

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 – vyšší hustota než vzduch



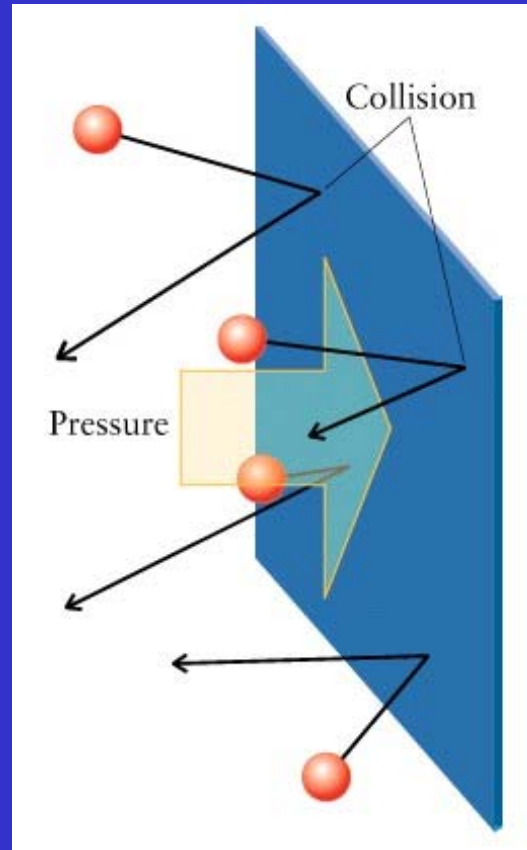
Johann Baptista van Helmont  
(1579 - 1644)

# 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

# Hydrostatický a atmosferický tlak

$$F = m g$$

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

Sloupec vzduchu

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

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

Gravitational  
force

$$p = h \rho g$$

h = výška sloupce

$\rho$  = hustota

Atmosferický tlak

$$101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

## Boyleův zákon

1662

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

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

Isotermický děj ( $T = \text{konst.}$ )

Nezávisí na druhu plynu, nebo více plynů ve směsi

Výjimka např. dimerizace  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$



Robert Boyle  
(1627 - 1691)

# Stlačení plynu za konstantní teploty

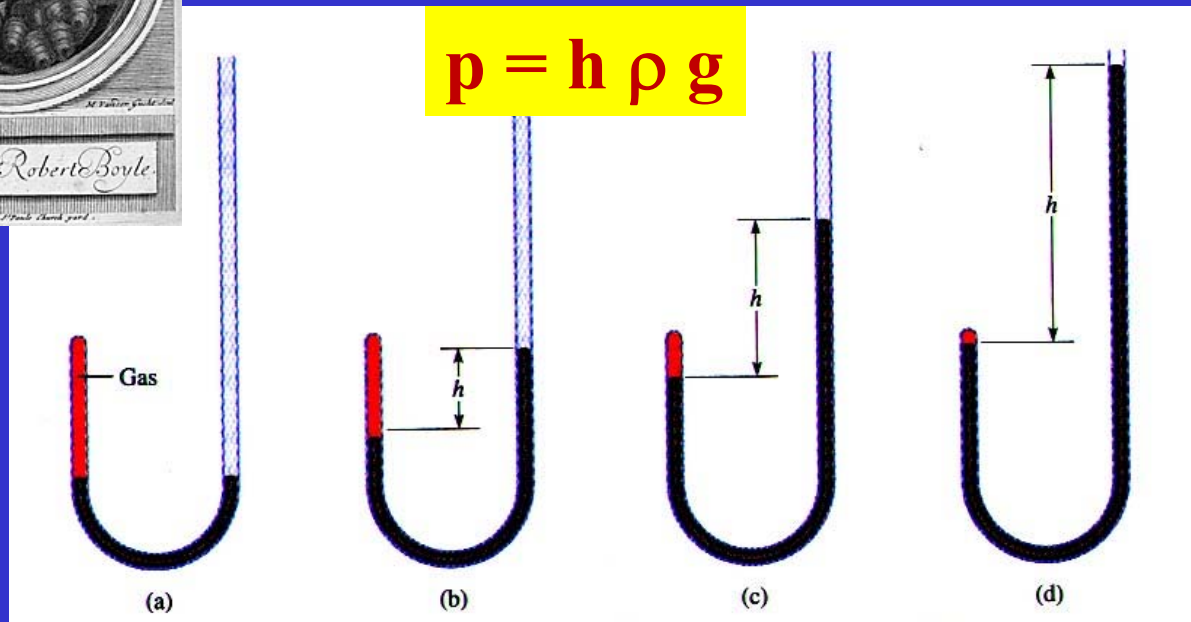


$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Za konstantní teploty

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

$$p = h \rho g$$



$\rho$  (hustota)

