

## ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Στην αέρια φυσική κατάσταση όλες οι καθαρές ουσίες ακολουθούν μια παρόμοια συμπεριφορά. Δηλαδή, εάν παρατηρηθεί ο μοριακός τους όγκος στους  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $1\text{ atm}$ ,  $1\text{ mol}$  του κάθε αερίου καταλαμβάνει σχεδόν τον ίδιο περίπου όγκο  $22,4\text{ lt}$ . Σε αντίθεση, ο όγκος που καταλαμβάνει ένα mol μίας καθαρής ουσίας π.χ.  $\text{H}_2\text{O (l)}$ ,  $\text{Br}_2\text{(l)}$ ,  $\text{Hg (l)}$  στους  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $1\text{ atm}$  είναι  $18, 50,1$  και  $14,8\text{ cm}^3$  αντίστοιχα.

Το γεγονός ότι διαφορετικά αέρια συμπεριφέρονται παρόμοια κάτω από καθορισμένες και ίδιες για όλα συνθήκες έχει μερικά πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Το κύριο εκ των οποίων είναι ότι μπορεί να γραφεί μία εξίσωση που να συνδέει και τις τέσσερις μεταβλητές (δηλ. Όγκο, πίεση, θερμοκρασία και ποσότητα). Αυτή η εξίσωση ονομάζεται και ο Νόμος των Ιδανικών Αερίων.

### **Γενικές ιδιότητες των αερίων**

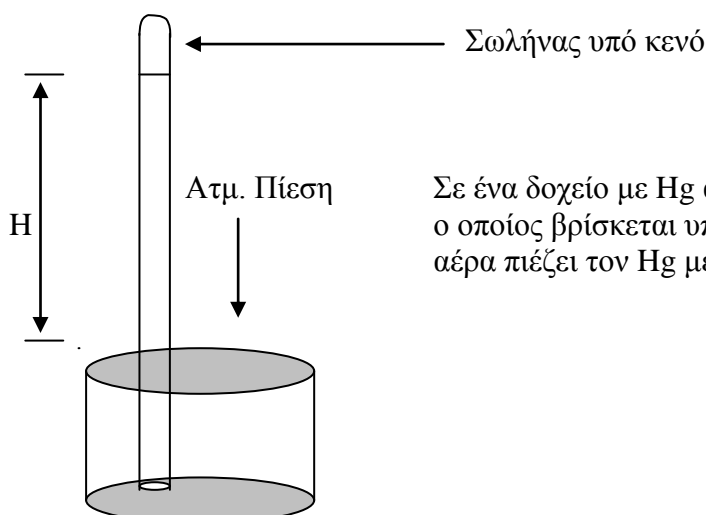
Όταν μία ποσότητα νερού ζεσταθεί αρκετά και αρχίζει να εξατμίζεται δημιουργείται ατμός (αέριο.) Κατά την διάρκεια της αλλαγής φάσης τα μόρια του νερού απελευθερώνονται από τις δυνάμεις που τα συγκρατούν κοντά το ένα στο άλλο και περνούν στην αέρια φάση σαν μόρια αερίου. Αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από μια μεγάλη αύξηση του όγκου του νερού (ατμού). Τα μόρια στην αέρια φάση έχουν το ίδιο μέγεθος μ' αυτά στην υγρή πράγμα που σημαίνει ότι οι αποστάσεις μεταξύ τους έχουν αυξηθεί.

Από την στιγμή που τα μόρια στην αέρια φάση είναι μακριά το ένα από το άλλο, περίπου  $10$  μοριακές διαμέτρους, είναι σχετικά εύκολο να συμπιεστούν (εύκολο σχετικά με τα υγρά). Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι διπλασιάζοντας την πίεση μειώνεται ο όγκος του αερίου στο περίπου μισό της αρχικής του τιμής. Εάν αντί για την πίεση αυξηθεί (διπλασιαστεί) η ποσότητα (μάζα) του αερίου παρατηρείται ότι διπλασιάζεται και η πίεσή του. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία ενός αερίου σε ένα κλειστό δοχείο, αυξάνεται και η πίεσή του. Τέλος, όλα τα αέρια αναμειγνύονται πολύ εύκολα. Ο αέρας που αναπνέουμε είναι ένα μίγμα αερίων ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  κλπ). Τα μίγματα των αερίων παρουσιάζουν ομοιόμορφη συγκέντρωση σε όλο τον όγκο στον οποίο περιλαμβάνονται.

