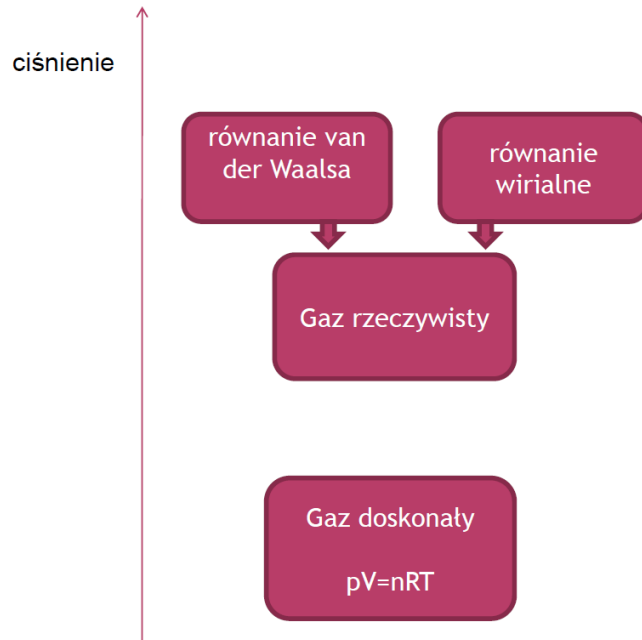


WYKŁAD 9

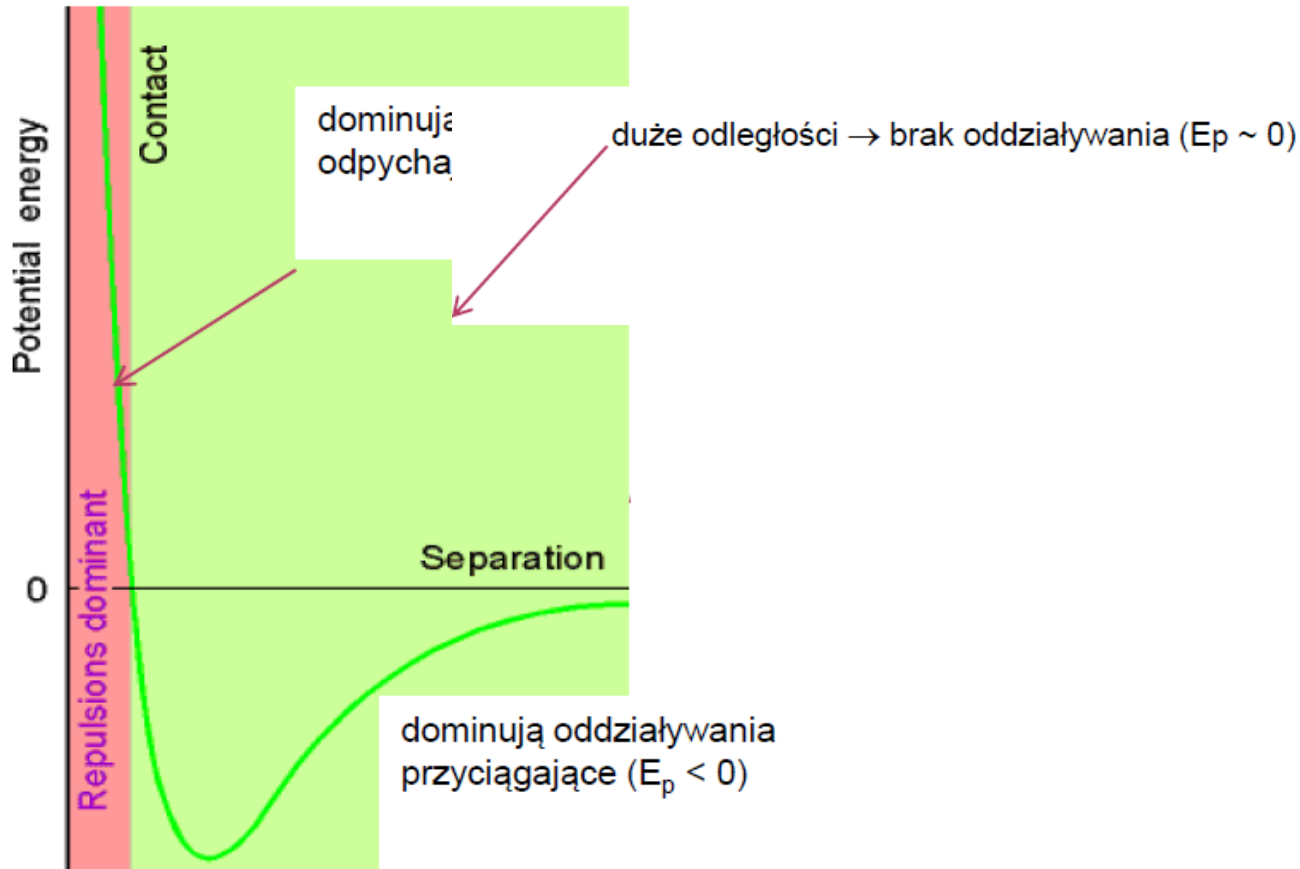
GAZY RZECZYWISTE

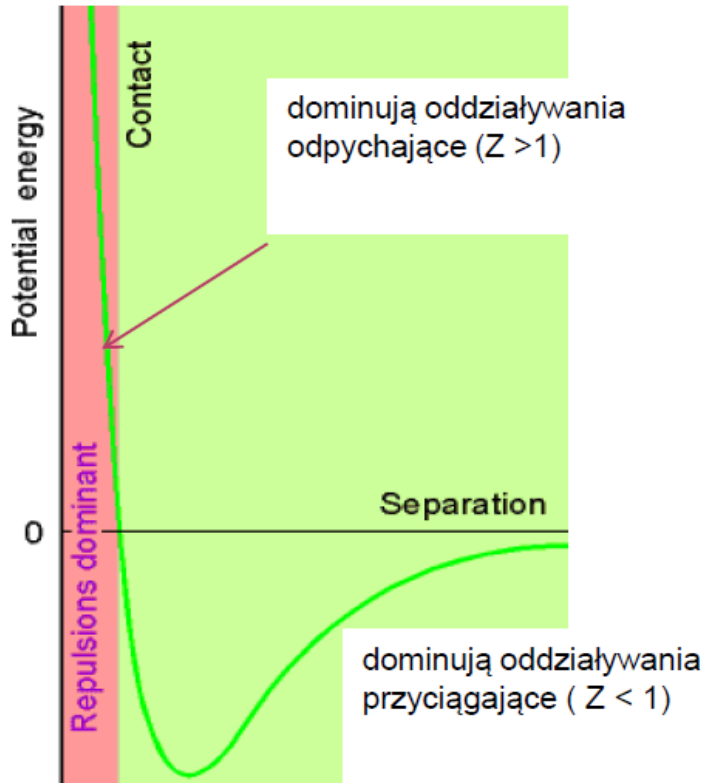
Klasyfikacja



- **Oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gazu rzeczywistego powodują, że stanu gazu nie można opisać równaniem Clapeyrona**
