

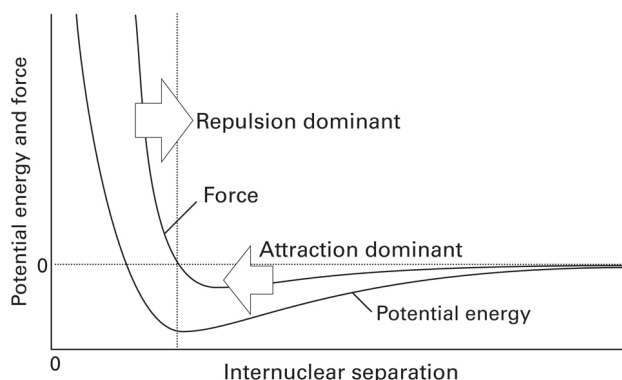
CHEMIA FIZYCZNA

ZESTAW 1

GAZ RZECZYWISTY

Gazy rzeczywiste wykazują odchylenia od zachowania gazu doskonałego, ponieważ ich cząsteczki oddziałują z sobą. Siły odpychające pomiędzy nimi sprzyjają rozprężaniu, natomiast siły przyciągające - sprężaniu gazu.

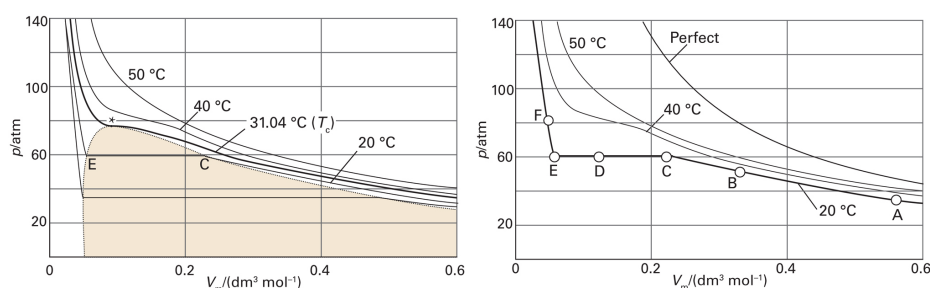
Siły odpychające między cząsteczkami są znaczące jedynie wówczas, gdy cząsteczki prawie się stykają. Są one oddziaływaniami bliskiego zasięgu, nawet w skali wyznaczonej przez średnice cząsteczek (Rys. 1). Odpychanie staje się istotne jedynie wtedy, gdy cząsteczki są średnio bardzo blisko siebie, jak to ma miejsce pod wysokim ciśnieniem, kiedy duża liczba cząsteczek zajmuje małą objętość. Z drugiej strony międzycząsteczkowe siły przyciągające mają względnie większy zasięg działania i są efektywne w odległości kilku średnic cząsteczkowych. Odgrywają one rolę już wtedy, gdy cząsteczki znajdują się blisko siebie, lecz niekoniecznie się stykają, a znikają, gdy cząsteczki są z dala od siebie (prawa strona na Rys 1). Siły międzycząsteczkowe nabierają znaczenia w niskiej temperaturze, gdy cząsteczki poruszają się z tak małą średnią prędkością, iż mogą się łączyć.



Rysunek 1: Zależność energii potencjalnej dwóch cząsteczek od ich odległości

Rozważmy, co się stanie, gdy ściśniemy (zmniejszając objętość) próbkę gazu będącego początkowo w stanie oznaczonym A na Rys. 2, naciskając tłok przy stałej temperaturze. Blisko stanu A ciśnienie gazu wzrasta w przybliżeniu zgodnie z prawem Boyle’a. Znaczące odchylenia od tego prawa zaczynają się pojawiać, gdy objętość zostaje zmniejszona do stanu B. W punkcie C (ciśnienie ditlenku węgla wynosi w nim ok. 60 atm) gaz traci wszelkie podobieństwa do gazu doskonałego i nagle przesuwający się tłok nie powoduje żadnego wzrostu ciśnienia. Ten stan reprezentuje pozioma linia CDE. Analiza zawartości naczynia wykazuje, że na lewo od punktu C pojawia się ciecz i występują dwie fazy rozdzielone wyraźną granicą. Gdy objętość maleje od C przez D do E, ilość cieczy rośnie. Gaz nie stawia dodatkowego oporu tłokowi, gdyż reakcją na jego przesuw jest skraplanie. Ciśnienie odpowiadające linii CDE, gdy ciecz i para są w równowadze, nazywamy prężnością pary cieczy w temperaturze doświadczenia.

