Plinovi i plinski zakoni

Ivanac, Igor

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:601689

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Igor Ivanac

Plinovi i plinski zakoni

Završni rad

Mentorica: doc.dr.sc. Martina Medvidović-Kosanović

Osijek, 2018.

SAŽETAK

Iako su na prvi pogled jednostavni i po svojoj strukturi i za opisati, plinovi su izuzetno važni. Život na Zemlji se velikim djelom odvija u zraku, čije lokane promjene nazivamo „vremenom“. U ovom radu opisani su plinovi, najjednostavniji oblik materije. Opisani su i pokusi koji su doveli do ideje o idealnom plinu i jednadžbi stanja idealnog plina i kako se te ideje lagano mogu proširiti na smjese. Zamišljanje plina kao skupa čestica koje se nasumično gibaju daje objašnjenje zakona idealnog plina. No, taj zakon samo približno vrijedi za realne plinove pa je u ovom radu također opisano zašto se realni plinovi ponašaju drugačije.

Ključne riječi: idealni plin, jednadžba stanja idealnog plina, realni plinovi, difuzija, efuzija

ABSTRACT

Although, at first glance they seem simple for their structure and for description, gases are very important. Life on Earth would be unimaginable without air. This undergraduate thesis describes gases, the simplest form of matter. Experiments that led to idea of ideal gas and ideal gas equation and how easily those ideas can be applied on gas mixtures. As we imagine gases as complex of particles which randomly move gives the explanation of the law of ideal gas. However, this law is just about true for real gases, so in this paper it is also described how real gases behave differently.

Key words: ideal gas, equation of ideal gas, real gas, diffusion, effusion

Sadržaj

1. Uvod 4
2. Povijest istraživanja plinova 5
3. Idealni plinovi 6
4. Plinski zakoni 7
   4.1. Boyle – Mariotteov zakon 7
   4.2. Charlesov zakon 8
   4.3. Avogadrov zakon 9
5. Jednadžba stanja idealnog plina 11
   5.1. Primjena jednadžbe stanja idealnog plina 11
      5.1.1. Predviđanje promjene tlaka plina izazvane promjenom uvjeta 11
6. Smjese plinova 13
   6.1. Daltonov zakon 13
7. Realni plinovi 15
8. Difuzija i efuzija 17
   8.1. Difuzija 17
   8.2. Efuzija 17
   8.3. Grahamov zakon efuzije 18
9. Ukaljivanje plinova 20
10. Računanje tlaka ..... **Error! Bookmark not defined.**
11. Zaključak 21
12. Literatura 22

1. Uvod

Engleski naziv „gas“ za plin dolazi od riječi kaos u nekim jezicima. To dobro sažima glavno svojstvo tog najjednostavnijeg oblika materije. Plin zamišljamo kao mnogo čestica koje se kreću slučajno i kaotično, stalno se sudarajući međusobno i sa stijenkama posude u kojoj se nalaze. Posljedica udaranja čestica o stijenke je tlak koji plin stvara. Težnja bilo kojeg plina da ispuni dostupni prostor rezultat je slobode čestica da se kreću svugdje gdje im je otvoreno. Lagana stlačivost plinova uzrokovana je velikim praznim prostorom između njihovih čestica. Kaotična priroda plinova ne znači da se oni ne mogu znanstveno razmatrati. Naprotiv, neki od najranijih pokusa, koji su bili izvedeni u području koje je u međuvremenu postalo fizikalna kemija, bili su izvedeni s plinovima. Doveli su do postavljanja Boyleova zakona (1661.) i Charlesova zakona (1787.) [1]. U plinovitom stanju sve molekule nekog plina imaju dovoljno energije pa se mogu osloboditi iz stabilne strukture pri čemu temperatura mora biti iznad, a tlak ispod kritične vrijednosti. Dok dišemo pumpamo zrak u i iz pluća, gdje se mijenja njegova temperatura i sastav. Mnogi industrijski procesi uključuju plinove. Rezultati reakcija i dizajn reakcijskih posuda ovise o poznavanju svojstava plinova.

2. Povijest istraživanja plinova

Robert Boyle rođen je u Irskoj 1627. godine i došao je u Oxford 1654. godine gdje je uz pomoć Roberta Hookea konstruirao pumpu i ispitivao svojstva plinova. Motivacija za znanost bila je religiozna u smislu da je želio shvatiti stvaranje svijeta. Tijekom svog rada zastupao je čestičnu građu materije, a opovrgavao je Aristotelove stavove da se svijet sastoji od zemlje, vatre vode i zraka. Boyle je svoj zakon predložio 1661. godine, a neovisno od njega taj isti zakon u Francuskoj predložio je Edmé Mariotte 1667. godine, gdje je taj zakon nazvan po njemu, umjesto po Boyleu. Jacques Alexander César Charles, također Francuz, zanimao se za balone, što ga je potaknulo da prouči i ispita utjecaj temperature na plinove. Svoje rezultate i otkrića nije objavio pa ih je kasnije ponovo otkrio i objavio drugi Francuz Gay-Lussac. Proučavanje realnih plinova i njihovog ukapljivanja pokrenuo je Thomas Andrews, a prva uspješna tumačenja njihovih svojstava dao je J. D. van der Waals 1873. godine. Van der Waals prvi pokušava postaviti jednadžbu stanja za realne plinove, a njegovi nasljednici našli su još mnoštvo načina opisivanja realnih plinova. Moderni rad usredotočuje pažnju na dva problema plinova. Prvi problem je opis odstupanja od idealnosti na temelju virijalne jednadžbe stanja, a drugi se odnosi na dinamička svojstva plinova koji struje kao što su viskoznost i način prijenosa topline [1].

