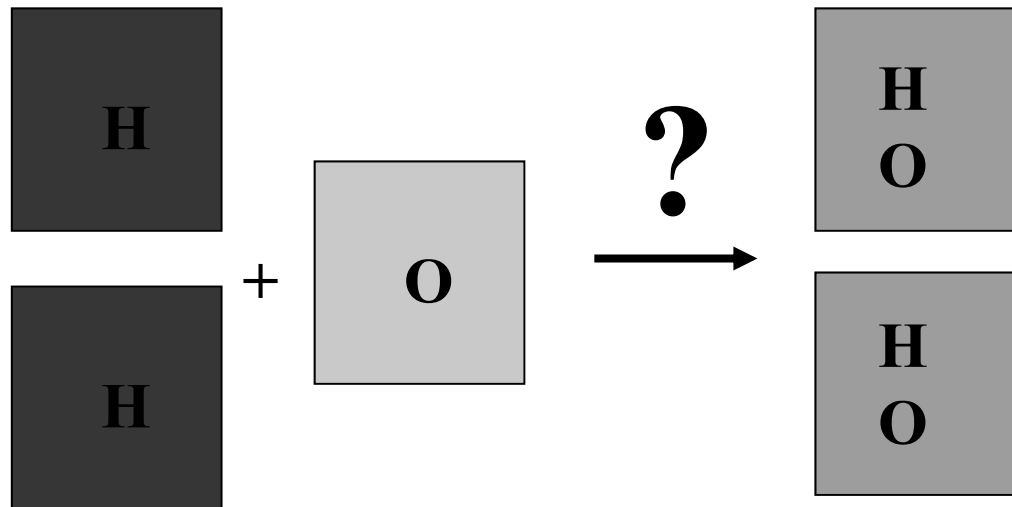
za konst.  $n$  a  $V$

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.**

**H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>**

Nepřijato až do 1858, Cannizzaro

Voda do té doby OH,  $M(O) = 8$

po 1858 H<sub>2</sub>O,  $M(O) = 16$

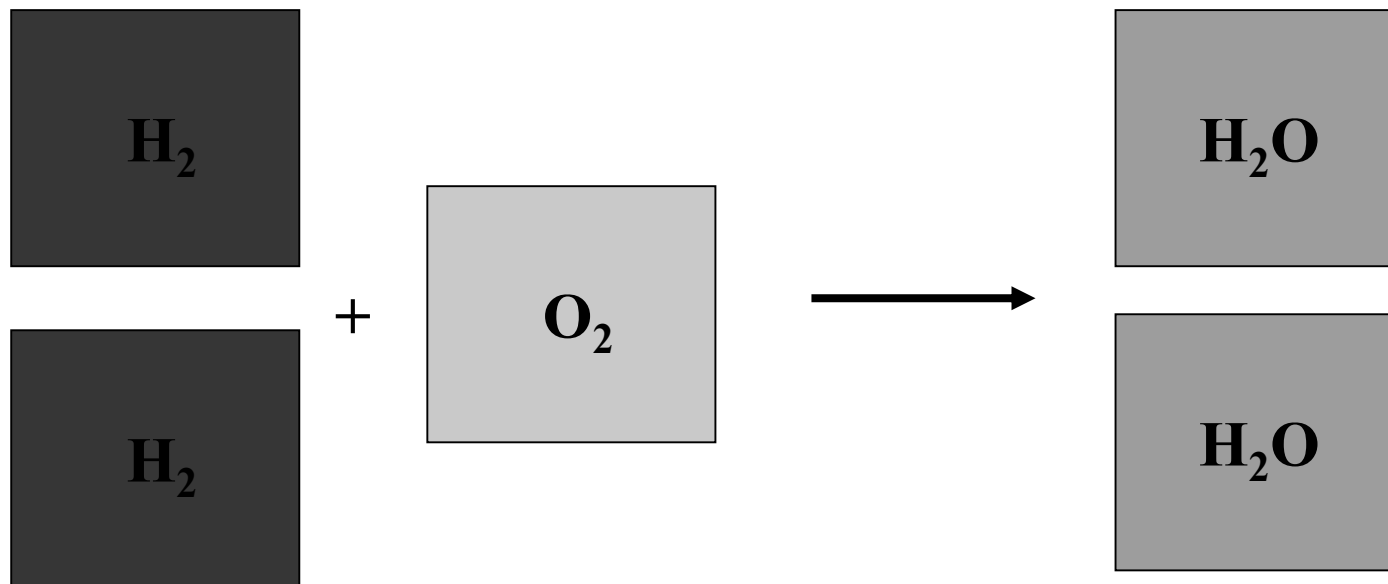


Amadeo Avogadro  
(1776 - 1856) 17

## 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

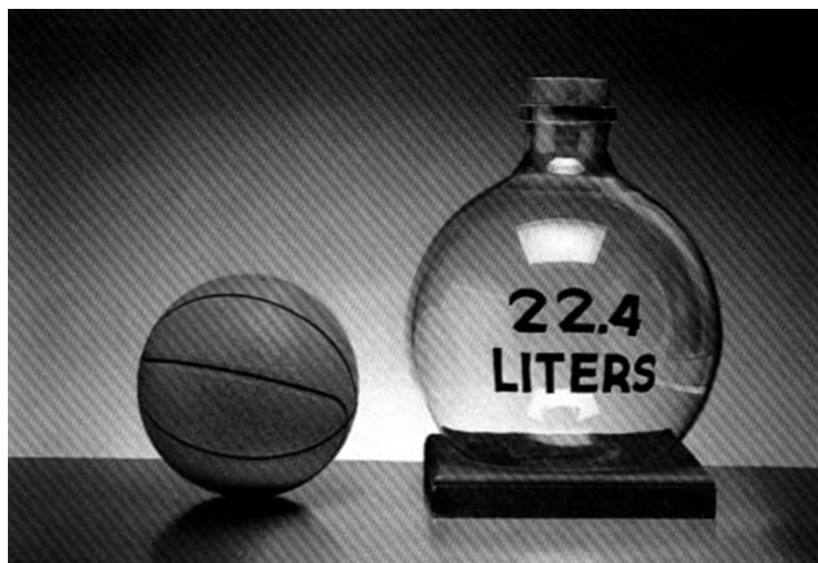
$$p V = f(N, T)$$

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

## 1 mol plynu

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

$$V_m = 22,41 \text{ l mol}^{-1}$$



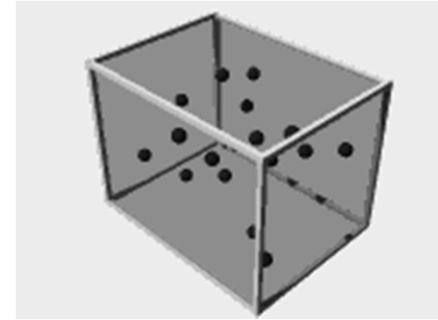
Ideal gas	22.41
Argon	22.09
Carbon dioxide	22.26
Nitrogen	22.40
Oxygen	22.40
Hydrogen	22.43

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 =  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

