

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



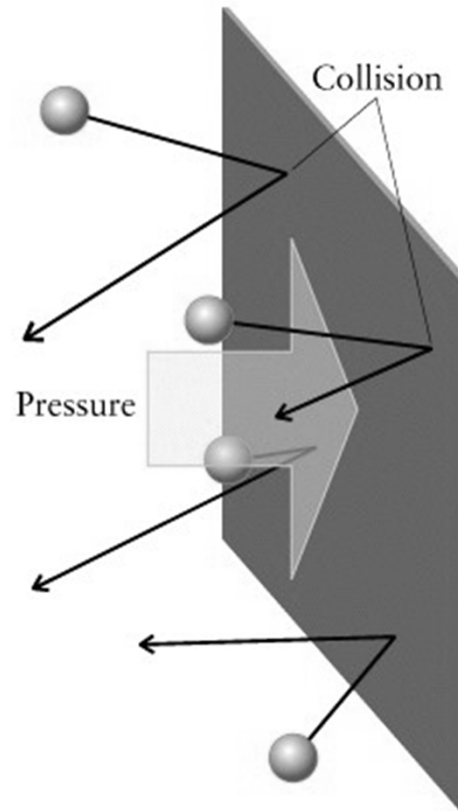
Johann Baptista van Helmont
(1579 - 1644)

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

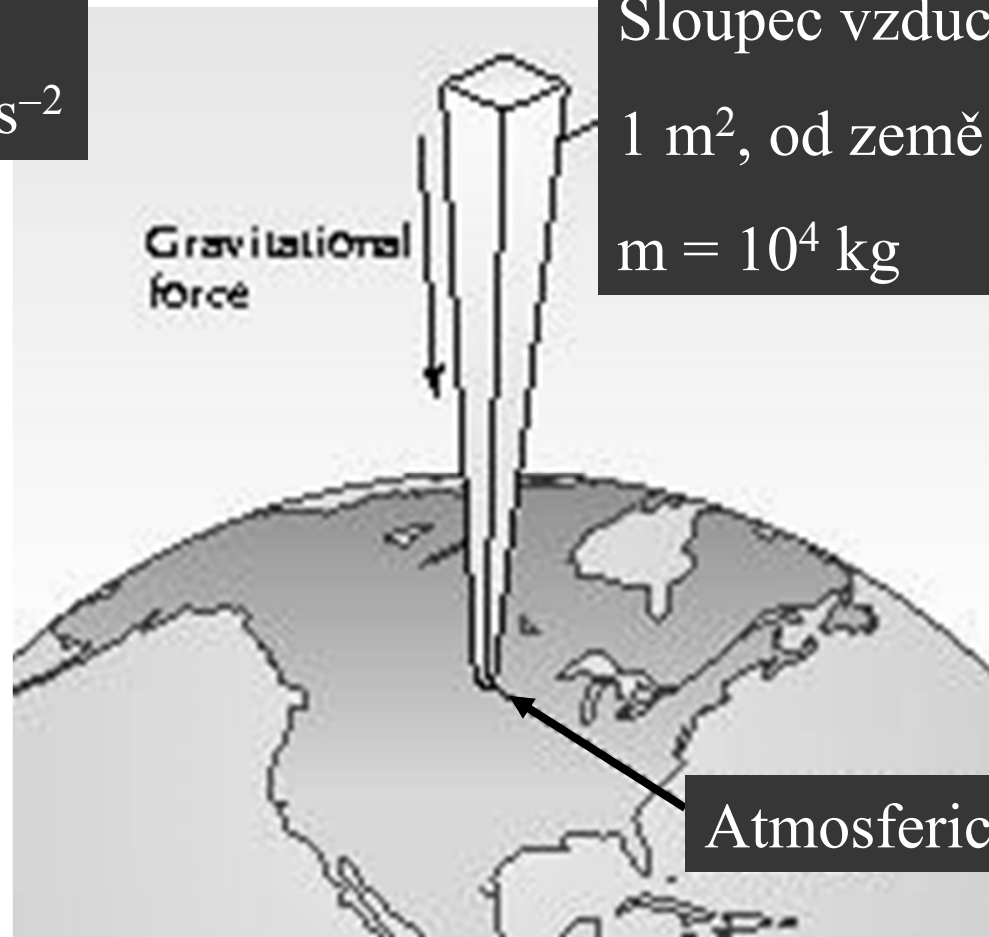
$$F = m g$$

$$g = 9,80665 \text{ m s}^{-2}$$

Sloupec vzduchu

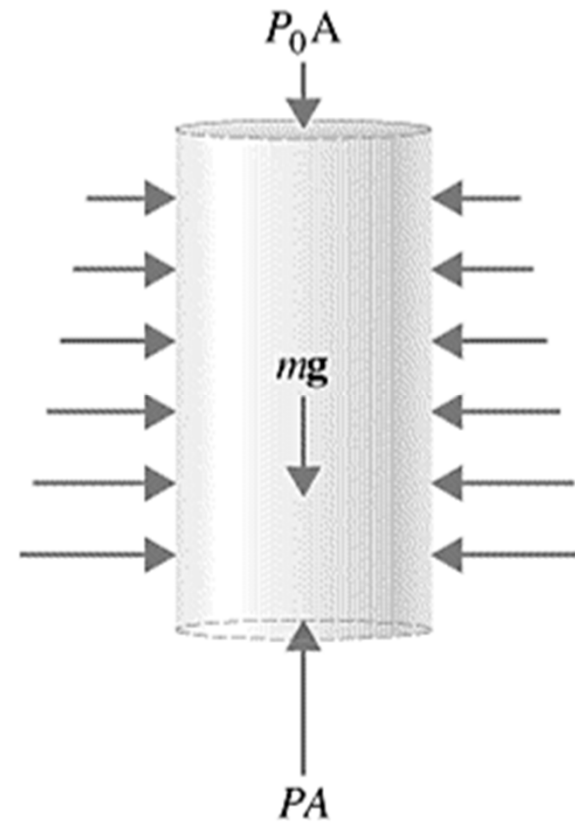
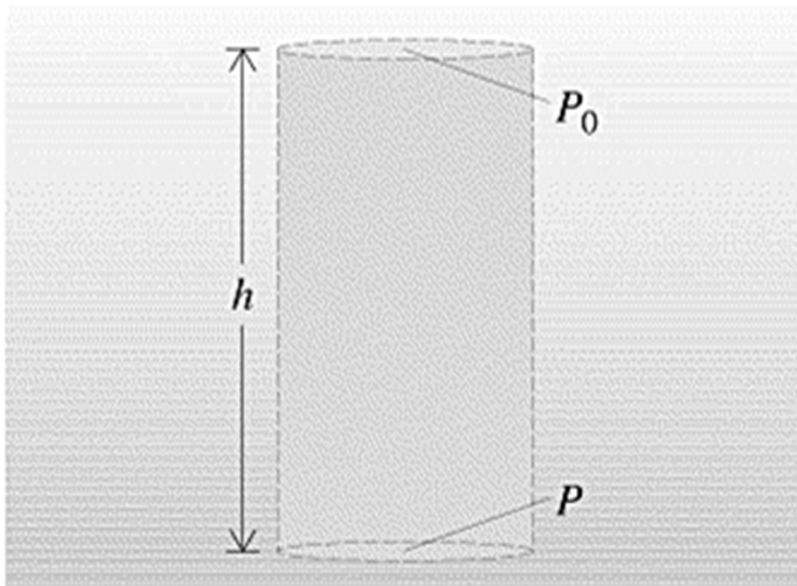
1 m², od země po stratosféru

