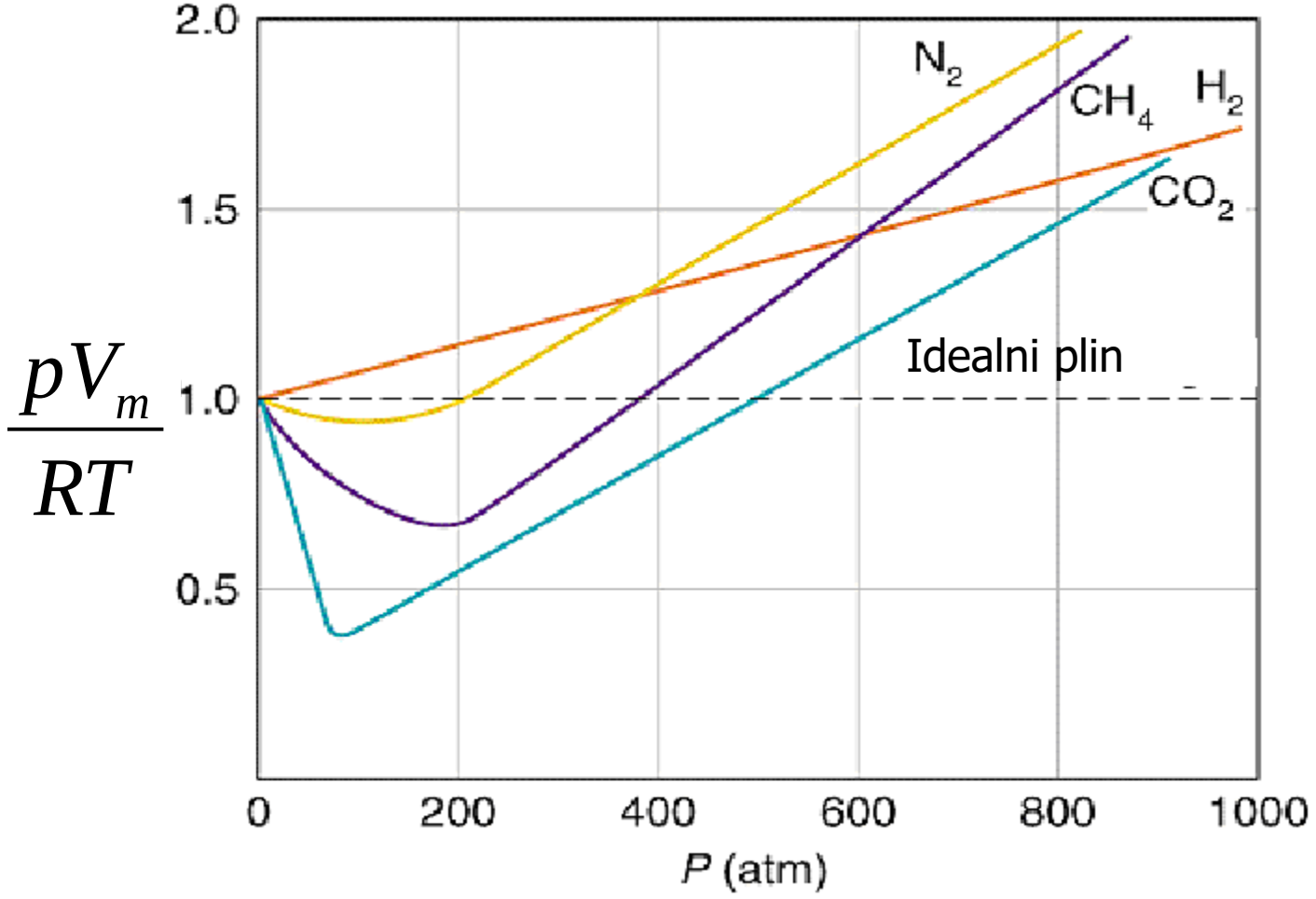
