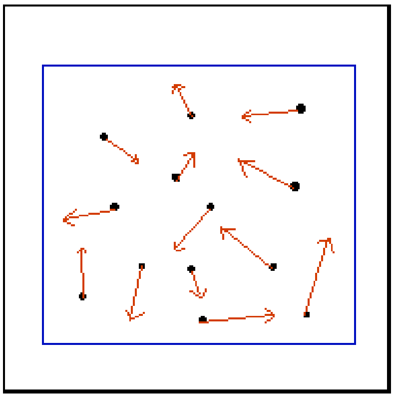
STANY SKUPIENIA MATERII

GAZOWY CIEKŁY STAŁY

GAZ



- zbiór cząsteczek (lub atomów), będących w ciągłym chaotycznym ruchu
- gaz wypełnia całkowicie każde naczynie, w którym się znajduje (nie ma swojego kształtu)
- energia kinetyczna cząsteczek >> energia ich wzajemnego oddziaływania
- szybkość ruchu cząsteczek ⬀ gdy temperatura ⬀

GAZ DOSKONAŁY (wyidealizowany stan materii)

Cząsteczki gazu doskonałego są zbiorem punktów materialnych znajdujących się w bezładnym ruchu i podlegających dynamice Newtona. Cząsteczki gazu nie oddziałują na siebie, poza chwilą, w której następuje zderzenie między nimi. Zderzenia są doskonale sprężyste (energia i pęd są zachowane).

W dostatecznie wysokich temperaturach i niskich ciśnieniach (w stanie mocnego rozrzedzenia) własności gazów rzeczywistych są bliskie własnościom takiego wyidealizowanego, prostego modelu.

PARAMETRY STANU

Ciała, których wymiary są o wiele rzędów większe od rozmiarów cząsteczek, wykazują określone własności makroskopowe zwane parametrami termodynamicznymi lub parametrami stanu, gdyż określają one stan układu.

Przykłady: objętość V, ciśnienie p, temperatura T, masa m, liczba moli n, gęstość d

Ciśnienie p definiujemy jako stosunek siły do powierzchni, na którą ta siła działa.