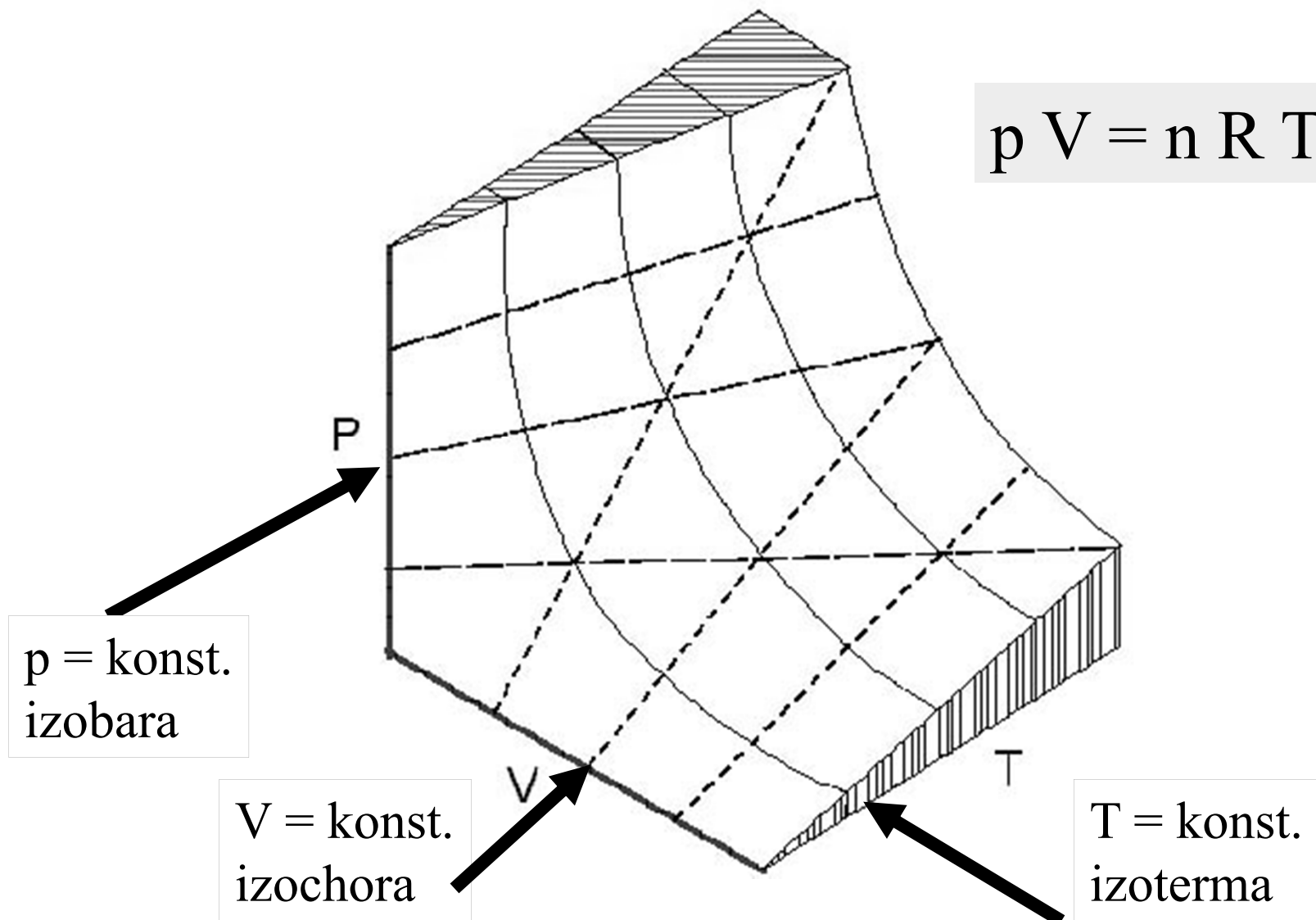
$$V = (n R T) / p$$

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

$$n/V = p / RT$$

# 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.

