

Dodatne vsebine Splošna kemija
Samostojno delo

2.del

Realni plini

Kinetična teorija

T A B L E 9.1

Composition of Air

Constituent	Formula	Fraction by Volume
Nitrogen	N ₂	0.78110
Oxygen	O ₂	0.20953
Argon	Ar	0.00934
Carbon dioxide	CO ₂	0.00038
Neon	Ne	1.82×10^{-5}
Helium	He	5.2×10^{-6}
Methane	CH ₄	1.5×10^{-6}
Krypton	Kr	1.1×10^{-6}
Hydrogen	H ₂	5×10^{-7}
Dinitrogen oxide	N ₂ O	3×10^{-7}
Xenon	Xe	8.7×10^{-8}

Air also contains other constituents, the abundances of which are quite variable in the atmosphere. Examples are water (H₂O), 0–0.07; ozone (O₃), $0\text{--}7 \times 10^{-8}$; carbon monoxide (CO), $0\text{--}2 \times 10^{-8}$; nitrogen dioxide (NO₂), $0\text{--}2 \times 10^{-8}$; and sulfur dioxide (SO₂), $0\text{--}1 \times 10^{-6}$.

Realni plini

Realni plin je sestavljen iz delcev, ki imajo končno prostornino in med katerimi delujejo privlačne in odbojne sile.

Zgled: vsi realni plini so iz molekul ali atomov, ki imajo končno prostornino. Idealnemu obnašanju se realni plini približajo le, če so zelo razredčeni in segreti na dovolj visoke temperature.

van der Waalsova enačba podaja stanje določene množine realnega plina s temperaturo, tlakom in prostornino plina. Po obliki je podobna enačbi za idealni plin in vsebuje poleg splošne plinske konstante R še dva korekcijska parametra (van der Waalsovi konstanti), ki upoštevata vpliv medmolekulskih privlačnih sil (konstanta a) in lastno prostornino molekul realnega plina (konstanta b). Enačba je $(P + an^2/V^2) \cdot (V - nb) = nRT$.

van der Waalsova enačba za realne pline

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

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$

člen (an^2 / V^2)

Predstavlja **privlak** med molekulami

člen (nb)

Predstavlja **prostor**, ki ga zavzamejo molekule.

4. Čemu pripišemo vpeljavo konstant a in b pri *van der Waalsovi enačbi*?

ODGOVOR: izraz an^2/V^2 , v katerem je zajeta konstanta a , predstavlja korekcijski člen, ki v van der Waalsovi enačbi “zajema” rezultanto delovanja medmolekulskih sil. Rezultanta je usmerjena proti notranjosti posode. Zmanjšano moč trka na steno se s korekcijskim členom an^2/V^2 “poveča” (predznak +) ravno za toliko, da je dosežen tlak enak tlaku idelanega plina: $P_{\text{id}} = P_{\text{real}} + an^2/V^2$. Ker delci realnega plina (molekule in atomi) niso točkasti, pač pa imajo končno prostornino, je prostornina gibanja delcev deloma omejena (dve realni molekuli ne moreta biti istočasno na istem mestu). Z van der Waalsovo konstanto b se “zmanjša” resnična prostornina prazne, “idealne” posode za korekcijski člen nb , ki je sorazmeren skupni množini plina v posodi: $V_{\text{id}} = V_{\text{pos}} - nb$.

- V primeru, ko izpostavimo tlak iz Van der Waalsove enačbe :

$$(P_{\text{real}} + \text{an}^2/V^2) \times (V_{\text{real}} - \text{nb}) = \text{n RT}$$

- dobimo zvezo:

$$\text{za } n=1 \quad P = RT/(V-b) - a/V^2$$

- Pri točki “C” , kjer kaže krivulja obračaj, velja

$$dP/dV = 0 \text{ in } d^2P/dV^2 = 0.$$

- V primeru ko odvajamo enačbe dobimo za prvi in drugi odvod izraza:

$$\bullet \quad dP/dV = -RT/(V-b)^2 + 2a/V^3 = 0$$

$$\bullet \quad d^2p/dV^2 = 2RT/(V-b)^3 - 6a/V^4 = 0$$

- Rešitve enačbe za konstante a , b in R so:
- $a = 3p_c V_c^2 \quad b = V_c/3 \quad \text{in} \quad R = 8p_c V_c/3T_c$
- Zveza med kritičnimi pogoji in konstantami van der Waalsove enačbe :
- $p_c = a/27b^2, \quad T_c = 8a/27bR \quad V_c = 3b.$

Naloge

1. Izračunaj pritisk 1mol-a SO_2 če zavzema volumen 10 L pri 100 °C z uporabo enačbe za idealne pline in Van der Waalsove enačbe. Za SO_2 velja: $a=6,69 \text{ atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, $b=0,065 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(3,065 atm, 3,018 atm)

2. Imamo vzorec 8 mol-ov Cl_2 plina v 4,00L posodi pri 27 °C . Kakšen bo tlak plina po idealnem plinskem zakonu in po van der Waalsovi enačbi? $a=6,49 \text{ atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, $b=0,0562 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(49,2 atm, 29,47 atm)

3. Molska prostornina CO_2 pri 48 °C in 18,4 atm je 1,32 dm³. Izračunaj tlak po obeh enačbah!
 $a=3,59 \text{ atm}\cdot\text{L}^2\cdot\text{mol}^{-2}$, $b=0,0427 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(20 atm, 18,54 atm)

4. Kritični pritisk plinastega HCl znaša 83,0 atm, kritična temperatura pa 324 K. Izračunaj van der Waalove konstante a in b in kritični volumen!