3. Idealni plinovi

Hipotetska tvar koja slijedi zakon idealnog plina pri svim tlakovima naziva se idealni plin. U praksi atmosferski tlak na razini mora iznosi $\approx 100\ kPa$, što je dovoljno nisko da se realni plinovi ponašaju gotovo kao idealni plinovi.

Kod opisivanja idealnih plinova ili bilo koje druge tvari potrebno je definirati njihov volumen (V), količinu (odnosno broj molova; n), tlak (p) i temperaturu (T). Međutim, eksperimentalno je dokazano kako proizvoljno mogu biti odabrane samo tri varijable koje su funkcija stanja četvrte.

Generalni oblik jednadžbe stanja je:

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

Jednadžba stanja pokazuje da ako su poznate vrijednosti količine, temperature i volumena tvari, tlak ima stalnu vrijednost. Jedan od vrlo važnih primjera jednadžbi stanja je jednadžba stanja idealnog plina

$$p = nRT/V \qquad (2)$$

gdje je R molarna plinska konstanta koja iznosi R = 8,314 J /Kmol [2.].

4. Plinski zakoni

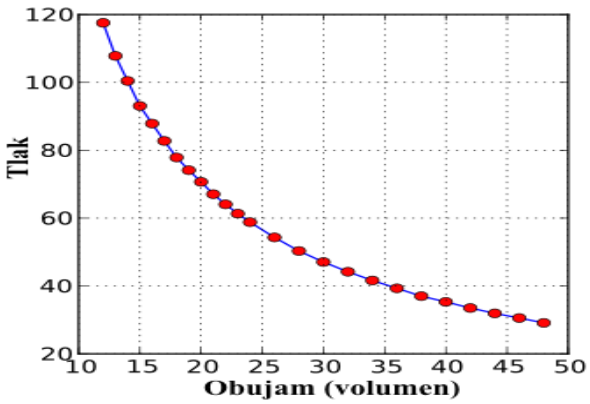
4.1. Boyle – Mariotteov zakon

Navedeni zakon kaže da je pri konstantnoj temperaturi, tlak određene količine plina obrnuto proporcionalan njegovom volumenu.

Boyle – Mariotteov zakon dobio je ime po irskom znanstveniku i filozofu Robertu Boyleu. Prvi put je izdan 1662. godine. Otkrili su ga Richard Towneley i Henry Power. Zakon je nazvan po Boyleu jer ga je on eksperimentalno dokazao i objavio pravilnu teoriju.

Edme Mariotte isti je zakon otkrio nešto kasnije pa se i u njegovu čast ovaj zakon zove Boyle – Mariotteov zakon.

Robert Boyle je mjerio volumen uzorka plina podvrgnutog različitim tlakovima. Opazio je da je tlak to veći što je volumen manji i zaključio je da je volumen obrnuto proporcionalan primijenjenom tlaku pri stalnoj temperaturi (Slika 1).



Slika 1. Grafički prikaz originalnih rezultata koje je dobio Robert Boyle.

Navedeni odnos tlaka i volumen pri konstantnoj temperaturi prikazan je relacijom:

$$p \propto \frac{1}{V} \qquad T = konst \tag{3}$$

Krivulje koje prikazuju Boyle –Mariotteov zakon u p – V dijagramu nazivaju se izoterme. Ovaj zakon u potpunosti vrijedi za idealne plinove, dok kod izotermi za realne plinove pri visokim tlakovima dolazi do manjih otklona.

Ako je u cilindru koji je zatvoren klipom sadržana neka količina plina,a molekule plina se neprestano šire, na klip se mora staviti uteg čiji je tlak jednak tlaku plina koji je u cilindru. Doda li se još jedan uteg na klip povećava se tlak kojim klip djeluje na plin i smanjuje se volumen. Zbog smanjenja volumen,a tlak plina se povećao i u ravnoteži je s vanjskim tlakom. U suprotnom, ako se vanjski tlak smanji, čestice plina će se ponovno početi širiti dok se ne uspostavi ravnoteže između vanjskog i unutarnjeg tlaka. Važno je naglasiti da temperatura mora biti stalna, a takve promjene u fizikalnim svojstvima plinova nazivaju se izotermalne promjene.

Primjer: Četverotaktni motor od 1300 cm^3 ima omjer kompresije 9:1. Koliki je volumen preostalog plina kada je klip na maksimumu udarca, tj. u svojoj graničnoj točki?