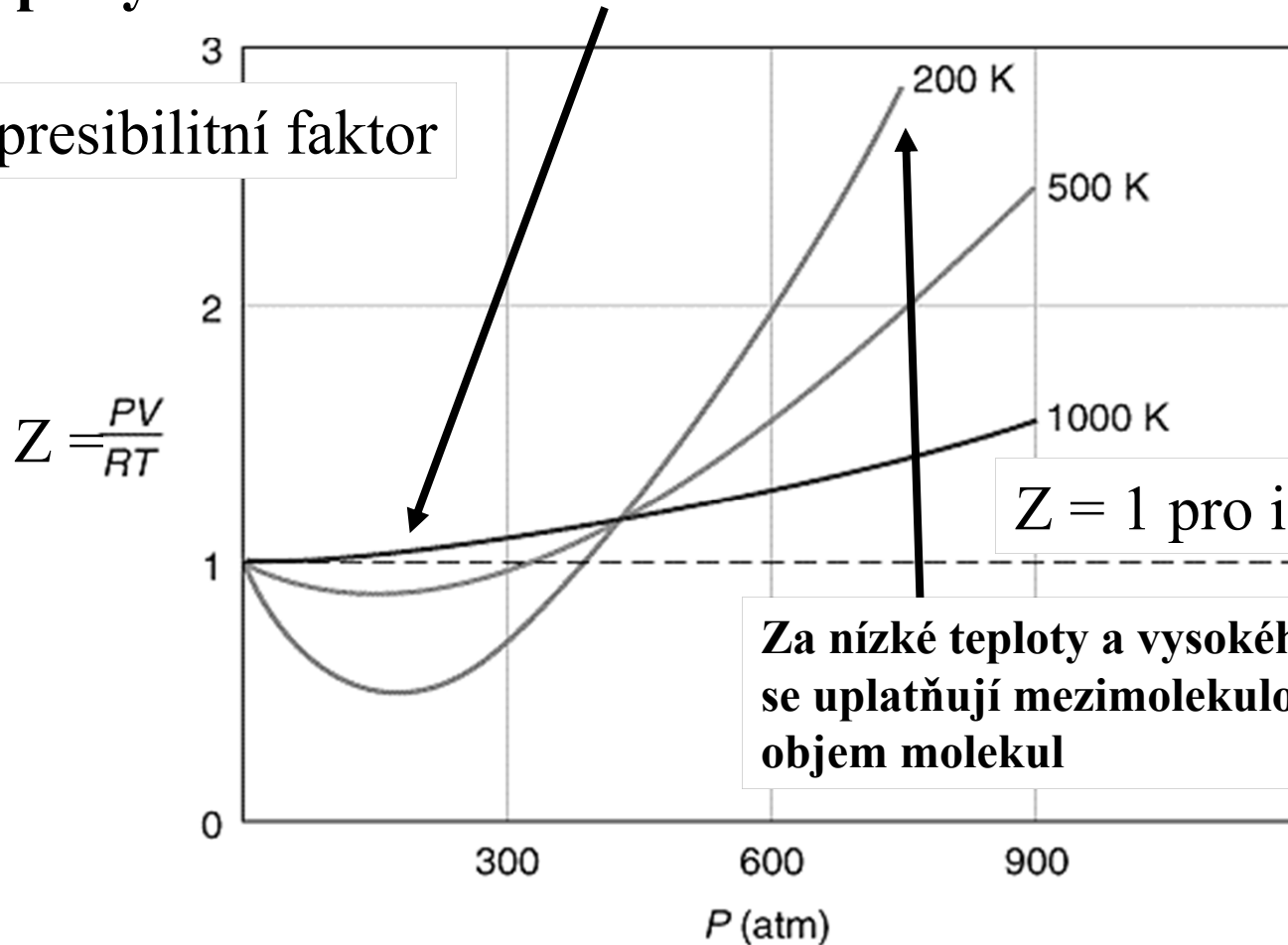
$$P_{\text{He}} = x_{\text{He}} P_{\text{celk}} \quad P_{\text{Ne}} = x_{\text{Ne}} P_{\text{celk}}$$