### **Ατμοσφαιρική πίεση και το βαρόμετρο**

Το πιο γνωστό αέριο, και το μοναδικό που γνώριζε ο άνθρωπος μέχρι το  $1750$  είναι ο αέρας που αναπνέουμε. Αυτό το αέριο (μίγμα αερίων) σκεπάζει τη γη μέχρι το ύψος των  $80\text{ km}$  και όπως τα πάντα πάνω στη γη έτσι και ο αέρας έλκεται από την βαρύτητα. Ο αέρας που βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια της γης συμπιέζεται από την μάζα του αέρα που βρίσκεται ψηλότερα και γι' αυτό το λόγο η ατμοσφαιρική πίεση είναι μέγιστη στην επιφάνεια της θάλασσας.

Το  $1650$  ο Ιταλός επιστήμονας Torricelli, ήταν ο πρώτος που μέτρησε την ατμοσφαιρική πίεση με την παρακάτω συσκευή.



Σε ένα δοχείο με Hg αντιστρέφεται ένας σωλήνας ο οποίος βρίσκεται υπό κενό. Η πίεση του ατμοσφ. αέρα πιέζει τον Hg μέσα στον αντεστραμμένο σωλήνα

Λόγω του τρόπου αυτού της μέτρησης της πίεσης, η αρχική μονάδα μέτρησης της ήταν mm Hg. Η απόλυτη ατμοσφαιρική πίεση είναι 760 mm Hg @ 0 °C. Άλλες μονάδες μέτρησης της πίεσης και η σχέσεις μεταξύ τους είναι:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 14,7 \text{ lb/in}^2 \text{ (psi)} = 101,3 \text{ kPa}$$

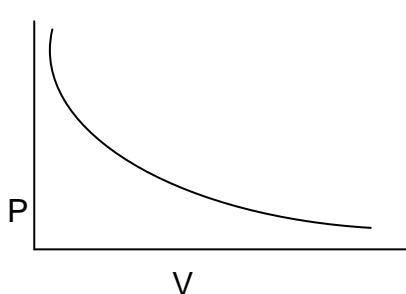
### **ΣΧΕΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ V, P, T και n**

Όπου: V (volume) = όγκος ( lt, ml, cm<sup>3</sup>)  
 P (pressure) = πίεση (atm, psi, kPa)  
 T (Temperature) = Θερμοκρασία (K, R, °C, °F)  
 n (mols) = mols

### **V και P (Νόμος του Boyle)**

Εάν μετρηθεί ο όγκος ενός αερίου σε ένα δοχείο σε διαφορετικές πιέσεις κρατώντας τη θερμοκρασία και την μάζα σταθερή, θα παρατηρηθεί ότι το αποτέλεσμα PV παραμένει σταθερό. Δηλαδή,

$$PV = k_1 \text{ ή } V = k_1/P \text{ (σταθερό } n, T) \text{ -1-} \quad \text{όπου } k_1 = \text{σταθερά}$$

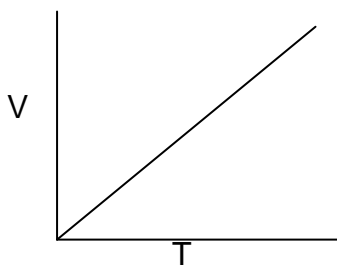


<u>P (mm Hg)</u>	<u>V (cm<sup>3</sup>)</u>	<u>PV</u>
400	100	4 x 10 <sup>4</sup>
670	60	4 x 10 <sup>4</sup>
800	50	4 x 10 <sup>4</sup>
1000	40	4 x 10 <sup>4</sup>

### **V και T (Νόμος των Charles και Gay Lussac)**

Η σχέση μεταξύ ενός άλλου ζεύγους μεταβλητών, V και T, κρατώντας την πίεση και την μάζα σταθερή είναι η παρακάτω:

$$V = k_2 T \text{ ή } V/T = k_2 \text{ (P, n)} \quad \text{-2-}$$



<u>V(cm3)</u>	<u>T(K)</u>	<u>T(oC)</u>	<u>V/T(K)</u>
75	100	-173	0,75
150	200	-73	0,75
225	300	27	0,75
300	400	127	0,75

## V και n

Εάν συνεχιστεί η παραπάνω διαδικασία μπορεί να συσχετιστεί και ο όγκος του αερίου με τον αριθμό των mol κρατώντας P και T σταθερά. Και σ' αυτή τη περίπτωση έχει παρατηρηθεί ότι ο όγκος είναι ευθέως ανάλογος με τον αριθμό mol.

$$V = k_3 n (P, T) \quad -3-$$

## **Ο ΝΟΜΟΣ ΤΩΝ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ**

Οι εξισώσεις 1-3 δίνουν τις σχέσεις μεταξύ του όγκου και των λοιπών μεταβλητών και μετά από αντικατάσταση της μίας στην άλλη προκύπτει ότι,

$$PV = n R T \quad -4- \quad (\text{Νόμος ιδανικών αερίων})$$

Όπου το R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ανεξάρτητη των P, V, n, και T.