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



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)

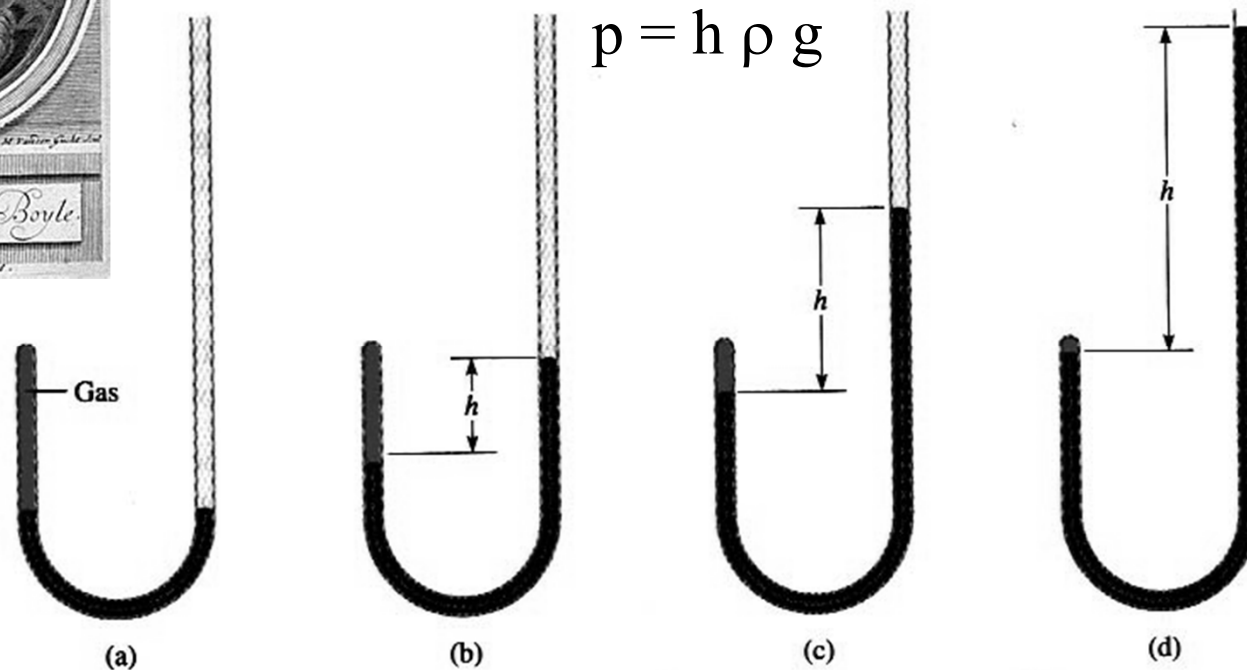
Stlačení plynu za konstantní teploty



$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Za konstantní teploty

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



tlak roste

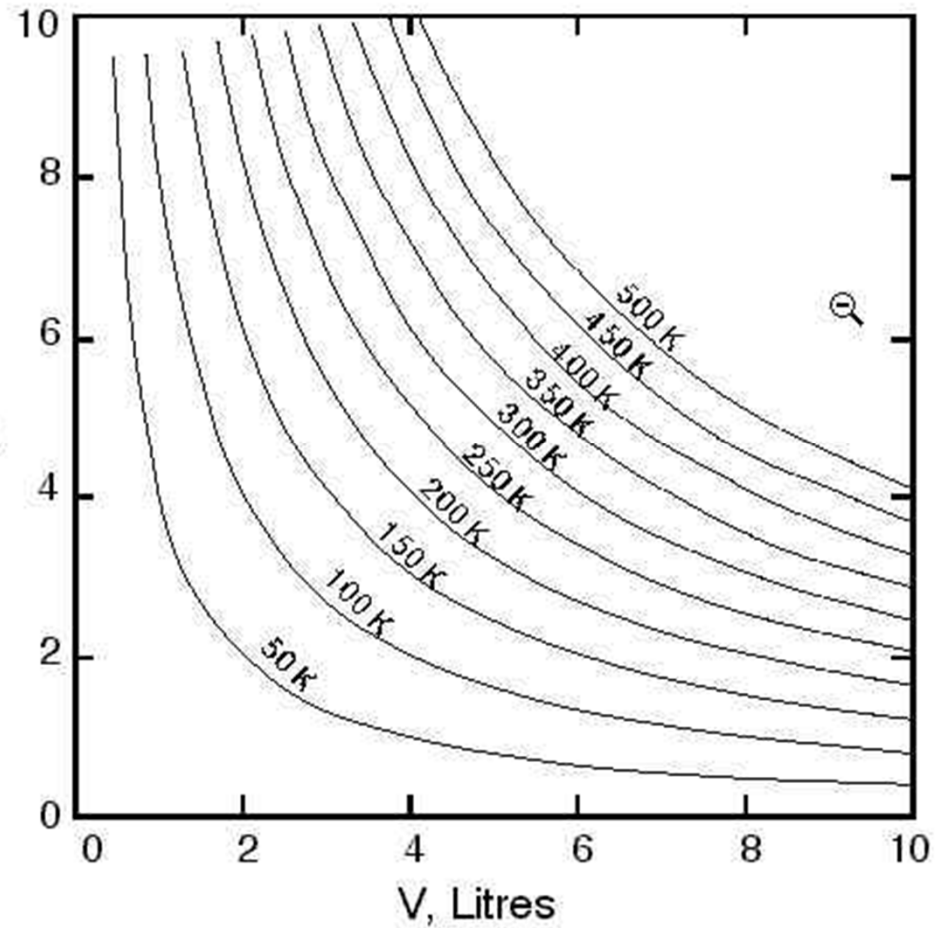
Izotermy

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

T = konst.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

