



PRAWA GAZOWE



Materiały dodatkowe do Ćwiczeń rachunkowych z Chemii Nieorganicznej

przygotowała: Anna Kropidłowska

STAN GAZOWY

Materia może występować w różnych stanach skupienia. W porównaniu ze stanem stałym lub ciekłym materii, stan gazowy charakteryzuje się bardzo dużym współczynnikiem ściśliwości, a także brakiem sprężystości i uporządkowania cząsteczek. Różne gazy zachowują się podobnie, a stan fizyczny każdego gazu określają następujące parametry:

- ✚ ilość (w molach) n (lub masa m oraz masa molowa M , przy czym $n = m/M$),
- ✚ objętość v (cm^3 , dm^3 , l),
- ✚ ciśnienie p (Pa),
- ✚ temperatura T (K, $^{\circ}\text{C}$).

GAZ DOSKONAŁY

W celu wytłumaczenia prawie jednakowego zachowania się gazów, teoria kinetyczna wprowadziła pojęcie gazu doskonałego, przyjmując następujące założenia, a mianowicie:

- cząsteczki gazu są tak małe, że można je uważać za punkty materialne,
- pomiędzy cząsteczkami gazu nie występują siły wzajemnego przyciągania ani odpychania,
- cząsteczki gazu poruszają się stale i bezładnie po torach prostoliniowych, zderzając się ze sobą i ściankami naczynia, w którym się znajdują,
- zderzenia cząsteczek gazu są doskonale sprężyste,
- średnia energia kinetyczna cząsteczek jest proporcjonalna do temperatury gazu w skali Kelvina.

W praktyce mamy do czynienia z gazami rzeczywistymi, które mają określone wymiary a pomiędzy cząsteczkami gazu występują różnego rodzaju oddziaływania. Gazy rzeczywiste, nie spełniające założeń gazu doskonałego, można doprowadzić do takiego stanu, że jego własności będą zbliżone do własności gazu doskonałego. Można to osiągnąć przez dostateczne obniżenie ciśnienia lub podwyższenie temperatury. Im większe natomiast jest ciśnienie i niższa temperatura, tym większe są odstępstwa gazu rzeczywistego od podanych niżej praw gazu doskonałego. Co ciekawe, prawa gazowe zostały najpierw

ustalone doświadczalnie dla gazów rzeczywistych, mimo że rzeczywiste gazy podlegają im jedynie w ograniczonym zakresie. Najlepiej prawa te są spełnione w wysokich temperaturach pod niskim ciśnieniem.

Charakter zachowań gazu doskonałego w zależności od ciśnienia, temperatury i zajmowanej objętości opisują **prawa gazu doskonałego** (często nazywane krótko *prawami gazowymi*). Są to następujące prawa gazowe:

- prawo izotermi (prawo Boyle'a-Mariotta)
- prawo izobary (prawo Gay-Lussaca)
- prawo izochory (prawo Charlesa)

PRAWA GAZOWE

... odrobina historii badań stanu gazowego

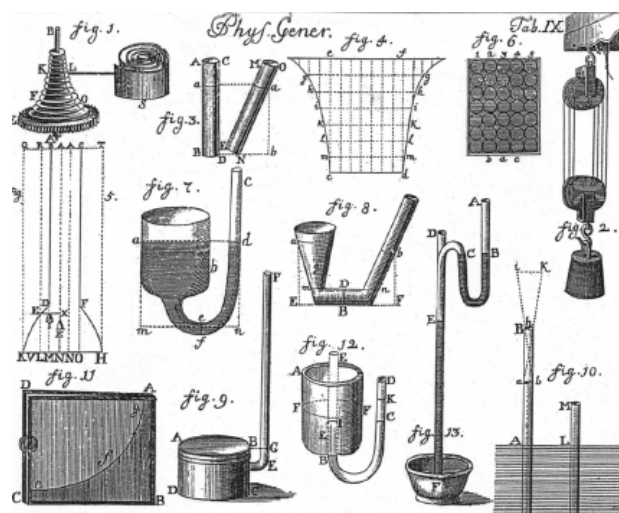
1699 -1702 Guillaume Amontons - ciśnienie powietrza rośnie w przybliżeniu proporcjonalnie do temperatury.