Για την απόδειξη του Νόμου των ιδανικών αερίων (εξ. 4), μπορεί κάποιος να ξεκινήσει από τον νόμο του Boyle:

$$PV = k_1 (n, T) = n R T$$

Εάν στη συνέχεια κρατηθούν το P και n σταθερά (εξ. 2) τότε

$$V/T = k_2 = n R/P \quad (\text{Charles Lussac})$$

Και στο τέλος κρατώντας P και T σταθερά (εξ. 3), η εξίσωση 4 γίνεται

$$V/n = k_3 = R T/P$$

Τέλος, υποθέτοντας ότι δύο αέρια A και B βρίσκονται κάτω από τις ίδιες ιδανικές συνθήκες P, V, T μπορούν να έχουν

$PV = n_A R T$  και  $PV = n_B R T$  και από την στιγμή που τα P, V, R, T είναι ίδια και για τα δύο αέρια τότε  $n_A = n_B$  (νόμος Avogadro)

## **Η τιμή του R (Παγκόσμια σταθερά αερίων)**

Για την τιμή του R πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά μία ομάδα τιμών για το P, V, n και T της εξίσωσης 4.

Π.χ. Αέριο οξυγόνο  $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ .

Πειραματικά βρίσκουμε ότι 32,0 gr (1 mol)  $\text{O}_2$  καταλαμβάνει όγκο 22,4 lt  
Άρα  $R = PV/nT = [1 \text{ atm} \times 22,4 \text{ lt}] / [1 \text{ mol} \times 273 \text{ K}] = 0,0821 \text{ lt atm/mol K}$

Το R, όταν χρησιμοποιούνται άλλες μονάδες μέτρησης, μπορεί να πάρει τις τιμές

$$8,31 \text{ lt kPa/mol K}, \quad 8,31 \text{ J/mol K}$$

**Παράδειγμα 1.** Κατά την διάρκεια μίας εργαστηριακής άσκησης He συμπιέστηκε στους 25 °C από ένα αρχικό όγκο 200 cm<sup>3</sup> σε 0,240 cm<sup>3</sup> όπου και η πίεση του μετρήθηκε να είναι 3 cm Hg. Ποια ήταν η αρχική πίεση του He;

1 Αρχική	2 Τελική
→	
$V_1 = 200 \text{ cm}^3$	$V_2 = 0,24 \text{ cm}^3$
$T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
$P_1 = ;$	$P_2 = 3 \text{ cm Hg}$

Πριν την χρήση του νόμου των ιδανικών αερίων θα πρέπει να βρεθεί η ποσότητα του He η οποία και παραμένει η ίδια και στις δύο καταστάσεις (πριν και μετά). Για τον υπολογισμό της ποσότητας γίνεται χρήση των δεδομένων της κατάστασης 2.

$$P_2 V_2 = n R T_2 \Rightarrow n = (P_2 V_2) / (R T_2) = [(3 \text{ cm Hg} / 76 \text{ cm Hg}) (0,24 \text{ cm}^3 / 1000 \text{ cm}^3)] / [(0,0821 \times (273 + 25))] = 3,87 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

Κάνοντας χρήση της ποσότητας του He που βρέθηκε από την κατάσταση 2 και τον νόμο των ιδανικών αερίων με τις συνθήκες της κατάστασης 1,

$$P_1 V_1 = n R T_1 \Rightarrow P_1 = (3,87 \times 10^{-7} \times 0,0821 \times 298) / (200 / 1000) = 4,74 \times 10^{-5} \text{ atm.}$$

**Παράδειγμα 2.** Ένα θερμόμετρο αερίου H<sub>2</sub> έχει όγκο 100 cm<sup>3</sup> όταν είναι βυθισμένο σε λουτρό πάγου στους 0 °C. Όταν το θερμόμετρο αυτό βυθίζεται σε λουτρό υγρού χλωρίου που βράζει το H<sub>2</sub> έχει όγκο 87,2 cm<sup>3</sup> κάτω από την ίδια πίεση. Να βρεθεί η θερμοκρασία του σημείου βρασμού του χλωρίου.

1 Πάγος	2 Βρασμός
→	
$V_1 = 100,0 \text{ cm}^3$	$V_2 = 87,2 \text{ cm}^3$
$T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_2 = ; \text{ }^\circ\text{C}$
$P_1 = P_2$	$P_2 = P_1$
$n_1 = n_2$	$n_2 = n_1$

Εδώ συμβαίνει να υπάρχουν κοινές μεταβλητές και στις δύο καταστάσεις. Δηλαδή, οι δύο από τις τέσσερις μεταβλητές του νόμου των ιδανικών αερίων είναι κοινές, που σημαίνει ότι θα μπορούσαν να μην λάβουν μέρος στους υπολογισμούς εάν ο νόμος των φυσικών αερίων εφαρμοζόταν και στις δύο καταστάσεις.