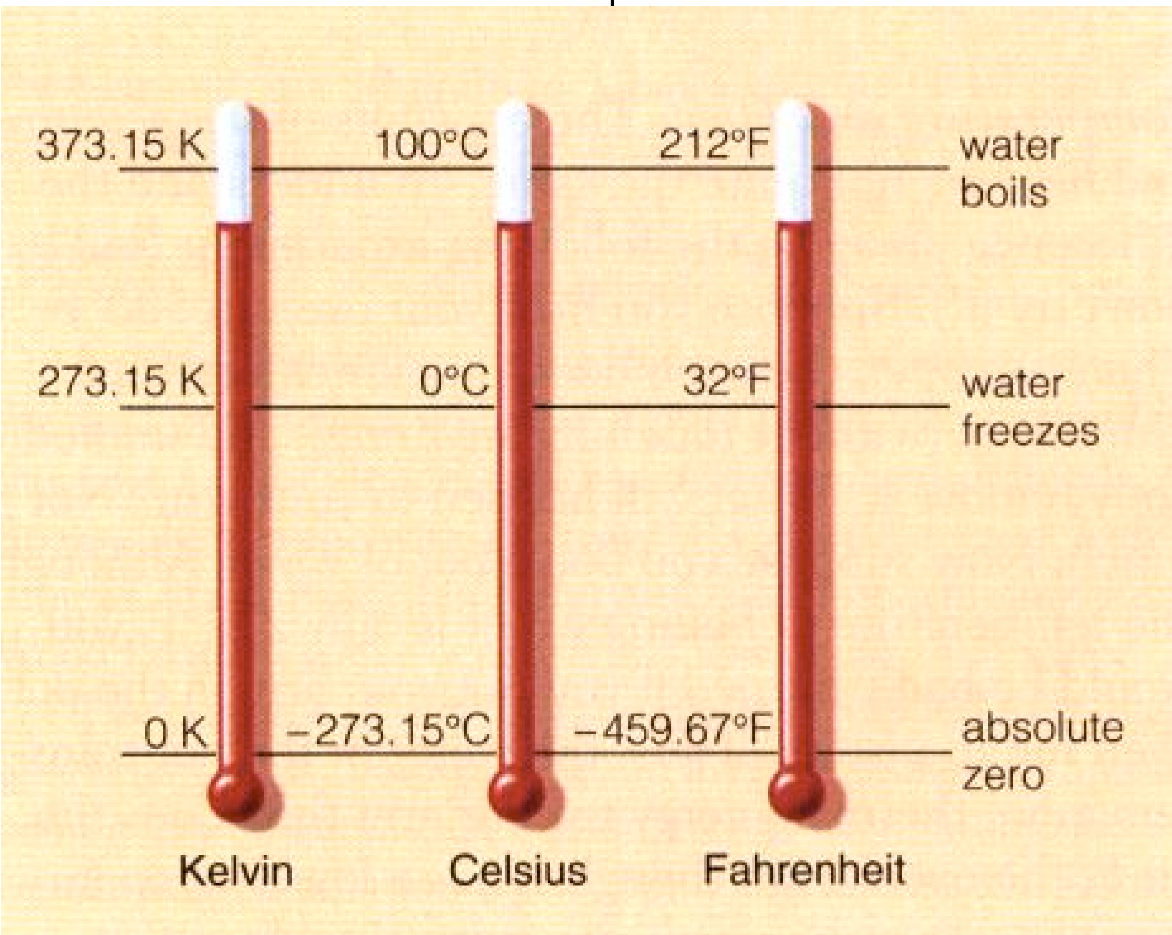
$$p = \frac{F}{A}$$

Jednostki ciśnienia

Nazwa	Symbol	Wartość
Paskal	1 Pa	1 N•m^{-2}
Bar	1 bar	10^5 Pa
Atmosfera	1 atm	101325 Pa
Tor	1 Tr	(101325/760)Pa = 133,322... Pa
Milimetr słupa rtęci	1 mmHg	1 Tr

Temperatura to z definicji wielkość proporcjonalna do średniej energii kinetycznej cząsteczek substancji (będzie to jasne później).

Skale temperatur

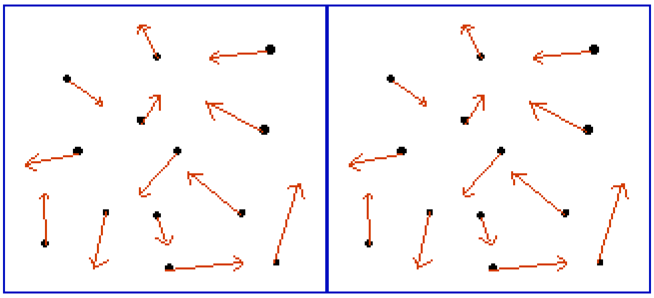


Zazwyczaj parametry termodynamiczne nie są niezależne – występują między nimi związki. W większości przypadków dla gazów, cieczy i ciał stałych ich stan można jednoznacznie określić podając trzy parametry. Za ich pomocą można wyznaczyć wszystkie pozostałe.

Parametry stanu możemy podzielić na parametry

a) ekstensywne – wielkości proporcjonalne do całkowitej liczby cząstek tworzących układ (do „ilości" układu)
b) intensywne – wielkości, które nie zmieniają się po powiększeniu układu

Przypuśćmy, że wzięliśmy dwa identyczne układy (scharakteryzowane przez ten sam zespół parametrów stanu) i rozważmy je teraz jako jeden układ.