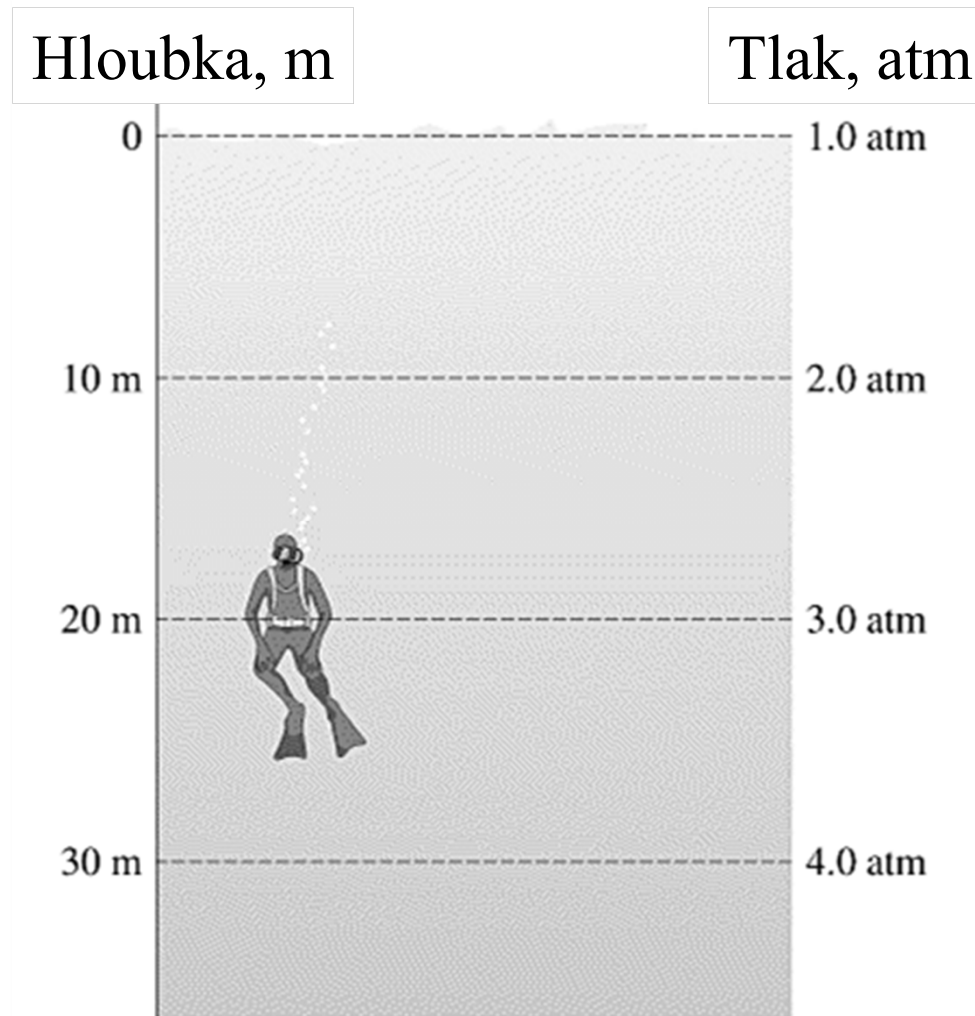
P, atm



Aplikace

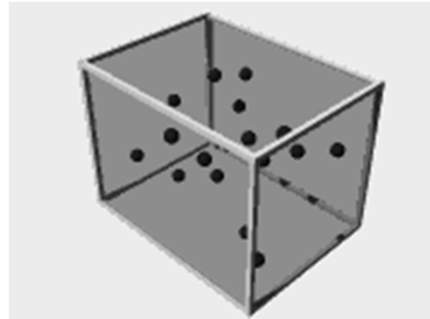
Vzduch v tlakové
láhvi na 60 minut

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

$$V = a t + b$$

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

$$V = a t + b$$

$$p = \text{konst}$$

Isobarický děj

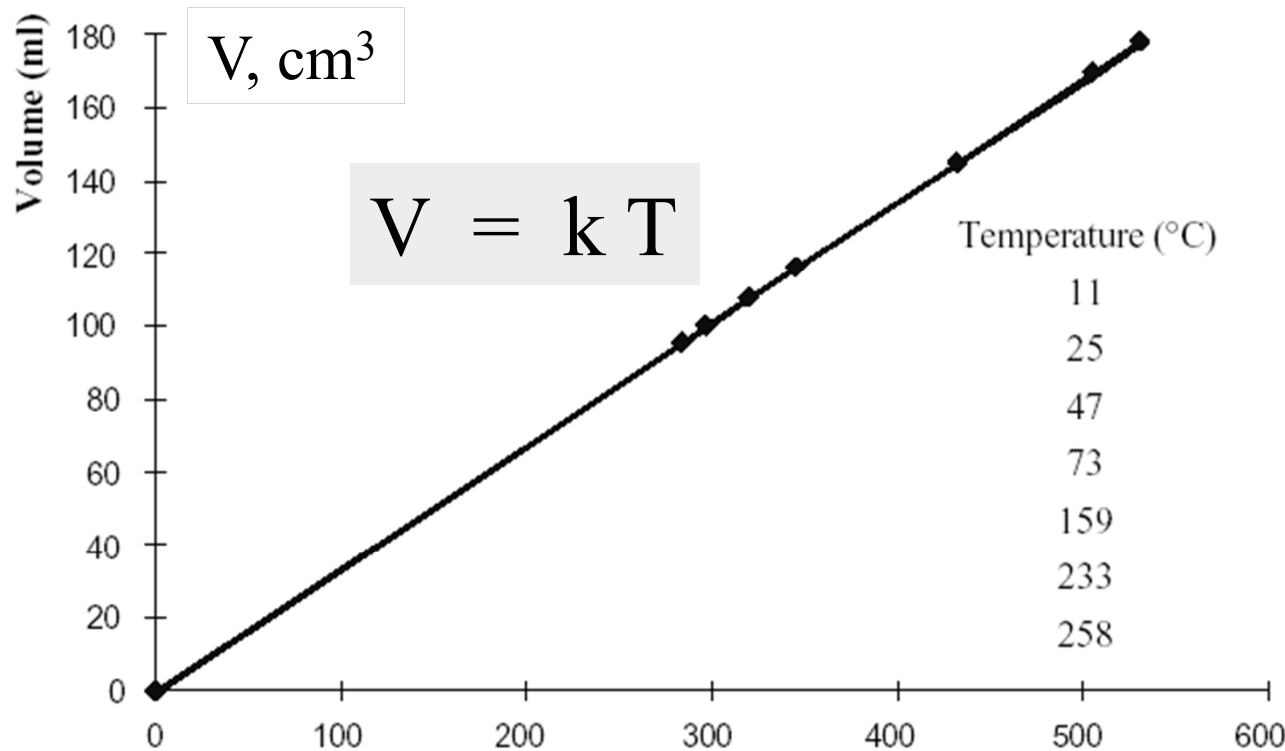
$$b/a = 273 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{absolutní stupnice teploty}$$