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = n_1 R T_1 \\ P_2 V_2 = n_2 R T_2 \end{array} \right\} \frac{(P_1 V_1)}{(P_2 V_2)} = \frac{(n_1 R T_1)}{(n_2 R T_2)} \left\{ \frac{(P_1 V_1)}{(P_1 V_2)} = \frac{(n_1 R T_1)}{(n_1 R T_2)} \right\} \frac{100}{87,2} = \frac{273}{x}$$

$$\Rightarrow x = 238 \text{ K ή } -34,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

**Παράδειγμα 3.** 2,5 gr  $\text{XeF}_4$  αερίου εισάγονται σε ένα δοχείο 3 lt στους  $80^\circ\text{C}$  το οποίο βρίσκεται αρχικά υπό κενό. Να βρεθεί η τελική πίεση του αερίου σε ατμόσφαιρες.

Με την πρώτη ματιά βλέπουμε ότι όλες οι παράμετροι του νόμου των φυσικών αερίων είναι εδώ με την διαφορά ότι η μάζα του αερίου δίνεται σε gr ενώ ο νόμος το απαιτεί σε mol.  
Ο συνδετικός κρίκος μεταξύ μάζας και mol είναι το μοριακό βάρος.

Μοριακό βάρος (MW) του  $\text{XeF}_4$  είναι 207,3 gr/mol

Άρα  $n = 2,5 \text{ gr} \times (1 \text{ mol}/207,3 \text{ gr}) = 0,012 \text{ mols}$

$P = n R T/V = (0,012 \times 0,0821 \times (273+80))/3 = 0,116 \text{ atm.}$

**Παράδειγμα 4.** Το  $\text{UF}_6$  είναι πιθανότατα το πιο πυκνό από όλα αέριο. Ποία είναι η πυκνότητά του στους  $100^\circ\text{C}$  και 1 atm;

Ξεκινώντας από τον ορισμό της πυκνότητας  $d = \text{μάζα}/\text{όγκο}$  παρατηρούμε ότι η πυκνότητα και ο νόμος των φυσικών αερίων έχουν κάτι κοινό και αυτό είναι η μάζα (στην κατάλληλη μορφή μέτρησης φυσικά)

$PV = n R T \Rightarrow n/V = P / R T = 1/(0,0821 \times (273+100)) = 0,033 \text{ mol/lit}$

Ο συνδετικός κρίκος μεταξύ μάζας και mol είναι το μοριακό βάρος.

$n/V = 0,033 \text{ mol/lit} \times 352 \text{ gr/mol} = 11,5 \text{ gr/lit} = d$

## **Μίγματα αερίων. Νόμος του Dalton**

Μέχρι τώρα έχει εξετασθεί η συμπεριφορά των καθαρών αερίων κάτω από ορισμένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και όγκου. Σε πολλές περιπτώσεις όμως πρέπει να αντιμετωπισθούν προβλήματα όπου είναι παρόντα μίγματα αερίων με δύο ή και περισσότερα αέρια. Σ' αυτή την περίπτωση εφαρμόζεται ο νόμος του Dalton (1807) πριν από το νόμο των φυσικών αερίων.

Ο νόμος του Dalton έχει ως εξής: *Η ολική πίεση ενός αερίου μίγματος αποτελείται από το άθροισμα των μερικών πιέσεων των επί μέρους αερίων του μίγματος.*

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B + \dots$$

Όπου  $P_{A,\dots}$  = επί μέρους πίεση του καθαρού αερίου

Απόδειξη:  $P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} \times R T / V = (n_A + n_B) R T / V = n_A R T / V + n_B R T / V = P_A + P_B$

Παράδειγμα: Κατά την διάρκεια μιας εργαστηριακής άσκησης HCl έρχεται σε επαφή και αντιδρά με αλουμίνιο. Από την αντίδραση παράγεται H<sub>2</sub> το οποίο και συλλέγεται πάνω από μια ποσότητα νερού στους 25 °C. Το αέριο συλλέγεται σε μία φιάλη 355 cm<sup>3</sup> και ασκεί ολική πίεση 750 mm Hg. Η πίεση ατμού του νερού στους 25 °C είναι 24 mm Hg. Να βρεθεί η μερική πίεση του H<sub>2</sub> στο δείγμα και πόσα mols του H<sub>2</sub> συλλέχθηκαν.

Τι γνωρίζουμε:  $P_{\text{tot}} = 750 \text{ mmHg}$ ,  $V = 355 \text{ cm}^3$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 24 \text{ mm Hg}$

Εφαρμόζοντας το νόμο του Dalton:  $P_{\text{tot}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \Rightarrow P_{\text{H}_2} = 750 - 24 = 726 \text{ mm Hg}$

$P_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} R T / V \Rightarrow n_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} V / R T = [(726/760)(355/1000)] / (0,0821 \times 298) = 0,0149 \text{ mols}$