- Na osnovi enačb, ki veljajo v kritični točki:

- $p_c = a/27b^2, \quad T_c = 8a/27bR \quad V_c = 3b$

- izračunamo :

- a, b in V_c

5. Kritična temperatura in pritisk za NO plin znašajo 177 K in 64 atm, za CCl_4 pa 550 K in 45 atm. Kateri od obeh plinov ima:

- manjšo vrednost van der W. konstante b ?
- manjšo vrednost van der W. konstante a ?
- večjo vrednost kritične prostornine?
- je bližji idealnemu obnašanju pri 300 K in 10 atm?

6. Van der Waalsove konstante za pline A, B in C so:

plin	$a(\text{atm.L}^2\text{mol}^{-2})$	$b(\text{Lmol}^{-1})$
A	4,0	0,027
B	12,0	0,030
C	6,0	0,032

Kateri od plinov ima:

1. najvišjo T_c
2. najvišjo V_c molekul
3. je najbližji obnašanju idealnih plinov p.n.p.

Kinetična teorija plinov

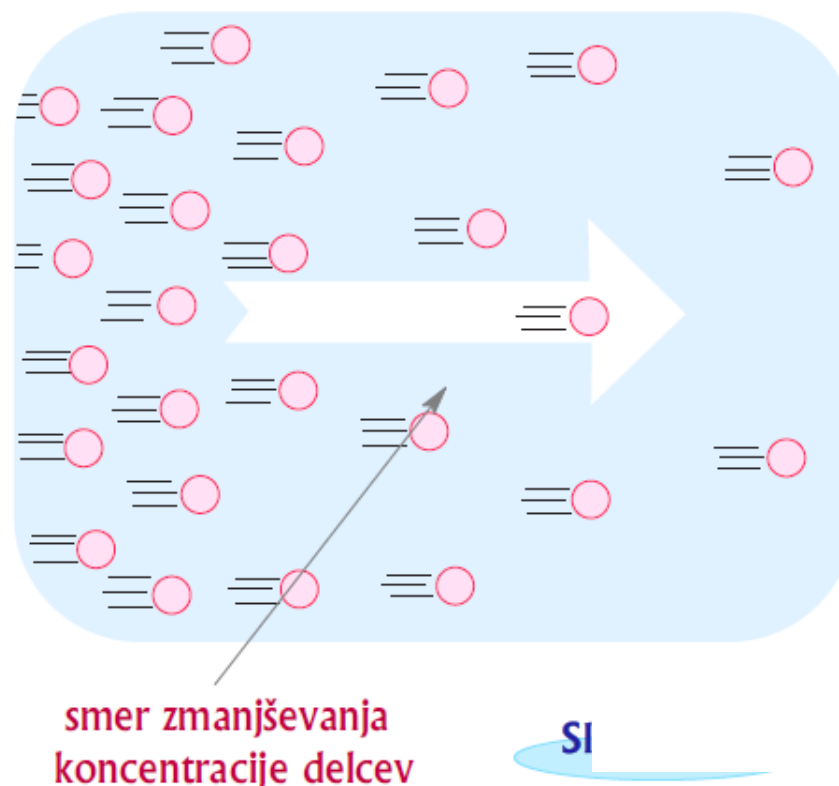
Difuzija (slika 11.2) je proces izenačevanja koncentracij kot posledica lastnega gibanja delcev od višjih proti nižjim koncentracijam. Najhitreje poteka v plinih, bistveno bolj počasi pa v tekočinah.

Slika 11.1

Zgled: če kristal modre galice previdno položimo na dno učvrščene epruvete napolnjene z vodo, opazimo kako postaja raztopina od dna proti vrhu epruvete sčasoma vse bolj modro obarvana. Po daljšem času je vsa raztopina enakomerno modra – zaradi difuzije je koncentracija po vsej raztopini izenačena.



Efuzija je “uhajanje” plina skozi zelo majhno luknjico iz posode v vakuum.



Grahamov zakon: Pri stalni temperaturi in tlaku je hitrost difuzije (ali efuzije) plina obratno sorazmerna s kvadratnim korenom iz molske mase plina.

Iz tega zakona sledi, da lahko molsko maso plina določimo s primerjavo njegove hitrosti difuzije s hitrostjo difuzije za znani plin pri enakem tlaku in temperaturi (slika 4.13). Čas, ki je potreben za difuzijo določene prostornine plina A, je t_A , čas difuzije enake prostornine plina B pa t_B (pri isti temperaturi in tlaku). Časa difuzije obeh plinov sta obratno sorazmerna s hitrostjo difuzije.

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{\text{hitrost}_B}{\text{hitrost}_A} = \sqrt{\left(\frac{M_A}{M_B}\right)} \quad (4.2.4)$$

Če poznamo molsko maso plina B, lahko določimo molsko maso plina A.

Primer:

Na obeh koncih 50 cm dolge cevi (L) kanemo s kapalko po kapljico koncentrirane raztopine NH_3 in HCl . Plina iz kapljice uhajata in se gibljeta v nasprotnih smereh proti sredini cevke. Kje bo nastal beli “prstan” iz NH_4Cl ?

ODGOVOR: čas potovanja molekul obeh plinov je sorazmeren hitrosti difuzije, ta pa je obratno sorazmerna korenu iz molskih mas. Torej velja, da je

$$v_1/v_2 = \frac{l_1/t}{l_2/t} = \frac{l_1/t}{(L - l_1)/t} = \sqrt{M_2/M_1}$$

Iz zgornje enačbe izrazimo l_1 :

$$l_1 = \frac{L\sqrt{M_2/M_1}}{1 + \sqrt{M_2/M_1}} = \frac{50 \text{ cm}\sqrt{17,0/36,5}}{1 + \sqrt{17,0/36,5}} = 20,3 \text{ cm}$$



Definirana je **povprečna hitrost molekul plina** pri dani temperaturi:

$$v = (v^2)^{1/2} = (3RT/M)^{1/2}$$

kvadratni koren iz povprečne vrednosti kvadrata hitrosti
je premo sorazmeren s kvadratnim korenom iz temperature
in
obratno sorazmeren s kvadratnim korenom iz molske mase.

