

CHEMIA FIZYCZNA

ZESTAW 1

GAZ DOSKONAŁY

W opisie molekularnym gaz doskonały stanowi zbiór cząsteczek, które są w nieustannym ruchu i które oddziałują znacząco ze sobą jedynie wtedy, gdy się zderzają.

Stan fizyczny próbki dowolnej substancji jest określony przez jej parametry fizyczne. Dwie próbki tej samej substancji, które mają te same parametry fizyczne, znajdują się w tym samym stanie. Zmienne niezbędne do określenia stanu układu to: liczność substancji n , zajmowana objętość V , ciśnienie p i temperatura T .

Ciśnienie - siła wywierana przez gaz na ścianki naczynia wynika z ich ciągłego bombardowania przez cząsteczki gazu. Zderzenia te są tak liczne, że wypadkowa siła będąca ich wynikiem przejawia się jako stałe ciśnienie.

Jednostki ciśnienia w odniesieniu do 1 Pa:

Nazwa	Symbol	Wartość
paskal	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
bar	bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
atmosfera	atm	$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ kPa}$
tor	Tr	$1 \text{ Tr} = (101325/760) = 133,32 \dots \text{ Pa}$
milimetr słupa rtęci	mmHg	$1 \text{ mmHg} = 133,322 \text{ Pa}$
funt na cal kwadratowy	psi	$1 \text{ psi} = 6,894\,757 \dots \text{ kPa}$

Tabela 1: Jednostki ciśnienia w odniesieniu do 1 Pa

Równanie stanu - stan czystej substancji zostaje (w zasadzie) określony przez podanie wartości n , V , p i T . Doświadczalnie stwierdzono jednak, że

wystarczy podanie jedynie trzech spośród tych zmiennych, bo wtedy czwarta wielkość jest ustalona. Faktem doświadczalnym jest, że każda substancja jest opisana przez równanie stanu, tzn. równanie, które określa relacje pomiędzy tymi czterema wielkościami. Ogólna postać równania stanu to:

$$p = f(T, V, n) \quad (1)$$

Równanie to mówi nam, że przy znanych wartościach n , T , i V dla danej substancji, także wartość ciśnienia jest ściśle określona. Każdą substancję opisuje jej własne równanie stanu, ale dokładna postać równania znana jest tylko dla kilku specyficznych przypadków. Jednym z takich bardzo ważnych przypadków jest równanie stanu gazu doskonałego, które ma postać:

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \text{lub w bardziej znanej formie:} \quad pV = nRT \quad (2)$$

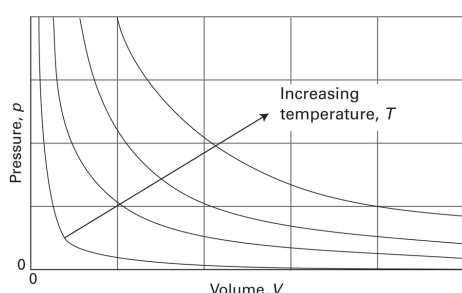
przy czym R jest stałą niezależną od rodzaju gazu - tzw. uniwersalna stała gazowa. W Tabeli 2 przedstawiono wartości stałej gazowej R w zależności od użytego systemu jednostek.

R	
8,31447	J · K ⁻¹ · mol ⁻¹
8,20574 · 10 ⁻²	dm ³ · atm · K ⁻¹ · mol ⁻¹
8,31447 · 10 ⁻²	dm ³ · bar · K ⁻¹ · mol ⁻¹
8,31447	m ³ · Pa · K ⁻¹ · mol ⁻¹
62,364	dm ³ · Tr · K ⁻¹ · mol ⁻¹
1,98721	cal · K ⁻¹ · mol ⁻¹