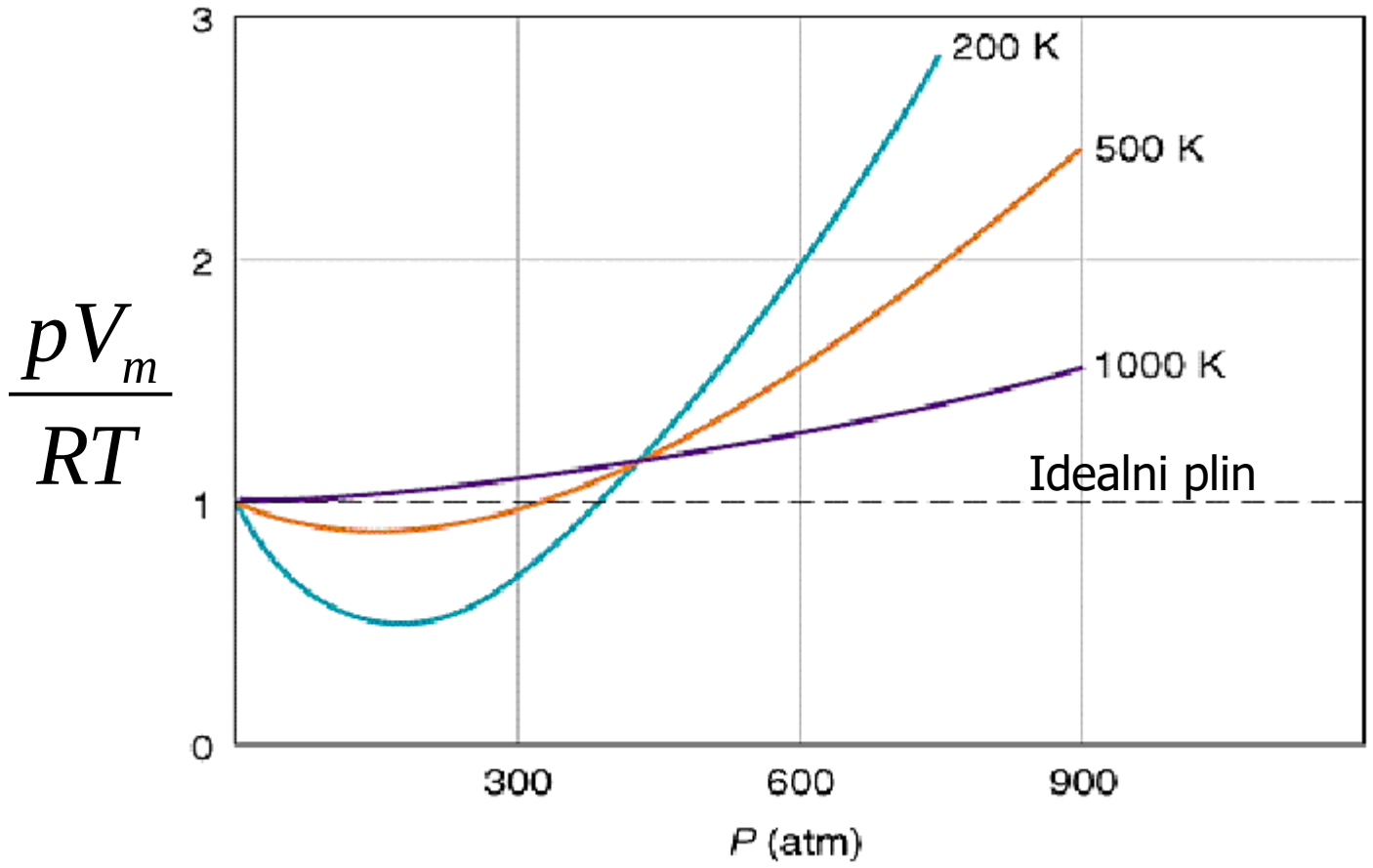
Realni plinovi