<u>T=25°C</u>	<u>v (m.s⁻¹)</u>
H ₂	1920
H ₂ O	640
N ₂	515
O ₂	480
CO ₂	410
Br ₂	215

**Hitrosti molekul nekaterih
reprezentativnih plinov pri 25 °C**

EXAMPLE 9.7**kvadratni koren iz povprečne vrednosti kvadrata hitrosti**
Izračun:

Calculate u_{rms} for (a) a helium atom, (b) an oxygen molecule, and (c) a xenon atom at 298 K.

$$v = (v^2)^{1/2} = (3RT/M)^{1/2}$$

Solution

Because the factor $3RT$ appears in all three expressions for u_{rms} , let's calculate it first:

$$3RT = (3)(8.3145 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K}) = 7.43 \times 10^3 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1}$$

The molar masses of He, O₂, and Xe are 4.00 g mol⁻¹, 32.00 g mol⁻¹, and 131.3 g mol⁻¹, respectively. Convert them to 4.00 × 10⁻³ kg mol⁻¹, 32.00 × 10⁻³ kg mol⁻¹, and 131.3 × 10⁻³ kg mol⁻¹, and insert them together with the value for $3RT$ into the equation for u_{rms} :

$$u_{\text{rms}}(\text{He}) = \sqrt{\frac{7.43 \times 10^3 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{4.00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 1360 \text{ m s}^{-1}$$

$$u_{\text{rms}}(\text{O}_2) = \sqrt{\frac{7.43 \times 10^3 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{32.00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 482 \text{ m s}^{-1}$$

$$u_{\text{rms}}(\text{Xe}) = \sqrt{\frac{7.43 \times 10^3 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ mol}^{-1}}{131.3 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 238 \text{ m s}^{-1}$$

Maxwell - Boltzmanova porazdelitev molekularnih hitrosti

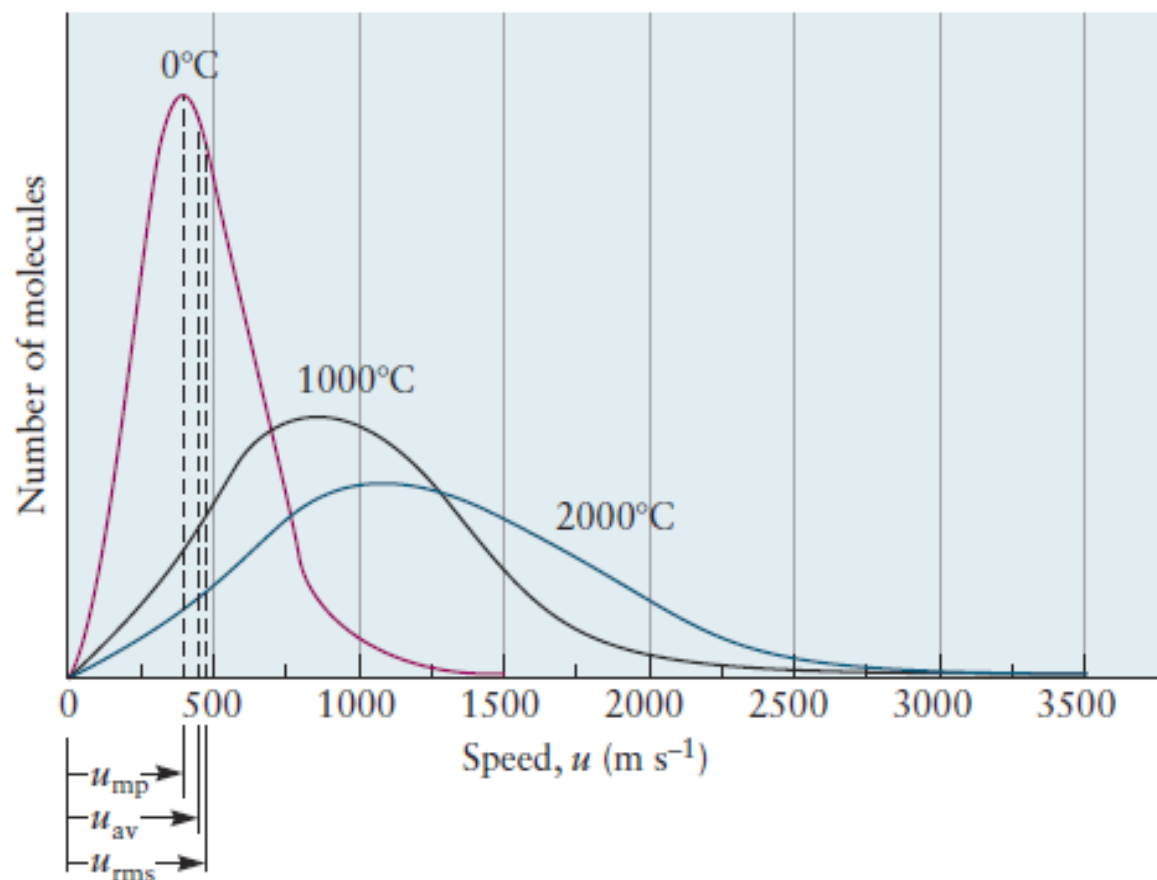
Do sedaj smo obravnavali **povprečno vrednost kvadrata hitrosti** delcev v plinu.

