2.7 Równanie stanu gazu doskonałego (C7)

Celem ćwiczenia jest sprawdzenie stosowalności równania Clapeyrona stanu gazu doskonałego do opisu przemian gazu rzeczywistego - powietrza, oraz wyznaczenie uniwersalnej stałej gazowej.

Wymagana znajomość zagadnień na podstawie zalecanej literatury:

- *gaz doskonały; równanie stanu gazu doskonałego (Clapeyrona);*
- *przemiana izotermiczna: prawo Boyle'a Mariotte'a (T=const);*
- *przemiana izobaryczna: prawo Gay-Lussaca (p=const);*
- *przemiana izochoryczna; prawo Charlesa (V=const);*
- *definicje współczynników: rozszerzalności cieplnej, prężności cieplnej i ściśliwości objętościowej.*

Zalecana literatura: [13], [1], [24].

2.7.1 Podstawowe pojęcia i definicje

Przemiany stanu gazu doskonałego

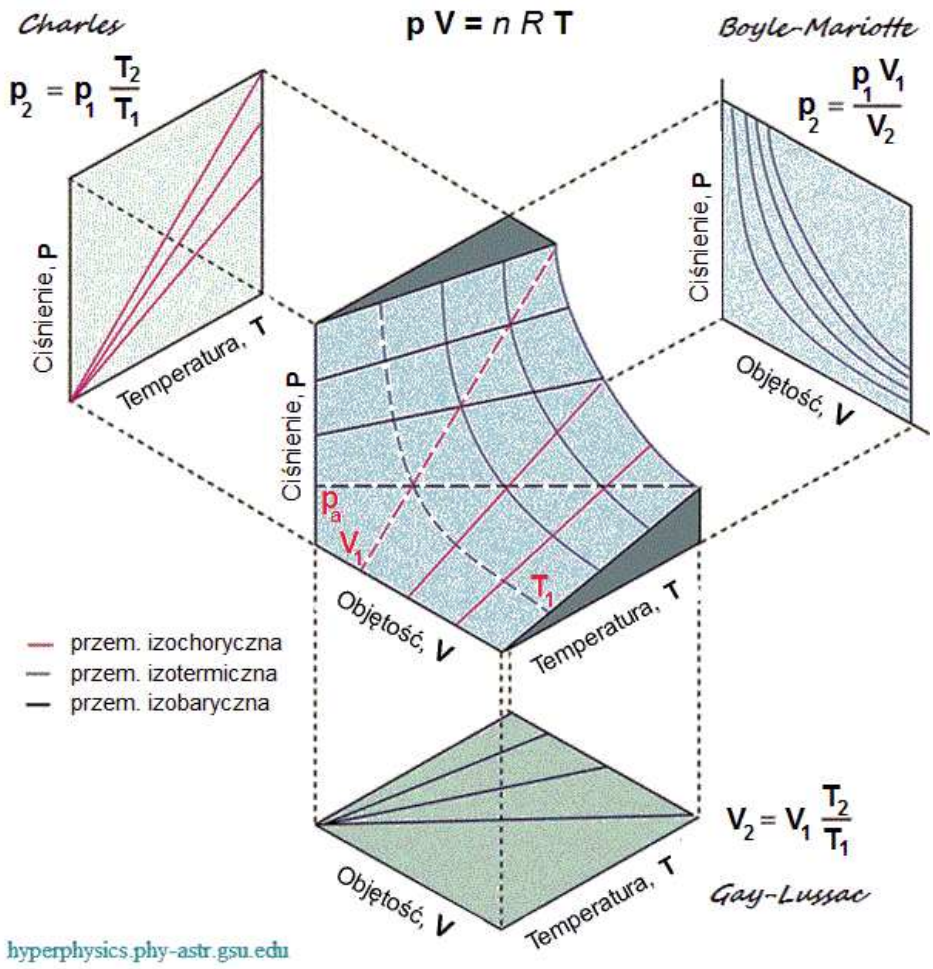
Rozważając i opisując przemiany gazowe posługujemy się pojęciem tzw. gazu doskonałego, którego własności są jednoznacznie określone. Mikroskopowym wyobrażeniem gazu doskonałego jest olbrzymie zbiorowisko punktów materialnych, poruszających się ruchem chaotycznym, podlegającym zasadom dynamiki klasycznej, sprężyście i natychmiastowo zderzających się ze sobą i ze ściankami naczynia. Liczba tych "cząsteczek" jest z założenia ogromna, tak duża, że można własności makroskopowe tego zbiorowiska opisywać charakterystycznymi uśrednionymi wielkościami (parametrami) typowymi dla opisu gazów rzeczywistych: jego temperaturą bezwzględną T, ciśnieniem p, objętością V, oraz ilością substancji n (liczbą moli). Parametry te nie są od siebie niezależne. Jak pokazał Benoît Clapeyron dla gazu doskonałego są one ściśle powiązane ze sobą tzw. ogólnym równaniem stanu gazu doskonałego

