

Tilstandsligningen for ideale gasser

Indhold

1. Udedning af tilstandsligningen	2
2. Konsekvenser af tilstandsligningen	4
3. Eksempler og opgaver.....	5
4. Daltons lov	6
5. Massefylde for gasser.....	7

1. Udedning af tilstandsligningen

Vi har i de foregående kapitler beskrevet gassers opførsel ud fra nogle simple forsøg, og på eksperimentelt grundlag udledt Boyle Mariottes lov: $P \cdot V = k$, (hvor P er gassens tryk, V er gassen rumfang og k er en konstant), og som beskriver isoterme ændringer af en ideal gas, samt Gay-Lussacs 1. lov: $P = k \cdot T$, (hvor P er gassens tryk, T er gassens absolutte temperatur og k er en konstant), og som beskriver trykkets afhængighed af temperaturen, for fastholdt rumfang V .

Gasser, der opfylder Boyle Mariottes lov og Gay-Lussacs 1. lov, kaldes for ideale gasser. De fleste gasser som f.eks. O_2 , H_2 , N_2 og CO_2 opfører sig med stor tilnærmelse som ideale gasser i de tryk og temperaturområder, hvor de ikke fortættes til væsker.

Vi tænker os nu, at vi har indespærret en gas i cylindrisk beholder, der er forsynet med (gnidningsfrit) forskydeligt stempel, som vist på figur (5.1).

Gassens tilstand er bestemt ved dets rumfang V , dets temperatur T og dets tryk P .

Rumfanget reguleres ved at forskyde stemplet, og man kan tænke sig at beholderen er i forbindelse med en termostat, så gassens temperatur kan holdes konstant.

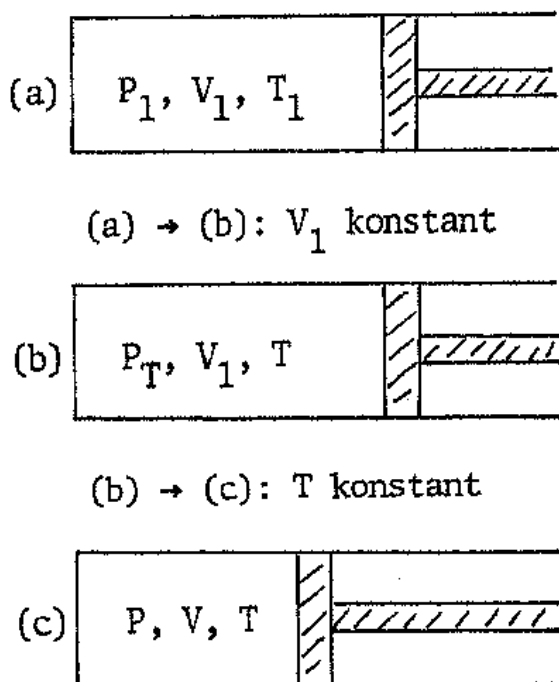


Fig. 5.1

I tilstand (a) er trykket P_1 , rumfanget er V_1 , og temperaturen er T_1 . Ved at skruer op for termostaten, hæves gassens temperatur til T , mens rumfanget fastholdes på V_1 .

Trykket vil da forøges til P_T , hvor P_T kan beregnes ud fra Gay-Lussacs lov:

$$\frac{P_T}{T} = \frac{P_1}{T_1} \quad \left(= \frac{P_0}{273} \right) \quad \Rightarrow$$

$$P_T = \frac{P_1}{T_1} T$$

I tilstand (b) fastholder vi temperaturen T , mens rumfanget ændres fra V_1 til V , f.eks. ved at trykke stemplet ind. Herved ændres trykket fra P_T til P . Tilstand (c). Trykket kan beregnes ud fra Boyle-Mariottes lov, idet:

$$PV = P_T V_1$$

I denne ligning, indsætter vi så udtrykket for P_T fra tilstand (b). Heraf fås:

$$(5.1) \quad PV = \frac{P_1}{T_1} T V_1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{PV}{T} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad (\text{Én form af tilstandsligningen})$$

Den sidste ligning udtrykker åbenbart, at brøken $\frac{PV}{T}$ er uafhængig af gassens tilstand.