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

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



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

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

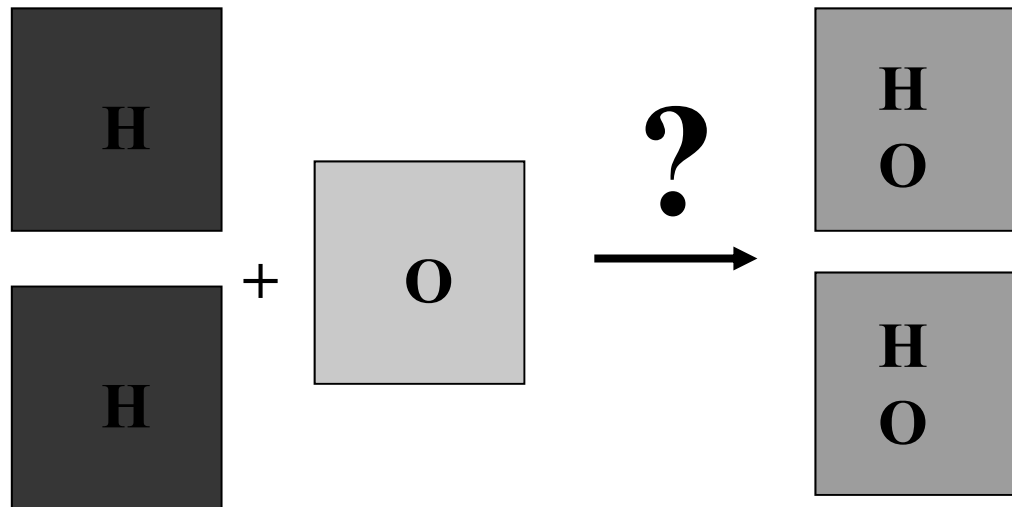
za konst. n a V

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, $M(O) = 16$

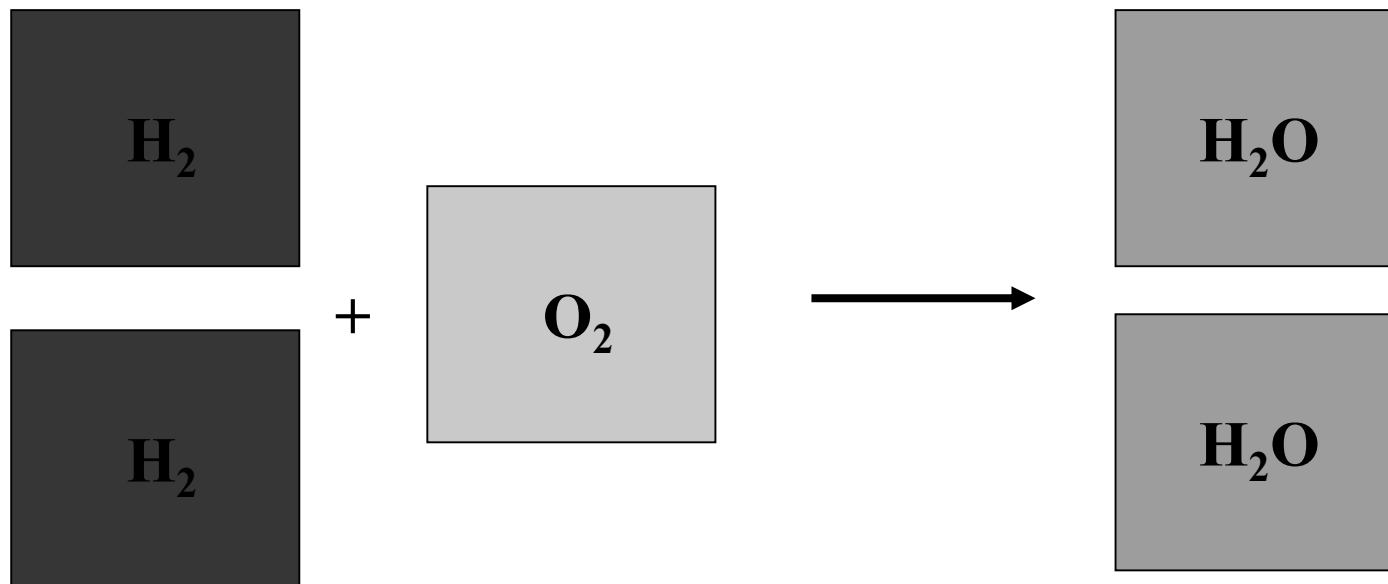


Amadeo Avogadro
(1776 - 1856) 17

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

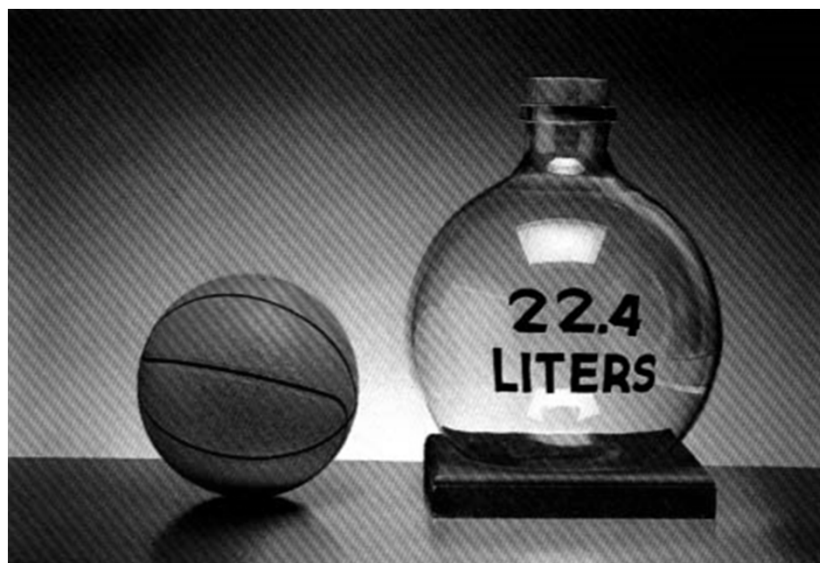
$$p V = f(N, T)$$

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

1 mol plynu

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

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



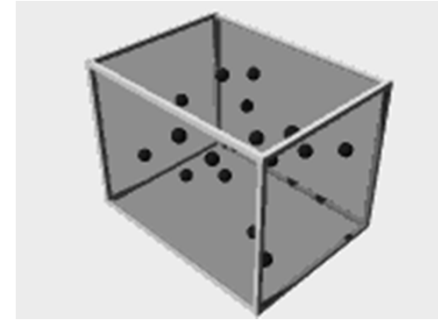
Ideal gas	22.41
Argon	22.09
Carbon dioxide	22.26
Nitrogen	22.40
Oxygen	22.40
Hydrogen	22.43

