

GAZY DOSKONAŁE i PÓLDOSKONAŁE

Gaz doskonały

- cząsteczki są bardzo małe w porównaniu z objętością naczynia, które wypełnia gaz
- cząsteczki poruszają się chaotycznie ruchem postępowym i zderzają się ze sobą i ściankami naczynia sprężyste
- cząsteczki obracają się też wokół osi przechodzącej przez środek ich masy
- siły przyciągania lub odpychania międzycząsteczkowego nie występują
- w cząsteczkach nie występują drgania atomów

Gaz półdoskonały

roźni się od gazu doskonałego tym, że

- atomy wykonują drgania w cząsteczce

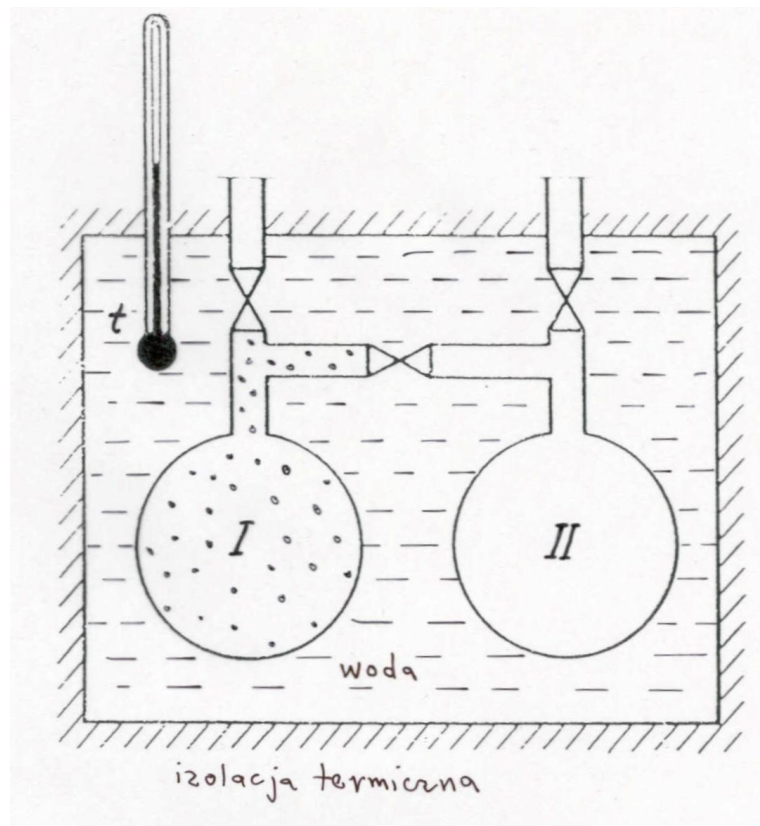
Gaz rzeczywisty zachowuje się jak modelowy gaz doskonały, gdy ma małą gęstość i umiarkowaną temperaturę.

Gdy gaz rzeczywisty ma małą gęstość i wyższą temperaturę, można go traktować jako gaz półdoskonały.

Brak sił międzycząsteczkowego przyciągania i odpychania powoduje, że energia wewnętrzna gazu doskonałego i gazu półdoskonałego nie zależy od objętości zajmowanej przez gaz.

$$u = u(T) \quad (1)$$

Ciepło właściwe gazów doskonałych jest stałe, natomiast ciepło właściwe gazów półdoskonałych zależy tylko od temperatury.



Doświadczenie Gay-Lussaca i Jule'a

Analizę przeprowadzamy dla dwóch stanów gazu. W stanie pierwszym gaz wypełnia tylko zbiornik nr I, w stanie drugim gaz jest w zbiornikach nr I i nr II. Po połączeniu zbiorników stwierdzono, że temperatura wody, w której zanurzone są zbiorniki, nie uległa zmianie. Oznacza to, że woda ani nie pochłonęła, ani nie oddała ciepła. Jej energia się nie zmieniła. Także energia gazu nie uległa zmianie, gdyż gaz nie wymienił energii z wodą. Wniosek: energia wewnętrzna gazu nie zależy od jego objętości, jej jedyną miarą jest temperatura.

$$V_1 = V_I$$

$$V_2 = V_I + V_{II}$$

$$t_2 = t_1$$

$$E_d = E_w = 0$$

$$U_2 = U_1$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

Zasada ekwipartycji (równego podziału) energii

Molowe ciepło właściwe przy stałej objętości gazów doskonałych zależy tylko od liczby atomów w cząsteczce gazu

$$(Mc_v) = \frac{1}{2} \cdot f \cdot (MR) \left[\frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \right] \quad (2a)$$

gdzie:

$(MR) = 8314 [J/(kmol \cdot K)]$ jest uniwersalną stałą gazową jednakową dla wszystkich gazów,

f jest liczbą stopni swobody cząsteczek gazu związanych z gromadzeniem energii.

