ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”

Нижний Новгород
2012

УДК 541.15
ББК 24

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ: Составитель: Сибиркин А.А. Конспект лекций по курсу неорганической химии. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 16 с.

Рецензент:

Во второй части конспекта лекций рассматривается уравнение состояния идеального газа, которое составляет основу для выполнения расчетов количеств газообразных веществ. Уравнение состояния применимо и к описанию газовых смесей, которые часто рассматриваются в курсе неорганической химии. На конкретных примерах проиллюстрирована техника выполнения расчетов, основанных на газовых законах.

Конспект лекций предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 “Химия” и специальностям 020101 “Химия”, 020801 “Экология”, 240306 “Химическая технология монокристаллов, материалов и изделий электронной техники”.

УДК 541.15
ББК 24

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Газовые законы

Понятие идеального газа. Идеальный газ – это система, состоящая из точечных частиц (объем этих частиц равен нулю), не взаимодействующих друг с другом.

Идеальный газ является физической абстракцией. Реальный газ приближается по свойствам к идеальному при низких давлениях и высоких температурах.

При низких давлениях число частиц в единице объема газа мало, так что расстояние между молекулами велики, и на каждую частицу приходиться объем, многократно (или на несколько порядков) больше собственного ее объема. В этом случае собственным объемом частиц можно пренебречь и считать молекулы точечными телами.

При высоких температурах кинетическая энергия молекул велика и именно она вносит главный вклад в общую энергию молекул газа по отношению к энергии межмолекулярного взаимодействия. В такой ситуации вкладом межмолекулярного взаимодействия можно пренебречь и считать, что частицы практически не взаимодействуют друг с другом.

Уравнение состояния идеального газа. Уравнение состояния − это математическое выражение, связывающее молярный объем с условиями измерения (температурой и давлением).

Наиболее простой вид имеет уравнение состояния идеального газа

$$PV_m = RT\,,$$

или, как это появилось исторически,

$$PV = nRT\,,$$

или

$$PV = \frac{m}{M}RT\,. \qquad (1)$$

(уравнение Клапейрона – Менделеева, B.Clapeyron, 1834, Франция, Д.И.Менделеев, 1874, Россия).

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Здесь P – давление, V – объем, $R = 8.31441$ *Дж/моль·К* – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Молярный объем газа. Закон Авогадро. Молярный объем идеального газа согласно (1)

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} \qquad (2)$$

оказывается не зависящим от природы газа и определяется только условиями измерения (современная формулировка закона Авогадро, A.Avogadro, 1811, Италия).

Нормальные условия. В химии широко применяется устоявшийся термин «нормальные условия». Его содержание включает задание двух параметров состояния – температуры и давления.

P_0 = 101325 Па = 1 атм = 760 мм рт. ст.,

T_0 = 273.15 К (0 °C),

При нормальных условиях согласно (2) молярный объем идеального газа равен

$$V_m = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8.31441 \frac{Дж}{моль \cdot К} \cdot 273.15\ К}{101325\ Па} = 0.0224138 \frac{Дж}{Па \cdot моль} =$$

$$= 0.0224138 \frac{м^3}{моль} = 0.0224138 \cdot \frac{1000\ л}{моль} = 22.4138 \frac{л}{моль}.$$

Значение молярного объема газа при нормальных условиях полезно запомнить, поскольку его применение сокращает ряд расчетов.

Примечание. Обратите внимание на технику преобразования размерных величин в этом примере. На первом этапе частному от деления чисел соответствует размерность, возникающая из простых алгебраических соображений (сокращение на *К*).

Дальнейшие действия требуют знания определения размерности *Дж* и *Па*. По определению (из курса физики)

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

$$Дж = Н \cdot м, \qquad Па = \frac{Н}{м^2},$$

а значит,

$$\frac{Дж}{Па} = \frac{Н \cdot м}{\frac{Н}{м^2}} = м^3.$$

Полученный результат рекомендуется запомнить. Применение приведенного выше значения универсальной газовой постоянной потребует выразить давление в паскалях. Сформировавшееся отношение джоуля к паскалю дает размерность объема – кубический метр.

На заключительном этапе преобразований произведен переход от кубического метра к дольной размерности – литру. Прежняя размерность ($м^3$) выражена через новую (1000 $л$), после чего числа были умножены. Числовое значение оказалось увеличенным в 1000 раз, а размерность – уменьшенной в 1000 раз, так что величина молярного объема в целом осталась прежней.