- **Mieszanina gazów rzeczywistych nie spełnia praw Daltona i Amagata.**

Zależność energii potencjalnej dwóch cząsteczek gazu od ich wzajemnej odległości

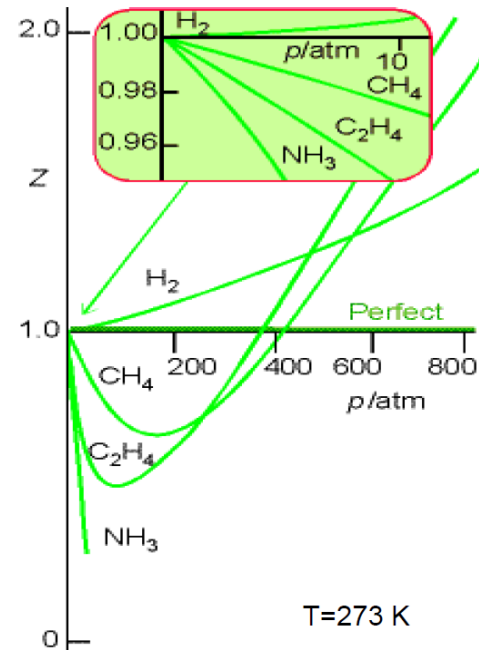




Oddziaływania międzycząsteczkowe
charakteryzuje współczynnik
ściśliwości Z

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{\text{dosk}}} = \frac{p\bar{V}}{RT}$$