$f = 3$ gazy jednoatomowe

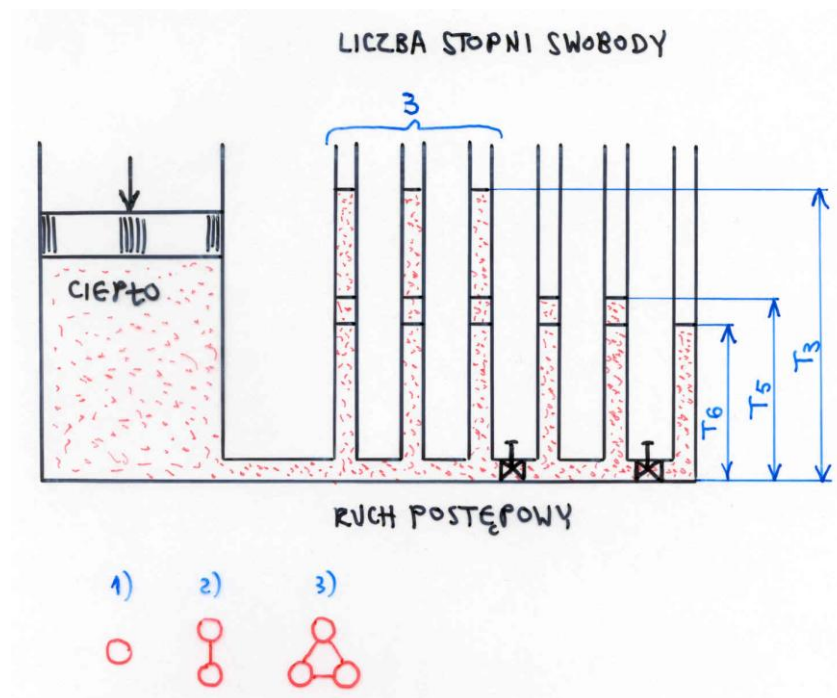
$f = 5$ gazy dwuatomowe

$f = 6$ gazy trójatomowe i o większej liczbie atomów w cząsteczce

Kilogramowe ciepło właściwe zależy też od rodzaju gazu. Po podzieleniu równania (2a) przez masę molową $M [kg/kmol]$ otrzymujemy

$$c_v = \frac{1}{2} \cdot f \cdot R \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right] \quad (2b)$$

gdzie R jest indywidualną stałą gazową, różną dla różnych gazów.



Ciepło właściwe gazów półdoskonałych zależy także od temperatury

$$(Mc_v) = \frac{1}{2} \cdot f \cdot (MR) + (Mc_{osc})(T) \left[\frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \right] \quad (3)$$

$$(Mc_\pi) = M \cdot c_\pi \Rightarrow c_\pi = \frac{(Mc_\pi)}{M} \left[\frac{J}{\text{kg} \cdot K} \right] \quad (4)$$

Temperatura jest miarą średniej energii kinetycznej ruchu postępowego cząsteczek. Podczas ogrzewania gazu jednoatomowego, całe ciepło powiększa energię ruchu postępowego cząsteczek, powodując wzrost temperatury. W przypadku gazu o cząsteczkach wieloatomowych, tylko część doprowadzanego ciepła powiększa energię kinetyczną ruchu postępowego. Reszta doprowadzanego ciepła zwiększa energię ruchu obrotowego wokół środków mas cząsteczek, co nie jest odzwierciedlane przyrostem temperatury.

Molowa pojemność cieplna właściwa (Mc_v), (Mc_p) i stosunek κ gazów doskonałych

Gaz	Liczba stopni swobody		(Mc_v)	(Mc_p)	$\kappa = \frac{(Mc_p)}{(Mc_v)}$
	ruch postępowy	ruch obrotowy	kJ/(kmol · K)		
jednoatomowy (Ar, Ne, He, Hg)	3	0	12,5	20,8	1,667
dwuatomowy (O ₂ , N ₂ , CO, Cl ₂)	3	2	20,8	29,1	1,4
trójatomowy (H ₂ O, H ₂ S)	3	3	24,9	33,3	1,333