Postupak: To je primjena Boyleova zakona u obliku $(pV)_{\text{max (gornja točka)}} = (pV)_{\text{min (donja točka)}}$. Omjer kompresije je omjer tlakova dvije ekstremne točke uz stalnu temperaturu. Volumen na maksimumu udarca jednak je četvrtini ukupnog zadanog volumena četverotaktnog motora.

Odgovor: Volumen jednog cilindra je $V_{min} = \frac{1}{4}$ x (1300 cm^3) = 325 cm^3. Omjer tlakova $p_{max} / p_{min} = 9$. primjena Boyeova zakona tada daje: $V_{max} = \frac{(pV)min}{(p)max} = \frac{325\ \text{cm3}}{9{,}0}$ = 36,1 cm^3.

4.2. Charlesov zakon

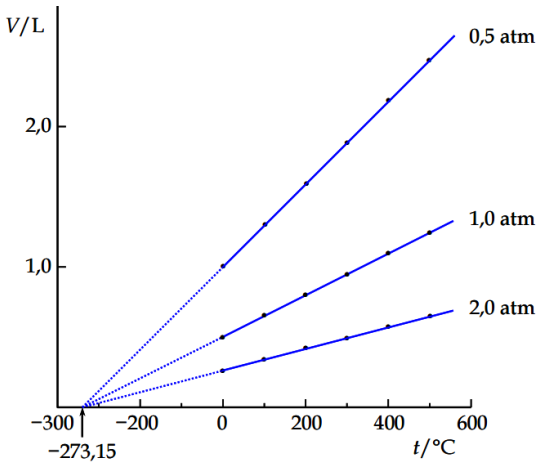
Definicija Charlesovog zakona glasi: „Pri konstantnom tlaku, volumen određene količine plina linearno se mijenja s temperaturom.“

Joseph Louis Gay–Lussac prvi je objavio ovaj zakon 1802. godine, no to je bio samo neobjavljen rad Jacquesa Charlesa iz 1787. godine. Zbog toga se danas ovaj zakon naziva Charlesov zakon.

Utvrđeno je da stvarni plinovi odstupaju od ovog zakona. No, pri normalnim uvjetima odstupanja su mala i nestaju u slučaju beskonačno razrijeđenih plinova. Pošto se prema Charlesovom zakonu volumen plina linearno mijenja s temperaturom, može se zaključiti da ako se temperatura dovoljno snizi volumen treba iznositi nula. Eksperimentalno je dokazano da će volumen bilo koje količine, bilo kojeg plina iznositi nula pri istoj temperaturi (Slika 2.) [1].

Ta temperatura iznosi $\theta = 273.15$ ℃. Ova tvrdnja upućuje na to da postoji apsolutna nula temperature stoga se na Kelvinovoj skali ta temperatura uzima kao $T = 0$ pri kojoj je volumen idealnog plina nula. Nakon definiranja termodinamičke temperature Charlesov zakon se jednostavno može matematički zapisati kao:

$$V \propto T \qquad p, n = konst. \tag{4}$$



Slika 2. Eksperimentalni dokaz Charlesovog zakona za različite uzorke.

4.3. Avogadrov zakon

Avogadrov zakon kaže da pri određenoj temperaturi i tlaku, jednaki volumeni plina sadrže jednak broj molova.

Hipoteza koju je postavio Amede Avogadro 1811. godine pokazala se točnom i nazvana je „Avogadrov zakon“. To je izuzetno doprinijelo poimanju zakona stalnih volumnih omjera koje je 1805. godine objavio Gay – Lussac. Avogadro je bio među prvima koji je smatrao da je molekula najmanja čestica elementa u plinovitom stanju.

Utvrdio je da uzorak 2 grama vodika zauzima jednak volumen kao i uzorak 32 grama kisika koji je pri $\theta = 0$ ℃ i atmosferskom tlaku oko 22.4 dm^3. Kako je poznato da su 2 grama vodika 1 mol H_2 i da su 32 grama kisika 1 mol O_2 može se zaključiti da jednake množine molekula plina zauzimaju jednake volumene pri istoj temperaturi i istom tlaku. Zbog toga je volumen po jedinici množine, odnosno molarni volumen jednak za sve plinove pri istoj temperaturi i istom

tlaku. Stoga, ako je množina molekula plina n, a molarni volumen V_m, volumen uzorka plina je:

$$V = n \times V_m \qquad (5)$$

Broj čestica po jedinici množine zove se Avogadrova konstanta i iznosi L= 6,022 x 10^{22} mol^{-1}. Potrebno je uočiti kako je L konstanta, a ne broj, jer ima mjernu jedinicu [1]. Ovaj zakon opisuje situaciju u idealiziranom sustavu pa nije strogo točan. Ipak, vrlo je koristan za grubi opis ponašanja plinova pri normalnim uvjetima, a postaje sve točniji kako se gustoća plinova smanjuje.

Primjer: Koliki volumen zauzima 2,7 g plinovitog vodika ako je molarni volumen idealnog plina pri jednakim uvjetima tlaka i temperature 22,4 dm^3 mol^{-1} ?