Voda

$$0,99707 \text{ g cm}^{-3}$$

Rtuť

$$13,534 \text{ g cm}^{-3}$$

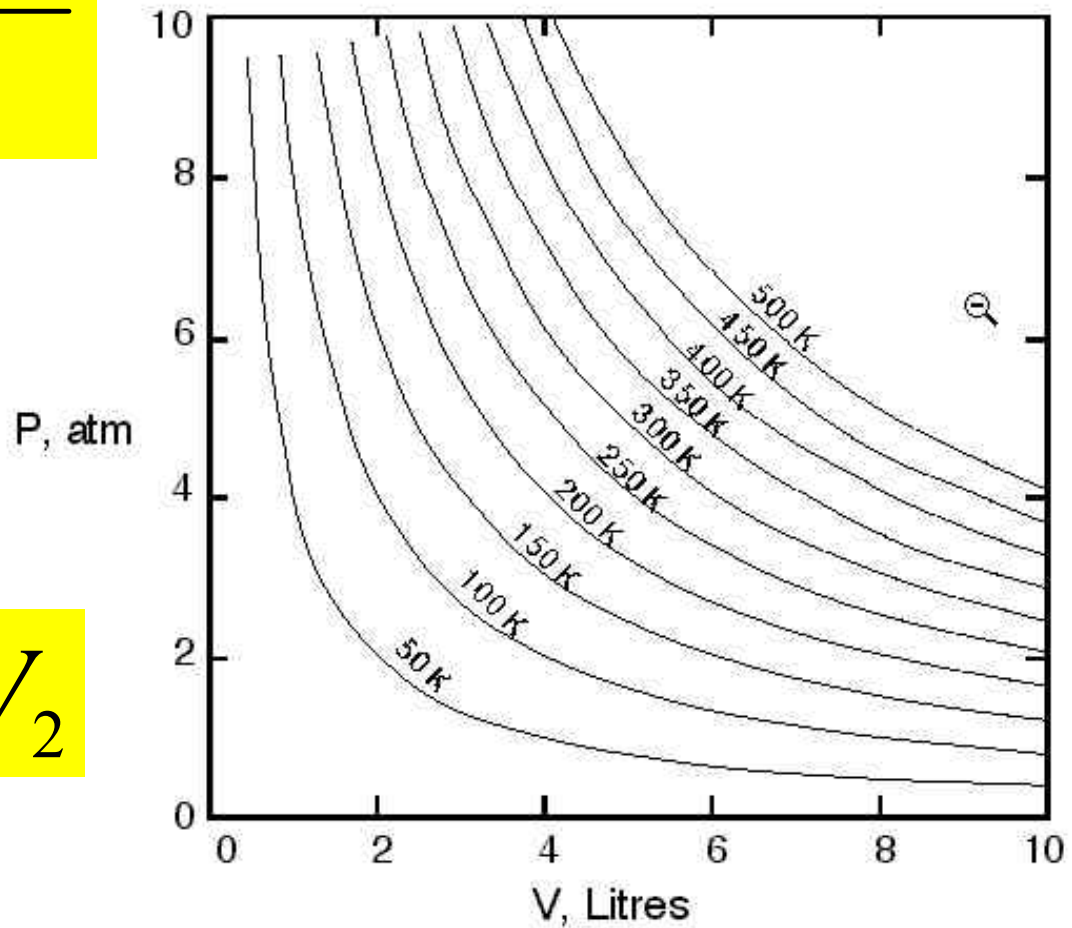
tlak roste

## Izotermy

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

T = konst.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$



## Amontonův zákon

1702 Tlak různých plynů se zvyšuje o stejný zlomek při stejném zvýšení teploty

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

$\alpha = 1/273$  koeficient tepelné rozpínivosti

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

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

Izochorický děj



Guillaume Amontons  
(1663 –1705)



# Charlesův-Gay-Lussakův 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<sub>2</sub> balon

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

$\alpha$  = koeficient tepelné roztažnosti  
 $t$  = teplota ve °C

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



Joseph Louis Gay-Lussac  
(1778 - 1850)

## Charlesův-Gay-Lussakovův zákon

$$V = a t + b$$

$t$  = teplota, °C

$p$  = konst.  
Isobarický děj

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

$$b/a = 273 \text{ °C}$$

Absolutní stupnice teploty

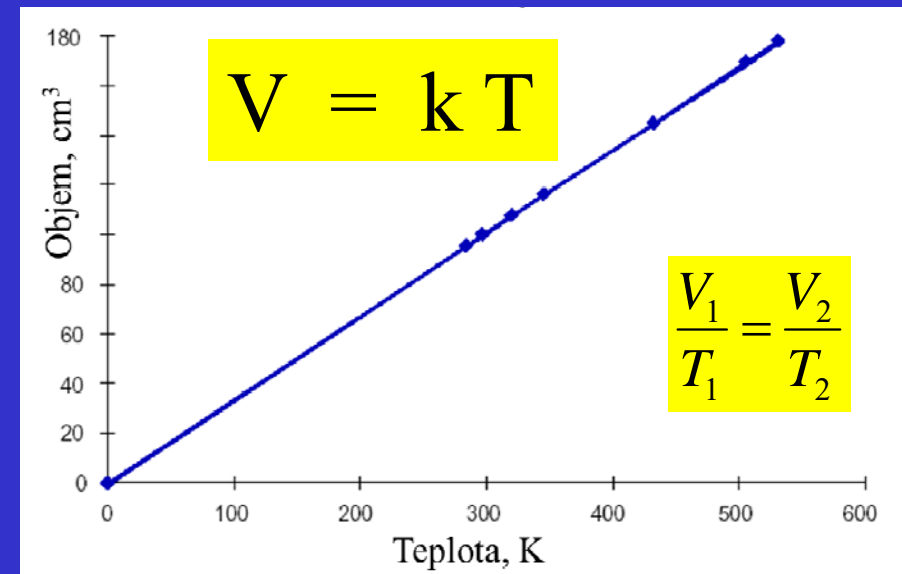
$$V = k T \text{ [K]}$$

$T$  = absolutní teplota

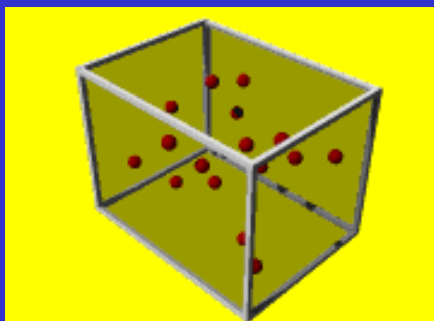
$$T = t + 273$$

### Pojem absolutní nuly

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



## Kinetická teorie plynů



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

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

Molekuly plynu narazí na stěny nádoby, odrazí se a předají impulz, tím se vytváří tlak plynu, který vyrovnává vnější tlak