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

# Neideální (reálný) plyn

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

$Z =$  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)

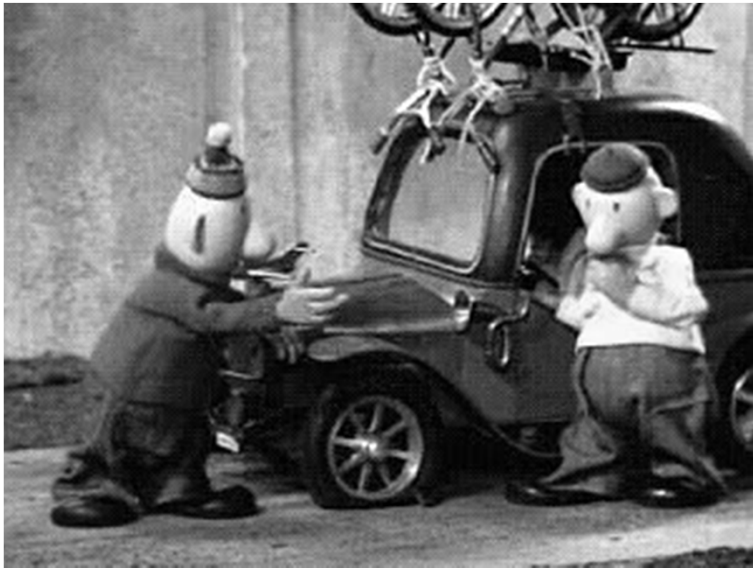
NP za chemii 1910

## 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 <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

# Zkapalňování plynů

Kondenzace plynů

je podmíněna působením mezimolekulových 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  $dp < 0$ )

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

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  $E_{\text{kin}}$ , klesá T.

Pod J-T inverzní teplotou.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , freony

$\text{N}_2$  (348 °C)       $\text{O}_2$  (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.

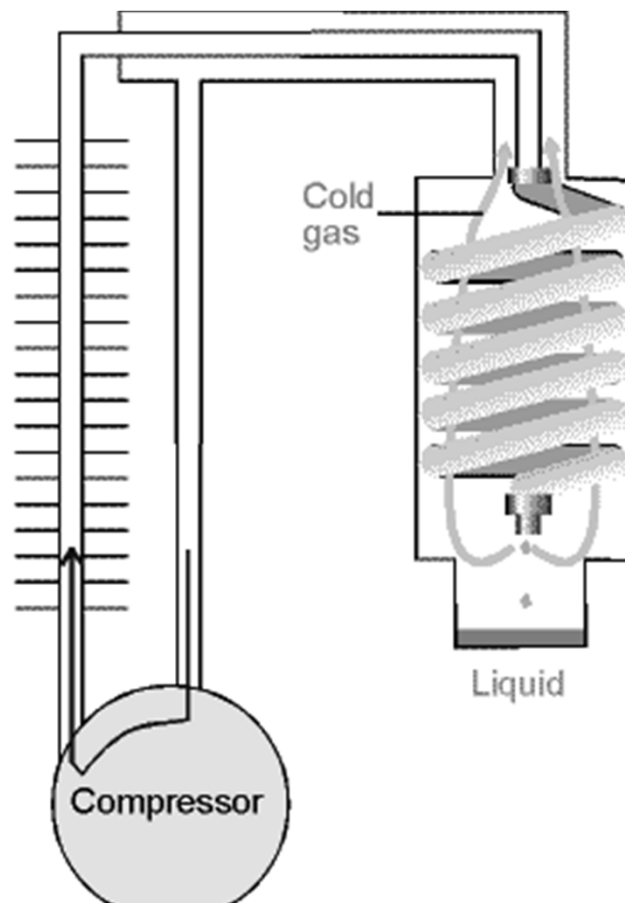
He ( $-273^\circ\text{C}$ )

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<sub>2</sub> 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