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

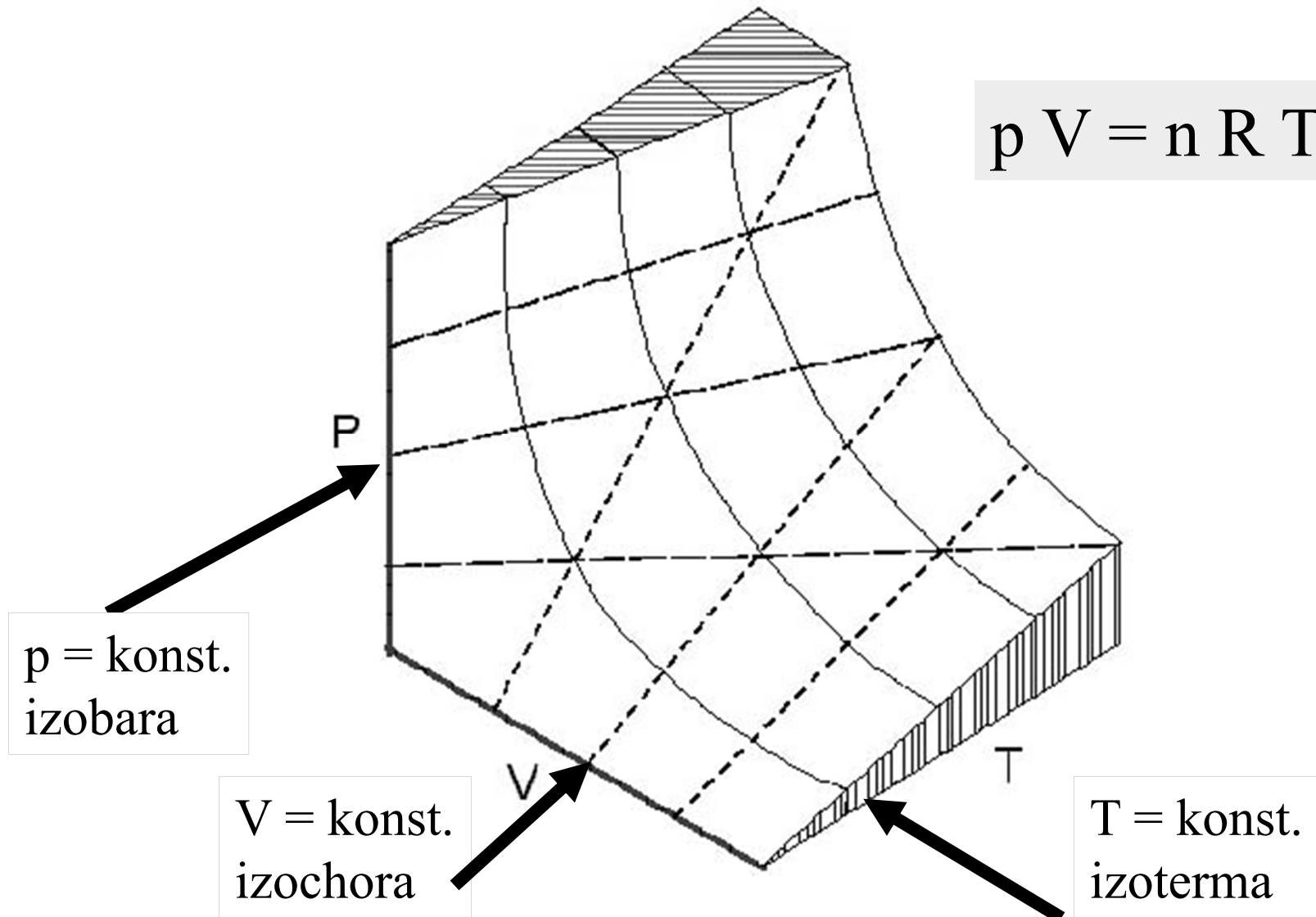
$$V = (n R T) / p$$

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

$$n/V = p / RT$$

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.

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

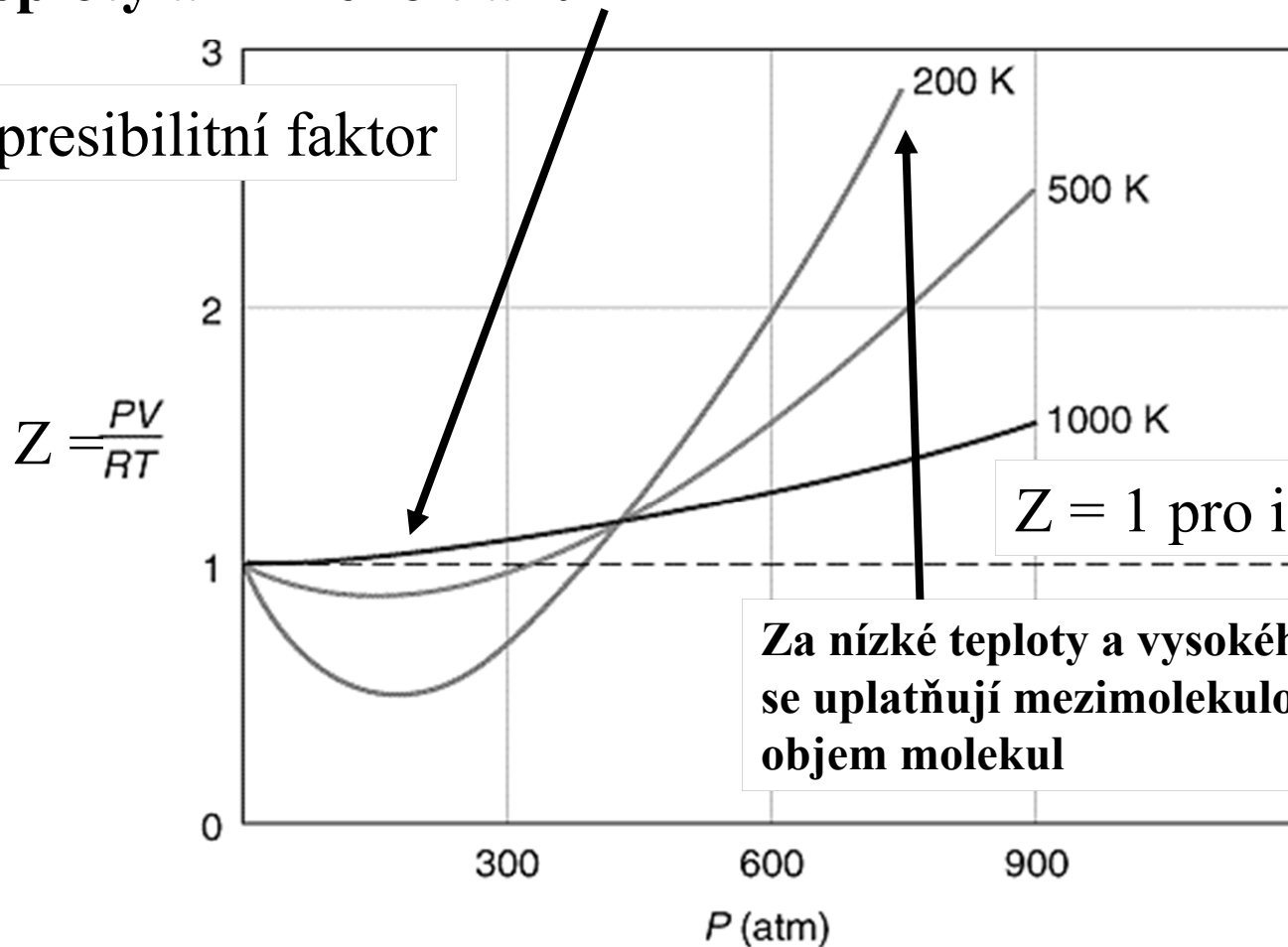
$$P_{\text{Ne}} = x_{\text{Ne}} P_{\text{celk}}$$

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

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

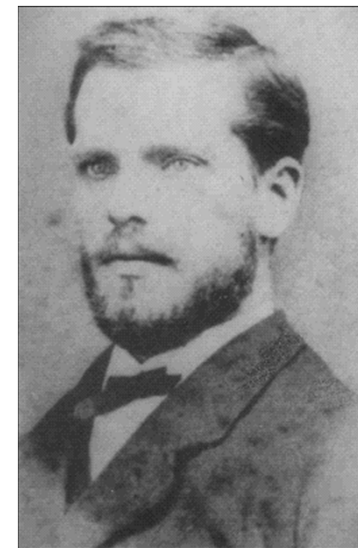
Van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu

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

V_m = molární objem plynu

b = vlastní objem molekul plynu (odečíst)

a = mezimolekulová přitažlivost (zvětšit p)



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

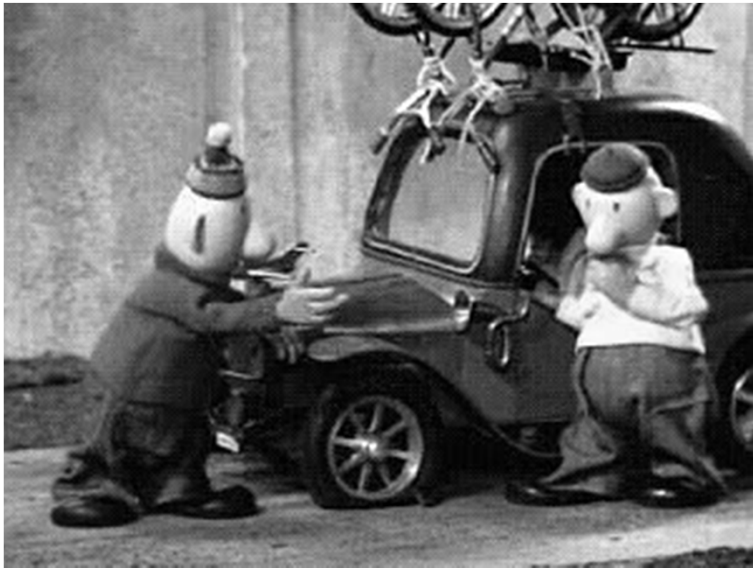
NP za chemii 1910

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

© 2000 How Stuff Works

Zkapalňování plynů

Kondenzace plynů

je podmíněna působením mezimolekulových 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. O₂, N₂, NH₃, CO₂, freony

N₂ (348 °C) O₂ (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.