XVIII wiek - badania rozszerzalności cieplnej powietrza prowadzone przez wielu fizyków (Berthollet, Deluc, De la Hire, Hauksbee, Lambert, Priestley, Saussure i in.) dawały rozbieżne wyniki, od rozszerzalności nierównomiernej do równomiernej, ale ze współczynnikami rozszerzalności od $1/85$ do $1/235$.

1787 Jacques Charles - powietrze, tlen, azot, wodór, dwutlenek węgla wykazują równomierną rozszerzalność cieplną (wynik nie opublikowany).

1793 Alessandro Volta - współczynnik rozszerzalności cieplnej powietrza wynosi $1/270$ (praca opublikowana w *Annali di Chimica* nie była znana większości fizyków).

1802 John Dalton - wyniki badań rozszerzalności cieplnej gazów rozszerzalność różnych gazów niemal jednakowa.



Rys. 1. Andreas Jaszlinsky, , Institutiones physicae Institutiones physicae pars prima, pars prima, seu Physics generalis seu Physics generalis, , Trnava Trnava 1756

Joseph-Michel
i Jacques-Etienne Montgolfier



Rys.2. Pierwszy pokaz balonu na gorące powietrze 4 lipca 1783 r.



Rys. 3. Pierwszy lot balonem na gorące powietrze 21 XI 1783 r.



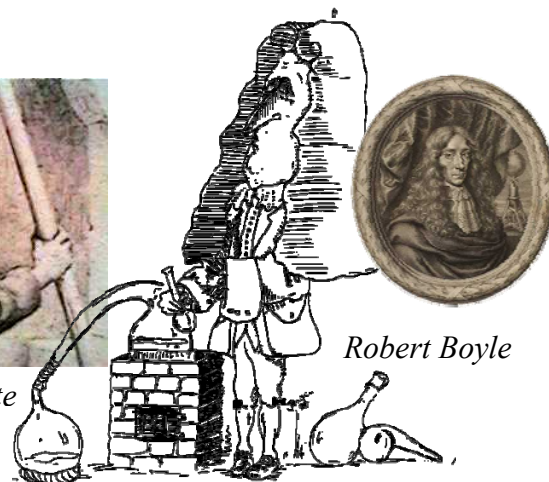
Rys. 4. Pierwszy lot ludzi balonem wypełnionym wodorem 1 XII 1783 r.

Prawo Boyle'a – Mariotte'a (1672)

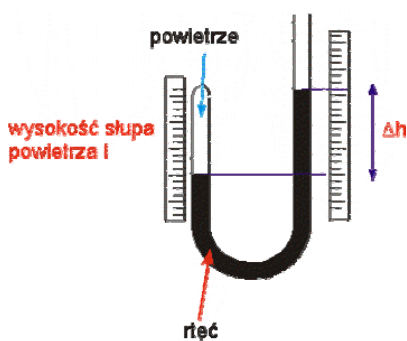
SECONDE ESSAI
DE LA
NATURE
DE L'AIR,
Par M. MARIOTTE,
de l'Academie Royale
des Sciences.
A PARIS,
Chez ESTIENNE MECHAMBERT,
sur Saint Jacques, à l'Église
Saint Paul.
M. DC. LXXIX.
Avec Permission.