Плотность и относительная плотность газа. Плотность газа выражается из определения плотности с привлечением уравнения состояния (1):

$$r = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

Относительная плотность D_{12} газа 1 по газу 2 представляет собой отношение плотностей этих газов в одинаковых условиях их измерения:

$$D_{12} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{\frac{PM_1}{RT}}{\frac{PM_2}{RT}} = \frac{M_1}{M_2}$$

Значение D_{12} при решении задач является источником информации о молярной массе газа.

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Пример. Вещество массой 0.93 г образует 500 мл пара при температуре 87 °С и давлении 720 мм рт. ст. Рассчитайте плотность вещества по водороду.

Решение. Пользуясь уравнением состояния идеального газа (5), найдем молярную массу вещества:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{0.93\,г \cdot 8.31 \dfrac{Дж}{моль \cdot К} \cdot (87 + 273)\,К}{\dfrac{720}{760} \cdot 101325\,Па \cdot 500 \cdot 10^{-6}\ м^3} = 58\,г/моль.$$

Плотность паров по водороду равна

$$D_{H_2} = \frac{58\,г/моль}{2\,г/моль} = 29.$$

Ответ: 29.

Примечание. Обратите внимание на следующие приемы обращения с размерностью.

1. Отмеченная выше связь джоуля и паскаля подсказывает, что в знаменателе нужно сформировать произведение паскаля и кубического метра. Тогда произойдет сокращение джоуля и этого произведения.

2. Перевод давления из миллиметров ртутного столба в паскали выполнен в два этапа. Сначала делением на 760 получено значение давления в атмосферах, а далее в результате умножения на 101325 результат оказался выраженным в паскалях.

Применение условия материального баланса для расчетов по уравнению состояния. При решении задач применением условий материального баланса масса газообразного вещества согласно (1) выражается отношением

$$m = \frac{PVM}{RT}. \qquad (3)$$

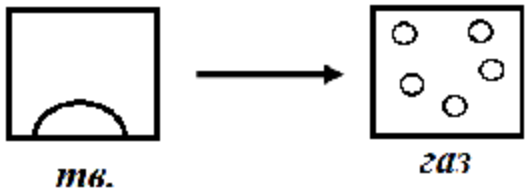
Это выражение представляет произвольный индивидуальный газообразный объект в системе уравнений материального баланса.

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Пример 1. Плотность твердого азота при температуре плавления равна 0.96 г/см^3. Какой объем займут 10 см^3 твердого азота при нормальных условиях?

Решение.

Рассмотрим процесс превращения твердого азота в газообразный. Масса вещества при этом не изменяется.



Выразим массу азота двумя способами и приравняем эти величины:

$$r V\big|_{тв} = \frac{PVM}{RT}\bigg|_{газ}, \text{ откуда } V_{газ} = r V\big|_{тв} \cdot \frac{RT}{PM}\bigg|_{газ}.$$

После подстановки данных условия получаем $V_{газ}$ = 7.68 л. Читателю предоставляется возможность самому провести тождественные преобразования подставленных значений и проверить правильность результата, включая его размерность.

Другие выражения, вытекающие из уравнения состояния. Условие материального баланса позволяет получить ряд выражений, обобщение которых привело к формулированию уравнения состояния.

Пусть масса газа постоянна ($m = const$), а давление P, объем V и температура T изменяются. Тогда согласно (3)

$$\frac{PVM}{RT}\bigg|_1 = \frac{PVM}{RT}\bigg|_2 \text{ и далее } \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}.$$

(уравнение Клапейрона, B.Clapeyron, Франция).

Зафиксируем, кроме массы, еще один параметр состояния. Пусть $m = const$ и $T = const$. Тогда предыдущее уравнение упрощается:

$$P_1V_1 = P_2V_2.$$

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

(уравнение Бойля и Мариотта, R.Boyle, 1662, Англия, E.Mariotte, 1676, Франция).

Пусть $m = const$ и $P = const$. Тогда

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

(уравнение Гей-Люссака, J.Gay-Lussac, 1802, Франция. Одновременно с ним сформулирован Дж.Дальтоном, J.Dalton, Англия).

Пусть $m = const$ и $P = const$. Тогда

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

(уравнение Шарля, J.Charles, 1787, Франция).