Vendar pa imajo molekule pri **dani temperaturi različne hitrosti**. Porazdelitev hitrosti molekul pri dani temperaturi sta izračunala *L. C. Maxwell* in *L. Boltzman*(1859):

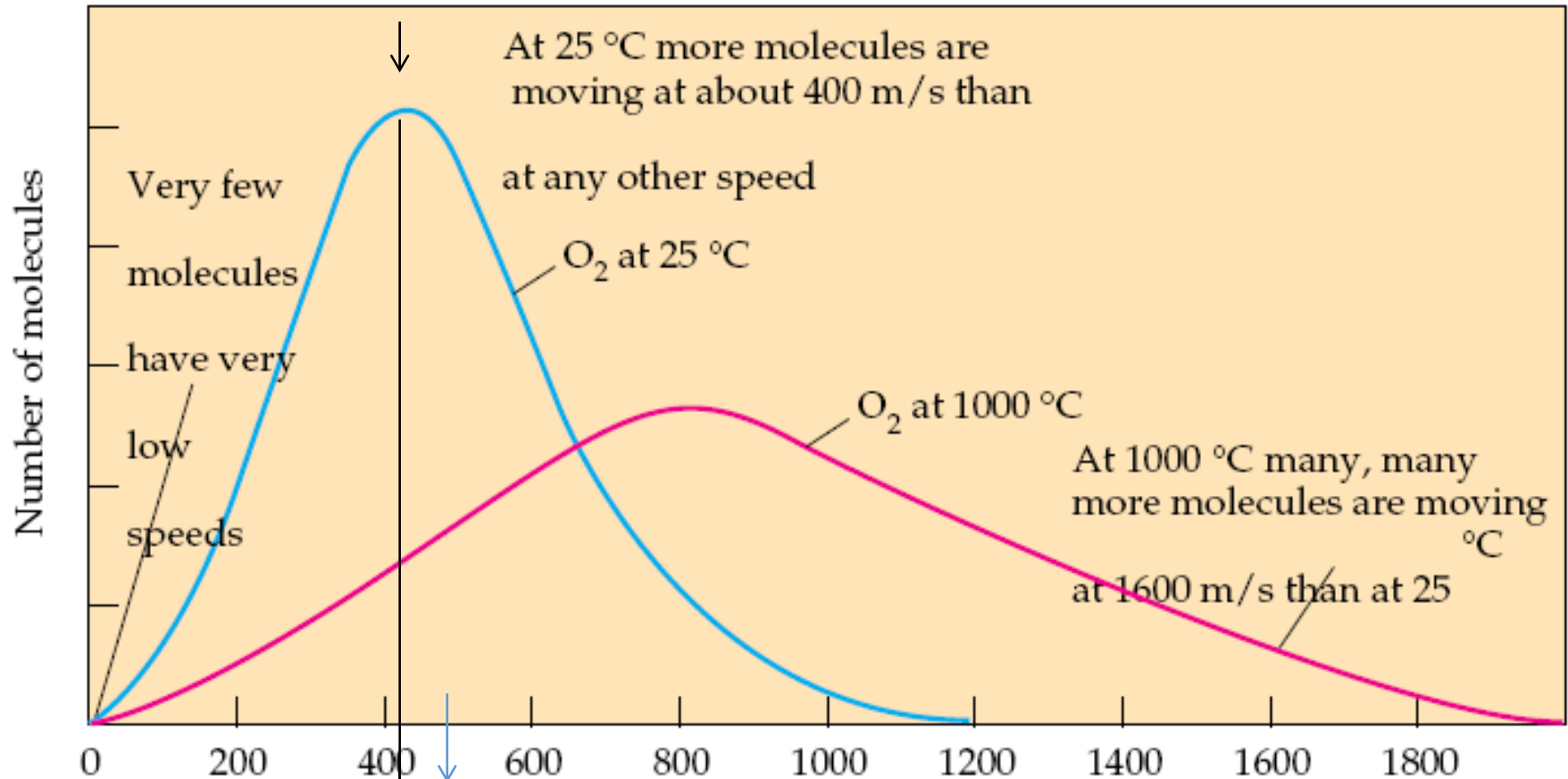
$$v^2 = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} \int v^4 e^{-mv^2/2kT} dv$$

in jo ponazarja slika:

FIGURE 9.14 The Maxwell–Boltzmann distribution of molecular speeds in nitrogen at three temperatures. The peak in each curve gives the most probable speed, u_{mp} , which is slightly smaller than the root-mean-square speed, u_{rms} . The average speed u_{av} (obtained simply by adding the speeds and dividing by the number of molecules in the sample) lies in between. All three measures give comparable estimates of typical molecular speeds and show how these speeds increase with temperature.