Postupak: Pretpostavite da se vodik ponaša idealno i upotrijebite Avogadrov zakon u obliku $V = nV_m$, gdje je n množina jedinki plina, a V_m je molarni volumen. Nađite n na temelju činjenice da je molarna masa H_2; $M(H_2)$ = 2, 016 g mol^{-1}.

Odgovor: Množina H_2 u uzorku mase 2,7 g je: $n = \frac{2{,}7\ \text{g}}{2{,}016\ \text{g/mol}}$ = 1,34 mol.

Kako je V_m = 22,4 dm^3 mol^{-1}, slijedi da je V= (1,34 mol) x (22,4 dm^3 mol^{-1}) = 30,0 dm^3.

Napomena: Prema Avogadrovom zakonu možemo također tvrditi da 2,7 g vodika sadrži (1,34 mol) x (6, 022 x 10^{23} mol^{-1}) = 8,07 x 10^{23} molekula H_2. Budući da uzorak zauzima 30 dm^3, pojedina molekula ima na raspolaganju oko (30 x 10^{-3} m^3)/ 8,07 x 10^{23} = 3,72 x 10^{-26} m^3 prostora. To odgovara kocki brida 3,3 x 10^{-9} m ili 3,3 nm. Kako je promjer molekule oko 0,2 nm, možemo početi predočavati difuznost plina: najbliži susjedi međusobno su udaljeni oko 15 molekulskih promjera i tako model molekule dug 2 cm ima najbližeg susjeda oko 30 cm daleko u plinu, uz uvjete kakvi su dani u primjeru, što je slično običnim atmosferskim uvjetima.

5. Jednadžba stanja idealnog plina

Prethodno opisanim zakonima ustanovljena su tri tipa ponašanja plinova. Pri odgovarajućim uvjetima to su: pV= konst., $V \propto T$, i $V \propto n$. Ova tri izraza se mogu jednostavnije prikazati kao $pV \propto nT$. Pisanjem R kao konstante proporcionalnosti dobije se jednadžbu stanja idealnog plina:

$$pV = nRT \tag{6}$$

Koeficijent R još se naziva i molarna plinska konstanta, a jednak je za sve plinove.
Jednadžba stanja idealnog plina, ili kraće zakon idealnog plina, naziva se tako jer je to idealni slučaj jednadžbe koje plinovi stvarno slijede. Svi plinovi slijede zakon idealnog plina kada se tlak približava nuli. Zato je taj zakon primjer graničnog zakona, odnosno zakona koji vrijedi samo u određenim graničnim uvjetima, u ovom slučaju kada se tlak smanjuje prema nuli [2.].

5.1. Primjena jednadžbe stanja idealnog plina

Jednadžba stanja idealnog plina se primjenjuje za predviđanje tlaka pri danoj temperaturi, količini tvari i volumenu, te predviđanje promjene tlaka plina izazvane promjenom uvjeta, računanjem molarnog volumena idealnog plina pri različitim uvjetima. Slični proračuni se koriste u vremenskoj prognozi.

5.1.1. Predviđanje promjene tlaka plina izazvane promjenom uvjeta

U nekim slučajevima poznat je tlak plina pod određenim uvjetima, a treba predvidjeti tlak plina u drugim uvjetima. Pretpostavlja se da je početni tlak p_i, početna temperatura T_1, a početni volumen V_1 pa se može zapisati:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = nR \tag{7}$$

Zbog promjene uvjeta T_2 i V_2, može se pretpostaviti da se tlak promijenio u p_2 pa se može zapisati:

$$\frac{p_2\,V_2}{T_2} = nR \qquad (8)$$

Pošto se količina plina ne mijenja, desna strana obje jednadžbe je jednaka, pa se može zapisati:

$$\frac{p_1\,V_1}{T_1} = \frac{p_2\,V_2}{T_2} \qquad (9)$$

Primjer: Tvornica amonijaka proizvodi Haber – Boschovim postupkom 1000 tona amonijaka dnevno. Sinteza se izvodi pri tlaku od 200 bara i temperaturi 525 ℃. Koliki je volumen dnevno proizvedenog amonijaka pri tom tlaku i temperaturi? Kojem volumenu to odgovara pri tlaku od 1 bara i tempearaturi 25 ℃?

Postupak: Pretpostavite da se amonijak ponaša idealno i primijenite jednadžbu $pV = nRT$ u obliku $V = nRT$ s R = 8, 31 x 10^{-2} dm^3 bar K^{-1} mol^{-1}. Prevedite temperaturu na Kelvinovu ljestvicu (u termodinamičku temperaturu) i izračunajte n uzimajući da je molarna masa amonijaka 17,0 g mol^{-1}. Za drugi dio upotrijebite plinski zakon u obliku $p_1V_1 / T_1 = p_2V_2 / T_2$ za danu količinu plina.