Termiczne równanie stanu gazów doskonałych i półdoskonałych

Prawo Gay-Lussaca

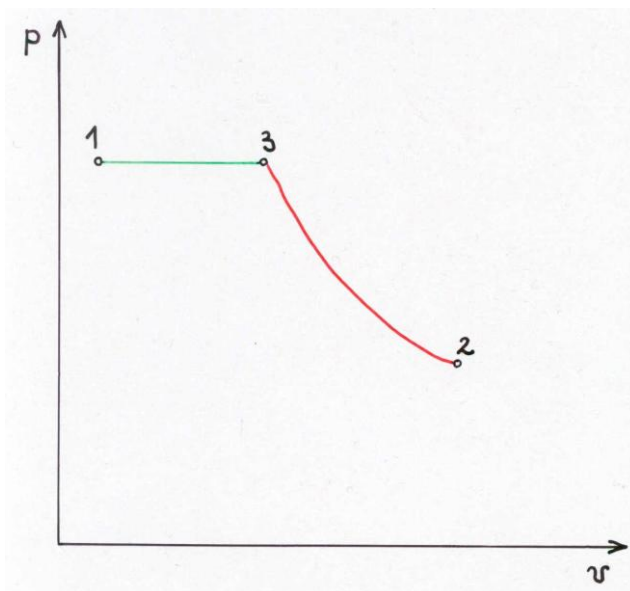
Dla przemiany zamkniętej ($m = idem$) przy $p = idem$ zachodzi związek

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} \quad (1)$$

Prawo Boyle'a i Mariotte'a

Dla przemiany zamkniętej ($m = idem$) przy $T = idem$ prawdziwa jest zależność

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 \quad (2)$$



1 – 3 izobara; $p = idem$

3 – 2 izoterma; $T = idem$

Niech w gazie zajdzie jakaś przemiana termodynamiczna 1-2. Na wykresie p - v ilustrującym tę przemianę z punktu 1 prowadzimy linię przemiany izobarycznej, a z punktu 2 linię przemiany izotermicznej. Linie te przecinają się w jakimś punkcie 3. Stan 2 można więc też osiągnąć realizując kolejno przemianę izobaryczną 1-3 oraz izotermiczną 3-2. Dla przemiany izobarycznej 1-3 zgodnie z równaniem (1) jest

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_3}{T_3} \quad (3)$$

Natomiast dla przemiany izotermicznej 3-2 zachodzi

$$p_3 v_3 = p_2 v_2 \quad (4)$$

Z równania (3) wyznaczamy v_3

$$v_3 = v_1 \frac{T_3}{T_1} \quad (5)$$

a otrzymaną zależność (5) podstawiamy do równania (4)

$$p_3 v_1 \frac{T_3}{T_1} = p_2 v_2 \quad (6)$$

Dla przemiany izobarycznej 1-3 jest

$$p_3 = p_1 \quad (7)$$

a dla przemiany izotermicznej 3-2 mamy

$$T_3 = T_2 \quad (8)$$

Po wprowadzeniu zależności (7) i (8) do równania (6) i podzieleniu otrzymanego wyniku stronami przez T_2 dostajemy

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} \quad (9)$$

Dla określonego gazu doskonałego lub półdoskonałego wyrażenie $\frac{pv}{T}$ ma więc wartość stałą, niezależnie od jego stanu.

Wniosek ten można zapisać następująco

$$\frac{pv}{T} = R \quad (10)$$

gdzie $R \left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$ jest indywidualną stałą gazową. Jej wartość

zależy od rodzaju gazu. Najczęściej równanie (10) podaje się w formie

$$pv = RT \quad (11)$$

i nazywa się je **termicznym równaniem stanu**. Pomnożymy równanie (11) stronami przez ilość substancji m

$$pvm = RTm \quad (12)$$

ale

$$vm = V \quad (13)$$

stąd po uporządkowaniu

$$pV = mRT \quad (14)$$

Pomnożymy teraz prawą stronę równania przez $\frac{M}{M}$ otrzymując

$$pV = \frac{m}{M}MRT \quad (15)$$

i dalej

$$pV = n(MR)T \quad (16)$$

W równaniu (16) (MR) jest uniwersalną stałą gazową. Jej wartość wynosi

$$(MR) = 8314,29 \frac{J}{\text{kmol} \cdot K} \quad (17)$$

i jest jednakowa dla wszystkich gazów doskonałych i półdoskonałych.

Dowód

Niech dla dwóch dowolnych gazów będzie

$$\begin{aligned} p_1 &= p_2 \\ V_1 &= V_2 \\ T_1 &= T_2 \end{aligned} \quad (18)$$

wówczas z prawa Avogadra wynika, że

$$n_1 = n_2 \quad (19)$$

Napiszmy termiczne równania stanu dla rozważanego przypadku. Dla gazu pierwszego

$$p_1V_1 = n_1(M_1R_1)T_1 \quad (20)$$

i dla gazu drugiego

$$p_2V_2 = n_2(M_2R_2)T_2 \quad (21)$$

Dzielimy teraz równanie (20) przez (21) dostając

$$1 = \frac{(M_1 R_1)}{(M_2 R_2)} \quad (22)$$

i dalej

$$(M_1 R_1) = (M_2 R_2) = \dots = (MR) = \text{const} \quad (23)$$

Robert Boyle 1627-1691 chemik angielsko-irlandzki
Edme Mariotte 1620-1684 fizyk francuski
Joseph Louis Gay-Lussac 1778-1850 chemik i fizyk francuski