T_1, V_1, p_1, m_1, d_1 T_2, V_2, p_2, m_2, d_2

objętość, masa, ilość moli poszczególnych składników, energia wewnętrzna, entropia dla takiego układu są sumą swoich wartości dla poszczególnych podukładów – są to wielkości **ekstensywne**

ciśnienie, temperatura (średnia energia kinetyczna), gęstość nie zmieniły się po połączeniu – są to wielkości **intensywne**

Do opisu gazu doskonałego wystarczy podać trzy parametry dla jednoznacznego określenia stanu układu. Pozostałe można wyliczyć z równania stanu.

RÓWNANIE STANU to związek między p, V, T oraz ilością substancji (masą, liczbą moli bądź liczbą cząsteczek)

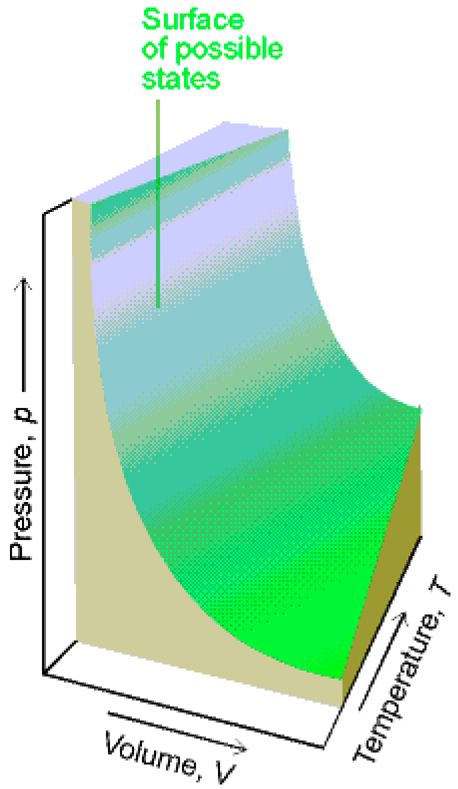
$$f(p,V,T,m)=0 \quad \Leftrightarrow \quad \begin{aligned} V &= \varphi(p,T,m) \\ p &= \psi(V,T,m) \\ V &= \xi(V,p,m) \end{aligned}$$

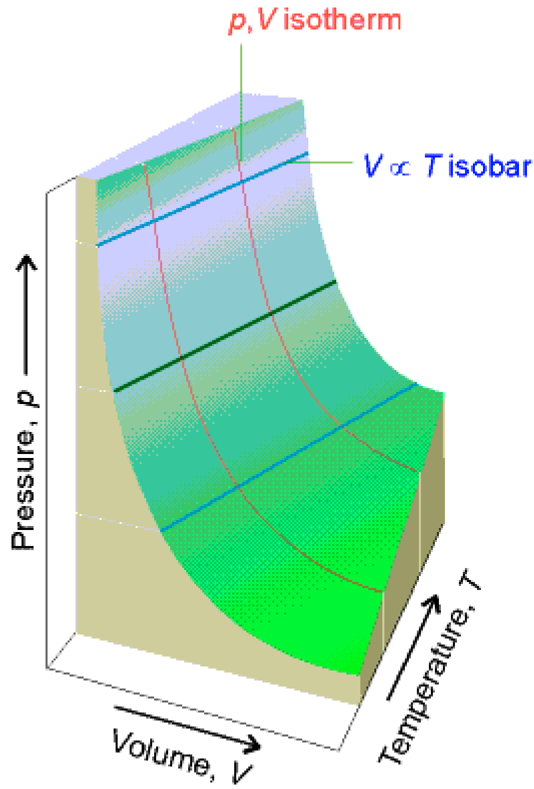
Dla gazu doskonałego równanie to ma postać:

$$\boxed{pV = nRT} \qquad R \approx 8{,}31 \frac{J}{K \cdot mol}$$

stała gazowa

Równanie to z dobrym przybliżeniem opisuje gazy rzeczywiste w wysokich temperaturach i niskich ciśnieniach (w stanie mocnego rozrzedzenia).