Odgovor: Temperatura u postrojenju je T = (273 + 525) K = 798 K. Množina NH_3 koja odgovara 1000 tona (10^3 x 10^3 kg = 10^6 kg) je:

$n = \frac{10^6 \text{kg}}{17{,}0\ \text{g mol}^{-1}} = \frac{10^9 \text{g}}{17{,}0\ \text{gmol}^{-1}}$ = 5,88 x 10^7 mol. Zakon idealnog plina, $pV = nRT$, tada je:

$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(\,5{,}88 \text{ x } 10^7 \text{mol}\,) \text{ x } (\,8{,}31 \text{ x } 10^{-2}\ \text{dm}^3\ \text{bar K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}\,) \text{ x } (\,798\ \text{K}\,)}{(200\ \text{bar})}$ = 1,95 x 10^7 dm^3.

Volumen koji odgovara istoj količini amonijaka, ali pri tlaku od 1 bar i 25 ℃ (T = 298 K), je

$V_2 = (\,T_2 / T_1\,) \text{ x } (\,p_1 / p_2\,) \text{ x } V_1 = (\,\frac{298\ K}{798\ K}\,) \text{ x } (\,\frac{200\ \text{bar}}{1\ \text{bar}}\,)$ x (1,95 x 10^7) dm^3 = 1,46 x 10^9 dm^3.

6. Smjese plinova

Ljudi se u svakodnevnom životu često susreću sa smjesama plinova. Najbolji primjer je zemljina atmosfera. Kako bi se lakše razumjele smjese plinova John Dalton je na temelju eksperimentalnih podataka uveo zakon koji proširuje zakon idealnog plina.

6.1. Daltonov zakon

Definicija Daltovog zakona glasi :"Tlak smjese idealnih plinova jednak je zbroju tlakova koje bi pojedine komponente smjese imale da se nalaze same pri jednakoj temperaturi."
Tlakovi pojedinih plinova u plinskoj smjesi, plina A (p_A) i plina B (p_B) su njihovi parcijalni tlakovi. Ukupni tlak plinske smjese, p, je tlak koji se mjeri ako se manometar priključi na posudu u kojoj se nalazi smjesa (Slika 3). Matematički se Daltonov zakon može zapisati:

$$p = p_A + p_B \tag{10}$$



Slika 3. Ilustracija principa Daltonovog zakona [4].

Pomoću plinskih zakona jednostavno je izračunati parcijalne tlakove svake komponente i ukupni tlak plinske smjese. Potrebno je uvesti pojam množinskog udjela koji se definira kao:

$$x_A = \frac{n_A}{n}; x_B = \frac{n_B}{n} \tag{11}$$

gdje je $n = n_A + n_B$.

Slijedi da je:

$$p_A = x_A p \quad i \quad p_B = x_B p \tag{12}$$

Kao i već spomenuti zakon idealnog plina, Daltonov zakon je potpuno točan za idealne plinove i približno točan za realne plinove. Obuhvaća važna svojstva ponašanja plinova pri niskim koncentracijama kada su im čestice potpuno nezavisne.

Primjer: U jednostavnim primjerima često je dovoljno atmosferu smatrati smjesom dušika s masenim udjelom 76, 8 % i kisika s masenim udjelom 23, 2 %. Izračunajte parcijalni tlak svakog plina kada je ukupni tlak plinske smjese 101 kPa.

Postupak: Upotrijebite jednadžbu $p_A = x_A \cdot p$ u obliku p (N_2) = x (N_2) · p i p (O_2) = x (O_2) · p, gdje je x množinski udio pojedine komponente plinske smjese. Nađite množinske udjele iz jednadžbe $x_A = n_A / n$, ali prvo odredite množine svakog plina. Kako je sustav iskazan postotcima, najjednostavnije je razmatrati uzorak od 100 g, koji sadrži 76,8 g dušika i 23,2 g kisika. Tada upotrijebite M (N_2) = 28,02 g / mol i M (O_2) = 32, 00 g / mol.

Odgovor: Množine prisutnih tvari u 100 g zraka su :

n (N_2) = $\frac{76{,}8\ \text{g}}{28{,}02\frac{\text{g}}{\text{mol}}}$ = 2,74 mol; n (O_2) = $\frac{23{,}2\ \text{g}}{32{,}00\frac{\text{g}}{\text{mol}}}$ = 0, 725 mol.

Množinski udjeli komponenata su zato:

x (N_2) = $\frac{2{,}74\ \text{mol}}{2{,}74\ \text{mol} + 0{,}725\ \text{mol}}$ = 0,791; x (O_2) = $\frac{0{,}725\ \text{mol}}{2{,}74\ \text{mol} + 0.725\ \text{mol}}$ = 0,209.