Maxwell - Boltzmanova porazdelitev molekularnih hitrosti



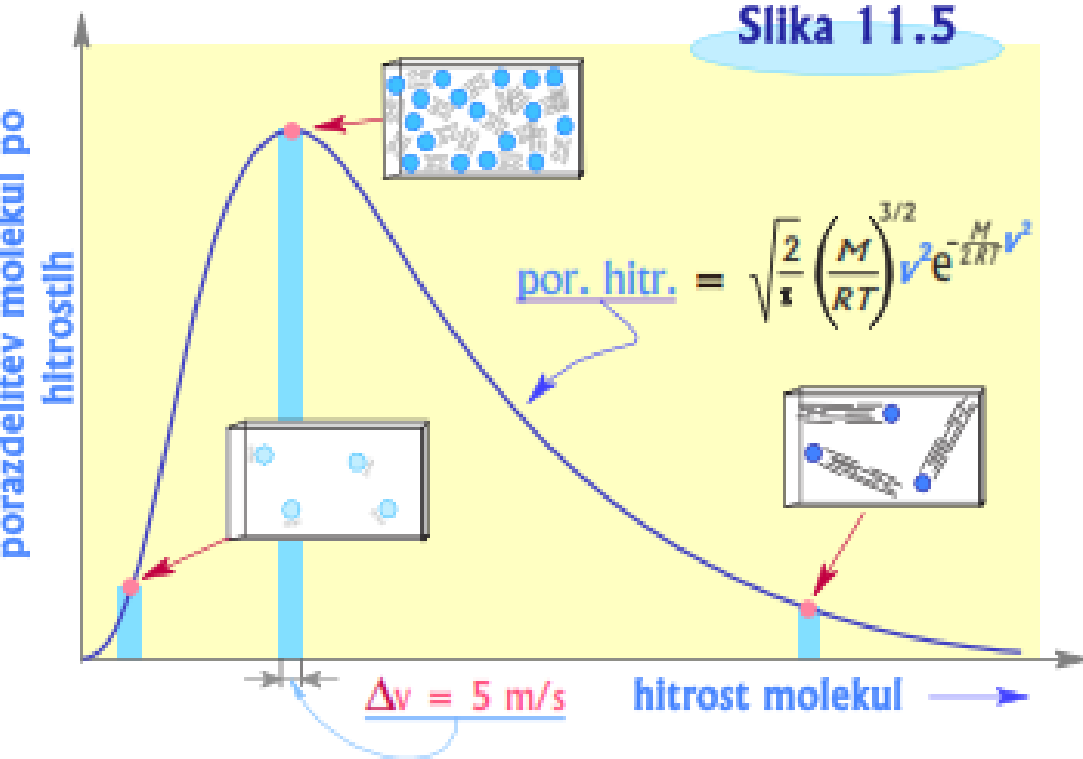
Kvadratni koren povpr vrednosti kvadrata hitrosti = $(v^2)^{1/2}$ hitrost

Najverjetnejša hitrost-maksimum krivulje

Večina molekul pri 25° C ima hitrosti med 200 in 700 m/s

Porazdelitev molekularnih hitrosti

Slika 11.5



$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 \sim T$$

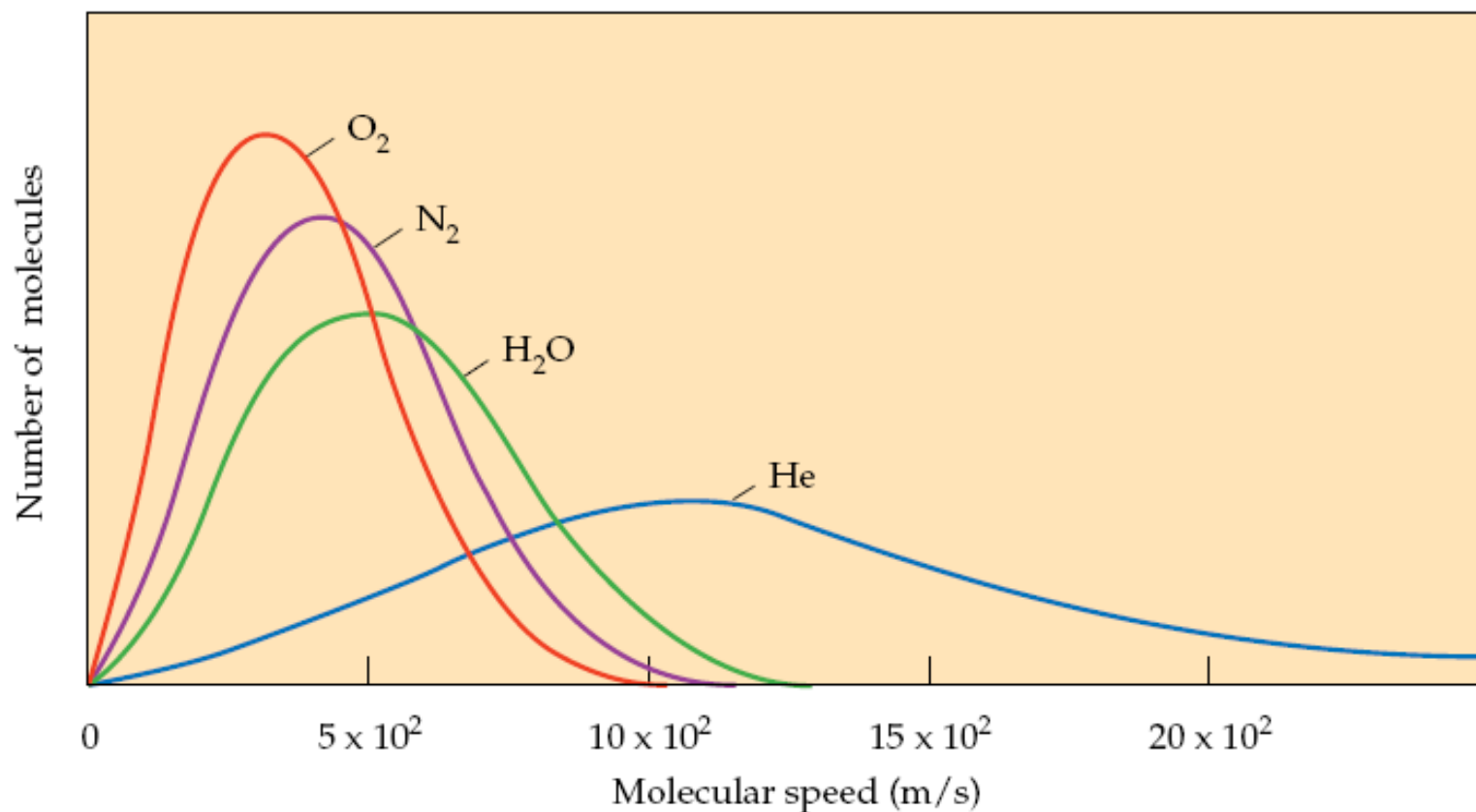
$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} R T$$

$$v = \left[\frac{3 R T}{M} \right]^{1/2}$$

povprečna hitrost je nekoliko višja od najverjetnejše.