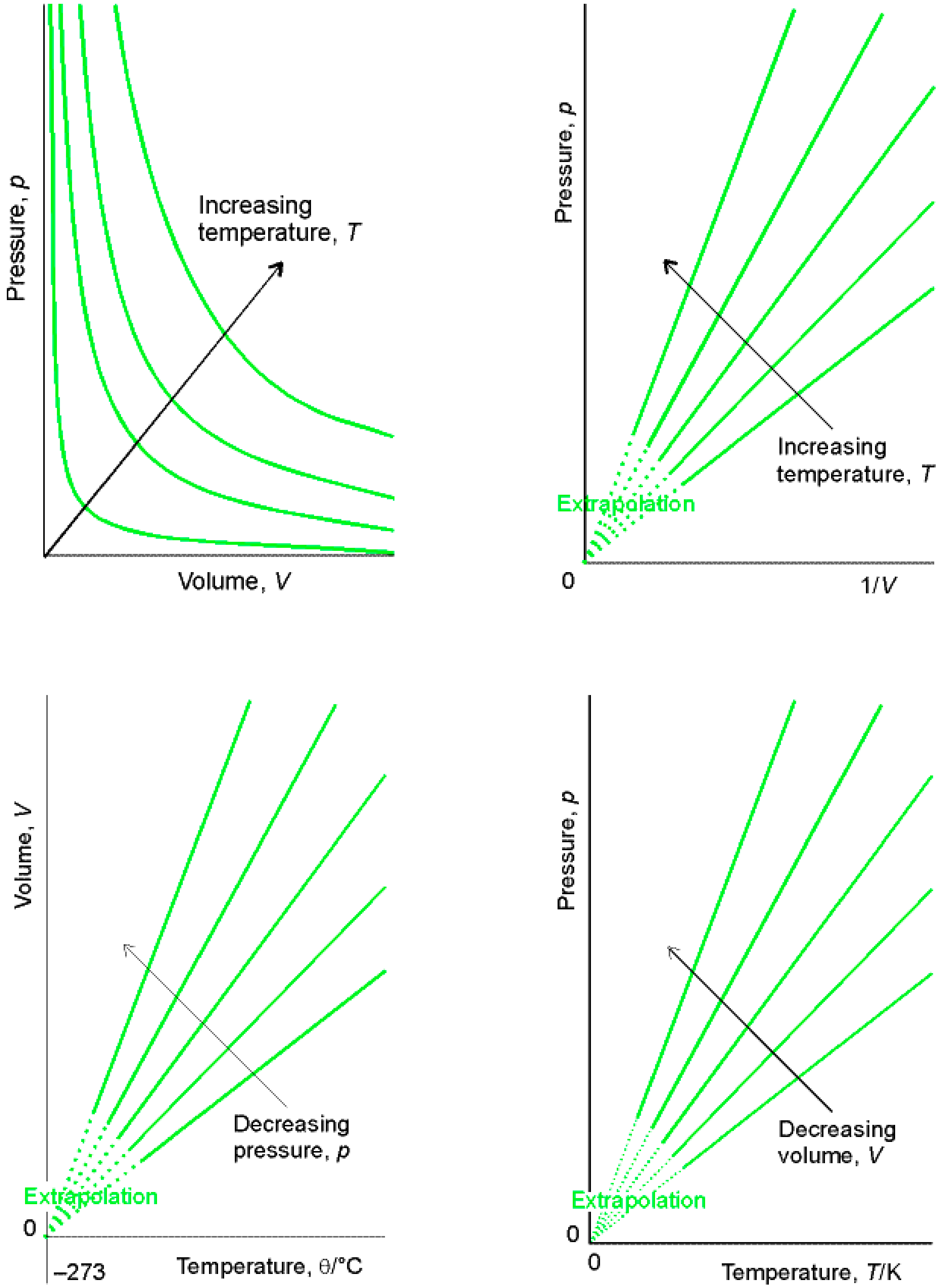
PRAWA GAZOWE

Równanie stanu gazu pod niskim ciśnieniem zostało otrzymane w wyniku połączenia szeregu obserwacji doświadczalnych ujętych w prawa.