Parcijalni tlakovi su zato dani jednadžbom $p_A = x_A \cdot p$ kao:

p (N_2) = 0,791 x 101 kPa = 79,9 kPa

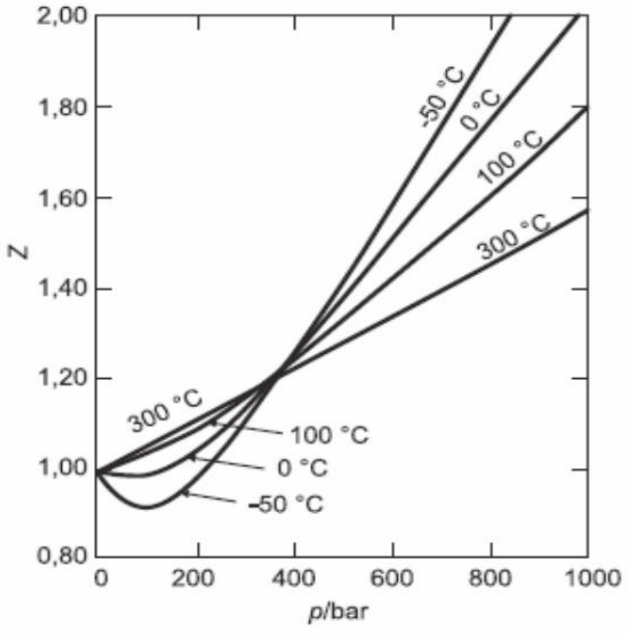
p (O_2) = 0,209 x 101 kPa = 21,1 kPa.

Napomena: Potpuniji opis sustava suhog zraka na primorskoj razini je iskazan masenim udjelima (w): w (N_2) = 75,52 %, w (O_2) = 23,15 %, w (Ar) = 1,28 %, w (CO_2) = 0, 046 %,

što odgovara parcijalnim tlakovima p (N_2) = 0, 792 bar, p (O_2) = 0, 212 bar, p (Ar) = 0,0009 bar, p (CO_2) = 0,00003 bar. Postoje i tragovi drugih plinova, naročito u gradovima.

7. Realni plinovi

Kod idealnih plinova omjer pV_m/RT (odnosno kompresijski faktor Z) iznosi 1 (Slika 4.). Općenito za tlakove ispod 350 bara omjer pV_m/RT može imati i vrijednost manju od 1, dok pri većim tlakovima omjer ima veću vrijednost od 1. Razlog tome su međudjelovanje molekula. Plinovi se mogu ukapljiti zato što između molekula postoje sile koje ih drže zajedno, osim toga, molekule imaju volumen što znatno utječe na međudjelovanje molekula kada je gustoća plina velika. Privlačenja među molekulama smanjuju tlak plina. Za produkt pV_m se zato očekuje da bude manji od vrijednosti za idealni plin, jer privlačne sile postaju utjecajnije,. To vrijedi samo za tlakove do 350 bara. Pri većim tlakovima, kada plin ima veću gustoću, volumen molekula, koji nije nula, teži udaljiti molekule što objašnjava povećanje produkta pV_m od vrijednosti ispod 1 pri umjerenim tlakovima do vrijednosti iznad 1 pri visokim tlakovima [1].



Slika 4. Ovisnost pV_m/RT (odnosno kompresijskog faktora Z) o tlaku za realne plinove [4].

Mnogo znanstvenika je pokušalo preinačiti plinsku jednadžbu kako bi dobili bolji opis realnih plinova. Jedan od prvih i najpoznatijih pokušaja bio je Van de Waalsov 1873. godine koji je predložio jednadžbu:

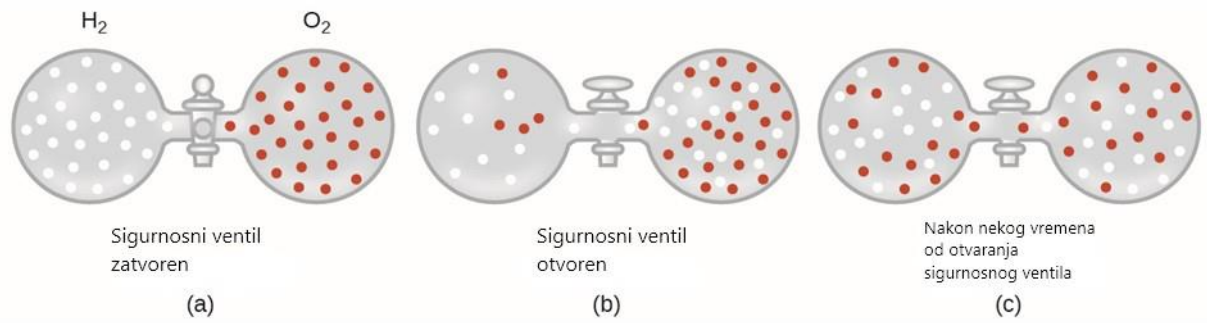
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \qquad (13)$$

Konstanta a uzima u obzir privlačne sile među česticama. Konstanta b uključuje odbojne sile uz pretopstavku da same čestice zauzimaju neki volumen te slobodni volumen posude smanjuje sa V_m na $V_m - b$. Vrijednosti konstanti a i b određene su za brojne plinove pa se Van der Waalsova jednadžba može koristiti za približno predviđanje svojstava realnih plinova [1].