Применение этих выражений к решению задач обычно сокращает решение. Но во избежание возможных ошибок необходимо всякий раз убеждаться, действительно ли являются постоянными масса и второй параметр состояния. Заметим, что такая проверка не потребуется, если при решении задачи условие материального баланса записывается в общем виде с привлечением уравнения (3).

Пример. Газометр, содержащий 2 л кислорода под давлением 1 атм, соединен краном с вакуумированным сосудом емкостью 6 л. Рассчитайте давление в системе после открывания крана.

Решение. Заметим, что масса и температура газа в ходе расширения газа не изменяются. Объем газа увеличивается на 6 л по сравнению с исходным. Применим уравнение Бойля и Мариотта:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1\,атм \cdot 2\,л}{2\,л + 6\,л} = 0.25\,атм.$$

Ответ: 0.25 *атм*.

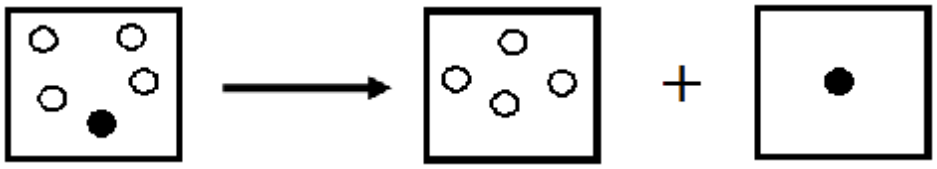
© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Смеси идеальных газов

Обычно при смешивании идеальных газов образуется газовая смесь, подчиняющаяся уравнению состояния идеального газа.

Понятие парциального давления. Парциальным давлением компонента смеси идеальных газов называется то давление, которое бы оказывал данный газ, занимая сосуд того же объема, что и газовая смесь и находясь при температуре газовой смеси, но в отсутствие других компонентов смеси.

Смоделируем процесс смешения газов и применим уравнение состояния к смеси и ее компонентам.



$PV = nRT$ (смесь)

$P_1V = n_1RT$ (компонент 1)

$P_2V = n_2RT$ (компонент 2)

В случае произвольного числа компонентов для любого из них

$$P_iV = n_iRT = \frac{m_i}{M_i}RT\,. \qquad (4)$$

Закон парциальных давлений. Рассмотрим отношение левых и правых частей уравнения состояния компонента и смеси в целом:

$$\frac{P_iV}{PV} = \frac{n_iRT}{nRT}\text{, откуда } \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = x_i\text{, или } P_i = x_iP\,.$$

Суммируя парциальные давления компонентов

$$P_1 + P_2 + \ldots = x_1P + x_2P + \ldots = (x_1 + x_2 + \ldots)P = P\,. \qquad (5)$$

Сумма парциальных давлений всех компонентов равна общему давлению смеси (закон парциальных давлений, Дж.Дальтон, J.Dalton, Англия).

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Объемная доля компонента газовой смеси. Пусть газовая смесь получена смешиванием нескольких порций газов объемами V_i, находящихся при одинаковых условиях. Объемной долей компонента смеси называется отношение объема этой порции к общему объему смеси:

$$j_i = \frac{V_i}{V}. \qquad (6)$$

После деления числителя и знаменателя на молярный объем, не зависящий от природы компонентов, получаем:

$$j_i = \frac{V_i}{V} = \frac{\frac{V_i}{V_m}}{\frac{V}{V_m}} = \frac{n_i}{n} = x_i. \qquad (7)$$

Следствием независимости молярного объема идеального газа от его природы является равенство объемной и молярной долей компонентов.

Математическое описание газовых смесей с привлечением материального баланса. При решении задач применением условия материального баланса можно использовать следующие выражения для расчета массы компонента:

$m_i = \frac{P_i V M_i}{RT}$ (через парциальное давление согласно (4)),

$m_i = \frac{x_i P V M_i}{RT}$ (через молярную долю с учетом (5)),

$m_i = \frac{j_i P V M_i}{RT}$ (через объемную долю в силу (7)).