Prawo Boyle'a i Mariotte'a	Prawo Charlesa (Gay-Lussaca)	Prawo Avogadra
$p \cdot V = const$ $p \propto \frac{1}{V}$	$\frac{V}{T} = const$ $\frac{p}{T} = const$	$\frac{V}{n} = const$

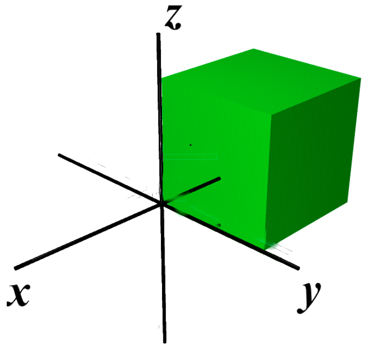
Prawo Daltona

Ciśnienie wywierane przez mieszaninę gazów doskonałych jest sumą ciśnień cząstkowych wywieranych przez poszczególne składniki mieszaniny.

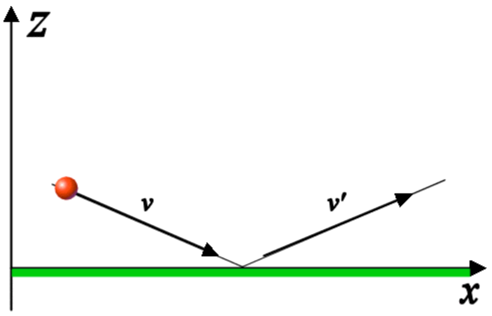

Pressure, p
Increasing
temperature, T
Volume, V
Pressure, p
Increasing
temperature, T
Extrapolation
0
1/V
Volume, V
Decreasing
pressure, p
Extrapolation
0
–273
Temperature, θ/°C
Pressure, p
Decreasing
volume, V
Extrapolation
0
0
Temperature, T/K

TEORIA MOLEKULARNA

Wszystkie te prawa gazowe można wyprowadzić posługując się cząsteczkowo-kinetycznym modelem gazu doskonałego.



W celu uproszczenia obliczeń rozpatrzmy gaz doskonały zamknięty w naczyniu sześciennym. Ponadto zakładamy, że zderzenia cząsteczek ze ściankami naczynia są sprężyste (zachowane pęd i energia). Długość krawędzi sześcianu wynosi l. Umieśćmy nasz sześcian w kartezjańskim układzie współrzędnych.



Rozważmy określoną cząsteczkę, której prędkość wynosi $\vec{V}$ o składowych wzdłuż krawędzi sześcianu v_x, v_y, v_z. Cząsteczka zderzająca się z którąś z powierzchni naczynia, np. z dolną ścianką, prostopadłą do osi z, odbija się od niej z prędkością równą co do wartości, lecz skierowaną przeciwnie. Składowa v_z prędkości zmienia znak.

Zmiana pędu cząsteczki wyniesie zatem $\Delta p_{cz} = (-mv_z) - (mv_z) = -2mv_z$.

Pęd przekazany ściance przez cząsteczkę będzie równy $\Delta p = 2mv_z$ (całkowity pęd musi być zachowany). Średnia siła, którą cząsteczka wywiera na ściankę w czasie Δt, wynosi

$$F_1 = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

ponieważ czas pomiędzy kolejnymi zderzeniami z tą samą ścianką wynosi

$$\Delta t = \frac{2l}{v_z}$$

(cząsteczka musi przebyć drogę $2l$, a porusza się z szybkością v_z)

więc średnia siła działająca na ściankę dana jest przez

$$F_1 = \frac{2mv_z}{2l/v_z} = \frac{mv_z^2}{l} \text{ na jedną cząsteczkę.}$$

Dla wszystkich N cząsteczek w pudełku, całkowita siła działająca na ściankę wynosi

$$F = N\frac{m\langle v_z^2\rangle}{l}$$

gdzie $\langle v_z^2\rangle$ jest to v_z^2 uśrednione po wszystkich cząsteczkach, czyli średnia prędkość kwadratowa w kierunku z.