Og vi slutter derfor, at for en indespærret gas er $\frac{PV}{T} = c$, hvor c , er en konstant, der kun kan afhænge af gassens art og af mængden af gas.

I kemien måler man stofmængder i mol , idet

$$(5.2) \quad 1 \text{ mol} = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ molekyler (Avogadros tal)}$$

Det er klart, at ved samme tryk og temperatur, må rumfanget V være proportional med mængden af gas. 2 mol må nødvendigvis fylde det dobbelte af 1 mol , ved samme tryk og temperatur.

For fastholdt tryk P og temperatur T , er venstre side af ligningen $\frac{PV}{T} = c$ derfor proportional med stofmængden, heraf følger at også konstanten c er proportional med stofmængden.

Da vi måler stofmængder i mol , kan vi derfor skrive: $c = n_M R$, hvor n_M betegner antallet af mol i gassen. R er en ny (natur)konstant, der ifølge det foregående kun kan afhænge af gassens sammensætning. Fra kemien ved vi imidlertid, at der gælder Avogadros lov

Lige store rumfang af forskellige gasser indeholder ved samme tryk og rumfang det samme antal molekyler, og dermed samme antal mol

Konstanten R , kan kun afhænge af gassens sammensætning, men det er en konsekvens af Avogadros lov, at den er uafhængig af gassens art, så R er derfor en universel naturkonstant, som kaldes for gaskonstanten.

Indsættes $c = n_M R$ i ligningen $\frac{PV}{T} = c$, finder man nedenstående sammenhæng mellem tryk P , rumfang V , antal mol n_M og temperatur T for en vilkårlig (ideal) gas.

$$(5.3) \quad \frac{PV}{T} = n_M R \quad \Leftrightarrow \quad PV = n_M RT$$

Ligningen (5.3) kaldes for: Tilstandsligningen for ideale gasser. Det er den helt centrale lovmæssighed for gassers fysiske forhold.

Af tilstandsligningen følger at SI enheden for gaskonstanten er $(N/m^2)m^3/(mol K) = J/(mol K)$.

Anvendes derimod enheden atm for tryk, og l (liter) for rumfang, bliver enheden for gaskonstanten $l atm/(mol K)$. Værdien af gaskonstanten i disse to enheder er:

$$(5.4) \quad R = 8,31 \frac{J}{mol K} \quad R = 0,0821 \frac{l atm}{mol K}$$

2. Konsekvenser af tilstandsligningen

Tilstandsligningen har naturligvis som konsekvens de gaslove, som vi har anvendt til udledningen, men som en yderlige konsekvens kan man udlede Gay-Lussacs 2.lov.

For fastholdt temperatur T :

$$(6.1) \quad PV = n_M RT = \text{konstant} \quad (\text{Boyle-Mariottes lov})$$

For isoterme ($T = \text{konstant}$) ændringer, er produktet af tryk P og rumfang V konstant.

For fastholdt rumfang V :

$$(6.2) \quad \frac{P}{T} = \frac{n_M R}{V} = k \text{ (konstant)} \quad \Leftrightarrow \quad P = kT \quad (\text{Gay-Lussacs 1. lov})$$

For fastholdt rumfang, er trykket P ligefrem proportional med den absolutte temperatur T .

For fastholdt tryk P

$$(6.3) \quad \frac{V}{T} = \frac{n_M R}{P} = k \text{ (konstant)} \quad \Leftrightarrow \quad V = kT \quad (\text{Gay-Lussacs 2. lov})$$

Gay-Lussacs 2. lov udsiger at for fastholdt tryk (en beholder med et løst gnidningsfrit stempel), vokser rumfanget proportionalt med den absolutte temperatur.