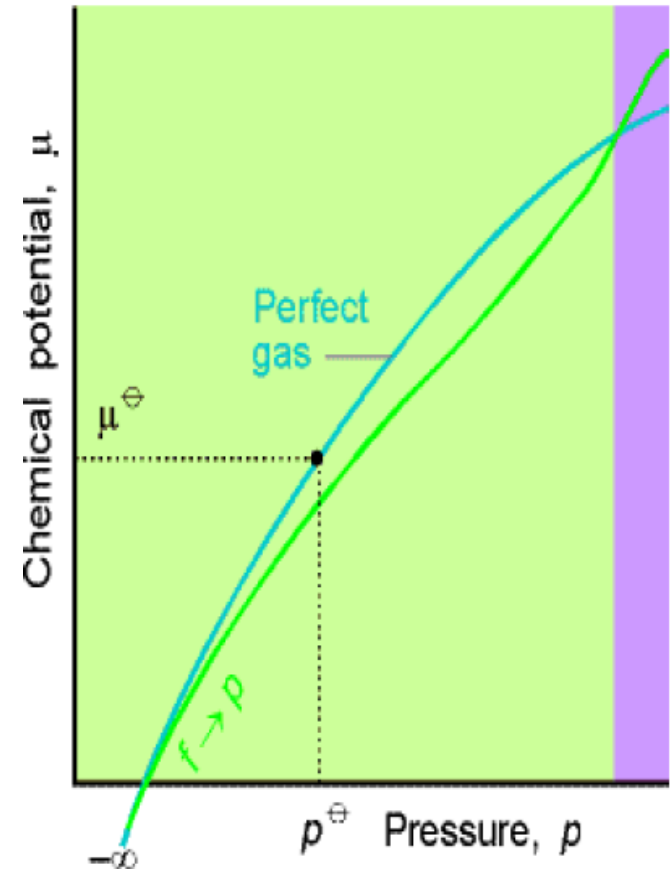
współczynnik ściśliwości Z



W stałej temperaturze współczynnik ściśliwości Z może przyjmować różne wartości, zależnie od ciśnienia i rodzaju gazu.

Gaz doskonały a rzeczywisty

	Gaz doskonały	Gaz rzeczywisty
Entalpia	Nie zależy od ciśnienia	Zależy od ciśnienia $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\mu_{JT} \cdot c_p$
Potencjał chemiczny	$\mu_{\text{dosk}}(p, T)$	$\mu_{\text{dosk}}(p, T) + RT \ln f$ $f = \gamma \cdot \frac{p}{p^\ominus}, p^\ominus = 1 \text{ atm}$
Współczynnik lotności	$\gamma = 1$	$\gamma > 1$ lub $\gamma < 1$



Równanie wirialne

Drugi i trzeci współczynnik wirialny

$$p\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \dots \right) \quad \bar{V} = \frac{V}{n}$$

$$p\bar{V} = RT[1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots]$$

Równanie van der Waalsa

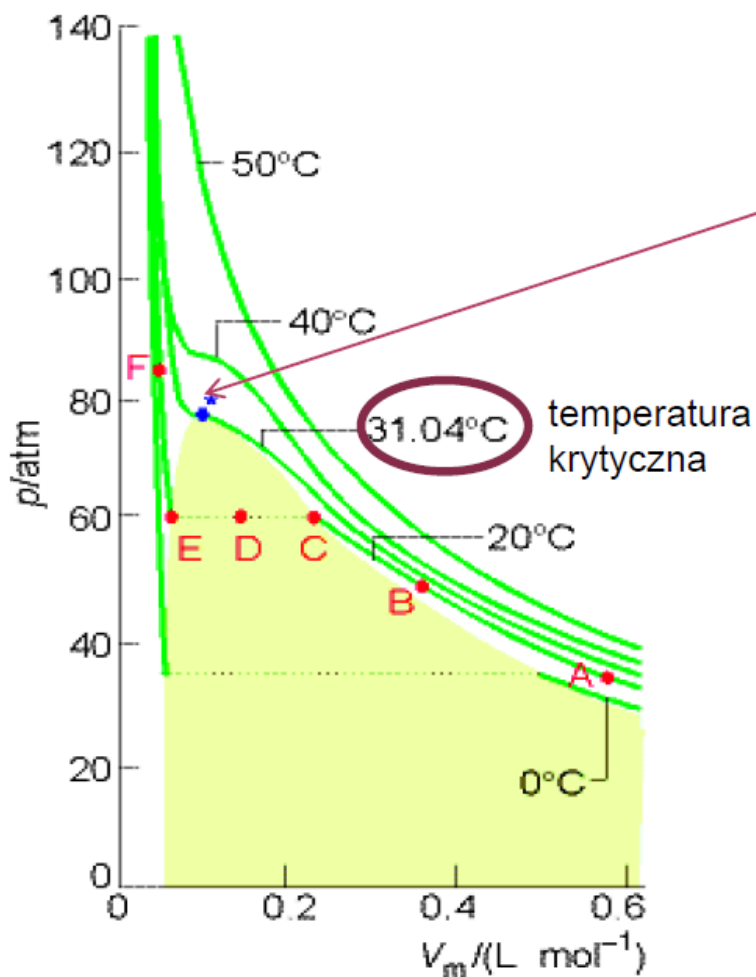
Poprawka wynikająca z oddziaływania odpychającego

Poprawka wynikająca z oddziaływania przyciągającego

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

a , b - współczynniki van der Waalsa są wielkościami charakterystycznymi dla danego gazu.