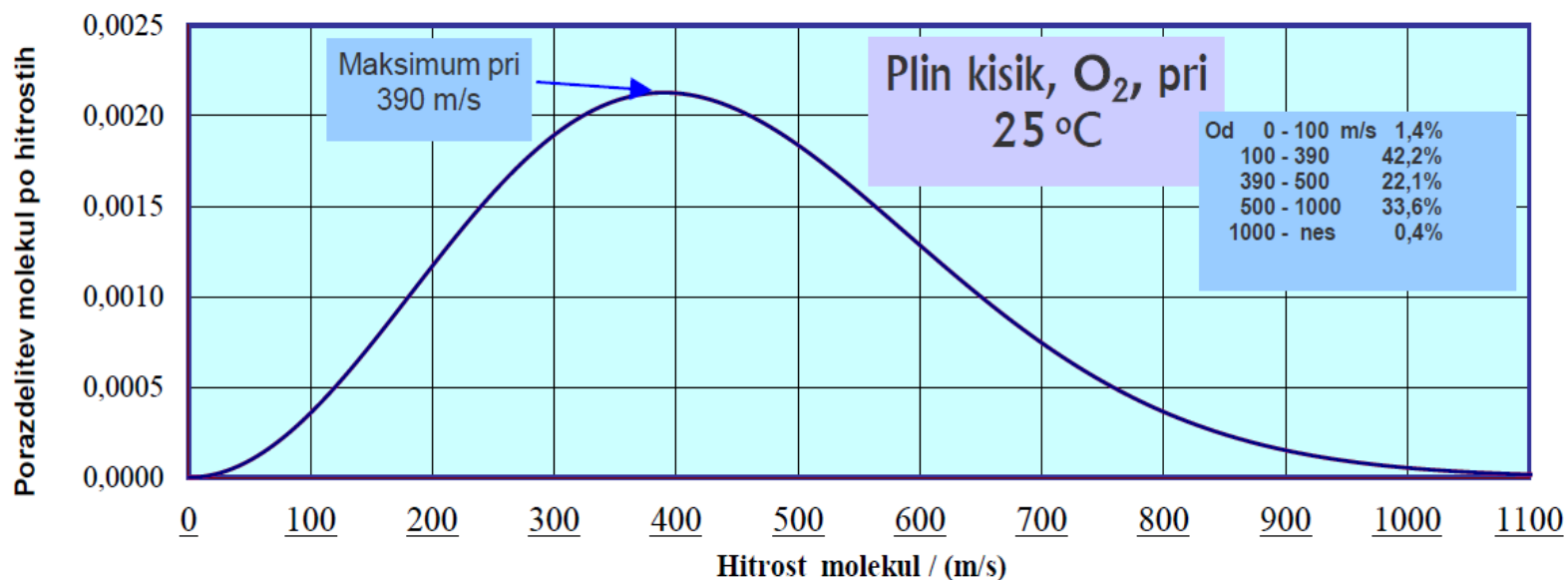
H ₂	1930 m/s
H ₂ O	640 m/s
N ₂	515 m/s
O ₂	480 m/s
CO ₂	410 m/s

Vpliv molske mase na Boltzmanovo porazdelitev pri določeni temperaturi. Opazimo podoben vpliv naraščajoče mase, kot padec temperature.

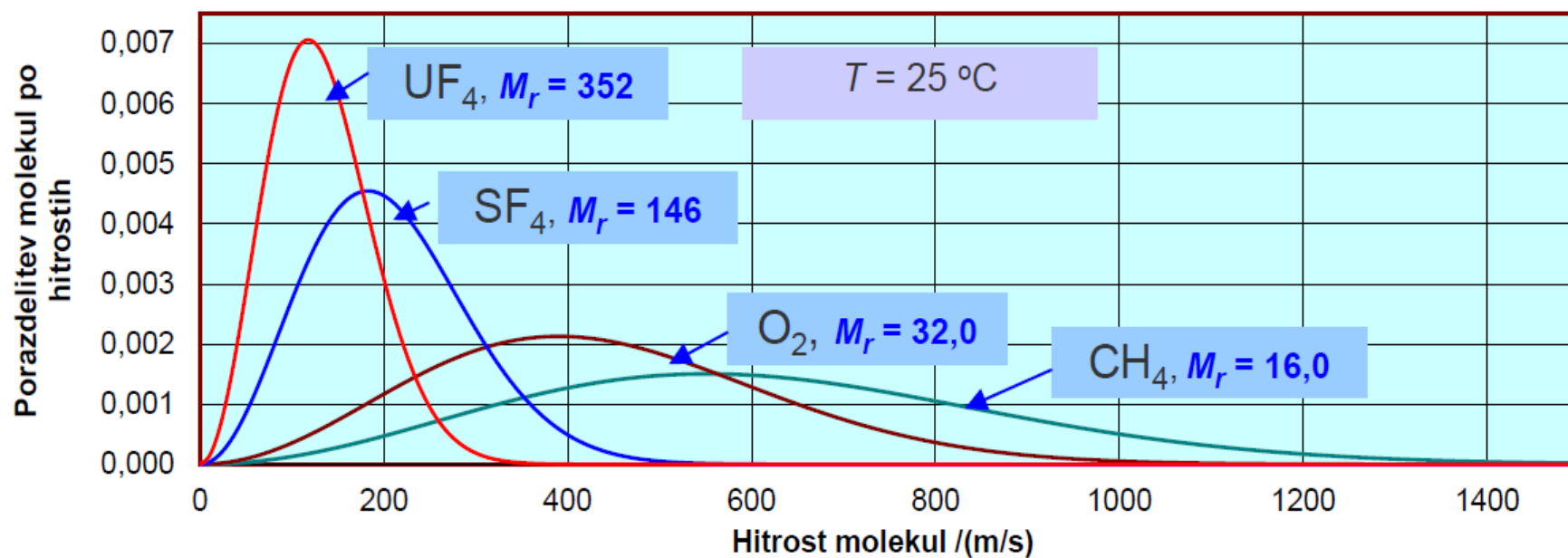


Porazdelitev hitrosti molekul v plinih (p. 11.4)