$$pV = nRT, \tag{2.7.1}$$

gdzie $R = 8.314 J/(mol \cdot K)$ jest uniwersalną stałą gazową. Oznacza to, że wszystkie możliwe do osiągnięcia stany dla n moli gazu doskonałego odpowiadają punktom leżącym na powierzchni $pV/T = nR$ rozpiętej w przestrzeni p-V-T, jak pokazano na Rysunku 2.7.1.

Zatem wszystkim możliwym przemianom stanu gazu doskonałego będzie odpowiadać wędrówka punktu (stanu) po tej powierzchni. Na Rysunku 2.7.1 zaznaczono również trajektorie ruchu punktu (stanu) po tej powierzchni, jak i projekcje tych trajektorii na płaszczyzny p-V, V-T, i p-T, w trakcie trzech najczęściej rozważanych przemian gazowych:

- przemiany izotermicznej, $T = \text{const}$ - prawo Boyle'a Mariotte'a ($pV = \text{const}$),
- przemiany izobarycznej, $p = \text{const}$ - prawo Gay-Lussaca ($V/T = \text{const}$),



Rys. 2.7.1: Graficzna interpretacja równania gazu doskonałego w przestrzeni parametrów p-V-T. Przerywanymi liniami zaznaczono poglądowo położenie badanych w Doświadczeniu izotermę ($T = T_1$), izobarę ($p = p_a$) i izochorę ($V = V_1$). Zobacz również http://demonstrations.wolfram.com/PressureVolumeTemperatureDiagram/.

– przemiany izochorycznej, $V = \text{const}$ - prawo Charlesa ($p/T = \text{const}$).

Równanie stanu gazu doskonałego zostało wyprowadzone dla przypadku idealnego, modelowego. Jak pokazały badania gazów rzeczywistych, Równanie (2.7.1) również dobrze opisuje ich zachowanie przy dostatecznie niskich ciśnieniach, a własności takich gazów jak tlen i azot, nawet przy ciśnieniu atmosferycznym, są zbliżone do własności gazu doskonałego. Ponieważ tlen i azot stanowią łącznie 99% składu powietrza, można oczekiwać, że własności powietrza również powinny być dobrze opisane Równaniem (2.7.1). Zbadanie słuszności tej hipotezy jest właśnie tematem tego Doświadczenia.

Badając własności powierzchni $pV/T = \text{const}$ interesujemy się przede wszystkim jej krzywizną, w szczególności gradientami (pochodnymi cząstkowymi) wzdłuż podstawowych kierunków układu odniesienia p, V, T. Przyjmijmy następujące oznaczenia dla pochodnych cząstkowych

$$a_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}, \; a_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}, \; a_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p^{-1}}\right)_{T,n}. \tag{2.7.2}$$

Pochodne cząstkowe we wzorach (2.7.2) odpowiadają geometrycznie współczynnikom kierunkowym stycznych do funkcji $V = f(T)$, $p = f(T)$, $V = f(1/p)$, a ich wartości zależą od początkowych wartości V_0, p_0, czy T_0. a_p i a_V są ściśle powią zane z powszechnie stosowanymi w opisie własności gazów rzeczywistych współczynnikami rozszerzalności cieplnej (objętościowej) γ_0, ściśliwości objętościowej χ_0, oraz ściśliwości objętościowej χ_0

$$\gamma_0 = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{a_p}{V_0}, \tag{2.7.3}$$

$$\beta_0 = \frac{1}{p_0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{a_V}{p_0}, \tag{2.7.4}$$

$$\chi_0 = \frac{-1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n}. \tag{2.7.5}$$

Wielkości γ_0, β_0 i χ_0 są ze sobą powiązane,

$$\gamma_0 = \chi_0 \beta_0 p_0, \tag{2.7.6}$$

co łatwo można sprawdzić korzystając z różniczki zupełnej określającej całkowitą zmianę objętości n moli gazu, dV, pod wpływem zmiany T i p