I mange tilfælde, anvendes tilstandsligningen, idet man opskriver sammenhængen mellem tilstandsvariablene P , V og T i to forskellige tilstande (1) og (2), hvor n_M holdes konstant.

$$(6.4) \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (= n_M R)$$

Af (6.4) følger så som før de specielle relationer:

For fastholdt temperatur T :

$$(6.5) \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\text{Boyle-Mariottes lov})$$

For fastholdt rumfang V :

$$(6.6) \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad (\text{Gay-Lussacs 1. lov})$$

For fastholdt tryk P

$$(6.7) \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{Gay-Lussacs 2. lov})$$

3. Eksempler og opgaver

6.8 Eksempel

I en gasbeholder med rumfanget 10 liter er trykket 24 atm ved temperaturen 20°C. Beholderen må højst udsættes for et tryk på 35 atm, hvorfor beholderen er påtrykt: FJERNES VED BRAND!

- Beregn antallet af mol i beholderen.
- Ved hvilken temperatur bliver trykket 35 atm?

Løsning:

$$a) \text{ Vi anvender tilstandsligningen: } n_M = \frac{PV}{RT} = \frac{24 \text{ atm } 10 \text{ l}}{0,0821 \text{ l atm}/(\text{mol K})} = 10 \text{ mol}$$

$$b) \text{ Gay-Lussacs 1. lov: } \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{P_2}{P_1} T_1 = \frac{35 \text{ atm}}{24 \text{ atm}} 293 \text{ K} = 427 \text{ K} = 154 \text{ } ^\circ\text{C}$$

6.9 Eksempel

Fra en dykker bobler udåndingsluften som bekendt op til overfladen. En boble har på dybden 10 m et rumfang på 1 cm³.

- Beregn boblens rumfang, når den når op til overfladen, idet det antages, at luftens temperatur i boblen er konstant lig med vandets temperatur, som er 19 °C. Trykket ved overfladen sættes til 1 atm.

Vi beregner først trykket i boblen, ifølge formlen: $p_h = p_0 + \rho gh$.

$$p_h = p_0 + \rho gh = 1 \text{ atm} + 10^3 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,82 \text{ m/s}^2 \cdot 10 \text{ m} = 1 \text{ atm} + 9,82 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} + 9,82 \cdot 10^4 / (1,015 \cdot 10^5 \text{ atm})$$

$$p_h = 1,97 \text{ atm}$$

Vi anvender da Boyle-Mariottes lov til at beregne rumfanget ved overfladen.

$$V_2 = \frac{P_1}{P_2} V_1 \Rightarrow V_2 = \frac{1,97 \text{ atm}}{1,00 \text{ atm}} 1 \text{ cm}^3 = 1,97 \text{ cm}^3$$

6.10 Eksempel

En lodret cylinder er forsynet med et stempel med tværsnitsareal 100 cm². Oven på stemplet anbringes et lod med massen 5,0 kg. Stemplet er forskydeligt, og i cylinderen befinder der sig en ideal gas. Gassen har temperaturen 20 °C, og dets rumfang er 3,0 liter. Gassen opvarmes nu under konstant tryk til 100 °C.

- Beregn trykket i beholderen før opvarmningen.
- Hvor stort er rumfanget efter opvarmningen?
- Beregn antal mol i beholderen.

Løsning:

$$\text{Trykket i beholderen er 1 atm + trykket af loddet. } P_{\text{lod}} = \frac{mg}{A} = \frac{5,0 \text{ kg } 9,82 \text{ m/s}^2}{10^{-2} \text{ m}^2} = 4,91 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$P = 1,0 \text{ atm} + \frac{4,9110^3}{1,01310^5} \text{ atm} = 1,048 \text{ atm}$$

b) Vi anvender Gay-Lussacs 2. lov.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{T_2}{T_1} V_1 \Rightarrow V_2 = \frac{373 \text{ K}}{273 \text{ K}} 3,0 \text{ l} = 3,82 \text{ l}$$

c) Antallet af mol beregnes af tilstandsligningen.

$$PV = n_M RT \Leftrightarrow n_M = \frac{PV}{RT} \Rightarrow n_M = \frac{1,048 \text{ atm } 3,0 \text{ l}}{0,0821 \text{ l atm/(mol K)} 293 \text{ K}} = 0,185 \text{ mol}$$

6.11 Opgaver

1. Med lukket ventil presses luften i en cykelpumpe sammen, så rumfanget formindskes til en fjerdedel. Beregn den kraft, der skal ydes, når tværsnitsarealet af stemplet er $3,0 \text{ cm}^2$.