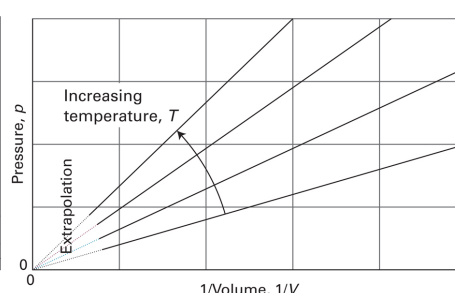
Tabela 2: Wartości stałej gazowej $R = N_A/k_B$

Prawa gazowe:

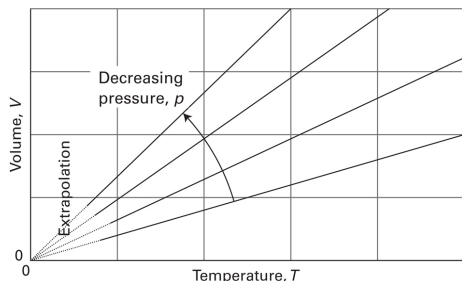
- Boyle'a, $pV = \text{const}$, dla: $n, T = \text{const}$
- Charlesa, $V = \text{const} \cdot T$, dla: $n, p = \text{const}$
- Gay-Lussaca, $p = \text{const} \cdot T$, dla: $n, V = \text{const}$
- Avogadra, $V = \text{const} \cdot n$, dla: $p, T = \text{const}$



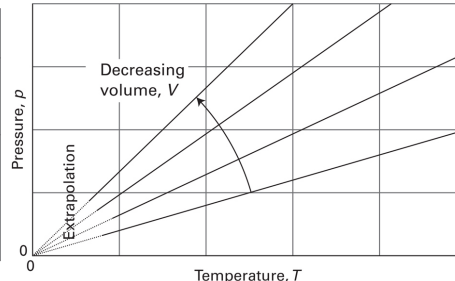
(a) Boyle'a w $p = f(V)$



(b) Boyle'a w $p = f(1/V)$



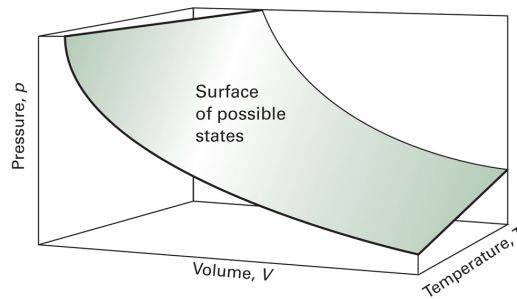
(c) Gay-Lussaca w $V = f(T)$



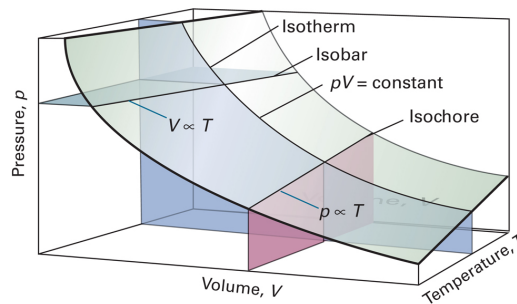
(d) Charlesa w $p = f(T)$

Rysunek 1: Prawa gazowe

Powierzchnia przedstawiona na rys. 2.(a) jest wykresem ciśnienia określonej próbki gazu doskonałego w funkcji objętości i temperatury termodynamicznej, zgodnie z równ. (2). Powierzchnia ta obrazuje jedynie możliwe stany gazu doskonałego, co oznacza, że nie może on istnieć w stanach odpowiadających punktom leżącym poza nią. Wykresy na rys. 1.(a) i 1.(d) odpowiadają przekrojom powierzchni pokazanej na rys. 2.(b).