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp. \tag{2.7.7}$$

Zakładając słuszność równania Clapeyrona w odniesieniu do gazów rzeczywistych (nawet w ograniczonym obszarze przestrzeni p-V-T) przyjęło się historycznie redukować objętość i ciśnienie gazu w temperaturze badań T, do tzw. warunków normalnych, tj. $T_0 = 0^o\ C = 273.15\ K$, $p_0 = 760\ mmHg = 101325\ Pa$:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}. \tag{2.7.8}$$

Jeżeli z doświadczenia wyznaczymy parametry a_p, a_V i a_T, to możemy zweryfikować na ile własności badanego gazu można uznać za bliskie własnościom gazu doskonałego porównując uniwersalną stałą gazową, R, z wartością R_d otrzymaną dla powietrza z

jednego ze wzorów

$$R_d = \begin{cases} \frac{p_0 a_p}{n}, \\ \\ \frac{a_V V_0}{n}, \\ \\ \frac{a_T}{n T_0}. \end{cases} \tag{2.7.9}$$

które łatwo wyprowadzić wyliczając pochodne z (2.7.2) dla przypadku gazu doskonałego, wz. (2.7.1).

2.7.2 Przebieg pomiarów

Układ doświadczalny

W skład układu doświadczalnego przedstawionego na rys. 2.7.2 wchodzą: zamknięta od góry szklana rurka pomiarowa (odwrócona próbówka) (a) z pewną ilością badanego powietrza połączona dolnym, otwartym końcem (b) z manometrem rtęciowym w kształcie litery U (c) utworzonym przez elastyczny wąż z tworzywa sztucznego zakończony otwartym zapasowym zbiornikiem z rtęcią (f); statyw ze skalą (d); rurka pomiarowa a jest otoczona kołnierzem rurkowym połączonym z termostatem przepływowym z wodą destylowaną; kołnierz wyposażony jest w termometr rtęciowy. Na sali Ćwiczenia znajduje się również barometr rtęciowy.

Rurka pomiarowa a zamocowana jest na stałe do statywu, natomiast zbiornik zapasowy manometru może być swobodnie przesuwany wzdłuż pionowych prowadnic statywu, z możliwością blokowania położenia klipsem zaciskowym.

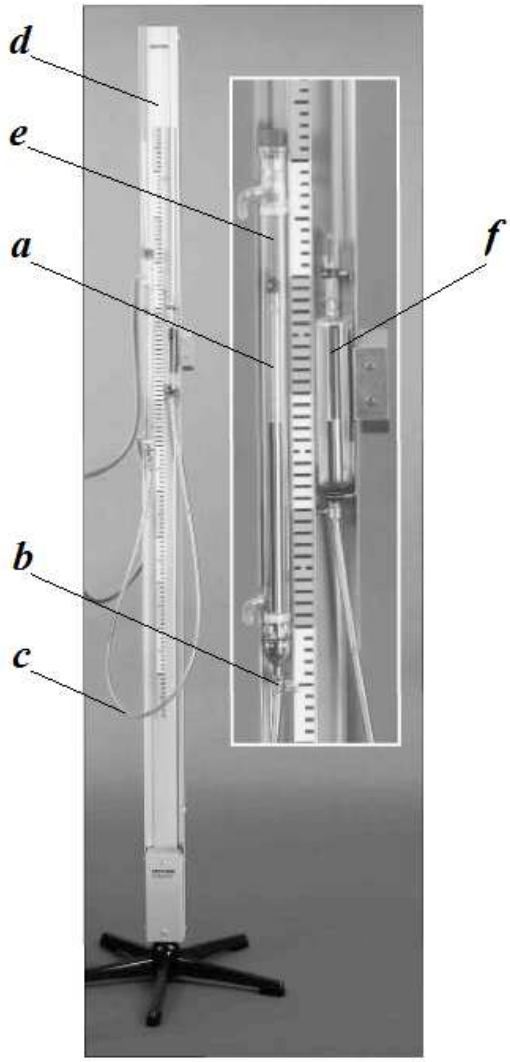
Przez zmianę wysokości zbiornika zapasowego można zmieniać ciśnienie i objętość badanego gazu. Objętość V badanego powietrza jest proporcjonalna do odczytanej wysokości l kolumny powietrza w rurce pomiarowej:

$$V = \pi(d/2)^2 l + V_z, \tag{2.7.10}$$

gdzie $d = 1.14cm$ to średnica wewnętrzna rurki pomiarowej, $V_z = 1.02ml$ jest objętością górnej zaokrąglonej części zbiornika (stała aparaturowa). Ciśnienie badanego powietrza wynosi

$$p = p_a + \rho_{Hg} g h, \tag{2.7.11}$$

gdzie p_a to zewnętrzne (atmosferyczne) ciśnienie powietrza, $h-$ różnica wysokości poziomów rtęci w rurce pomiarowej i zbiorniku zapasowym, a ρ_{Hg} i g są odpowiednio gęstpścią rtęci i przyśpieszeniem ziemskim. W zależności od tego, w którym zbiorniku poziom rtęci jest wyżej - w zapasowym czy w rurce pomiarowej, h przyjmuje wartości dodatnie lub ujemne.