Dzieląc obie strony przez pole powierzchni ścianki l^2 otrzymujemy ciśnienie

$$p = \frac{F}{l^2} = \frac{Nm\langle v_z^2\rangle}{l^3} = \frac{Nm\langle v_z^2\rangle}{V}$$

czyli $$pV = Nm\langle v_z^2\rangle.$$

Zauważmy, że $\langle v^2\rangle = \langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle$, (bo $v^2 = \vec{v}\cdot\vec{v}$). Ponieważ cząsteczki zderzają się w taki sam sposób ze wszystkimi sześcioma ściankami pudełka, więc $\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle$ czyli $\langle v^2\rangle = 3\langle v_z^2\rangle$, a stąd $\langle v_z^2\rangle = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle$
otrzymujemy

$$pV = Nm\tfrac{1}{3}\langle v^2\rangle$$

Zdefiniujemy temperaturę bezwzględną jako wielkość wprost proporcjonalną do średniej energii kinetycznej cząsteczek w pudełku

$$T = \left(\frac{2}{3k}\right)\frac{m\langle v^2\rangle}{2} = \underbrace{\left(\frac{2}{3k}\right)}_{\text{współczynnik proporcjonalności}}\langle E_{kin}\rangle, \qquad \underbrace{k}_{\text{stała Boltzmanna}} = 1{,}38054\cdot10^{-23}\,\frac{J}{K}$$

Przy takiej definicji możemy zapisać

$$pV = Nm\frac{1}{3}\langle v^2\rangle = \frac{2}{3}N\underbrace{\left\langle \frac{mv^2}{2}\right\rangle}_{\langle E_{kin}\rangle} = \frac{2}{3}\left(\frac{3k}{2}\right)NT = NkT$$

Jeśli układ zawiera N cząsteczek to liczba moli wynosi

$$n = \frac{N}{N_A}, \qquad N_A = 6{,}02\cdot 10^{23}\,\frac{1}{mol}$$

liczba Avogadro

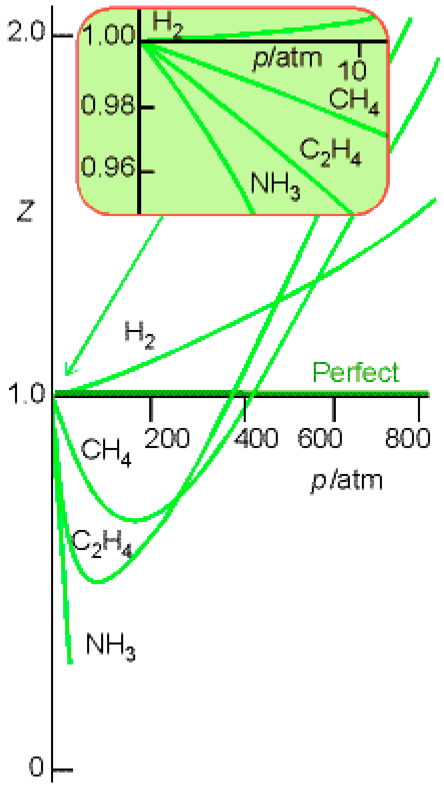
Stąd otrzymujemy znane już równanie stanu gazu doskonałego

$$pV = NkT = nN_AkT = nRT$$

$$\boxed{pV = nRT}$$

GAZY RZECZYWISTE

Dotychczas rozpatrywane prawa gazowe i równania odnoszą się tylko do gazów doskonałych. Gazy rzeczywiste: O_2, N_2, H_2, itp. pod małymi ciśnieniami i w wyższych temperaturach zachowują się podobnie do gazów doskonałych, natomiast pod wyższymi ciśnieniami i w temperaturach niższych wykazują znaczne odchylenia od praw i równań wyprowadzonych u gazów doskonałych.