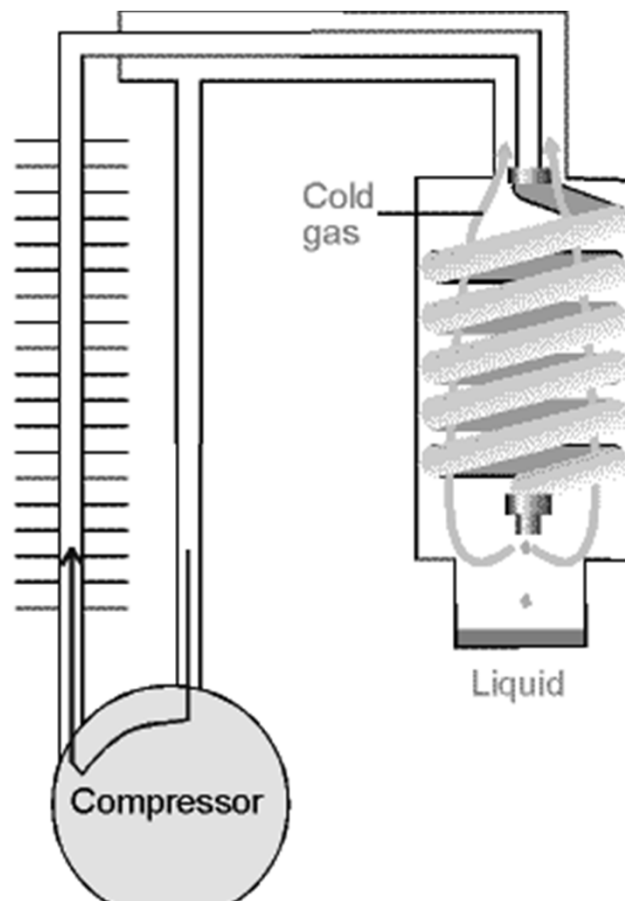
He (-273 °C)

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

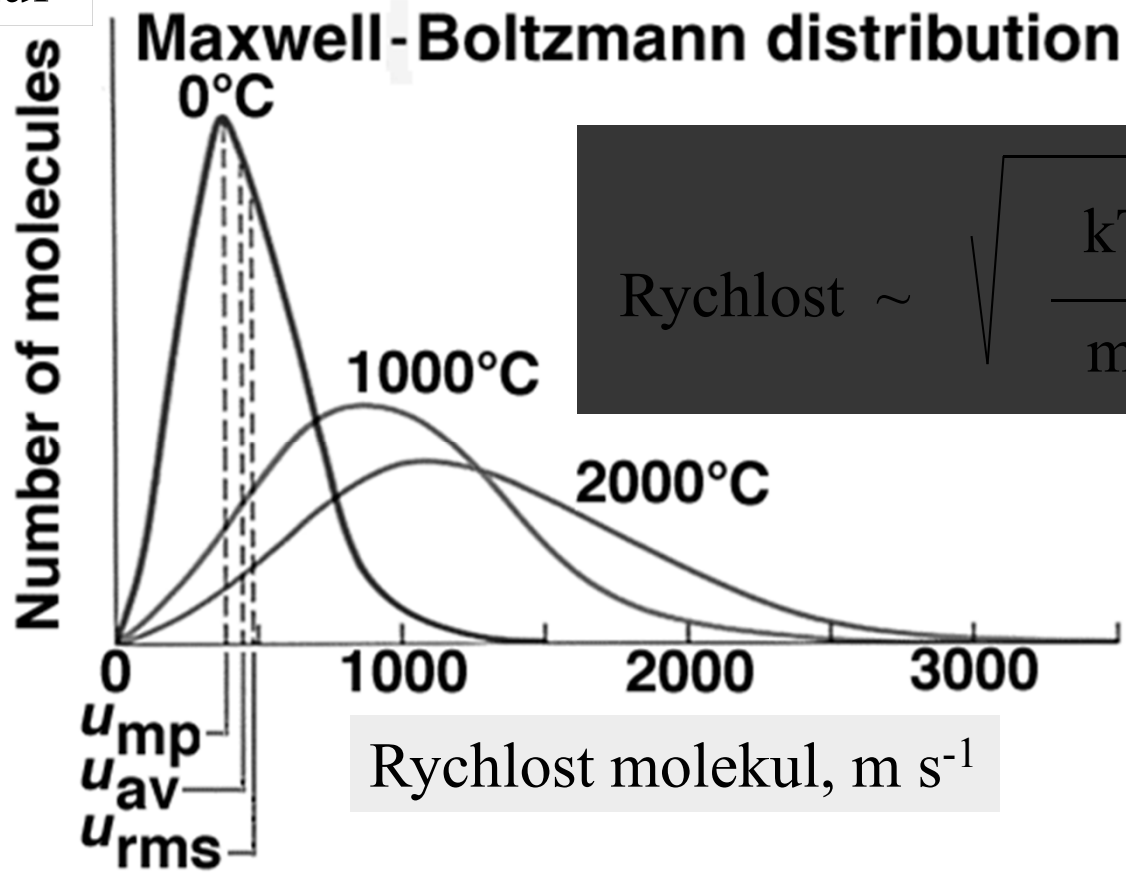
$\langle v \rangle$ = střední rychlost molekuly plynu