(a) Fragment powierzchni dla $n = \text{const}$



(b) Przekroje powierzchni dla rys. 1.(a) i 1.(d)

Rysunek 2: Fragment i przekrój powierzchni możliwych stanów i przemian

Mieszankiny gazów i prawo Daltona

Gdy zajmujemy się mieszaninami gazowymi, często musimy znać wkład poszczególnych składników do całkowitego ciśnienia mieszaniny. Ciśnienie cząstkowe, p_i , gazu w mieszaninie (dowolnego gazu, nie tylko doskonałego) definiuje się jako:

$$p_i = x_i p \quad (3)$$

gdzie x_i jest ułamkiem molowym składnika zdefiniowanym jako:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad \text{oczywiście} \quad \sum_{i=1}^k x_i = 1$$

Prawo Daltona: Ciśnienie wywierane przez mieszaninę gazów jest sumą ciśnień, które wywierałyby każdy z gazów, gdyby sam zajmował naczynie. Co

możemy zapisać jako:

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i \quad (4)$$

Zależność ta jest słuszna dla gazów rzeczywistych i doskonałych.

Zadania:

- 1A.1(b) Wyraż (i) 22,5 kPa w atmosferach oraz (ii) 770 Tr w paskalach.
- 1A.2(b) Czy 25 g argonu w pojemniku o objętości 1,5 dm³ może wywierać ciśnienie 2,0 bar w temperaturze 30°C, jeśli zachowuje się on jak gaz doskonały? Jeśli nie, to jaka jest wartość tego ciśnienia?
- 1A.3(b) Gaz doskonały ulega izotermicznemu sprężeniu, które zmniejsza jego objętość o 1,80 dm³. Końcowe ciśnienie i objętość gazu wynoszą 1,97 bar i 2,14 dm³. Oblicz początkowe ciśnienie gazu w jednostkach (i) bar i (ii) Tr.
- 1A.4(b) Próbka wodoru znajduje się pod ciśnieniem 125 kPa w temperaturze 23°C. Jakiego ciśnienia należy się spodziewać w temperaturze 11°C?
- 1A.5(b) Właściciel domu zużywa $4,00 \cdot 10^3$ m³ gazu ziemnego rocznie na ogrzewanie. Załóż, że gaz ziemny składa się tylko z metanu CH₄, który zachowuje się jak gaz doskonały w warunkach 1,00 atm i 20°C. Jaka jest masa zużywanego gazu?
- 1A.6(b) Gęstość par fosforu wynosi 0,6388 kg·m³ w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem 16,0 kPa. Jaki wzór ma cząsteczka fosforu w tych warunkach?
- 1A.7(b) Oblicz masę pary wodnej obecnej w pokoju o kubaturze 250 m³, zawierającym powietrze o temperaturze 23°C i względnej wilgotności 53% (w tym wypadku 28,1 mbar).
- 1A.8(b) Mieszanina gazów składa się z 320 mg metanu, 175 mg argonu i 225 mg neonu. Ciśnienie cząstkowe neonu w temperaturze 300 K wynosi 8,87 kPa. Oblicz (i) objętość i (ii) ciśnienie całkowite mieszaniny.

- 1A.9(b) 250 cm^3 gazu umieszczono w szklanym pojemniku w celu wyznaczenia jego masy molowej. Wyznaczono ciśnienie równe 152 Tr w temperaturze 298 K, a po uwzględnieniu efektu wypornościowego, wyznaczono masę gazu równą 33,5 mg. Ile wynosi masa molowa tego gazu?
- 1A.10(b) Próbka pewnego gazu ma objętość $20,00 \text{ dm}^3$ w temperaturze 0°C i wywiera ciśnienie 1,000 atm. Wykres danych doświadczalnych, przedstawiający zależność jego objętości od temperatury θ wyrażonej w skali Celsjusza pod stałym ciśnieniem, jest linią prostą o nachyleniu $0,0741 \text{ dm}^3 \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Na podstawie tych danych oszacuj wartość temperatury zera absolutnego w stopniach Celsjusza.
- 1A.11(b) Pojemnik o objętości $22,4 \text{ dm}^3$ zawiera 1,5 mol H_2 i 2,5 mol N_2 w temperaturze 273,15 K. Oblicz (i) ułamki molowe każdego ze składników, (ii) ich ciśnienia cząstkowe oraz (iii) ciśnienie całkowite mieszaniny gazów.