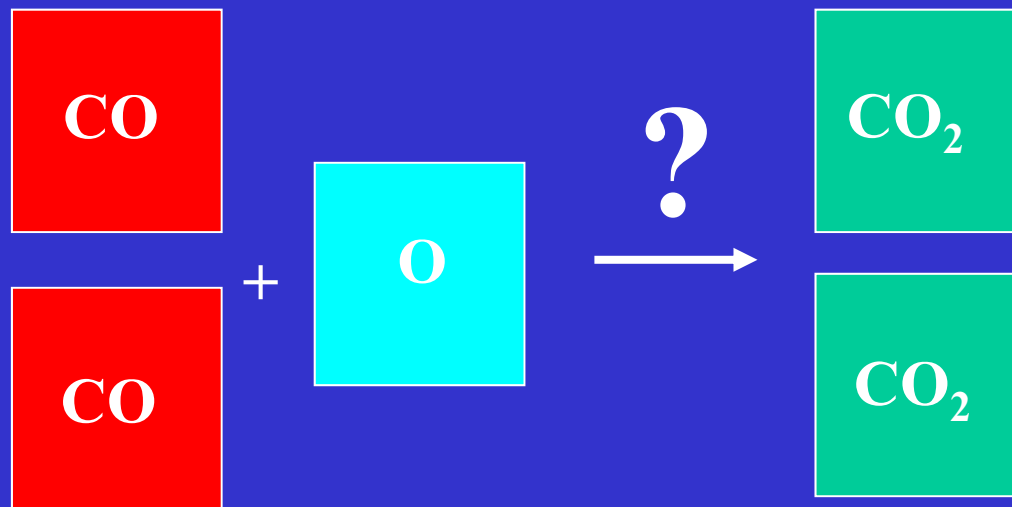
Pokud snížíme objem na polovinu, nárazy na stěnu jsou dvakrát častější a tlak je dvojnásobný

Pokud zvýšíme teplotu, nárazy na stěnu mají větší energii

## Zákon stálých objemů (Gay-Lussakův)

1809 Plyny se slučují v jednoduchých poměrech objemových a stejně tak vznikají i plynné produkty

2 objemy CO + 1 objem kyslíku → 2 objemy CO<sub>2</sub>



Aplikace Daltonovy atomové teorie  
a měření objemu plynů



Joseph Louis Gay-Lussac  
(1778 - 1850)

## Avogadrova hypotéza

1811 **A. Avogadro** z Daltonovy atomové teorie a Gay-Lussakova zákona a měření hustot plynů vyvodil:

- **Při stejné teplotě a tlaku obsahují stejné objemy různých plynů stejný počet částic**
- **Plyny jsou dvouatomové molekuly ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ )**

Nepřijato až do 1858,

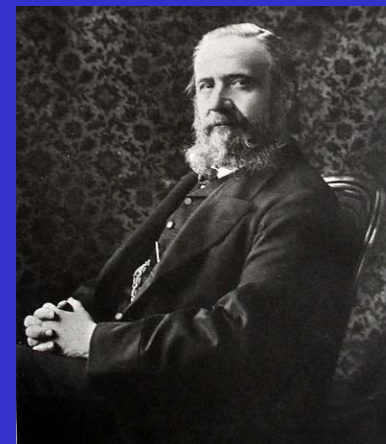
Cannizzaro znovu připomněl a rozpracoval

1860 První chemický kongres, Karlsruhe

Do 1858 voda = OH,  $A_r(\text{O}) = 8$  (J. Dalton)

Několik systémů atomových relativních hmotností

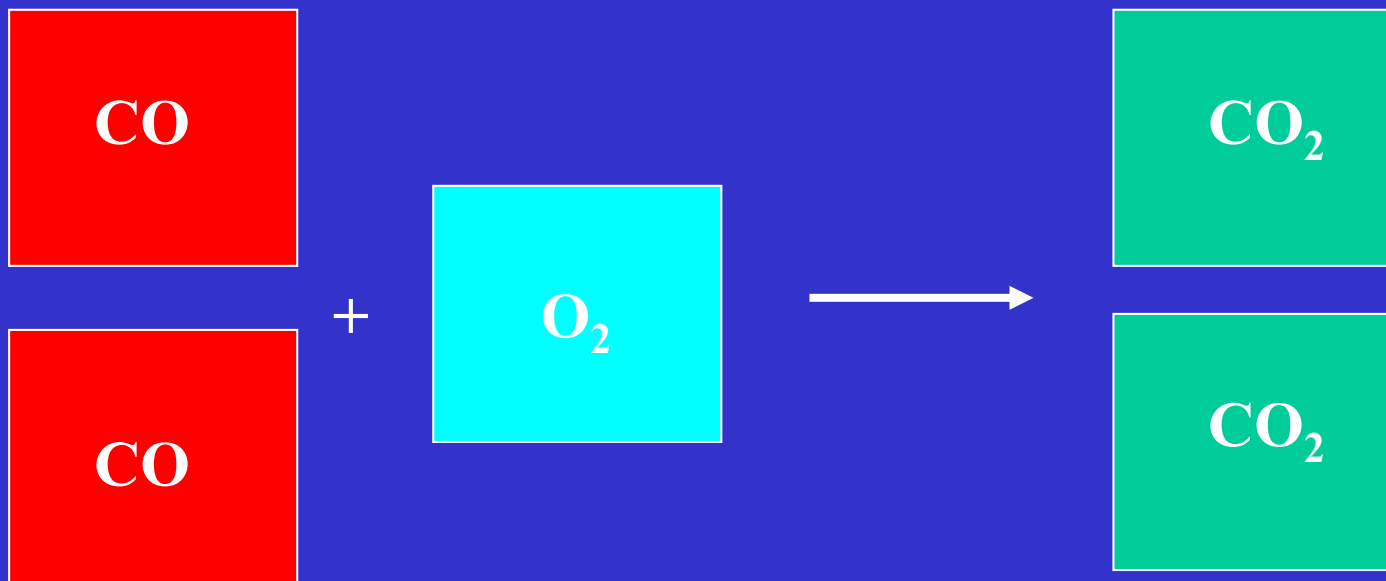
Po roce 1858 voda =  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $A_r(\text{O}) = 16$



Stanislao Cannizzaro  
(1826–1910)

## Avogadrova hypotéza + Zákon stálých objemů

- Při stejné teplotě a tlaku obsahují stejné objemy různých plynů stejný počet částic
- Plyny jsou dvouatomové molekuly
- Plyny se slučují v jednoduchých poměrech objemových a stejně tak vznikají i plynné produkty