Edme Mariotte



Robert Boyle



Rys.5. Schemat przyrządu stosowanego przez Boyle'a i Mariotte'a

W R. Boyle (1660) i niezależnie E. Mariotte (1676) w celu zbadania zależności objętości gazu od ciśnienia skonstruowali urządzenie w którym w U-rurce zamknęli nad rtęcią pewną ilość gazu, która była poddawana ciśnieniu w wyniku dodawania nowych porcji rtęci. Ciśnienie wywierane na gaz było równe sumie ciśnienia atmosferycznego P_0 , oraz różnicy w wysokości słupa rtęci Δh ($P=P_0+\Delta h$). Stwierdzili oni, że iloczyn objętości V i ciśnienia p gazu jest zawsze wielkością stałą.

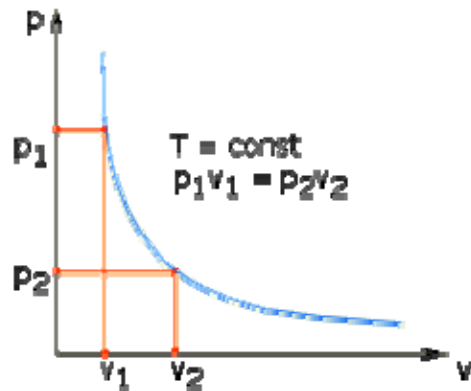
Prawo Boyle'a-Mariotte'a dotyczy zatem zależności zmiany objętości gazu przez zmianę jej ciśnienia w stałej temperaturze i mówi, że objętość gazu jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia w stałej temperaturze. Zatem w trakcie przeprowadzania procesu izotermicznego iloczyn ciśnienia i objętości jest stały; ciśnienie i temperatura są w tym procesie wielkościami odwrotnie proporcjonalnymi.

$$p \cdot v = \text{const.} \quad \text{dla } T = \text{const.}$$

$$v = \text{const.} \cdot \frac{1}{p} \quad \text{dla } T = \text{const.} \quad (n = \text{const.})$$

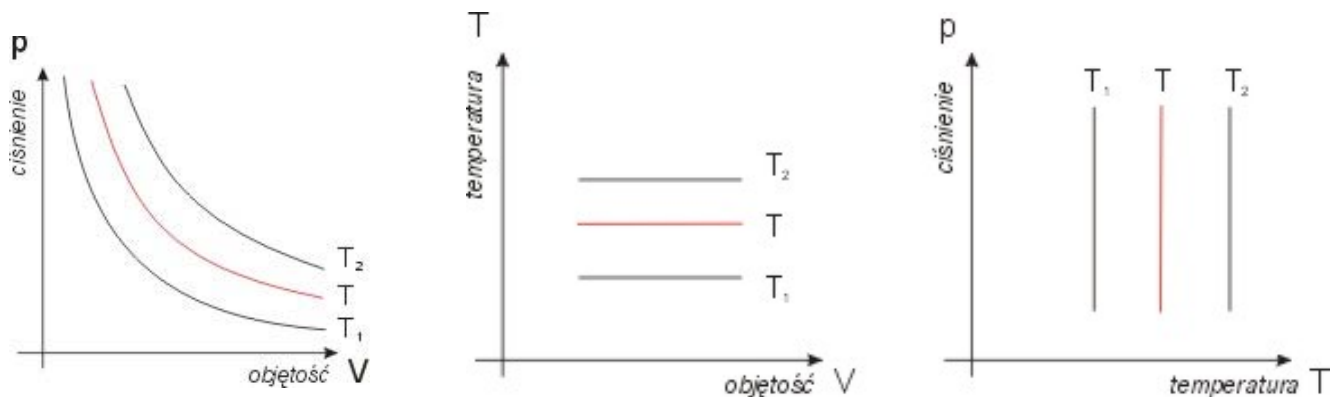
gdzie: v-objętość gazu,
 p – ciśnienie, pod jakim znajduje się gaz,
 T- temperatura,
 n – liczba moli gazu.