В случае двухкомпонентной смеси, для которой согласно (5)

$$P_1 + P_2 = P, \quad x_1 + x_2 = 1 \quad \text{и} \quad j_1 + j_2 = 1,$$

масса второго компонента выражается равенствами:

$$m_2 = \frac{(P - P_1) V M_2}{RT}, \text{ или}$$

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

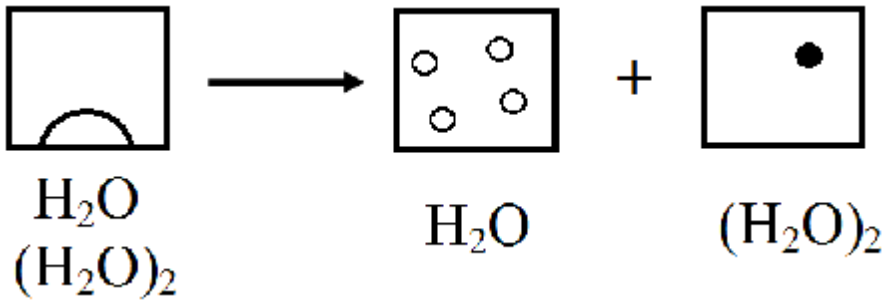
$$m_2 = \frac{(1-x_1)PVM_2}{RT}, \text{ или}$$

$$m_2 = \frac{(1-j_1)PVM_2}{RT}$$

Пример. Масса 1.000 л водяного пара при температуре 100 °C и давлении 1.000 атм составляет 0.5974 г. Полагая, что часть молекул воды ассоциирована в димеры, рассчитайте объемные доли мономера и димера в водяном паре.

Решение.

Представим переход образца жидкости в пар схемой и запишем уравнения материального баланса.



$$H_2O \quad m_{1a} = \frac{j_a PVM_a}{RT}$$

$$(H_2O)_2 \quad m_{1b} = \frac{(1-j_a)PVM_b}{RT}$$

Проводим сложение левых и правых частей:

$$m_1 = m_{1a} + m_{1b} = \frac{PV}{RT}\left(j_a M_a + (1-j_a)M_b\right)$$

Далее решаем уравнение с одним неизвестным:

$$j_a M_a + (1-j_a)M_b = \frac{mRT}{PV} = 18.27\ г/моль,$$

откуда j_a = 0.985 и $j_b = 1 - j_a$ = 0.015.

Ответ: 98.5 % об. H_2O, 1.5 % об. $(H_2O)_2$.

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Молярная масса газовой смеси. Ранее полученное выражение (3) для молярной массы смеси

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \ldots$$

применимо и для газов, поскольку оно выведено без ограничения общности систем. Кроме того, для смеси идеальных газов справедливо уравнение:

$$M = j_1 M_1 + j_2 M_2 + \ldots$$

Пример. Рассчитайте молярную массу воздуха, содержащего 78 % азота, 21 % кислорода и 1 % аргона (по объему).

Решение. Подставляем данные условия в формулу:

$$M = j_1 M_1 + j_2 M_2 + j_3 M_3 =$$

$$= 0.78 \cdot 28 \; г/моль + 0.21 \cdot 32 \; г/моль + 0.01 \cdot 40 \; г/моль = 29 \; г/моль .$$

Ответ. 29 *г/моль*.

Найденное значение молярной массы воздуха часто используется в расчетах. Его необходимо запомнить.

Давление насыщенного пара жидкости. Если газ находится в контакте с летучей жидкостью, то он насыщается ее парáми. Давление такой газовой смеси складывается из парциального давления газа P_1 и давления насыщенного пара $P_{нп}$ жидкости.

$$P = P_1 + P_{нп} .$$

Значение давления насыщенного пара зависит от природы жидкости и температуры. Это значение приводится в справочнике или дается в условии задачи.

Пример. Образец газа массой 0.554 г был собран над водой при температуре 15 °C и давлении 760 мм рт. ст. Он занял объем 300 мл. Рассчитайте молярную массу газа, если давление паров воды при указанной температуре равно 12.8 мм рт. ст.

Решение. Парциальное давление газа

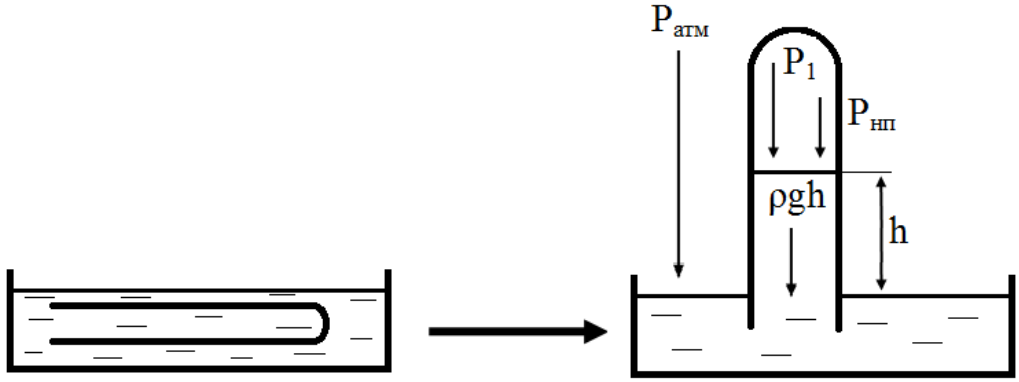
$$P_1 = P - P_{нп} = 760 - 12.8 = 747.2 \left(мм \; рт.ст. \right).$$