Współczynnik b można interpretować jako objętość własną 1 mola gazu.



Doświadczalne izotermy CO_2 .

$$V_{\text{kr}} = 3b$$

$$P_{\text{kr}} = \frac{a}{27b^2}$$

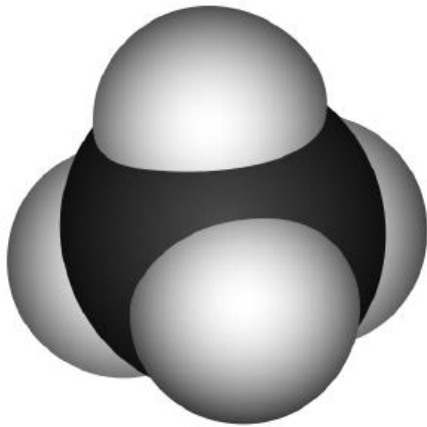
$$T_{\text{kr}} = \frac{8a}{27bR}$$

- $T < 304,19 \text{ K}$ równanie van der Waalsa ma osobliwość (tzw. pętla van der Waalsa), która nie znajduje fizycznego uzasadnienia.
- Aby przedstawić fizyczną rzeczywistość pętla zastępuje się odcinkami równoległymi do osi objętości molowej, np. odcinek EC. Odcinki te odpowiadają współistnieniu fazy gazowej i ciekłej (układ dwufazowy)

Przykład

Współczynniki van der Waalsa dla metanu wynoszą: $b = 32,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0329 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$, $a = 1,333 \text{ L}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$

Oszacować wartość promienia cząsteczki metanu zakładając, że ma ona kształt sferyczny. Promień cząsteczki metanu r można oszacować na podstawie współczynnika van der Waalsa b .



$$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{b}{N_A}$$

ODP.

$$r = \left[\frac{3}{4 \cdot 3,1416} \cdot \frac{32,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right]^{\frac{1}{3}} = 2,35 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \approx 0,24 \text{ nm}$$

Współczynniki van der Waalsa a parametry krytyczne

Objętość krytyczna:

$$V_{kr} = 3b$$

Ciśnienie krytyczne:

$$p_{kr} = \frac{a}{27b^2}$$

Temperatura krytyczna:

$$T_{kr} = \frac{8a}{27bR}$$

Temperatura Boyle'a

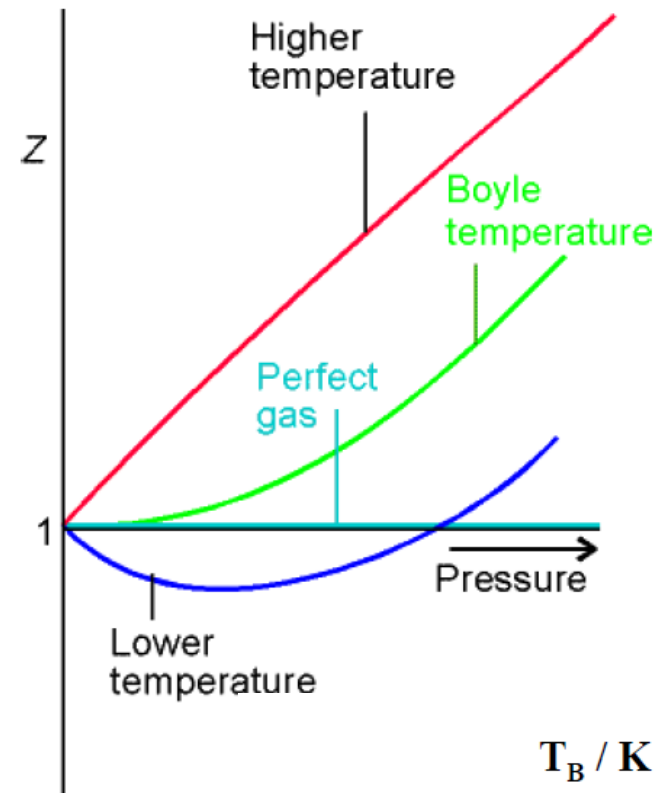
$$B(T_B) = 0 \rightarrow Z(T_B) = 0$$

$$p\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \dots \right)$$

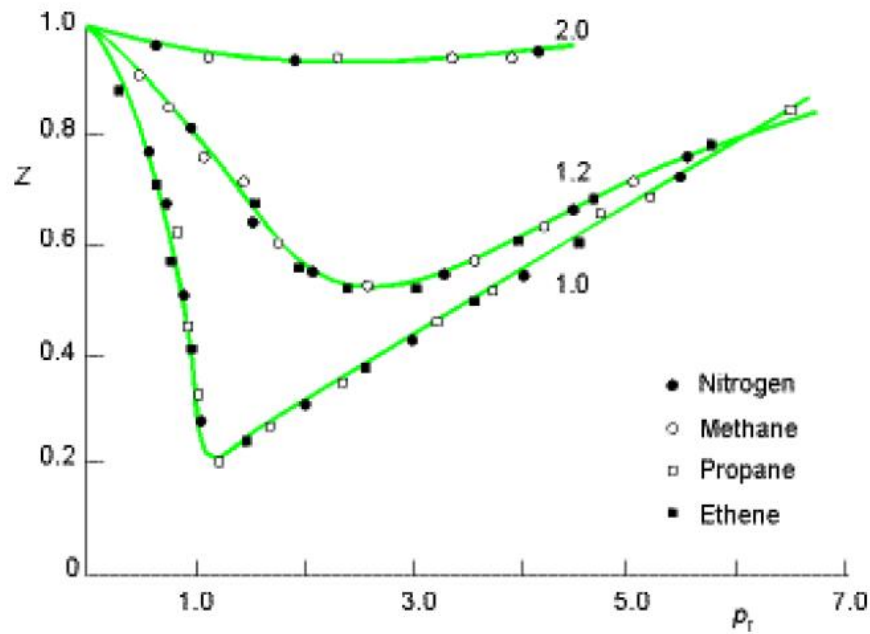
$$T_B = a/(R \cdot b)$$

$$T_B/T_{kr} = 27/8 = 3,375$$

Stosunek T_B/T_{kr} jest stały i niezależny od rodzaju gazu.



	T_B / K
Ar	411,5
CO ₂	714,8
N ₂	346,8



$$T_r = \frac{T}{T_{kr}}$$

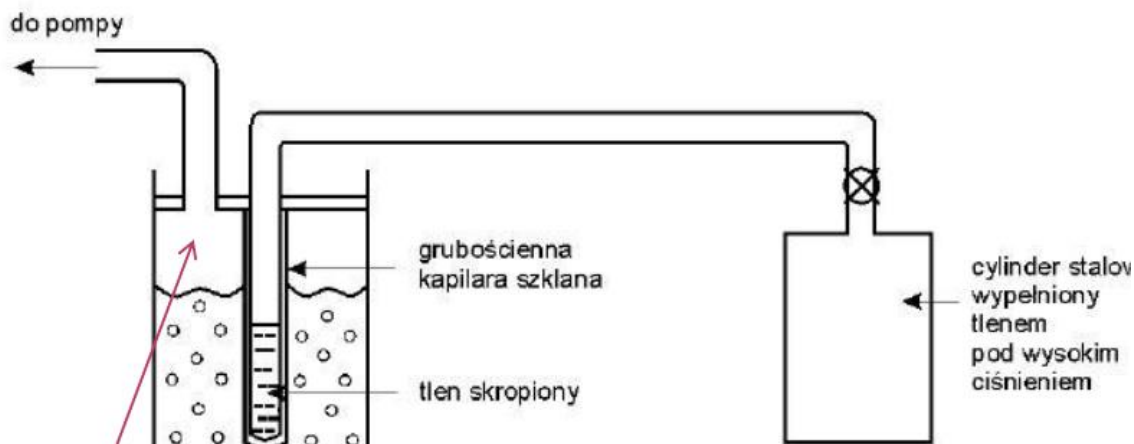
$$p_r = \frac{p}{p_{kr}}$$



gaz	T_{kr} /K
tlen	154,8
tlenek węgla	132,9
azot	126,2
wodór	144,2



Zygmunt Wróblewski



Ciśnienie nad wrzącym
etylenem $1/30$ atm
temperatura -160 °C