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

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

Nejpravděpodobnější rychlost

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

Průměrná rychlost

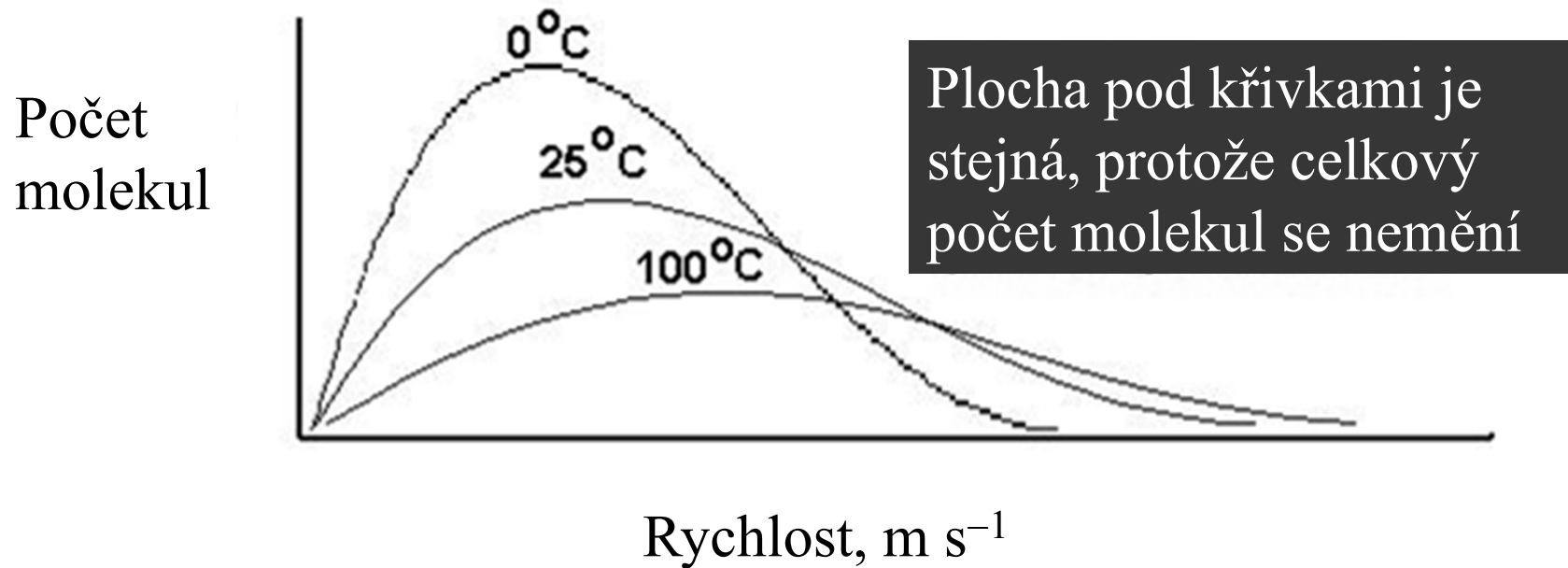
$$v_{\text{av}} = (8kT / \pi m)^{1/2}$$

Střední kvadratická rychlost

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

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

Kinetická teorie plynů

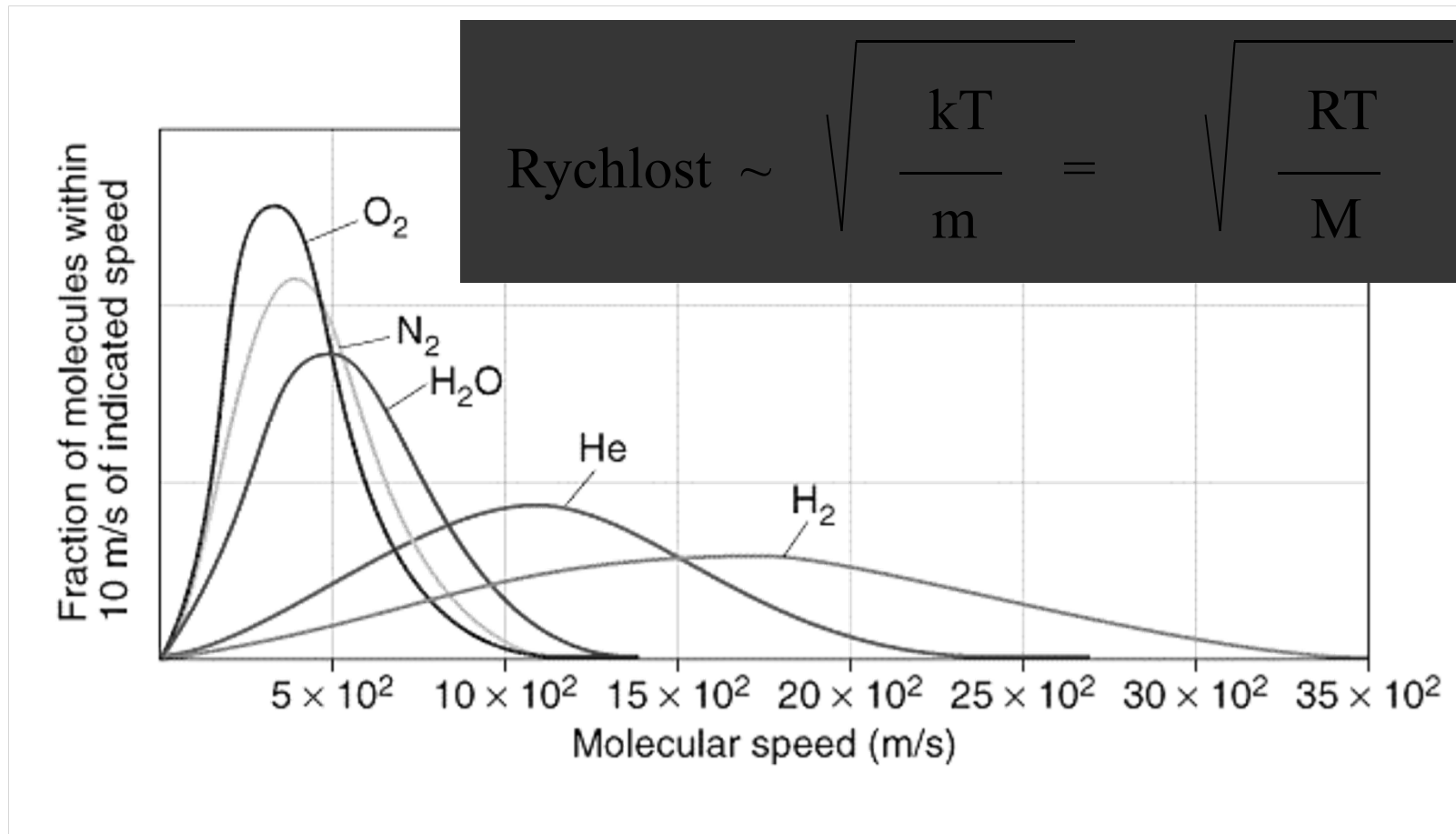


Žádná molekula nemá nulovou rychlost