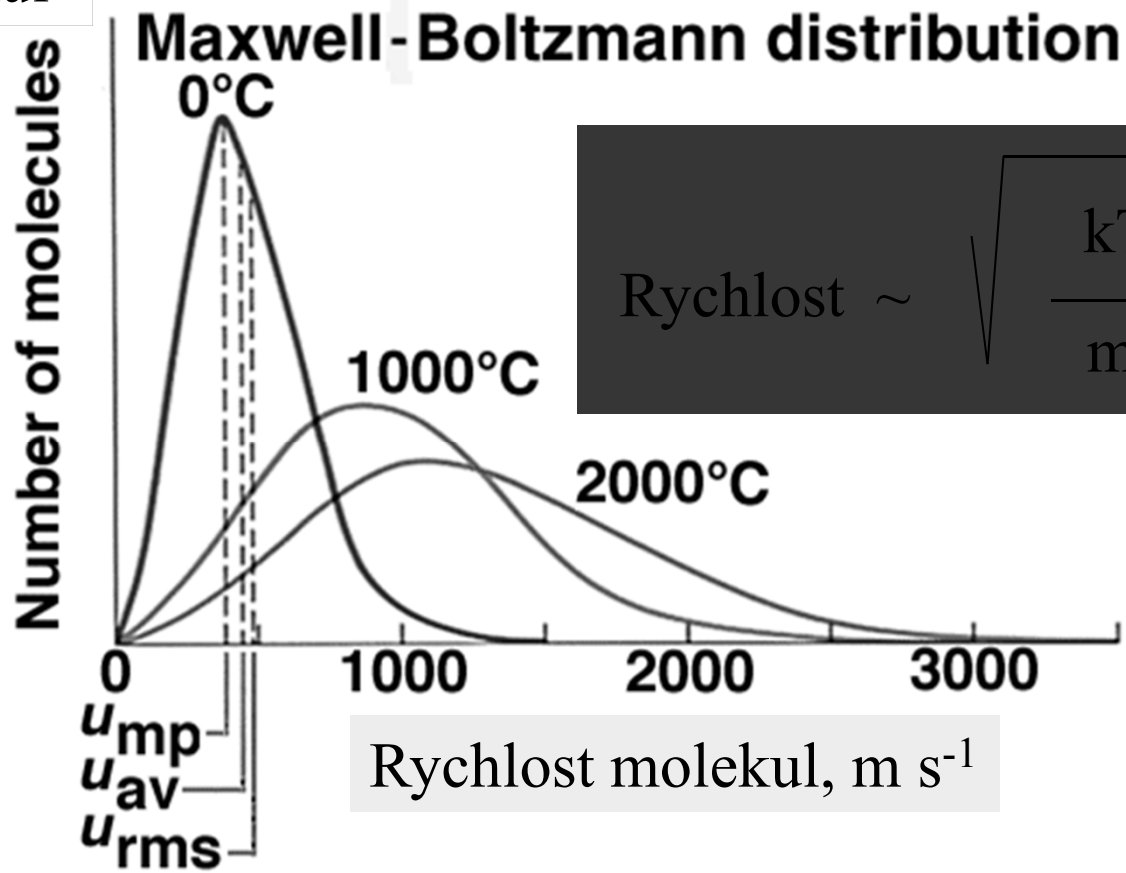
$\langle v \rangle$  = střední rychlost molekuly plynu