$$v_1 \cdot p_1 = v_2 \cdot p_2$$



Rys.6. Izoterma gazu doskonałego

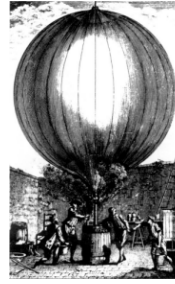
Prawa Boyle'e – Mariotte'a było uzyskane pierwotnie na drodze empirycznej - jako uogólnienie danych doświadczalnych. Twierdzenie to jest prawdziwe wyłącznie dla gazu doskonałego. Odkrył je w 1662 r. irlandzki fizyk Robert Boyle (1627–91) i w krajach anglosaskich nazywane jest prawem Boyle'a. W Polsce znane jest jako prawo Boyle'a–Mariotte'a, od nazwiska Edmégo Mariotte'a (1620–84), który odkrył je niezależnie w 1676 r.



Rys.7. Wykresy zależności ciśnienia, temperatury i objętości dla procesów izotermicznych

Prawo Charlesa i Gay-Lussaca

Prawo to odkrył, na podstawie doświadczeń rozpoczętych ok. 1787 r., francuski uczyony Jacques Alexandre Charles (1746–1823), ale właściwie sformułował je, dzięki bardziej dokładnym wynikom, które opublikował w 1802 r., Francuz Louis Joseph Gay-Lussac (1778–1850) i dlatego jest nazywane prawem Charles'a i Gay-Lussaca.



J.A. Charles

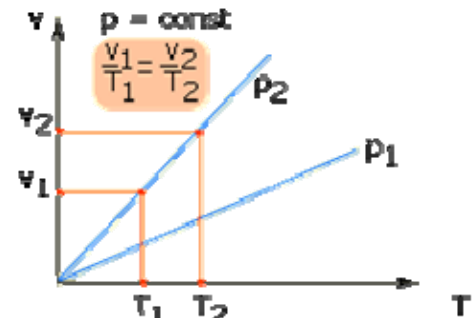


Gay Lussac

Prawo to opisuje:

- zależność objętości i ciśnienia gazu od temperatury (*prawo izobary Gay Lussaca*):

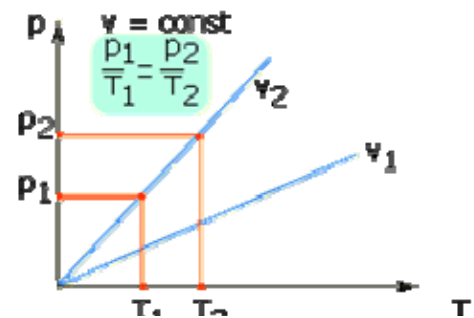
$$v_t = v_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad \text{dla } p = \text{const.}$$



Rys. 8. Wykres izobary gazu doskonałego

- Zależność ciśnienia gazu od temperatury dla stałej objętości (*prawo izochory, Charles'a*)

$$p_t = p_0 \cdot (1 + \sigma \cdot t) \quad \text{dla } v = \text{const.}$$



Rys. 9. Wykres izochory gazu doskonałego

Gdzie: v_t – objętość gazu w temperaturze t °C
 v_0 – objętość gazu w temperaturze 0 °C
 α - współczynnik rozszerzalności gazu $\alpha = 1/273,15$
 p_t – ciśnienie gazu w temperaturze t °C
 p_0 – ciśnienie gazu w temperaturze 0 °C
 σ - współczynnik prężności gazu, $\sigma = 1/273,15$

Odpowiada to stwierdzeniu, że objętość ustalonej masy gazu przy stałym ciśnieniu jest proporcjonalna do jej temperatury termodynamicznej, czyli $v = k \cdot T$, gdzie k jest pewną stałą.