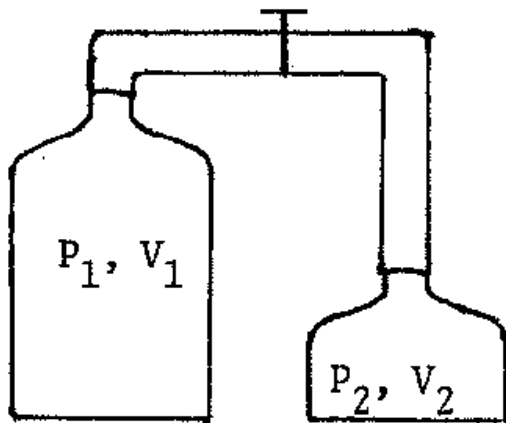
2.

a) Hvor mange liter fylder 1,0 mol hydrogen ved 4,0 atm og 0°C ?

b) Hvor mange liter fylder 0,50 mol oxygen ved et tryk på 1 atm og temperaturen 100°C .

c) Hvor mange liter fylder 0,50 propan ved 2,0 atm og 20°C .

4. Daltons lov



Vi tænker os, at vi har to beholdere, der er forbundet med en slange, som er forsynet med en hane.

I den ene beholder med rumfang V_1 , er der $n_1 \text{ mol}$ af en gas med trykket P_1 .

I den anden beholder med rumfang V_2 er der $n_2 \text{ mol}$ af en gas med trykket P_2 .

Gasserne har den fælles temperatur T .

For hver af beholderne gælder tilstandsligningen.

$$(7.1) \quad \frac{P_1 V_1}{T} = n_1 R \quad \text{og} \quad \frac{P_2 V_2}{T} = n_2 R$$

Åbnes der nu for hanen, vil de to gasser blandes, og der vil ske en trykudligning, så hele rumfanget $V_1 + V_2$ får fællestrykket P_f . Opgaven er at beregne P_f .

Da der nu er $n_1 + n_2 \text{ mol}$ i beholderne, kan vi opskrive tilstandsligningen for den samlede gasmængde.

$$(7.2) \quad \frac{P_f (V_1 + V_2)}{T} = (n_1 + n_2) R = n_1 R + n_2 R = \frac{P_1 V_1}{T} + \frac{P_2 V_2}{T}$$

Hvor det sidste udtryk er opnået ved at benytte (7.1). Af det første og det sidste udtryk følger da ved bortforkortning af T , og division med $V_1 + V_2$.

$$(7.3) \quad P_f = \frac{P_1 V_1}{(V_1 + V_2)} + \frac{P_2 V_2}{(V_1 + V_2)} = P_1' + P_2'$$

P_1' og P_2' er de tryk, som de to gasser ($n_1 \text{ mol}$, og $n_2 \text{ mol}$) hver for sig udøver i beholderen med rumfang $V_1 + V_2$, hvis de var alene i beholderen. Man bemærker nemlig, at P_1' og P_2' ifølge (7.3) er beregnet ud fra Boyle-Mariottes lov: $P_1'(V_1 + V_2) = P_1 V_1$ og $P_2'(V_1 + V_2) = P_2 V_2$.

Ovenstående relation (7.3) udtrykker Daltons lov.

7.4 Daltons lov: Trykket i en beholder der indeholder flere forskellige gasser, er lig med summen af de partialtryk, som hver af gasserne udøver.

Daltons lov er en følge af tilstandsligningen, men den er opdaget langt tidligere.

7.5 Eksempel

I en beholder med rumfanget 13 liter fyldes 3 gasmængder.

Hydrogen, som ved trykket 500 mm Hg og temperatur 0°C fylder 2 liter.

Nitrogen, som ved trykket 800 mm Hg og temperatur 0°C fylder 6 liter

Oxygen, som ved trykket 400 mm Hg og temperatur 0°C fylder 7 liter.