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

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

Nejpravděpodobnější rychlost

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

Průměrná rychlost

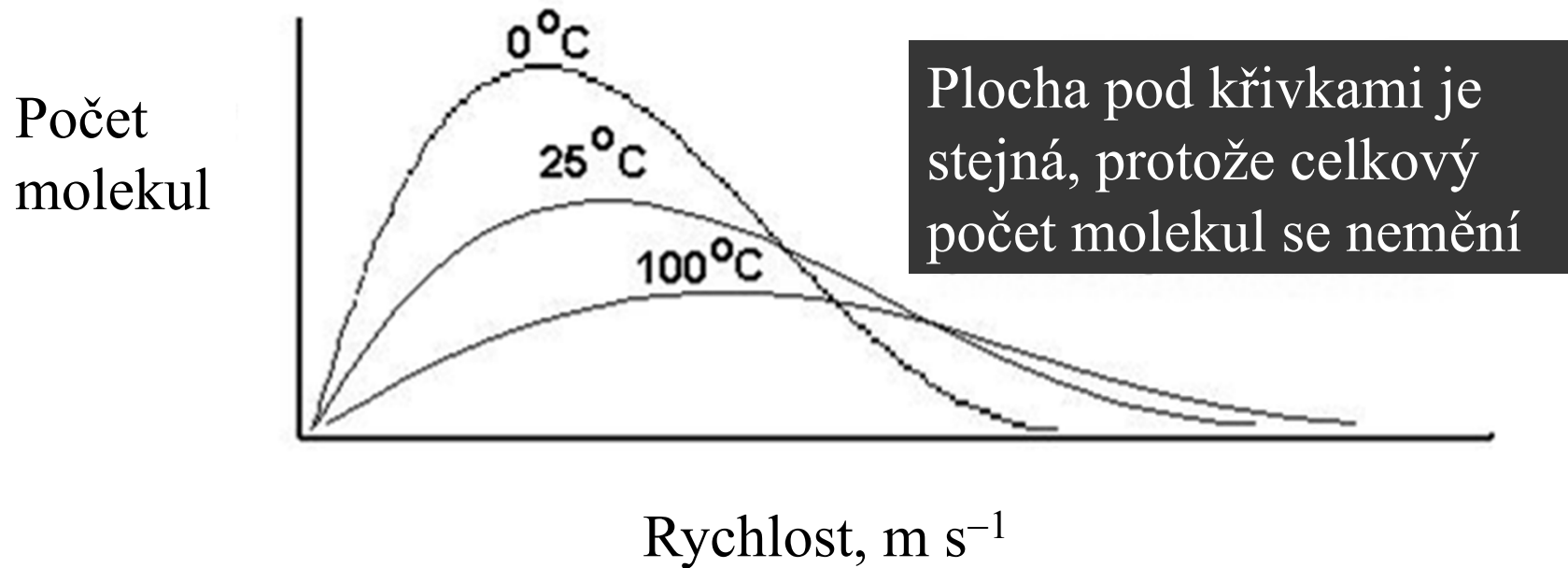
$$v_{\text{av}} = (8kT / \pi m)^{1/2}$$

Střední kvadratická rychlost

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

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