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Молярная масса газа:

$$M_1 = \frac{m_1 RT}{P_1 V} = \frac{0.554\,г \cdot 8.31 \dfrac{Дж}{моль \cdot К} \cdot 288\,К}{101325\,Па \cdot 300 \cdot 10^{-6}\ м^3} = 44\,г/моль.$$

Математическое описание эвдиометра. Для проведения количественных опытов с газами применяют газовую бюретку, или эвдиометр. Градуированную трубку заполняют водой (или другой жидкостью) и вынимают за дно в вертикальное положение. Порцию газа вводят по трубке через нижнее отверстие, из-за чего часть жидкости вытекает.



Для уровня поверхности жидкости в широкой части эвдиометра условие баланса давлений записывается следующим образом:

$$P_1 + P_{нп} + rgh = P_{атм}.$$

Здесь ρgh – гидростатическое давление, ρ – плотность жидкости, $g = 9.80665$ м/с^2 – ускорение свободного падения, h – высота столба жидкости.

Масса газа в эвдиометре рассчитывается из определения парциального давления:

$$m_1 = \frac{P_1 V M_1}{RT} = \frac{(P_{атм} - P_{нп} - rgh) V M_1}{RT}.$$

Далее эта масса может быть использована при составлении уравнений материального баланса.

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Пример. В эвдиометре, заполненном водой при температуре 19 °C, было собрано 36.5 мл водорода. Высота столбы воды в эвдиометре при этом оказалась равной 48.3 см. Атмосферное давление во время опыта составляло 756 мм рт. ст. Давление паров воды при указанной температуре равно 16.5 мм рт. ст. Приведите объем выделившегося водорода к нормальным условиям.

Решение. На основании требования материального баланса масса водорода, заключенного в эвдиометре, равна массе водорода, находящейся при нормальных условиях. Именно это действие означает приведение объема газа к нормальным условиям.

$$m = \left.\frac{(P_{атм} - P_{нп} - rgh)VM}{RT}\right|_{эвд} = \left.\frac{PVM}{RT}\right|_{н.у.}$$

Выражение допускает сокращение на молярную массу и универсальную газовую постоянную:

$$\left.\frac{(P_{атм} - P_{нп} - rgh)V}{T}\right|_{эвд} = \left.\frac{PV}{T}\right|_{н.у.}$$

Далее выражаем явно объем газа при нормальных условиях и группируем множители одинаковой размерности для упрощения их обработки:

$$V_{н.у.} = \frac{(P_{атм} - P_{нп} - rgh)_{эвд}}{P_{н.у.}} \cdot \frac{T_{н.у.}}{T_{эвд}} \cdot V_{эвд}.$$

Последней трудностью является расчет давления в скобках. Результат в паскалях получается, например, переводом в систему единиц СИ всех входящих величин:

$$P_{эвд} = \frac{756}{760} \cdot 101325\ Па - \frac{16.5}{760} \cdot 101325\ Па -$$

$$-1000\ \frac{кг}{м^3} \cdot 9.81\ \frac{м}{с^2} \cdot 0.483\ м = 98592\ Па - 4738\ Па = 93854\ Па.$$

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

Оставшиеся преобразования выглядят так:

$$V_{н.у.} = \frac{P_{эвд}}{P_{н.у.}} \cdot \frac{T_{н.у.}}{T_{эвд}} \cdot V_{эвд} = \frac{93854\,Па}{101325\,Па} \cdot \frac{273\,К}{292\,К} \cdot 36.5\,мл = 31.6\,мл.$$

Ответ: 31.6 *мл*.

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Составитель:
Алексей Алексеевич Сибиркин

Конспект лекций по курсу неорганической химии

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Подписано в печать . Формат 6084 1/16
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. . Уч-изд. л.
Заказ № . Тираж 150 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского
603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37
Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01

© 1993 – 2012 А.А.Сибиркин