## Avogadrův zákon

1811

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

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

Objem 1 molu ideálního plynu je **22,414 litru**  
při  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $101\,325\text{ Pa}$  (STP)

$V_M = 22,414\text{ l mol}^{-1}$  **molární objem ideálního plynu**

při  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\,000\text{ Pa}$  (1 bar)  $V_M = \mathbf{22,711\text{ l mol}^{-1}}$

při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $100\,000\text{ Pa}$  (1 bar)  $V_M = 24,790\text{ l mol}^{-1}$

při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $101\,325\text{ Pa}$  (1 atm)  $V_M = 24,465\text{ l mol}^{-1}$



Amadeo  
Avogadro  
(1776 - 1856)

Tedy tlak závisí na počtu molekul, teplotě, objemu

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

# 1 mol reálného plynu

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

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

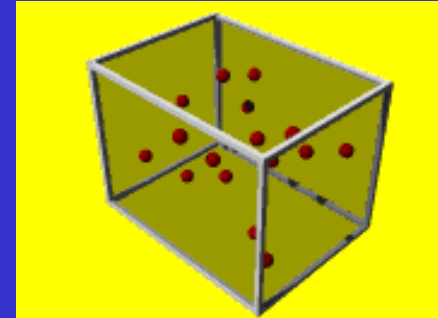


Ideal gas	22.41
Argon	22.09
Carbon dioxide	22.26
Nitrogen	22.40
Oxygen	22.40
Hydrogen	22.43

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

$$p V = n R T$$

$n$  = látkové množství plynu, mol

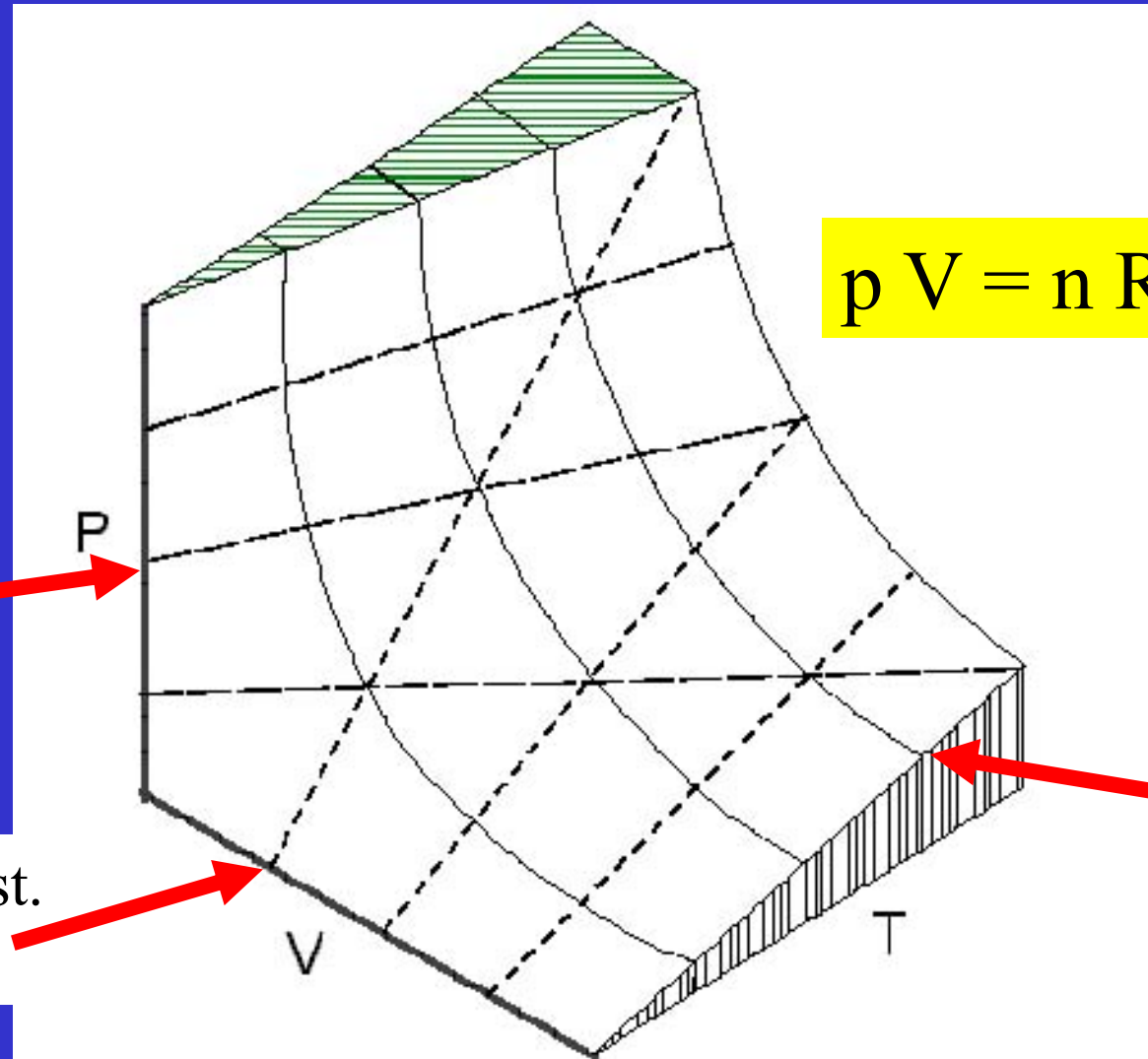
$R$  = plynová konstanta =  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

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

$$n/V = p / RT$$

# Rovnice ideálního plynu



$$p V = n R T$$

$p = \text{konst.}$   
izobara

$V = \text{konst.}$   
izochora

$T = \text{konst.}$   
izoterma

## Výpočet hustoty a $M_r$ plynu

$$p V = n R T$$

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

$$\rho = m/V = p M_r / R T$$

Hustota plynu (známe  $M_r$ )

$$M_r = \rho R T / p = \rho V_m$$

Molekulová hmotnost plynu

$$V_m = R T / p$$

## Parciální tlak, $p_i$

$p_i$  = Tlak komponenty ve směsi, kdyby byla v daném objemu sama, nezávislá na ostatních složkách