# Kinetická teorie plynů



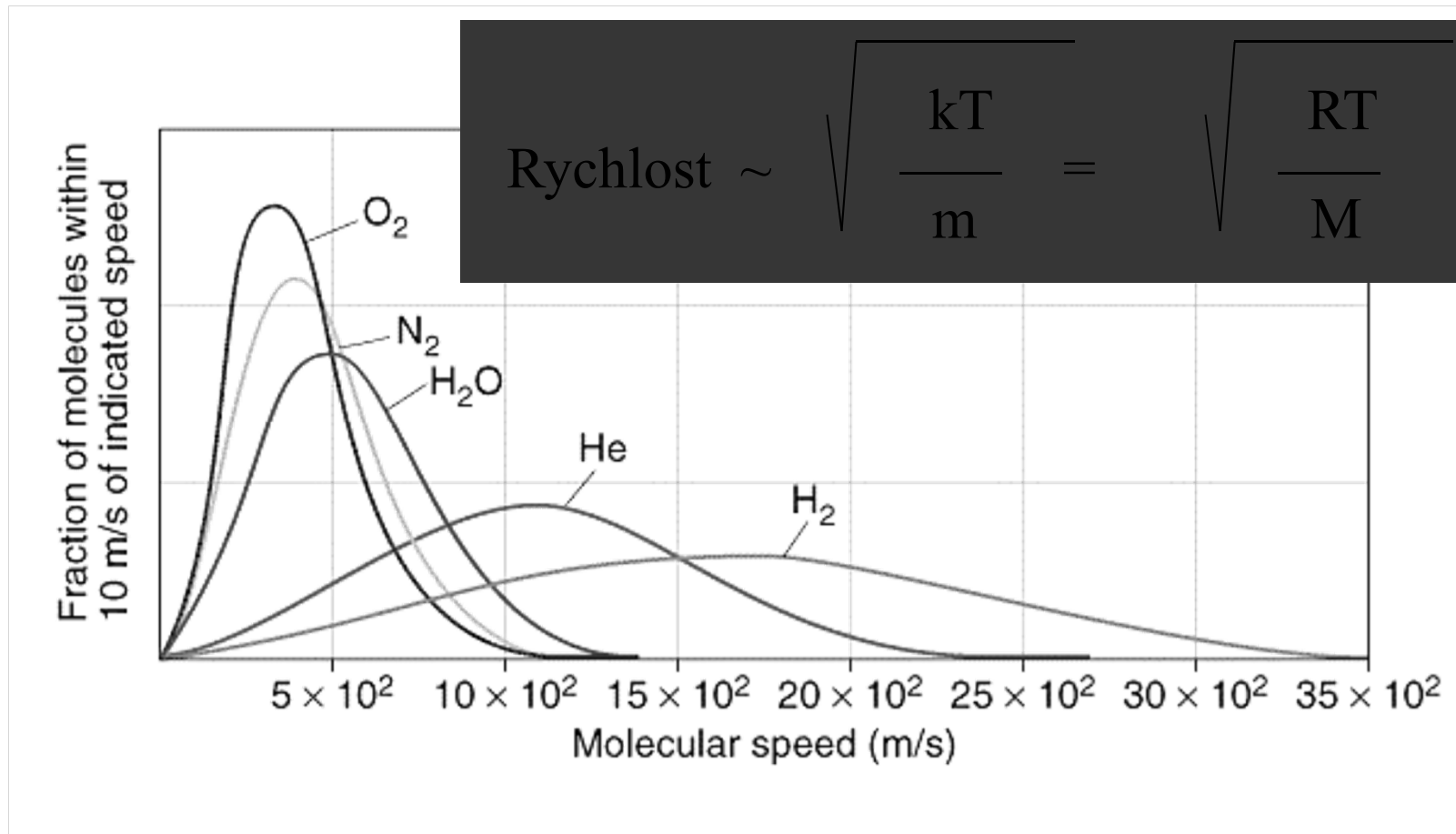
Žádná molekula nemá nulovou rychlost

Maximální rychlost  $\rightarrow \infty$

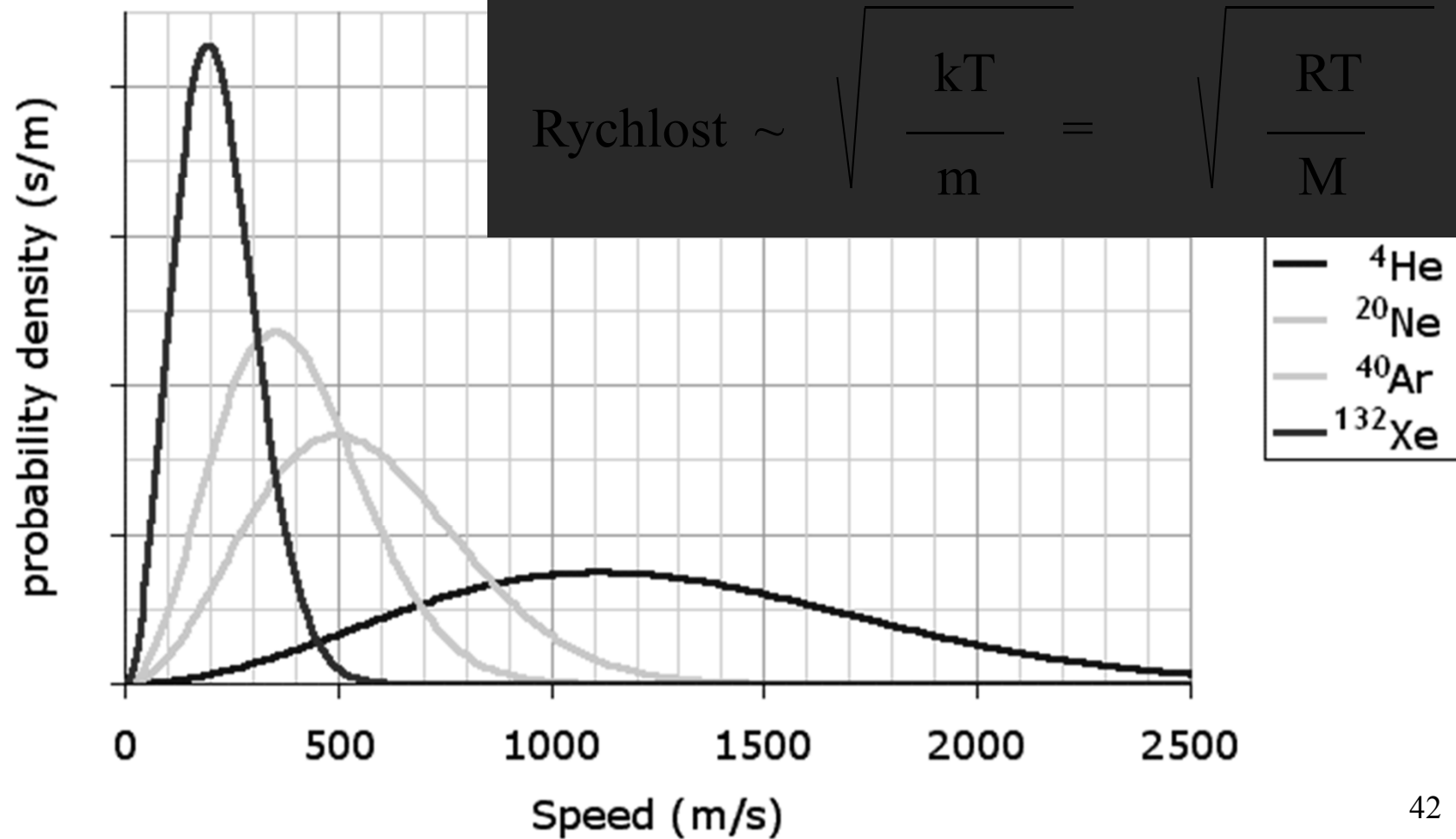
Čím vyšší rychlost, tím méně molekul



# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



# Difuze

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

Závisí na  $p$  a  $T$