Stosując skalę stopni Kelvina Prawo to mówi, że objętość gazu przy stałym ciśnieniu jest wprost proporcjonalna do temperatury wyrażonej w Kelvinach, zaś ciśnienie gazu dla stałej objętości jest wprost proporcjonalne do temperatury wyrażonej w Kelvinach:

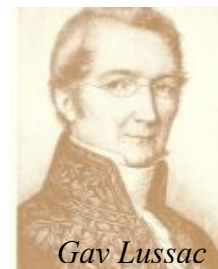
$$v = \text{const.} \cdot T \quad p = \text{const.}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad p = \text{const.}$$

$$p = \text{const.} \cdot T \quad v = \text{const.}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad v = \text{const.}$$

Prawo prostych stosunków objętościowych Gay-Lussaxa (1809)



Gay Lussac

Prawo to mówi, że objętość gazów (mierzona w $p, T = \text{const.}$) reagujących ze sobą lub tworzących w reakcji chemicznej mają się do siebie w prostych stosunkach liczbowych.

Pod pojęciem **warunków normalnych** rozumie się takie warunki, dla których temperatura wynosi 0°C ($273,15\text{ K}$), zaś ciśnienie równa się 1 atmosferze lub 760 mmHg czyli $1,0133 \cdot 10^5\text{ N/m}^2$.

W celu przeliczenia objętości gazu znajdującego się w warunkach różniących się od normalnych na objętość w warunkach normalnych można posłużyć się równaniem:

$$\frac{\rho_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{T_1}$$

Prawo Avogadra (1811)

Według tego prawa jednakowe objętości różnych gazów w tej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem zawierają jednakową liczbę czasteczek.

MOL jest to taka liczność materii, która zawiera tyle elementarnych jednostek, ile jest atomów węgla w $0,012\text{ kg}$ węgla ^{12}C .

Te elementarne jednostki muszą być określone i mogą to być: atom, cząsteczka, jon, elektron, foton itp. Bądź też określona grupa takich jednostek.



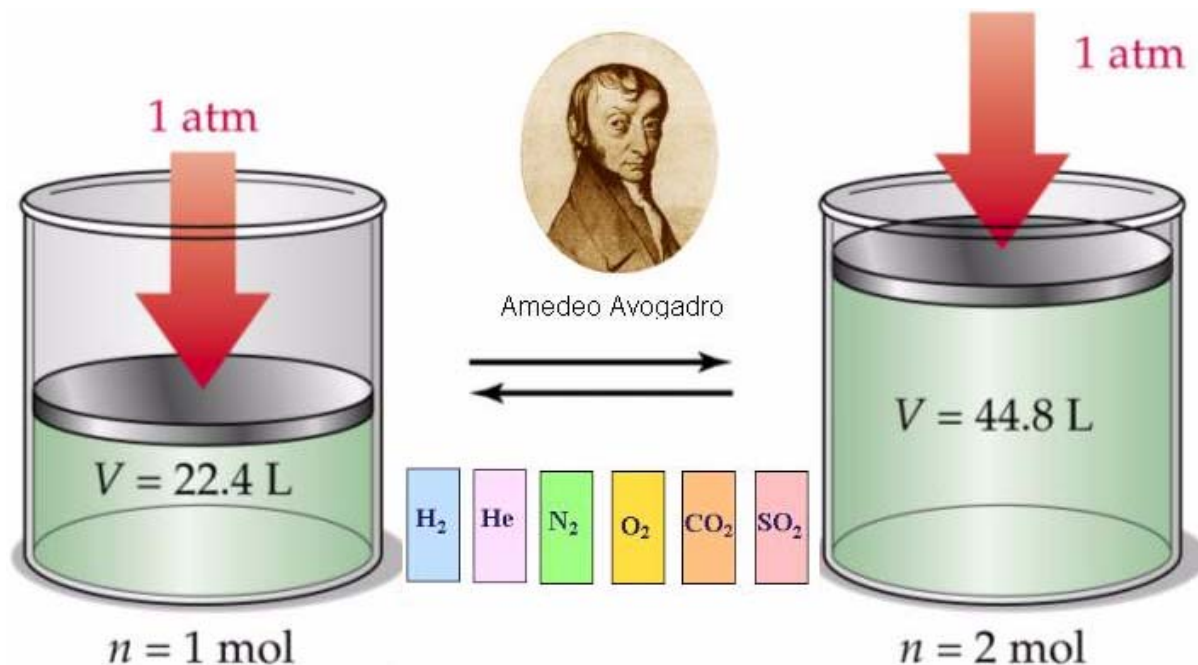
Ponieważ $j.m.a$ (dalton, $1/12$ masy izotopu ^{12}C) wyrażona w gramach wynosi $12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}\text{ g} = 1,992 \cdot 10^{-23}\text{ g}$ - stąd w 1 molu ^{12}C tj. w 12 g znajduje się:

$$N_A = \frac{12,0000\text{ g}}{1,92 \cdot 10^{-23}\text{ g}} = 6,02252 \cdot 10^{23}$$



Jest to tzw. **liczba Avogadra** (N_A), która wg definicji jest **równa liczbie atomów węgla zawartych w 12 g izotopu węgla ^{12}C** . Do podstawowych obliczeń chemicznych można stosować przybliżoną wartość $6,02 \cdot 10^{23}$.

Stwierdzono, że objętość molowa gazu doskonałego w warunkach normalnych wynosi $22,415 \text{ dm}^3$. Gazy rzeczywiste wykazują jednakże pewne odchylenia od podanej wartości, zaś do celów obliczeniowych przyjmuje się, że **objętość molowa dowolnego gazu rzeczywistego w warunkach normalnych wynosi $22,4 \text{ dm}^3$** .



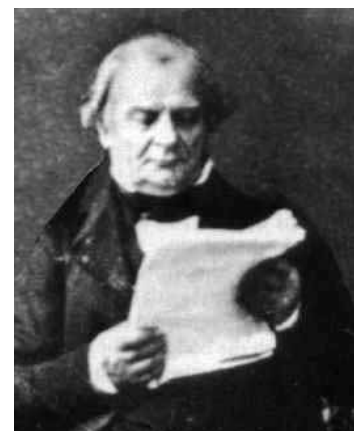
Rys.10. Prawo Avogadra

Równanie Clapeyrona (stanu gazu doskonałego)

Równanie to podaje zależność pomiędzy ciśnieniem, objętością, temperaturą a liczbą moli gazu i można je wyprowadzić z pozostałych praw gazowych.

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T$$

gdzie: p – ciśnienie,
 v – objętość,
 n – liczba moli gazu,
 T – temperatura [K]
 R – uniwersalna stała gazowa $8,315 \cdot 10^3 \text{ J}/\text{kmol} \cdot \text{K}$



Gęstość bezwzględna gazu

Gęstość jest to stosunek masy gazu do objętości, jaką ten gaz zajmuje:

$$d = \frac{m}{v}$$

gdzie: m- masa gazu

v – objętość gazu

Gęstość bezwzględną gazu w warunkach normalnych można obliczyć z zależności:

$$d_0 = \frac{M \left[\frac{g}{mol} \right]}{22,4 \left[\frac{dm^3}{mol} \right]} \left[\frac{g}{dm^3} \right]$$

Gęstość bezwzględną gazu dla zadanej temperatury i ciśnienia można obliczyć z równania stanu gazowego:

$$d = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

Z kolei w przypadku zmiany gęstości gazu w wyniku przejścia z ciśnienia p_1 i temperatury T_1 (d_1) do ciśnienia p_2 i temperatury T_2 (d_2) można obliczyć z zależności:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{p_1 \cdot T_2}{p_2 \cdot T_1}$$

Gęstość względna gazu

Jest to stosunek gęstości bezwzględnej tego gazu do gęstości bezwzględnej gazu wzorcowego (wyznaczone w tych samych warunkach!)

$$D = \frac{d_1}{d_2} = \frac{p \cdot M_1 \cdot R \cdot T}{p \cdot M_2 \cdot R \cdot T} = \frac{M_1}{M_2}$$