Find blandingens totaltryk ved 0°C .

Løsning

For hver gas bestemmes partialtrykket i beholderen ud fra Boyle-Mariottes lov, og trykkene adderes ifølge Daltons lov.

$$P_{\text{total}} = 500 \frac{2}{13} + 800 \frac{6}{13} + 400 \frac{7}{13} \text{ mm Hg} = 662 \text{ mm Hg}$$

5. Massefylde for gasser

To forskellige gasser, der udfylder det samme rumfang ved samme tryk og temperatur, indeholder

de ifølge tilstandsligningen $PV = n_M RT \Leftrightarrow n_M = \frac{PV}{RT}$ også det samme antal *mol*. De indehol-

der da også det samme antal molekyler. Dette er indholdet af Avogadros lov.

8.1 Avogadros lov: Lige store rumfang af forskellige gasser indeholder ved samme tryk og temperatur det samme antal molekyler.

Man definerer normalrumfanget eller standardrumfanget af en ideal gas, som rumfanget af 1 *mol* ved standardbetingelsen: Trykket 1 *atm* og temperaturen 273 K (0°C). Standardrumfanget kan beregnes ud fra tilstandsligningen med $T_0 = 273 \text{ K}$, $n_M = 1 \text{ mol}$ og $P_0 = 1 \text{ atm}$, som løses mht. V_0 .

$$(8.2) \quad V_0 = \frac{n_M RT_0}{P_0} = \frac{1 \text{ mol } 0,0821 \text{ l/(mol K) } 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 22,4 \text{ liter}$$

Massefylde (densitet) for gasser defineres på samme måde, som massefylde for faste stoffer, som

massen pr. rumfangsenhed: $\rho = \frac{m}{V}$, hvor massen m har rumfanget V .

For faste stoffer og væsker, afhænger massefylden kun i ringe grad af ydre tryk og temperatur.

For gasser derimod, er det afgørende at kende gassens tryk og temperatur for at kunne beregne rumfanget og dermed massefylden.

Massefylden ved standardbetingelsen $T=273\text{ K}$ og $P=1\text{ atm}$ betegnes normalmassefylden (standardmassefylden) og betegnes ρ_0 .

Omregning fra massefylden ρ ved tryk P og temperatur T til normalmassefylden ρ_0 , sker ved hjælp af tilstandsligningen, hvor rumfanget V omregnes til standardrumfanget V_0 .

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{P_0 T}{P T_0} V_0$$

$$\text{Som indsættes i } \rho = \frac{m}{V} \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{P T_0}{P_0 T} \frac{m}{V_0} \quad \Rightarrow \quad \rho = \frac{P T_0}{P_0 T} \rho_0$$

Indsættes $P_0 = 1\text{ atm}$ og $T_0 = 273\text{ K}$ finder man:

$$(8.3) \quad \rho_0 = \frac{1\text{ atm}}{P} \frac{T}{273\text{ K}} \rho \quad \Leftrightarrow \quad \rho = \frac{P}{1\text{ atm}} \frac{273\text{ K}}{T} \rho_0$$

Ved molmassen M af et stof, forstår man massen af ét mol af stoffet.

Normalmassefylden kan beregnes som molmassen M , divideret med normalrumfanget. $V_0 = 22,4\text{ l}$.

$$(8.4) \quad \rho_0 = \frac{M}{22,4\text{ l}}$$

Ofte måler man massefylden relativt til massefylden for atmosfærisk luft: $\rho_{\text{luft}} = 1,293\text{ g/l}$.

Molmassen for luft er $M_{\text{luft}} = 29\text{ g/mol}$. Her fås den relative massefylde:

$$(8.4) \quad \frac{\rho}{\rho_{\text{luft}}} = \frac{\frac{M}{22,4\text{ l}}}{\frac{M_{\text{luft}}}{22,4\text{ l}}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\rho}{\rho_{\text{luft}}} = \frac{M}{M_{\text{luft}}} = \frac{M}{29\text{ g/mol}}$$

Den relative massefylde ved samme tryk og temperatur, er således lig med forholdet mellem molmasserne.