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

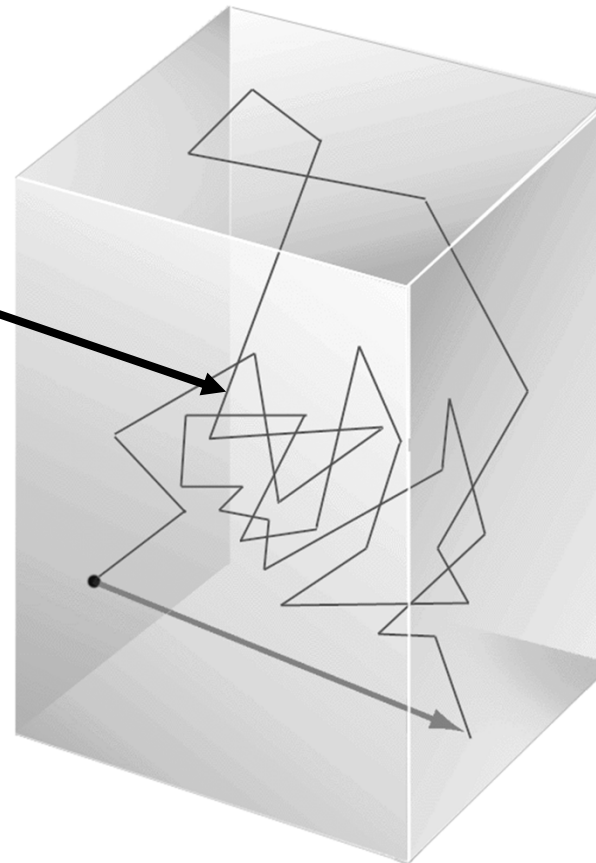
$n$  = počet částic na  $\text{m}^3$

$r$  = poloměr molekuly

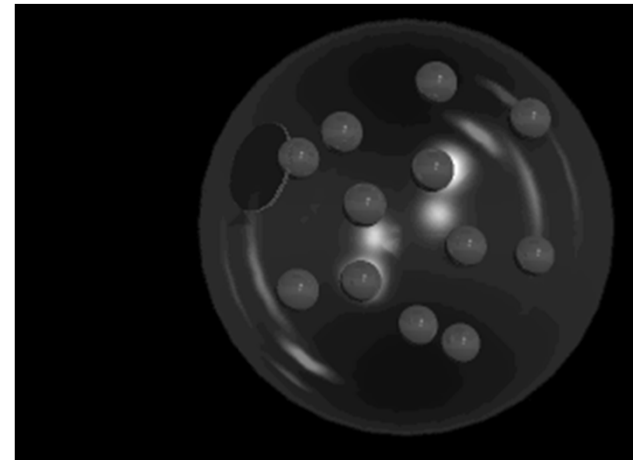
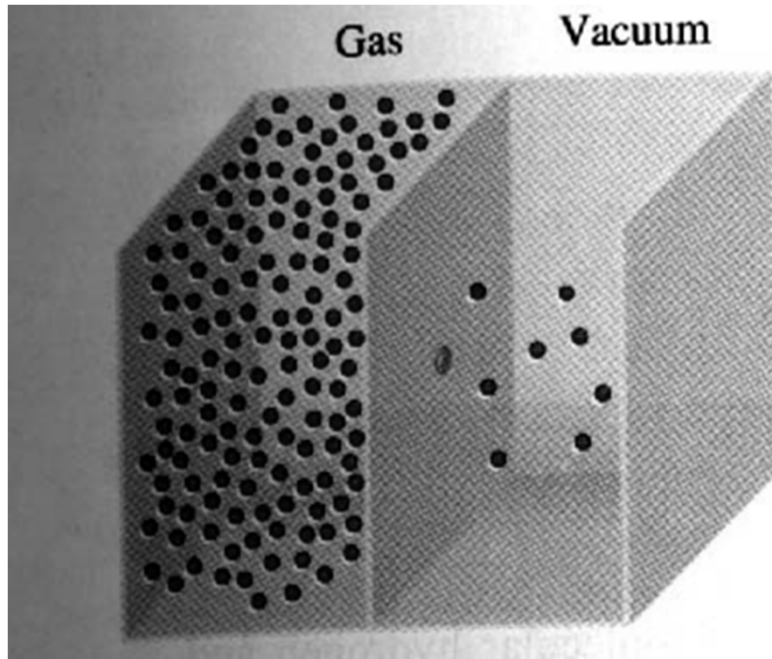
$$l = 500 - 1000 \text{ \AA}$$

Za laboratorních podmínek  $p, T$

Viskozita, tepelná vodivost



# Efuze



Grahamův zákon

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