- Jednadžba stanja idealnog plina ne opisuje dovoljno dobro P-V- T ponašanje realnih plinova

  - Odstupanje od idealnog ponašanja značajno je
    - pri niskim temperaturama
    - pri visokim tlakovima


$\frac{pV_m}{RT}$
2.0
1.5
1.0
0.5
0
200
400
600
800
1000
P (atm)
N2
CH4
H2
CO2
Idealni plin



Boyle-ova temperatura-temperatura iznad koje se minimum više ne pojavljuje

Ispod Boyle-ove temperature realni plinovi se dva puta ponašaju kao idealni

Između molekula postoje interakcije (međudjelovanja)

Odbojne sile između molekula

-značajne kad su molekule gotovo u kontaktu ,
razmak između molekula reda veličine promjera molekule (vrlo visoki tlakovi)

-plin je manje kompresibilan (od idealnog plina)
jer sile pomažu "razdvajanju" molekula

-pogoduju ekspanziji

Privlačne sile između molekula

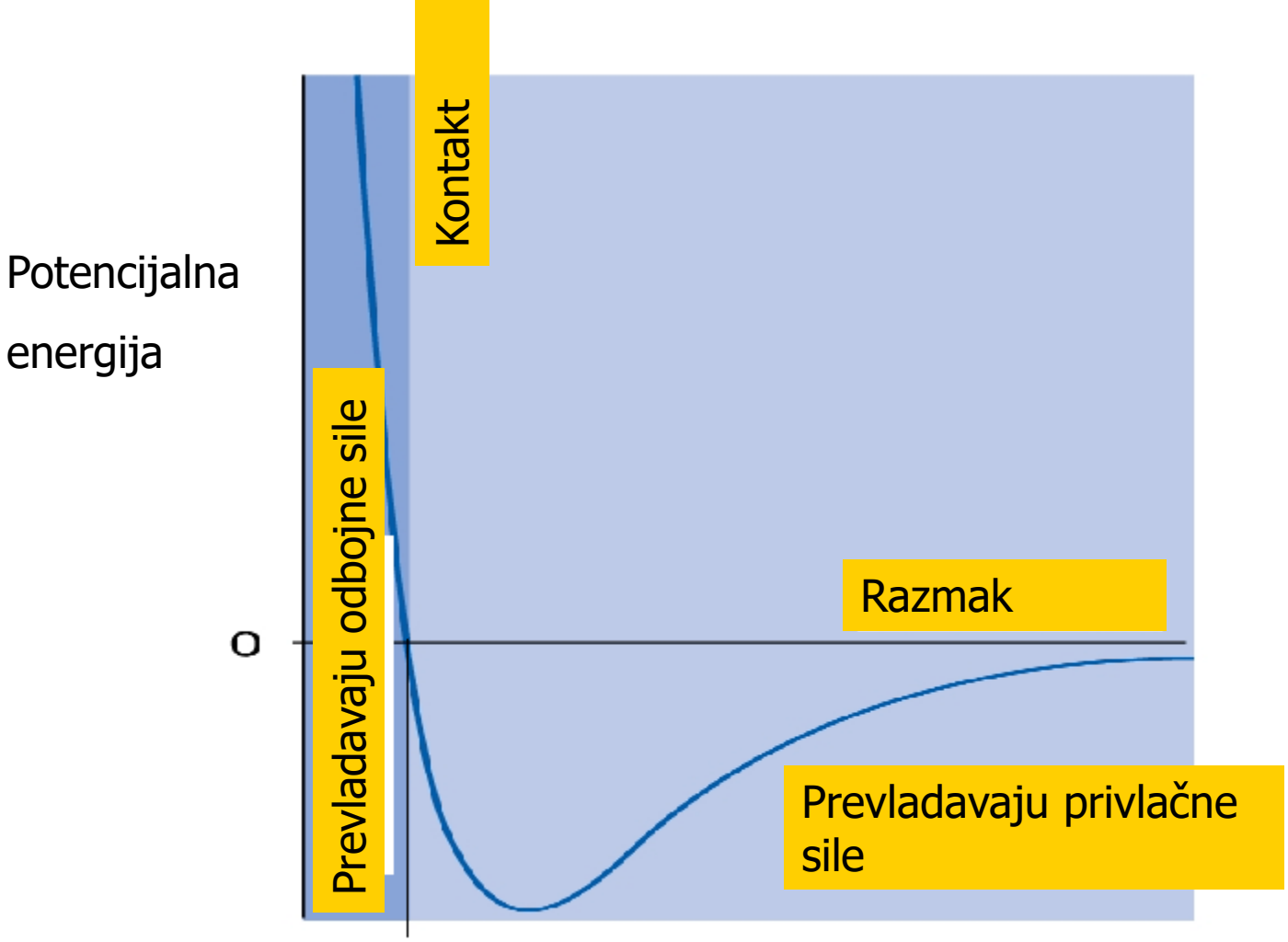
-značajne kad su molekule blizu jedne drugima (ali se u pravilu ne dodiruju)- razmak između molekula reda veličine nekoliko promjera molekula