Molární zlomek

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$



$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} p_{celk}$$

$$\sum x_i = 1$$

Tlak plynu uzavřeného nad kapalinou

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

## 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

Směs He + Ne

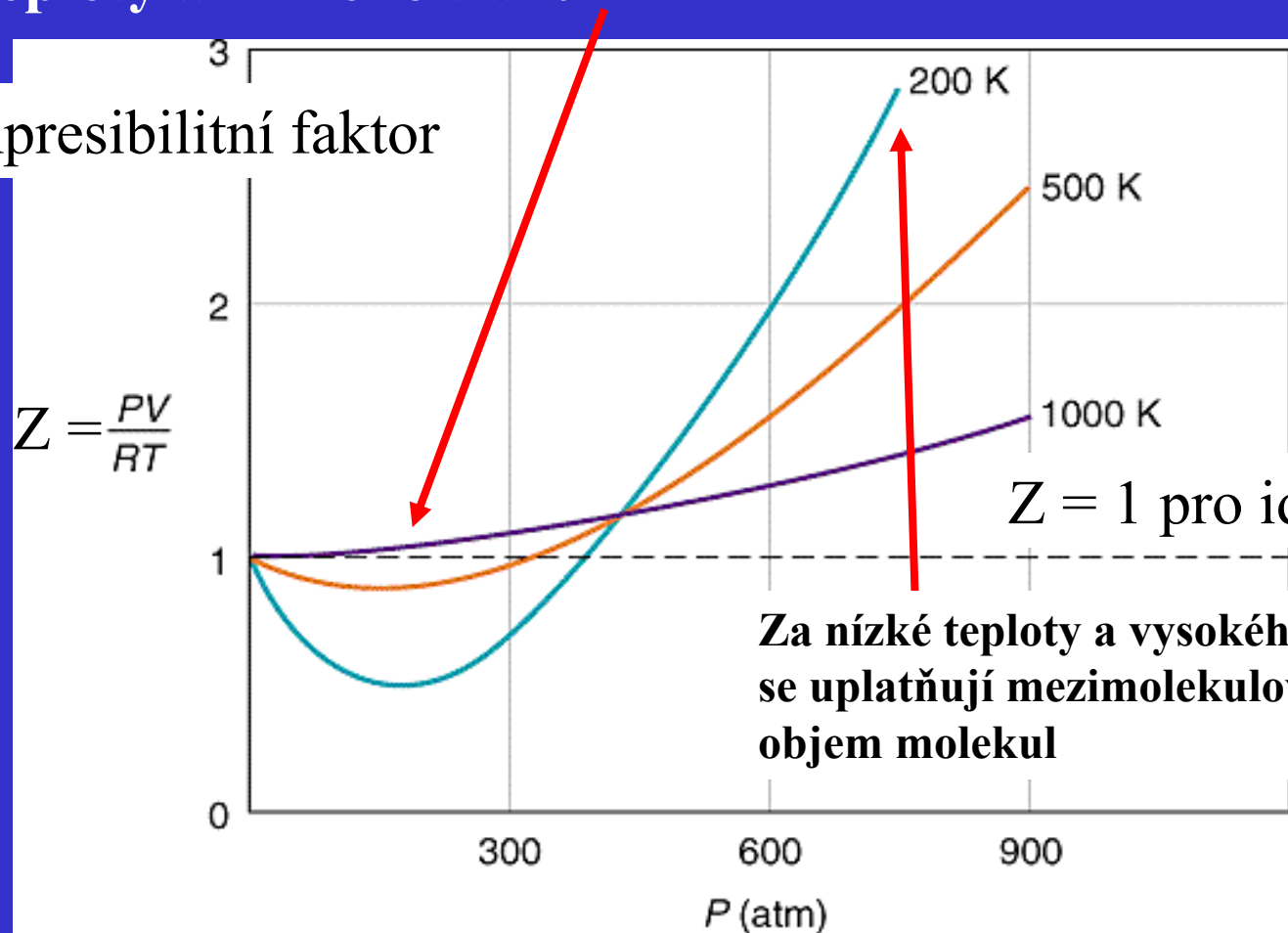
$$P_{\text{He}} = x_{\text{He}} P_{\text{celk}} \quad P_{\text{Ne}} = x_{\text{Ne}} P_{\text{celk}} \quad x_{\text{He}} + x_{\text{Ne}} = 1$$

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

## 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

$V_m / \text{l mol}^{-1}$		
	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)

$$p = 101,325 \text{ kPa}$$

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



## 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

# 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-Thompsonův efekt

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

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

Joule-Thompsonův 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** ( $dT > 0$ )