W punkcie E gaz jest całkowicie skroplony, a tłok spoczywa na powierzchni cieczy. Dalsza zmiana objętości wymaga już przyłożenia bardzo dużego ciśnienia, co obrazuje gwałtowny wzrost krzywej na lewo od punktu E. Nawet niewielka zmiana objętości od E do F wymaga teraz znacznego wzrostu ciśnienia.



Rysunek 2: Doświadczalne izotermy CO_2 dla kilku temperatur. Izoterma krytyczna dla $31,1^\circ\text{C}$

Współczynnik ściśliwości

Do ilościowego opisu przedstawionych obserwacji wprowadzamy współczynnik ściśliwości, Z , który jest równy stosunkowi zmierzonej objętości molowej gazu, $V_m = V/n$, do objętości molowej gazu doskonałego V_m° przy tym samym ciśnieniu i temperaturze:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad (1)$$

Oczywiście, dla gazów doskonałych ($n = 1\text{mol}$):

$$V_m^\circ = \frac{RT}{p}$$

stąd:

$$pV_m = RTZ$$

Ponieważ dla gazu doskonałego w każdych warunkach $Z = 1$, odchylenia Z od 1 stanowią miarę niedoskonałości gazów rzeczywistych.

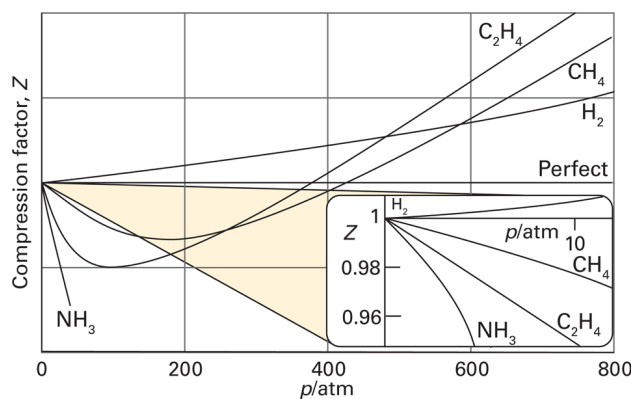
Na Rys. 3 przedstawiono wykresy doświadczalnych wartości Z dla wybranych gazów. Pod bardzo niskim ciśnieniem wszystkie gazy wykazują $Z \approx 1$ i zachowują się prawie jak gaz doskonały. Pod wysokim ciśnieniem $Z > 1$ dla wszystkich gazów, co oznacza, że mają one większą objętość molową niż gaz doskonały. Dominują wówczas siły odpychające. Pod umiarkowanym ciśnieniem dla większości gazów $Z < 1$, co oznacza, że siły przyciągające zmniejszają ich objętość molową w stosunku do gazu doskonałego.

Równanie van der Waalsa

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (2)$$

Równanie to często przedstawia się w funkcji objętości molowej ($V_m = V/n$):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3)$$



Rysunek 3: $Z = f(p)$ dla $T=273 \text{ K}$. Nawet gdy $p \rightarrow 0$ nachylenia krzywych są różne

Stałe a i b noszą nazwę współczynników van der Waalsa: a wyraża siłę oddziaływań przyciągających pomiędzy cząsteczkami, natomiast b - odpychających. Są one charakterystyczne dla danego gazu, lecz nie zależą od temperatury. Chociaż stałe a i b nie są dokładnie zdefiniowanymi właściwościami cząsteczkowymi, są one skorelowane z takimi właściwościami fizycznymi jak temperatura krytyczna, prężność par i entalpia parowania, które odzwierciedlają siłę oddziaływań międzycząsteczkowych.