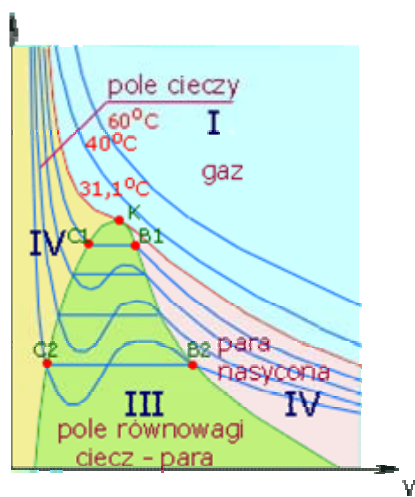
Na tym prawie opiera się metoda Bunsena wyznaczania molowych mas cząsteczkowych gazów. Jako gaz wzorcowy stosuje się najczęściej wodór, powietrze lub hel. Zatem wyznaczanie molowej masy cząsteczkowej gazu sprowadza się do pomiaru właśnie gęstości względnej.

GAZY RZECZYWISTE

Gazy rzeczywiste wykazują pewne odstępstwa od praw stanu gazu doskonałego. Odstępstwa te są tym większe, im gaz rzeczywisty znajduje się pod wyższym ciśnieniem, a jego temperatura jest bliska temperatury skroplenia. Odstępstwa wynikają z faktu, że cząsteczki nie są masami punktowymi, lecz mają określone wymiary. Oznacza to, że cząsteczki nie mogą swobodnie poruszać się w całej objętości v , czego wynikiem jest zmniejszenie swobodnej objętości. Drugą przyczyną odchylenia od zachowania się gazu doskonałego jest istnienie sił przyciągania pomiędzy cząsteczkami (np. siły van der Waalsa). W wyniku tych sił następuje zmniejszenie się ciśnienia wywieranego przez zbiór cząsteczek gazu. Oddziaływania te maleją ze wzrostem temperatury, gdyż zwiększa się wówczas stopień nieuporządkowania wskutek przypadkowego ruchu cząsteczek, których prędkość wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Van der Waals wprowadził poprawki do gazowego równania stanu gazowego uwzględniające wzajemne oddziaływanie cząsteczek i objętość własną cząsteczek. Dla jednego mola gazu rzeczywistego równanie van der Waalsa ma postać:

$$p + \frac{a}{v^2} = RT \frac{1}{v - b}$$

gdzie: v - objętość gazu rzeczywistego,
 p - ciśnienie,
 R - stała gazowa,
 T - temperatura w Kelvinach,
 a i b - stałe charakterystyczne dla danego gazu rzeczywistego



Rys.11. Izoterm CO_2 w różnych temperaturach

Wartość a jest stałą wynikającą z istnienia sił przyciągania międzycząsteczkowego, natomiast b jest poprawką związaną z objętością własną cząsteczek gazu. Poprawka a/v^2 nosi nazwę ciśnienia wewnętrznego gazu. Dodaje się ją do ciśnienia zewnętrznego p dlatego, że ciśnienia te mają zgodny kierunek działania. Poprawka b zależy od wielkości i kształtu cząsteczki gazu rzeczywistego, oznacza tzw. sferę działania cząsteczek i jest równa w przybliżeniu poczwórnej objętości własnej cząsteczek. Poprawkę b wynikającą z istnienia objętości własnej cząsteczek odejmuje się od całkowitej objętości v zajmowanej przez gaz. Zachowanie się gazu rzeczywistego poddanego sprężaniu w różnych temperaturach można przedstawić graficznie

Literatura:

- [1] Z. Bądkowska, E. Koliński, M. Wojnowska, Obliczenia z Chemii Nieorganicznej, Wydawnictwo PG, Gdańsk (1996).
[2] W. Brzyska (red.), Ćwiczenia z chemii ogólnej, Wydawnictwo UMCS, Lublin (1997) 61-69.
[3] <http://www.dami.pl/~chemia/> [4] <http://www.fuw.edu.pl/> [5] <http://www.chempage.de>