$$Z = \frac{pV}{nRT}$$ - współczynnik ściśliwości

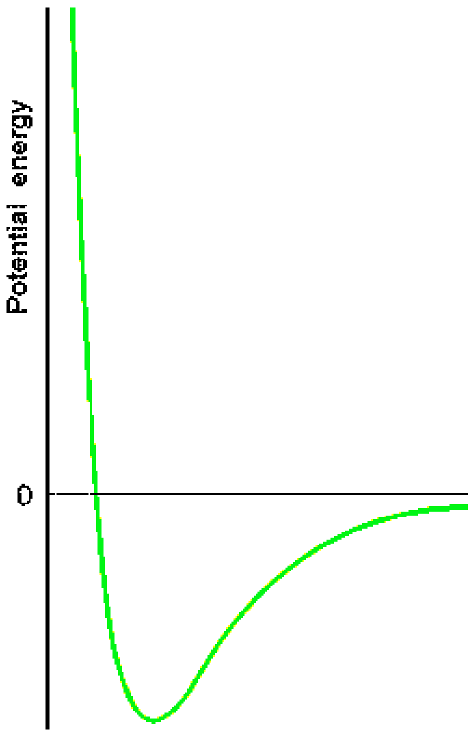
dla gazu doskonałego $Z = 1$

Różnice w zachowaniu się gazów rzeczywistych i doskonałych wynikają z dwóch przyczyn. Po pierwsze, w gazach rzeczywistych duży wpływ wywierają oddziaływania międzycząsteczkowe, i po drugie, nie może być zaniedbana objętość własna cząsteczek w stosunku do całkowitej objętości zajmowanej przez gaz. Biorąc pod uwagę oddziaływania międzycząsteczkowe i wpływ objętości własnej Van der Waals zaproponował równanie stanu gazowego odpowiadające własnościom gazów rzeczywistych.

Ma ono postać:

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Wyraz $\frac{n^2 \cdot a}{V^2}$ oznacza korektę ciśnieniową, gdzie n - jest liczbą moli, V - objętością, a - stałą charakterystyczną dla danego gazu.



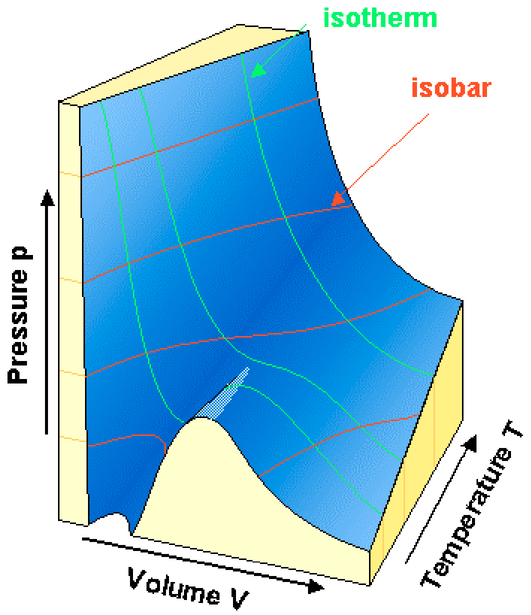
W miarę wzrostu ciśnienia gazu siły międzycząsteczkowe odgrywają coraz większą rolę i gaz zmniejsza swoją objętość bardziej niż by to wynikało z równania gazów doskonałych. Rezultat jest taki jakby na gaz działało dodatkowe ciśnienie.