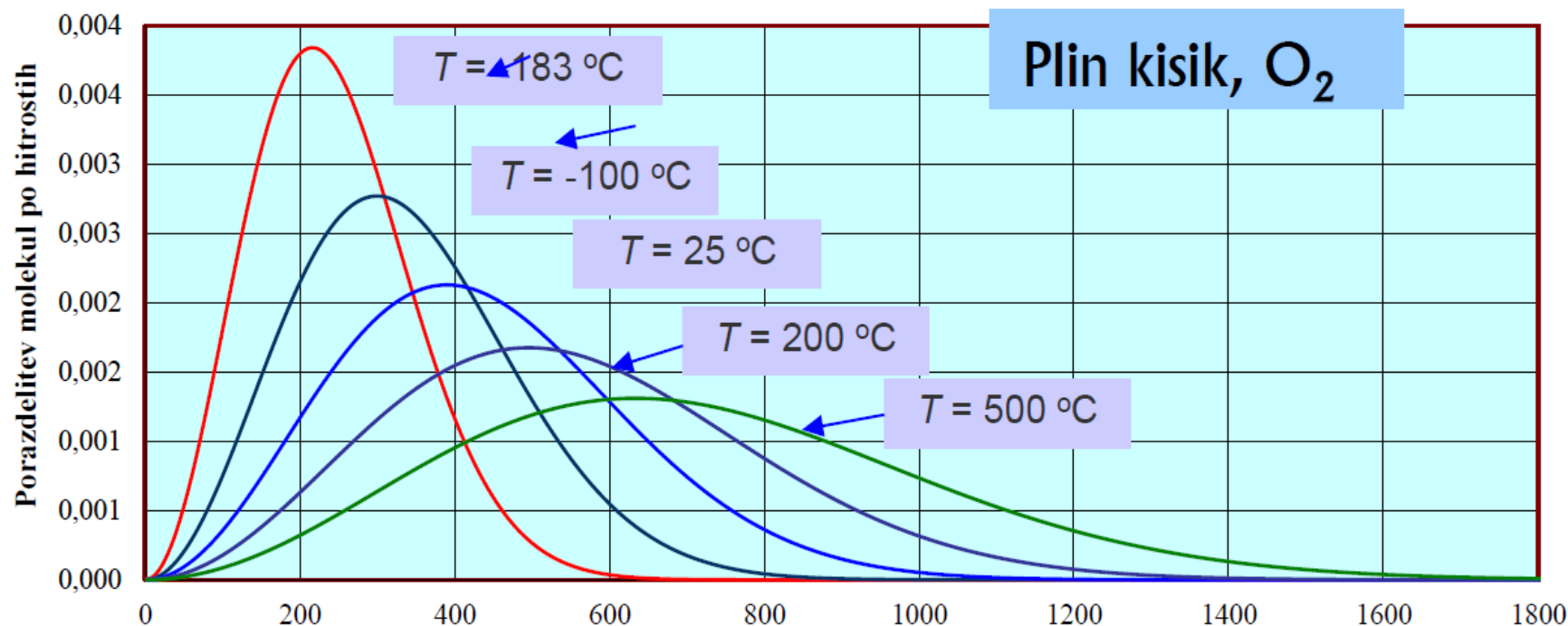
Porazdelitev molekul kisika glede na hitrost pri 25 °C



Porazdelitev različnih molekul glede na hitrost pri 25 °C



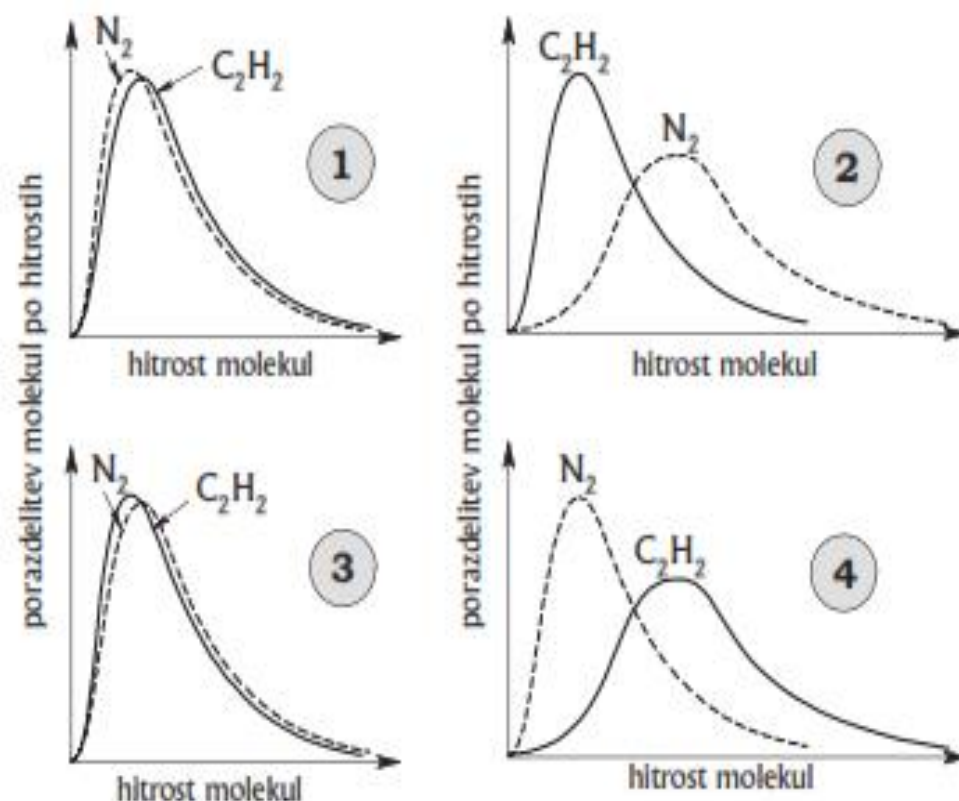
Porazdelitev molekul O_2 glede na hitrost pri različnih