8. Difuzija i efuzija

8.1. Difuzija

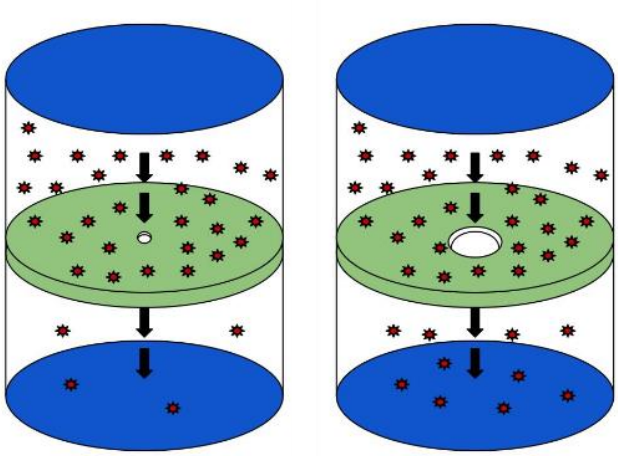
Širenje čestica iz područja visoke koncentracije u područje niske koncentracije, katkad kroz polupropusnu membranu, naziva se difuzija. Proces difuzije odvija se u tekućinama kao i u plinovima. Brzina širenja je funkcija temperature, viskoznosti medija i veličine čestica. Difuzija rezultira postupnim miješanjem materijala, i na kraju, tvori homogenu smjesu (npr. širenje šećera u nepromiješanoj šalici čaja odvija se difuzijom (Slika 5)[5].



Slika 5. (a) Dva plina, H_2 i O_2, su inicijalno razdvojeni. (b) Kada se ventil otvori, oni se miješaju. Lakši plin, H_2, prolazi kroz otvor brže od O_2, tako da odmah nakon otvaranja čepa, više molekula H_2 prođe u prostor s O_2. (c) Nakon kratkog vremena, oba plina, sporije O_2 molekule i brže H_2 molekule se ravnomjerno raspoređuju na obje strane posude [5]. Prevedite engleske nazive na slici.

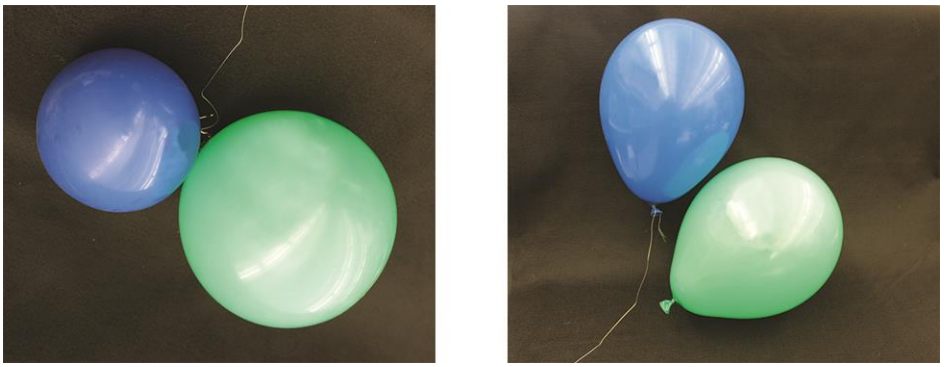
8.2. Efuzija

Proces koji uključuje kretanje plina sličan difuziji je efuzija. Radi se o prolasku molekula plina kroz vrlo mali otvor (Slika 6) kao što je na primjer izlazak zraka iz probušene gume.



Slika 6. Efuzija čestica plina.

U slučaju smjese plinova u nekom spremniku sa sitnim porama, molekule plina prolaze kroz pore. Molekule lakšeg plina brže prolaze kroz pore od težih molekula (Slika 7).



Slika 7. Balon napunjen zrakom(plavi) ostaje jednako napuhan preko noći. Dok, balon napunjen helijem (zeleni) djelomično propušta jer manje i lakše molekule helija prolaze kroz pore u gumi brže od težim molekula dušika i kisika iz zraka [5].

8.3. Grahamov zakon efuzije

Thomas Graham proučavao je brzine efuzije različitih plinova što ga je dovelo do postavljanja Grahamovog zakona: „Pri stalnoj temperaturi i stalnom tlaku brzine efuzije i difuzije plinova obrnuto su proporcionalne drugom korijenu njihove molarne mase [5].“

Matematička definicija navedenog zakona opisana je relacijom:

$$brzina\ efuzije \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \qquad (14)$$

a za smjese plinova A i B vrijedi:

$$\frac{brzina\ efuzije\ (A)}{brzina\ efuzije\ (B)} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} \qquad (15)$$

Primjer: Kisik je zatvoren u posudi čija stjenka ima sitnu rupicu. Nađeno je da 50 cm^3 plina izađe za 20 s. Kada su pare broma zatvorene u istu posudu pod jednakim uvjetima temperature i tlaka, jednaka količina plina izašla je za 45 s. Kolika je molarna masa i relativna molekulska masa broma?