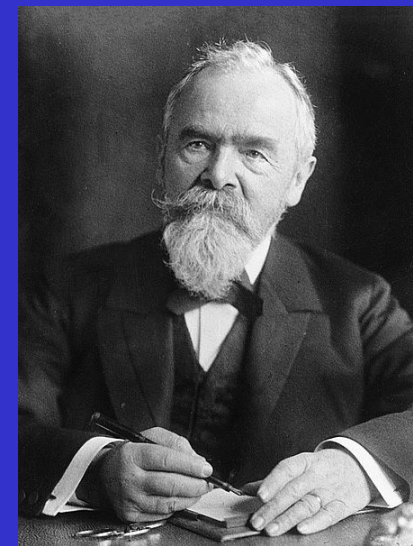
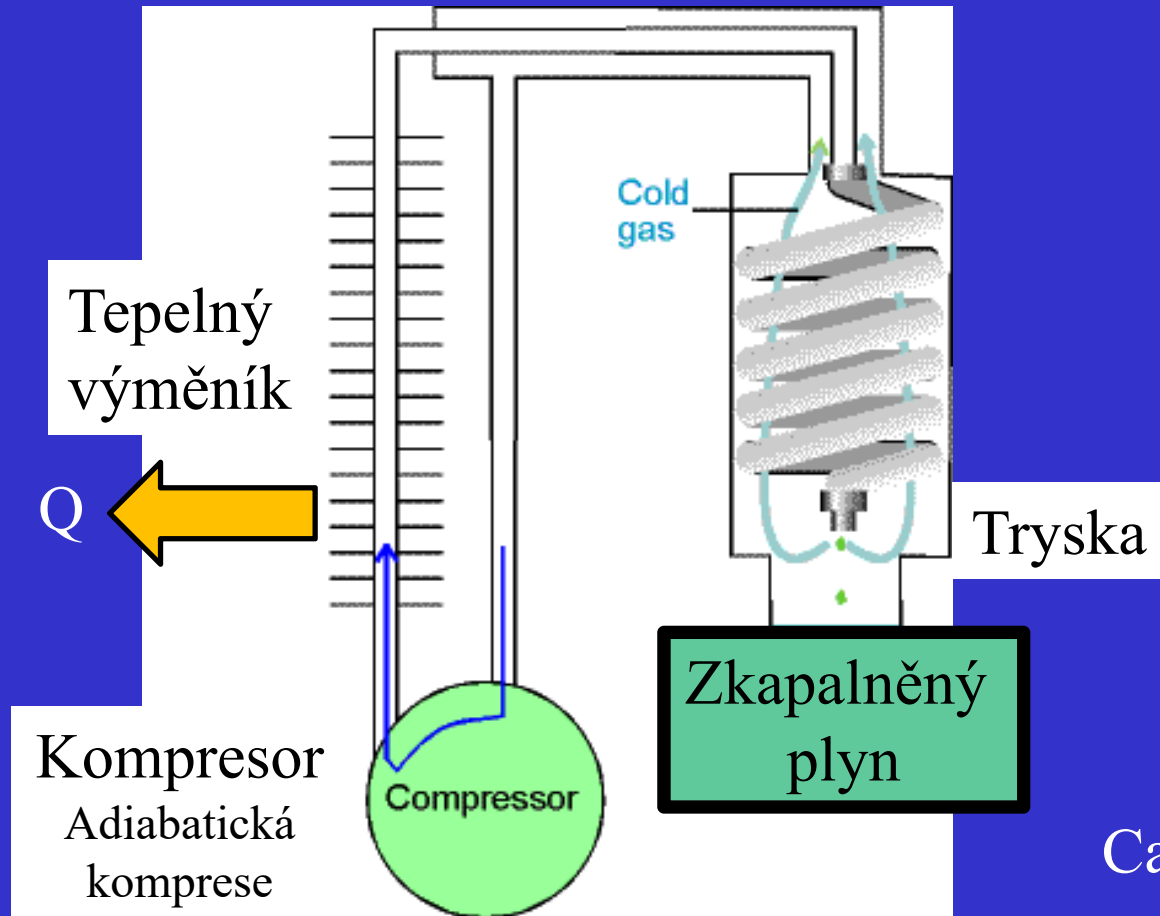
plyny nad J-T inverzní teplotou:  $H_2$ , He, Ne

$H_2$  ( $-71\text{ °C}$ )    $He$  ( $-222\text{ °C}$ )

Ve stlačeném plynu jsou odpuzivé interakce, které se při expanzi zruší, energie se uvolní = ohřátí, zvýšení  $E_{\text{kin}}$



# Zkapalňování plynů



Carl Paul Gottfried Linde  
(1842 - 1934)

Joule-Thompsonův efekt:  $\mu > 0$  **ochlazení**

## Kinetická teorie plynů

1738

Atomy a molekuly jsou v neustálém pohybu, naráží na stěny nádoby a vytváří tlak plynu, teplota je mírou intenzity tohoto pohybu, dodání tepla zvýší rychlost pohybu



Daniel Bernoulli  
(1700 - 1782)

1851 James P. Joule

Střední rychlost molekuly  $H_2$  při  $0\text{ }^\circ\text{C}$   
 $\langle v \rangle = 1,84 \cdot 10^3 \text{ m s}^{-1} = 6624 \text{ km h}^{-1}$

John Herapath 1820

John J. Waterston 1845

$$p = N m v^2$$

Statistická mechanika:

R. Clausius, J. C. Maxwell, L. E. Boltzmann

Distribuční funkce rychlostí

# Kinetická teorie plynů

Střední kinetická energie molekuly plynu

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

$m$  = hmotnost molekuly plynu

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

Střední kinetická energie všech plynů při dané teplotě  $T$  je stejná

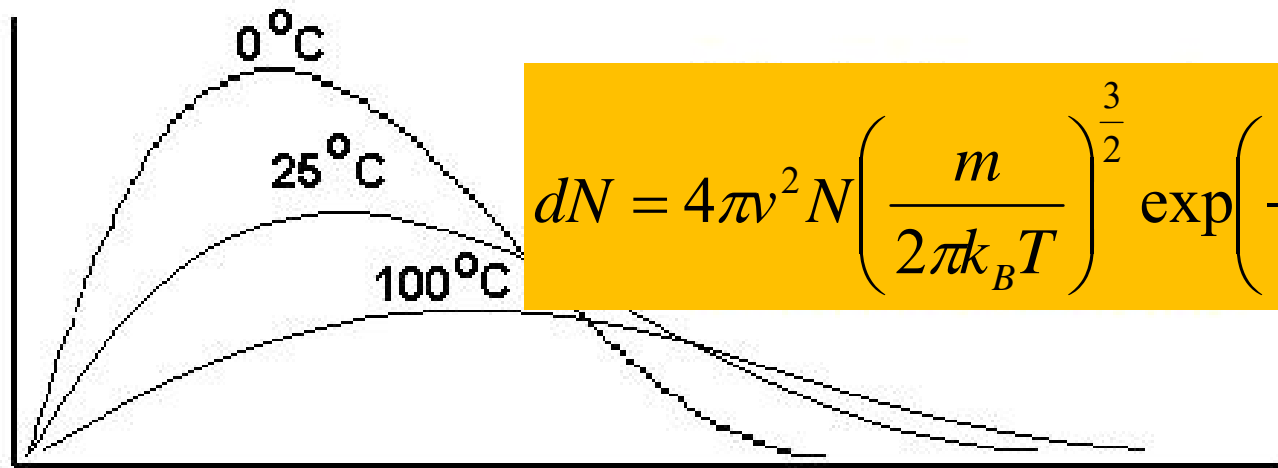
$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T$$



# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

## Distribuční funkce rychlostí

Počet molekul,  $N$

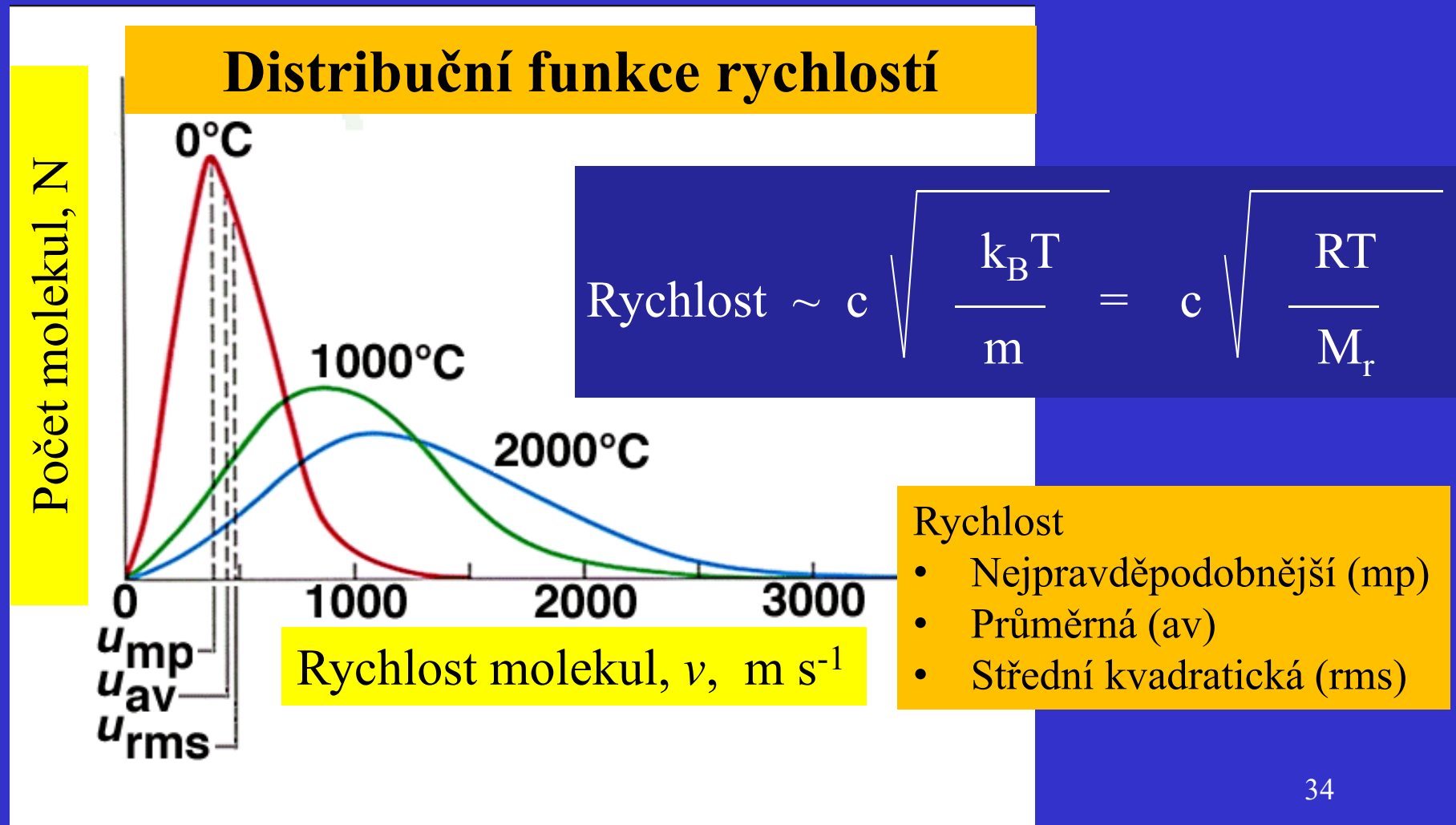


$$dN = 4\pi v^2 N \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left( -\frac{mv^2}{k_B T} \right) dv$$

Rychlost molekul,  $v$ ,  $\text{m s}^{-1}$

- Závisí na hmotnosti molekul,  $m$ , a teplotě,  $T$
- Žádná molekula nemá nulovou rychlost
- Maximální rychlost  $\rightarrow \infty$ , ale čím vyšší rychlost, tím méně molekul
- Zvýšení teploty – posun maxima k vyšším  $v$  a rozšíření
- Plocha pod křivkami stejná, celkový počet molekul se nemění

# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí



# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

## Distribuční funkce rychlostí

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

$$\text{Rychlost} \sim c \sqrt{\frac{k_B T}{m}} = c \sqrt{\frac{RT}{M_r}}$$

Nejpravděpodobnější rychlost

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

Průměrná rychlost

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

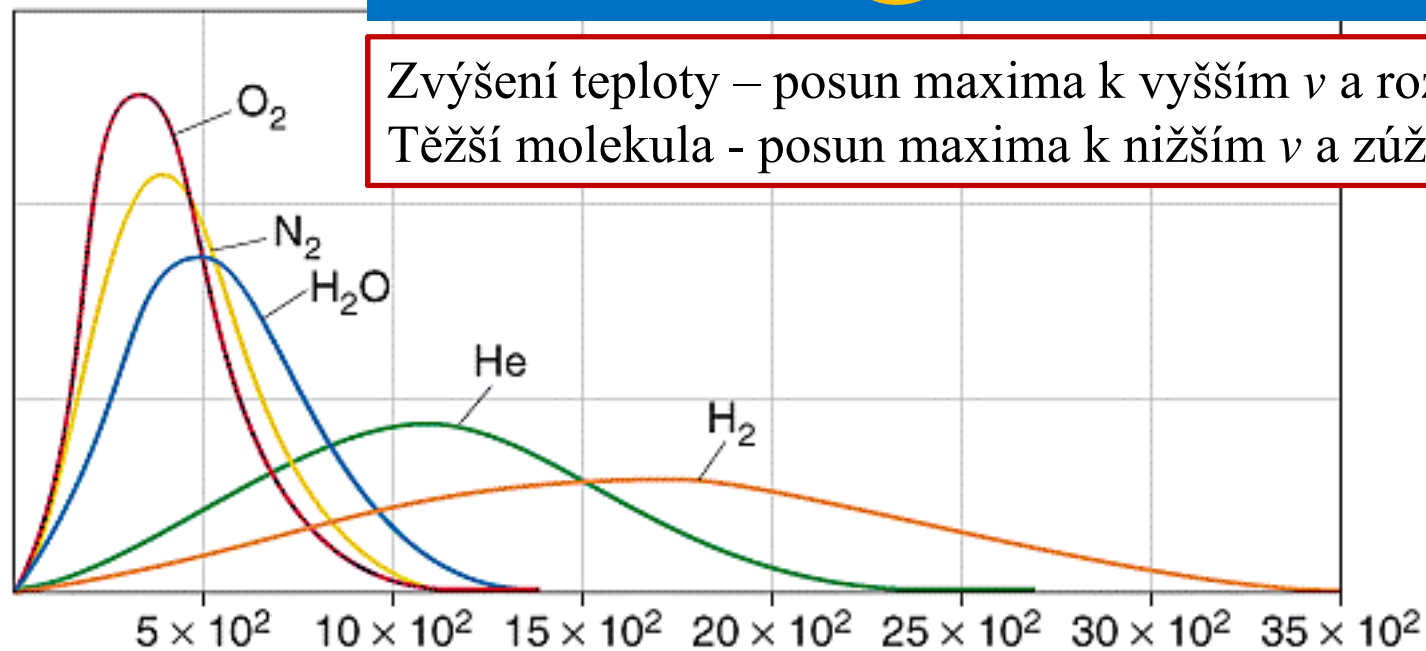
Střední kvadratická rychlost

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

# Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí

$$\text{Rychlost} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{RT}{M_r}}$$

Počet molekul



Zvýšení teploty – posun maxima k vyšším  $v$  a rozšíření  
Těžší molekula - posun maxima k nižším  $v$  a zúžení

Rychlost molekul, m s<sup>-1</sup>

## Střední volná dráha

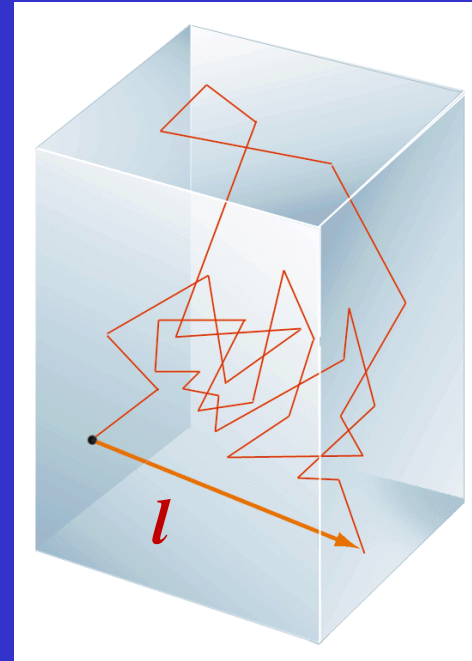
### Střední volná dráha, $l$

- průměrná vzdálenost mezi dvěma srážkami
- nepřímo úměrná počtu částic v jednotce objemu – tlaku plynu
- závisí na teplotě

$$l = konst \left( \frac{1}{n\pi(2r)^2} \right)$$

$n$  = počet částic na  $m^3$   
 $r$  = poloměr molekuly

$l = 500\text{--}1000 \text{ \AA}$  (za laboratorních  $p, T$ )



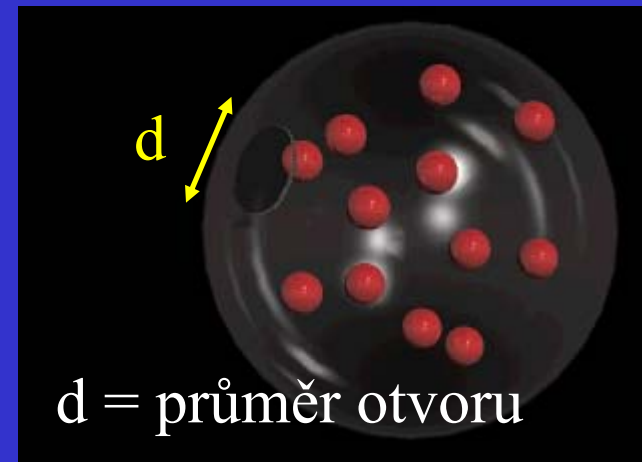
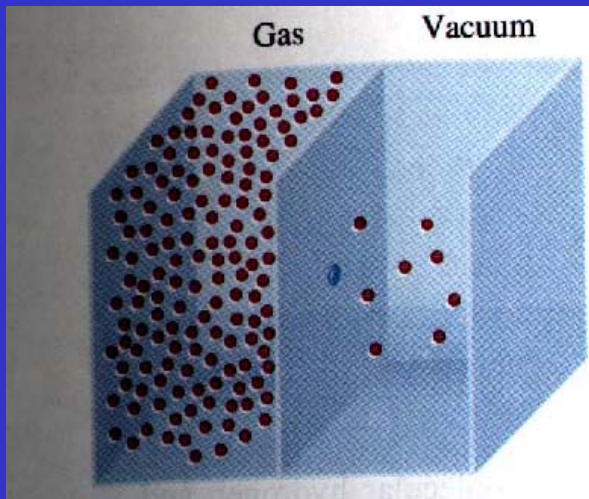
Viskozita, tepelná vodivost,  
difuzivita

# Efuze

Knudsenova efuze do vakua

$$K_n = l / d \gg 1$$

molekuly se  
navzájem nesrážejí



## Grahamův zákon

těžší molekuly unikají pomaleji

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$