Porazdelitev različnih molekul glede na hitrosti in temperature: na 1. sliki je prikazan diagram porazdelitve molekul O_2 glede na hitrosti. Zelo majhna deleža molekul se gibljeta počasi ali hitro (glejte tabelo na desni strani sl. 1; pod 100 m/s le 1,4%, nad 1000 m/s celo samo 0,4% vseh molekul). V enakem hitrostnem intervalu je največ molekul blizu 390 m/s. Na 2. sliki so prikazane porazdelitve različno težkih molekul - lažje molekule se v povprečju gibljejo hitreje. Na spodnji sliki pa je prikazana temperaturna odvisnost gibanja molekul O_2 . Pri višji temperaturi so molekule precej "živahnejše" (pri 25 $^{\circ}C$ je maksimum okrog 400 m/s, pri 500 $^{\circ}C$ pa se pomakne na okrog 650 m/s).

Kateri od štirih grafov najbolj
 ponazarja hitrostno porazdelitev
 molekul acetilena (C_2H_2) in du-
 šika (N_2) pri isti temperaturi?

...
 MOJSKI masi aceti-
 lena ($26,0 \text{ g/mol}$)
 in dušika ($28,0 \text{ g/mol}$) zelo blizu.
 To pomeni, da bi
 se morali krivulji
 porazdelitve del-
 cev po hitrostih v



Ker so v primerjavi z molekulami dušika molekule acetilena nekoliko lažje,
 se v povprečju gibljejo nekoliko hitreje; zato bo krivulja za aceten nekoliko
 bolj pomaknjena v desno. Prave razmere bi torej opisali krivulji, prikazani na
 diagramu 1.

Grahamov zakon efuzije in difuzije: hitrost efuzije in difuzije je obratno sorazmerna s kvadratnim korenom molske mase plina, $v \propto 1/\sqrt{M}$ (enota za hitrost iztoka plina, v , je L/s ali tudi mol/s).

Zgled: če primerjamo hitrost difuzije in efuzije plinov He in CH₄ (metana), lahko izračunamo razmerje hitrosti poteka obeh procesov. Ker je molska masa CH₄ štirikrat večja od molske mase He, potekata pri CH₄ oba procesa dvakrat počasneje, $v(\text{He})/v(\text{CH}_4) = \sqrt{(M(\text{CH}_4)/M(\text{He}))} = \sqrt{16,0/4,0} = 2,0$.

Kako s pomočjo kinetične teorije plinov razložimo Boyle Mariottov in Guy Lussacov zakon?

ODGOVOR: Boyle-Mariottov zakon: $PV = konst.$ in $P = konst./V$. Tlak je sorazmeren številu trkov delcev na steno posode. Če pri konstantni temperaturi povečamo prostornino, se podaljša povprečna pot in zato poveča povprečni čas potovanja delca od stene do stene posode. Zaradi tega se zmanjša število trkov na steno in tlak v posodi je zaradi tega manjši.

Gay-Lussacov zakon: $P/T = konst.$ in $P = konst.T$. Pri zvišanju temperature se poveča hitrost delcev, čas potovanja delcev od stene do stene posode se zmanjša, zato se poveča število trkov in zaradi tega tudi tlak v posodi.

$V/T = konst.$ in $V = konst.T$. Če hočemo pri povišanju temperature v posodi ohraniti tlak, se mora prostornina posode povečati. Na ta način se povečano hitrost kompenzira s povečano potovalno razdaljo delca od stene do stene – tlak se ne spremeni.

Izračunajte kinetično energijo molekul CCl_4 pri 25°C in izračunajte koren povprečnega kvadrata hitrosti molekul pri tej temperaturi!

$$W_k = 1/2 \cdot M v^2 = 3/2 \cdot RT = 3/2 \cdot 8,31 \text{ J/(mol K)} \cdot 298 \text{ K} = 3710 \text{ J/mol};$$

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{2W_k/M} = \sqrt{2 \cdot 3710 \text{ (J/mol)} / (0,154 \text{ kg/mol})} = 220 \text{ m/s}.$$

V dveh enakih posodah sta plina H_2 in CO_2 pri temperaturi $0^\circ C$. Tlak H_2 je 100 kPa, tlak CO_2 pa 200 kPa. Primerjajte oba plina glede na:

- a) povprečno kinetično energijo molekul
- b) povprečno hitrost molekul
- c) število molekul v posodah!

- a) povprečna kinetična energija molekul je odvisna zgolj od temperature in je zato pri obeh plinih enaka
- b) v obeh posodah je temperatura enaka, zato imata oba plina enako kinetično energijo, $W_k = (1/2)Mv^2 = (3/2)RT = konst.$, torej $v^2 = 2 \cdot konst./M$; iz zapisanega izraza sledi, da se lažje molekule v povprečju gibljejo hitreje
- c) potem ko delimo enačbi $P_1 V = n_1 RT$ in $P_2 V = n_2 RT$, ki opišeta stanji obeh (idealnih) plinov, dobimo izraz $P_1/P_2 = n_1/n_2 = N_1/N_2$, ki pove, da je pri danih pogojih tlak v posodi odvisen izključno od števila delcev; število molekul CO_2 je potemtakem dvakrat večje od števila molekul H_2 .