Rys. 2.7.2: Układ doświadczalny do badania równania stany gazu doskonałego.

Przebieg doświadczenia

Zmierzyć zewnętrzne ciśnienie powietrza p_a. W pierwszej części doświadczenia mierzymy zależność p vs. V przy stałym $T = T_1$. Włączamy termostat przepływowy, który zapewnia stałość temperatury, T_1. Zmieniając położenie zbiornika zapasowego z rtęcią zmieniamy ciśnienie badanego powietrza. Wykorzystujemy cały dostępny zakres położeń zbiornika, zmieniamy położenie zbiornika co około $5cm$. Notujemy różnicę poziomów rtęci h i długość słupa powietrza w rurce l.

W drugiej części doświadczenia wyznaczamy wpływ temperatury na ciśnienie i objętość gazu. Badany gaz podgrzewamy za pomocą termostatu przepływowego. Należy zauważyć, że temperatura ustawiana na termostacie może różnić się od temperatury mierzonej termometrem rtęciowym umieszczonym bezpośrednio przy rurce pomiarowej; po każdej zmianie temperatury należy zaczekać na jej ustabilizowanie.

W temperaturze początkowej T_1 ustalamy ciśnienie gazu na $p_1 \equiv p_a$ poprzez wyrównanie poziomów rtęci w rurce pomiarowej i zbiorniku zapasowym, h=0. Zaznaczamy ten poziom rtęci markerem na płaszczu wodnym rurki pomiarowej. Tym samym ustalamy też objętość gazu V_1.

Następnie podnosimy temperaturę krokowo, w krokach co około 5 stopni, dochodząc do temperatury wrzenia wody. Po każdym kroku odczekujemy chwilę na ustabilizowanie temperatury i notujemy jej wartość. W kadej temperaturze wyznaczamy: (1) objętość V przy stałym ciśnieniu $p = p_1$ (równoważymy poziomy rtęci w rurce pomiarowej i zbiorniku zapasowym); (2) ciśnienie p przy stałej objętości $V = V_1$ (zmieniając różnicę poziomów rtęci h doprowadzamy gaz do pierwotnej objętości V_1). Oprócz temperatury notujemy odpowiednio długość słupa powietrza w rurce l dla (1) i różnicę poziomów rtęci h dla (2).

2.7.3 Opracowanie wyników

Korzystając z pomiarów h i l wyliczyć ciśnienie p i objętość V dla wszystkich punktów pomiarowych. Zrobić wykresy zależności objętości od ciśnienia oraz objętości od odwrotności ciśnienia przy stałej temperaturze T_1. Do drugiej zależności dopasować prostą metodą regresji liniowej.

Wykonać wykresy zależności objętości od temperatury (p = const) i zależności ciśnienia od temperatury (V = const). Do wykresów dopasowujemy proste metodą regresji liniowej.

Ze współczynników kierunkowych prostych uzyskujemy wartości pochodnych cząstkowych a_p, a_V i a_T. Należy pamiętać, że współczynnki te odnoszą się do warunków panujących w czasie eksperymentu (p_1, V_1, T_1), a nie do warunków normalnych (p_0, V_0, T_0). Za pomocą redukcji objętości V_1 do V_0 z równania (2.7.1) znajdujemy liczbę moli n badanego powietrza. Dalej, ze wzorów (2.7.9) wyznaczamy wartość stałej gazowej R_d na trzy sposoby, za końcową, średnią wartość stałej gazowej $\bar{R}$ przyjmujemy średnią arytmetyczną ważoną tych wartości. Z równań (2.7.3) i (2.7.4) wyznaczamy współczynniki γ_1 i β_1, a korzystając ze związku (2.7.6) wyliczamy χ_1.

Przeprowadzamy analizę niepewności, a wyniki porównujemy z wartościami tablicowymi. Sprawdzamy poprawność związków

$$\gamma_1 = 1/T_1,\ \beta_1 = 1/T_1,\ \chi_1 = 1/p_1. \tag{2.7.12}$$