Postupak: Pretpostavite da se oba plina ponašaju idealno i upotrijebite Grahamov zakon u obliku jednadžbe $\frac{t_A}{t_B} = \frac{(brzina)_A}{(brzina)_B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$. Uzmite M_r (O_2) = 32,0; imajte na umu da je

$M = M_r$ x $gmol^{-1}$

Odgovor: Iz jednadžbe $\frac{t_A}{t_B} = \frac{(brzina)_A}{(brzina)_B} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}}$ s A kao Br_2 i B kao O_2 slijedi:

$$\sqrt{\frac{M(Br_2)}{32{,}0\ gmol^{-1}}} = \frac{45\ s}{20\ s} = 2{,}25.$$

Zato je M (Br_2) = (2,25) ^{2} x (32,0 g mol^{-1}) = 162 g mol^{-1}. iz $M = M_r$ x g mol^{-1} slijedi da je M_r (Br_2) = 162.

Napomena: Točna vrijednost M_r je 159,8. Umjesto da se upotrijebi posuda s malom rupicom lakše je plin staviti u poroznu posudu; primjenjuju se iste jednadžbe jer je poroznost samo skup velikog broja sitnih rupica kroz koje se zbiva efuzija. Da bi tlak ostao gotovo nepromijenjen tijekom eksperimenta, iz posude smije izaći samo mala količina plina.

9. Ukaljivanje plinova

Ukapljivanje (odnosno likvefakcija) plinova odvija se u uvjetima pri kojima se molekule mogu dovoljno približiti kako bi se vezale međumolekulskim privlačnim silama u tekućinu. Pri visokom tlaku, molekule plina su zbijene pa je učinak privlačenja osjetan. Privlačne sile otežavaju kretanje molekula plina zbog čega likvefakciji plinova pogoduje niska temperatura pri kojoj je prosječna kinetička energija molekula niska. Odstupanja od uvjeta propisanih za idealne plinove povećavaju se s povećanjem tlaka i sniženjem temperature. Pri graničnim uvjetima tlaka i temperature dolazi do ukapljivanja plinova. Svaki plin ima odgovarajuću temperaturu iznad koje ga je nemoguće ukapljiti neovisno o visini primijenjenog tlaka. Ta temperature se naziva kritičnom temperaturom promatranog plina. S druge strane, kritični tlak je najniži tlak koji je potreban kako bi se plin mogao ukapljiti pri njegovoj kritičnoj temperaturi. Kritična temperatura pokazatelj je jakosti međumolekulskih privlačnih sila. Tvari koje imaju slabe privlačne sile imaju nisku kritičnu temperaturu. Iznad te temperature kretanje molekula je jače od slabih privlačnih sila pa zbog toga ne mogu zadržati molekule plina na okupu u tekućem stanju.

Tablica 1. Kritične temperature (T_k) i tlakovi (p_k) nekih plinova.

Plin	T_k / K	p_k/ atm
He	5,3	2,26
H_2	33,3	12,8
N_2	126,1	33,5
CO	134,0	35,0
CO_2	304,2	72,8
NH_3	405,6	111,5
H_2O	647,2	217,7

Iz podataka u Tablici 1. vidljivo je kako većinu plinova treba ohladiti ispod sobne temperature da bi ih se moglo ukapljiti.

10. Zaključak

U ovom radu opisane su karakteristike i ponašanje plinova. Zakon idealnog plina pokazuje matematičku vezu između četiri varijable povezane s plinovima (tlaka, volumena, temperature i broja molova). Također, proučavani su posebni oblici zakona idealnog plina, kod kojih su temperatura (Boyleov zakon), tlak (Charlesov zakon) i volumen (Gay-Lussacov zakon) konstantni. Razmotren je i Daltonov zakon, koji povezuje parcijalni tlak plina s njegovim molnim udjelom u smjesi plinova, te definira da je zbroj parcijalnih tlakova plinova koji se nalaze u plinskoj smjesi jednak ukupnom tlaku plinske smjese. Navedeni zakoni su točni samo za idealne plinove, a približno točni za realne plinove. Ponašanje realnih plinova je teže opisati, a jedan od prvih koji je predložio modificiranu jednadžbu stanja idealnog plina bio je Van der Waals. Navedena jednadžba uzima u obzir privlačne sile među česticama i činjenicu da čestice zauzimaju neki volumen. Prodiskutirane su difuzija i efuzija, procesi kretanja čestica plina kao funkcije temperature, viskoznosti medija i veličine čestica. Na kraju je obrađeno ukapljivanje plinova. Prokomentirane su kritične temperature i tlak za neke plinove te je zaključeno da većinu plinova treba ohladiti ispod sobne temperature kako bi ih se ukapljilo.

11. Literatura

[1] P. W. Atkins, M. J. Clugston, Načela fizikalne kemije, Školska knjiga, Zagreb, 1996.

[2] P. Atkins, J. De Paula, Elements of physical chemistry, Oxford University Press, Great Britan, 2009.

[3] Dalton's law of partial pressure. https://www.khanacademy.org/science/chemistry/gases-and-kinetic-molecular-theory/ideal-gas-laws/a/daltons-law-of-partial-pressure (20.4.2017.)

[4] Z. Pilić, Predavanja-fizikalna kemija, http://docslide.net/documents/pt-fizikalna-kemija.html (20.4.2017.)

[5] Effusion and difusion of gases, https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/9-4-effusion-and-diffusion-of-gases/ (21.4.2017.)