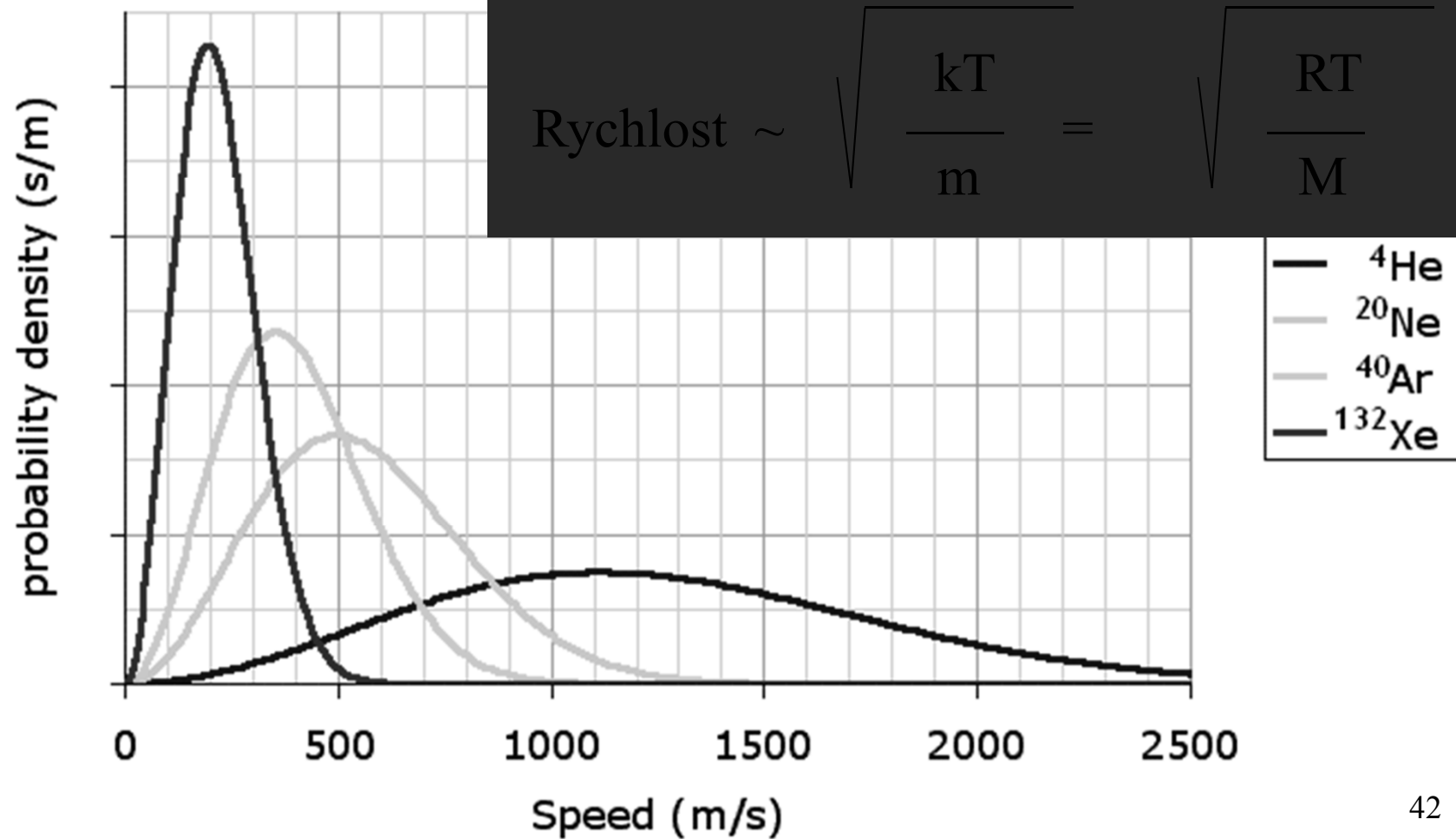
Maximální rychlost $\rightarrow \infty$

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

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

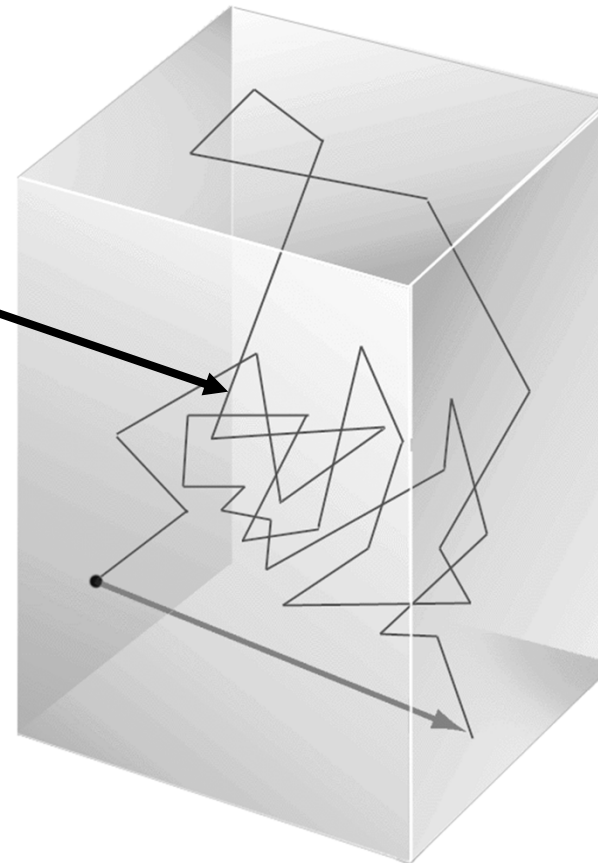
n = počet částic na m^3

r = poloměr molekuly

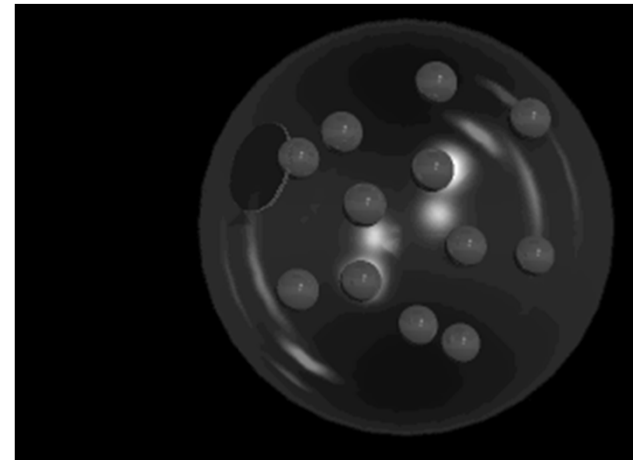
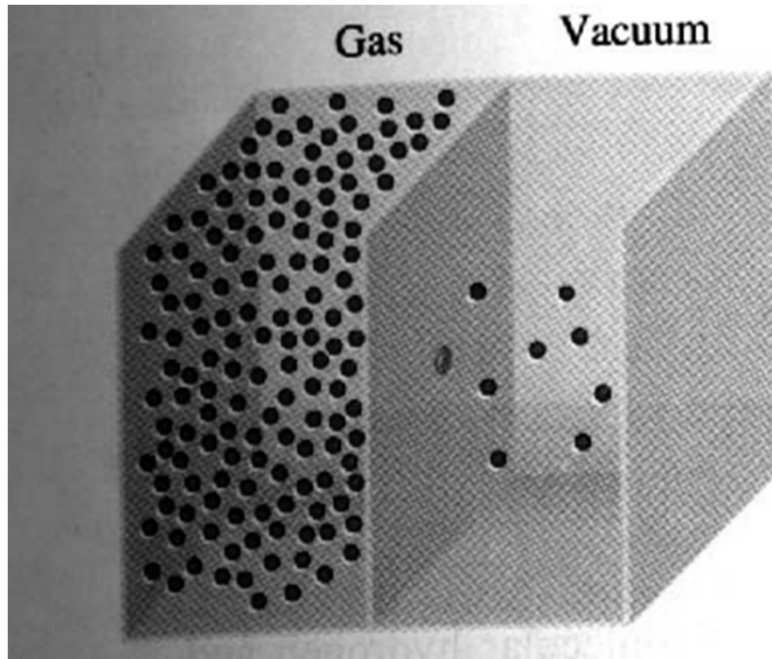
$$l = 500 - 1000 \text{ \AA}$$

Za laboratorních podmínek p, T

Viskozita, tepelná vodivost



Efuze



Grahamův zákon

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