Podstawowe cechy równania van der Waalsa:

1. W wysokiej temperaturze i przy dużych objętościach molowych otrzymujemy izotermy gazu doskonałego.
2. Ciecze i gazy współistnieją z sobą, gdy siły spójności i odpychania się równoważą.
3. Stałe krytyczne są związane ze współczynnikami van der Waalsa:

$$V_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

Stałe krytyczne:

Izoterma dla temperatury T_c (dla CO_2 304,19 K, czyli 31,04°C) odgrywa szczególną rolę w teorii stanów skupienia. Izotermy położone nieco poniżej T_c zachowują się tak, jak to wcześniej opisano, tj. pod pewnym ciśnieniem gaz skrapla się w ciecz oddzieloną od gazu wyraźną granicą. Jednak jeżeli kompresja zachodzi w temperaturze T_c , to powierzchnia graniczna tych faz się nie pojawia, a objętości odpowiadające punktom położonym na końcach poziomej części izotermy zbiegają się w jeden punkt, zwany punktem krytycznym. Temperaturę, ciśnienie i objętość molową w tym punkcie nazywamy odpowiednio temperaturą krytyczną T_c , ciśnieniem krytycznym p_c i krytyczną objętością molową V_c substancji. Parametry te noszą łączną nazwę stałych krytycznych substancji.

Zadania

- 1C.1(b) Oblicz ciśnienie wywierane przez 1,0 mol H_2S zachowującego się jak gaz van der Waalsa w następujących warunkach: (i) 273,15 K i 22,414 dm³, (ii) 500 K i 150 cm³.
- 1C.2(b) Wyraż wartość parametrów z równania van der Waalsa: $a = 1,32 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ i $b = 0,0436 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ w podstawowych jednostkach układu SI.
- 1C.3(b) Gaz w temperaturze 350 K i pod ciśnieniem 12 atm ma objętość molową o 12% większą niż obliczona z równania stanu gazu doskonałego. Oblicz (i) współczynnik ściśliwości w tych warunkach, (ii) objętość molową gazu. Jakiego typu oddziaływania (odpychające czy przyciągające) przeważają w próbce? (*Odpowiedź uzasadnij.*)
- 1C.4(b) Butle ze sprężonym gazem napełnia się typowo do ciśnienia 200 bar. Jaka będzie objętość molowa tlenu pod tym ciśnieniem w temperaturze 25°C, obliczona na podstawie (i) równania stanu gazu doskonałego, (ii) równania van der Waalsa? Dla tlenu: $a = 1,364 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$, $b = 3,19\cdot 10^{-2} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 1C.5(b) Współczynnik ściśliwości gazu wynosi 0,86 w temperaturze 300 K i pod ciśnieniem 20 atm. Oblicz (i) objętość zajmowaną przez 8,2 mmola tego gazu w podanych warunkach i (ii) przybliżoną wartość drugiego współczynnika wirialnego B w temperaturze 300 K.
- 1C.6(b) Parametry krytyczne etanu wynoszą: $p_c = 48,2 \text{ atm}$, $V_c = 148 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ i $T_c = 305,4 \text{ K}$. Oblicz współczynniki w równaniu van der Waalsa dla tego gazu i oszacuj promień cząsteczki (r).

- 1C.7(b) Użyj współczynników van der Waalsa dla siarkowodoru do obliczenia przybliżonych wartości (i) temperatury Boyle’a dla tego gazu na podstawie równania $T_B = a/(Rb)$ oraz (ii) promienia cząsteczki H_2S traktowanej jako kula.
- 1C.8(b) Wyznacz wartości ciśnienia i temperatury, dla których 1,0 mol (i) H_2S , (ii) CO_2 , (iii) Ar będzie w stanie odpowiadającym stanowi 1,0 mola N_2 pod ciśnieniem 1,0 atm w temperaturze 25°C .
- 1C.9(b) Pewien gaz spełnia równanie van der Waalsa dla $a = 0,76 \text{ m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$. Jego objętość molowa wynosi $4,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ w temperaturze 288 K i pod ciśnieniem 4,0 MPa. Oblicz, na podstawie tych informacji, wartość współczynnika b. Ile wynosi wartość współczynnika ściśliwości tego gazu w podanych warunkach?

	$a/\text{atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$	$b/10^{-2}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
Ar	1,337	3,20
H ₂ S	4,484	4,34
C ₂ H ₂	4,552	5,82
He	0,0341	2,38
C ₂ H ₄	5,507	6,51
Kr	5,125	1,06
C ₂ H ₆	18,57	11,93
N ₂	1,352	3,87
CH ₄	14,61	4,31
Ne	0,205	1,67
Cl ₂	6,260	5,42
NH ₃	4,169	3,71
CO	1,453	3,95
O ₂	1,364	3,19
CO ₂	3,610	4,29
SO ₂	6,775	5,68
H ₂	0,242	2,65
Xe	4,137	5,16
H ₂ O	5,464	3,05

Tablica 1: Współczynniki van der Waalsa