-plin je kompresibilniji (od idealnog plina) jer sile pomažu "držati" molekule zajedno

-privlačne sile pogoduju kompresiji

- Niski tlakovi-molekule su daleko jedne od drugih, međudjelovanja su zanemariva-plinovi se ponašaju kao idealni plinovi

- Niske temperature-molekule se gibaju sporo (mala srednja brzina) i mogu biti "uhvaćene" od drugih molekula-međumolekularne sile su značajne



Slika: Potencijalna energija između dva atoma ili dvije molekule kao funkcija razmaka

Modifikacije jednadžbe stanja idealnog plina

$$pV_m = ZRT$$

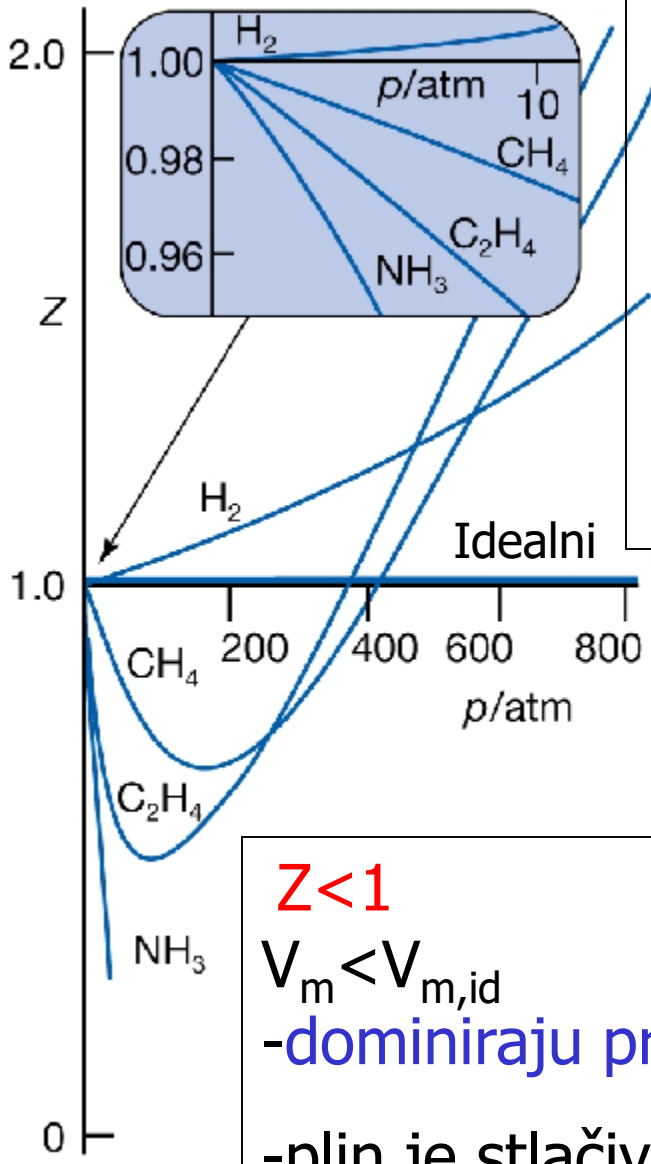
Z-koeficijent kompresibilnosti

$$pV_{m,id} = RT$$

$$Z = \frac{V_m}{V_{m,id}}$$

- Omjer molarnog volumena plina $\mathbf{V_m}$ i molarnog volumena idealnog plina $\mathbf{V_{m,id}}$ pri istom tlaku i temperaturi:

Vrlo visoki tlakovi:
$Z>1$,
$V_m>V_{m,id}$
-dominiraju odbojne sile
-plin je manje stlačiv od idealnog plina



Niski tlakovi: $Z\approx1$, međudjelovanja zanemariva, idealno ponašanje

$Z<1$
$V_m<V_{m,id}$
-dominiraju privlačne sile
-plin je stlačiviji od idealnog plina

Slika: Ovisnost koeficijenta kompresibilnosti, Z, o tlaku za različite plinove pri 0 °C.