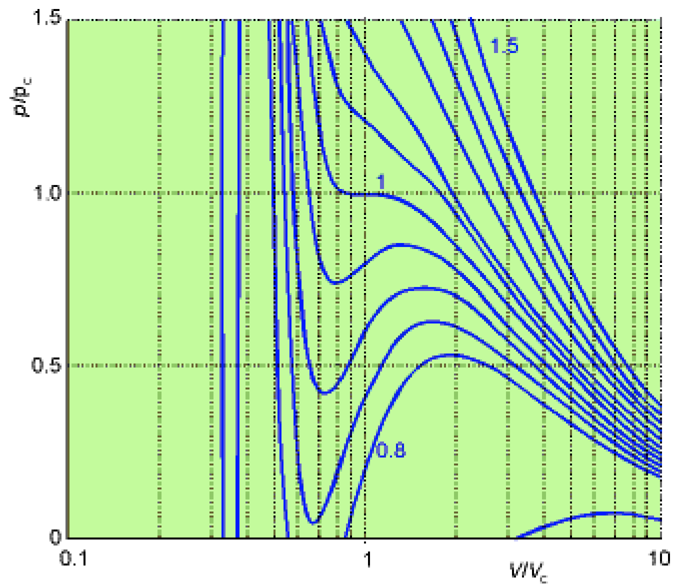
Wyrażenie

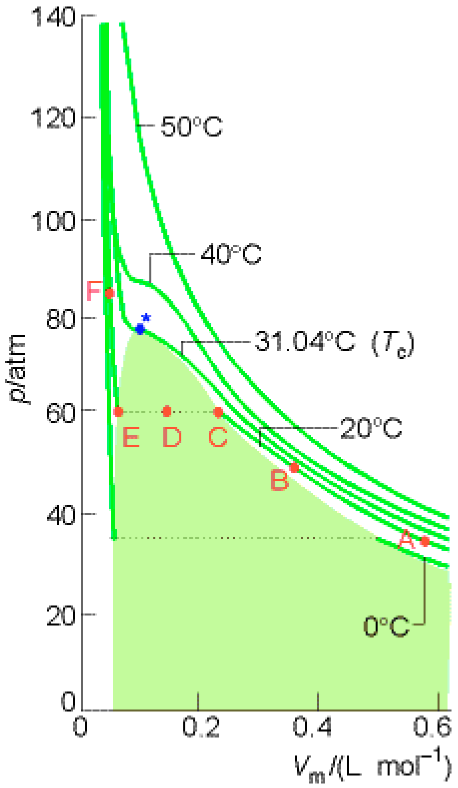
$$\frac{n^2 \cdot a}{V^2}$$

jest poprawką na ciśnienie i nosi nazwę ciśnienia wewnętrznego.

Poprawka - $n \cdot b$ związana jest z objętością własną cząsteczek, uwzględnia fakt, że podczas sprężania gazu ulega zmianie nie cała objętość zajmowana przez gaz a jedynie przestrzeń pusta nie zajęta przez cząsteczki gazu. Należy wielkość V zmniejszyć o wielkość $n \cdot b$ - gdzie b - oznacza rzeczywistą objętość zajmowaną przez cząsteczki jednego mola gazu a stałe a, b - wyznacza się doświadczalnie.







Izotermy doświadczalne dla CO_2

Izotermy Van der Waalsa podające zależność p od V w stałej temperaturze są dość zgodne z krzywymi wyznaczonymi doświadczalnie.

Poniżej pewnej temperatury T_k na krzywej doświadczalnej obserwuje się odcinki równoległe do osi V, co wskazuje, że przy pewnych ciśnieniach następuje skokowa zmiana objętości. Efekt ten związany jest ze skraplaniem gazu a punkty leżące na odcinkach odpowiadają współistnieniu obu faz cieczy i pary. Izotermy Van der Waalsa różnią się od rzeczywistych tylko w obszarze tych równowag. Temperatura T_k - nosi nazwę temperatury krytycznej. Powyżej tej temperatury gaz nie może ulec skropleniu niezależnie od tego jak wysokie zastosowano by ciśnienie.