Virijalne jednadžbe stanja

Red potencija recipročnog volumena

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^{\,2}} + \frac{D(T)}{V_m^{\,3}} + \ldots$$

Red potencija od tlaka

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \ldots$$

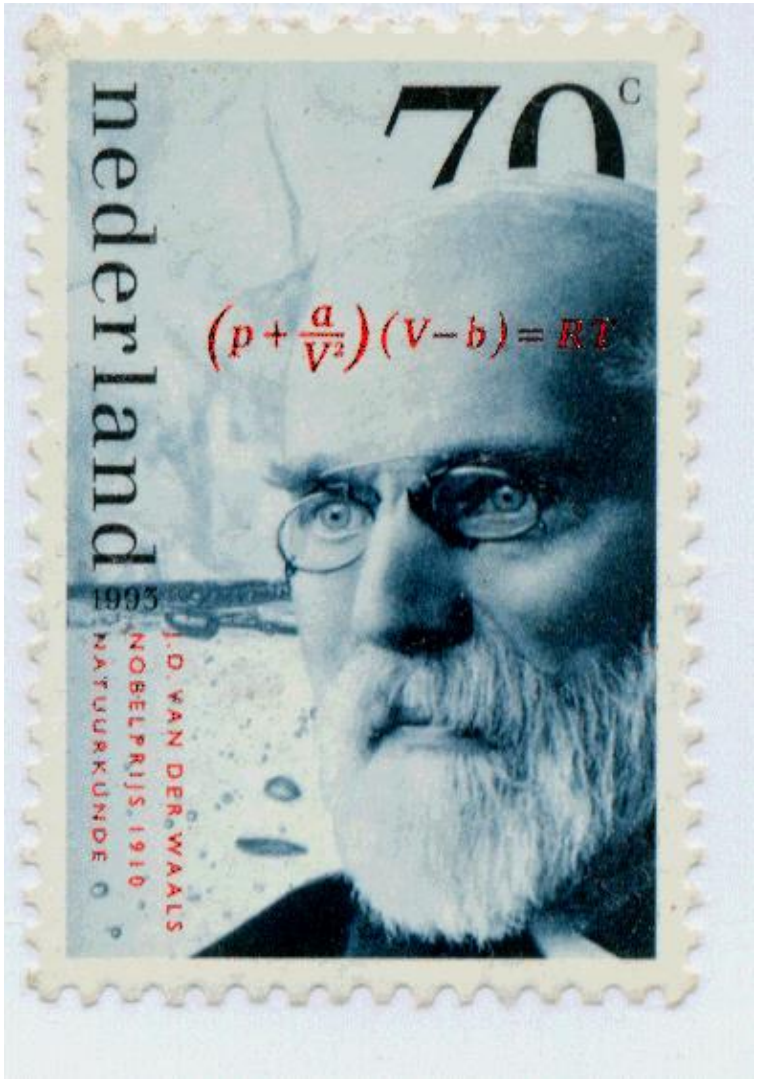
Koeficijenti: B(T),C(T), D(T)

B´(T),C´(T), D´(T)...drugi, treći,četvrti....

virijalni koeficijent

Prvi virijalni koeficijent je jednak 1.

Johannes Diderik van der Waals



Dobitnik Nobelove nagrade za fiziku 1910

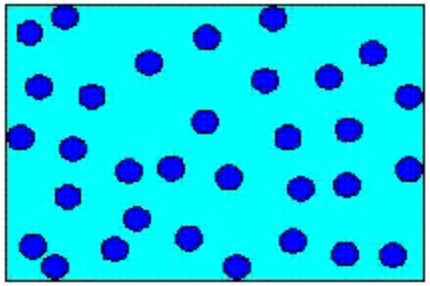
”za njegov rad na jednadžbi stanja za plinove i kapljevine"

Amsterdam University
Amsterdam
1837 - 1923

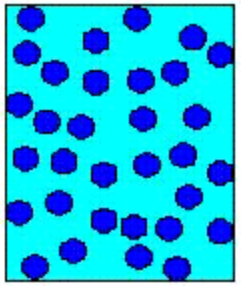
Van der Waals

- Korekcija jednadžbe stanja idealnog plina uzimajući u obzir:

1) Volumen čestica plina
2) Međumolekularne privlačne sile



Niski tlakovi



Visoki tlakovi

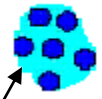
Korekcija volumena:

$V_{\text{praznog prostora}} \neq V_{\text{spremnika}}$

- Stvarni volumen manji je od volumena spremnika, V

$$V_{stvarni} = V - nb$$

- n: broj molova
- b: efektivni molarni volumen molekula
- b ovisi o veličini molekule



$$b = 4 \cdot V_{mol} N_A$$

Zamjenom V u jednadžbi stanja idealnog plina s $V - nb$:

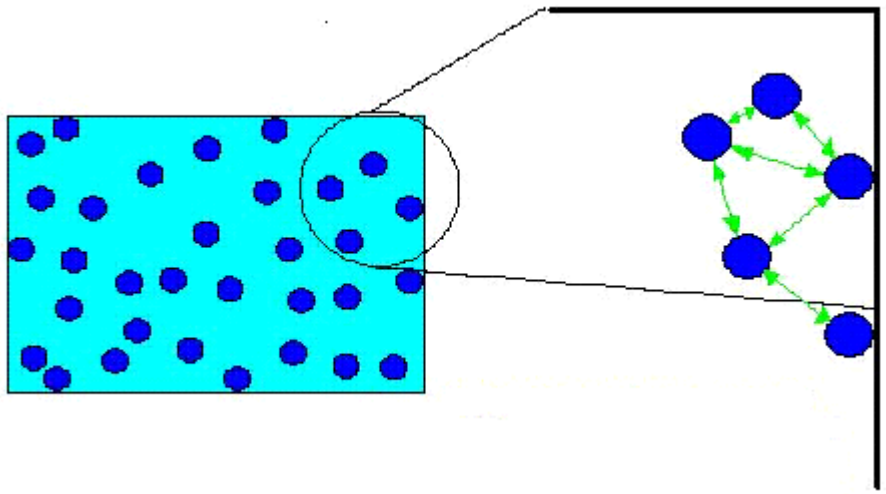
$$p\left(V - nb\right) = nRT$$

$$p(V_m - b) = RT$$

Korekcija tlaka

Tlak ovisi o frekvenciji i o intenzitetu sudara molekula sa stjenkom.

Privlačne sile smanjuju frekvenciju i intenzitet sudara.



- Molekula u unutrašnjosti plina jednolično je okružena susjednim molekulama tako da se sile koje djeluju sa svih strana međusobno poništavaju

- Pri sudaru molekule sa stjenkom spremnika prevladavaju privlačne sile usmjerene u unutrašnjost spremnika

(nema kompenzacije od strane stjenke)

Privlačne sile proporcionalne su broju molekula u jedinici volumena

Broj molekula koje udaraju na jedinicu površine također je proporcionalan gustoći plina pa je smanjenje tlaka proporcionalano kvadratu gustoće ili obrnuto proporcionalno V_m^2

$$p(V_m - b) = RT$$

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} \quad - \frac{a}{V_m^{\,2}} \qquad - a\rho^2$$

$$p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{RT}{(V_m - b)}$$

a je mjera interakcija između molekula

- Uzimajući u obzir obje korekcije:

$$\left(p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \right)\left(V - nb\right) = nRT$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)\left(V_m - b\right) = RT$$

Van der Waals-ova jednadžba

- Nakon preuređenja:

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

Van der Waals-ovi koeficijenti

-karakteristični za svaki plin, neovisni o temperaturi

	$a/(\text{atm L}^2\ \text{mol}^{-2})$	$b/(10^{-2}\ \text{L mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO_2	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

$$(p+\frac{a}{V_m^2})(V_m-b)=RT$$

$$pV_m+\frac{a}{V_m}-pb-\frac{ab}{V_m^2}=RT \quad /\cdot\frac{V_m^2}{p}$$

$$V_m^3+\frac{aV_m}{p}-V_m^2 b-\frac{ab}{p}-\frac{RTV_m^2}{p}=0$$

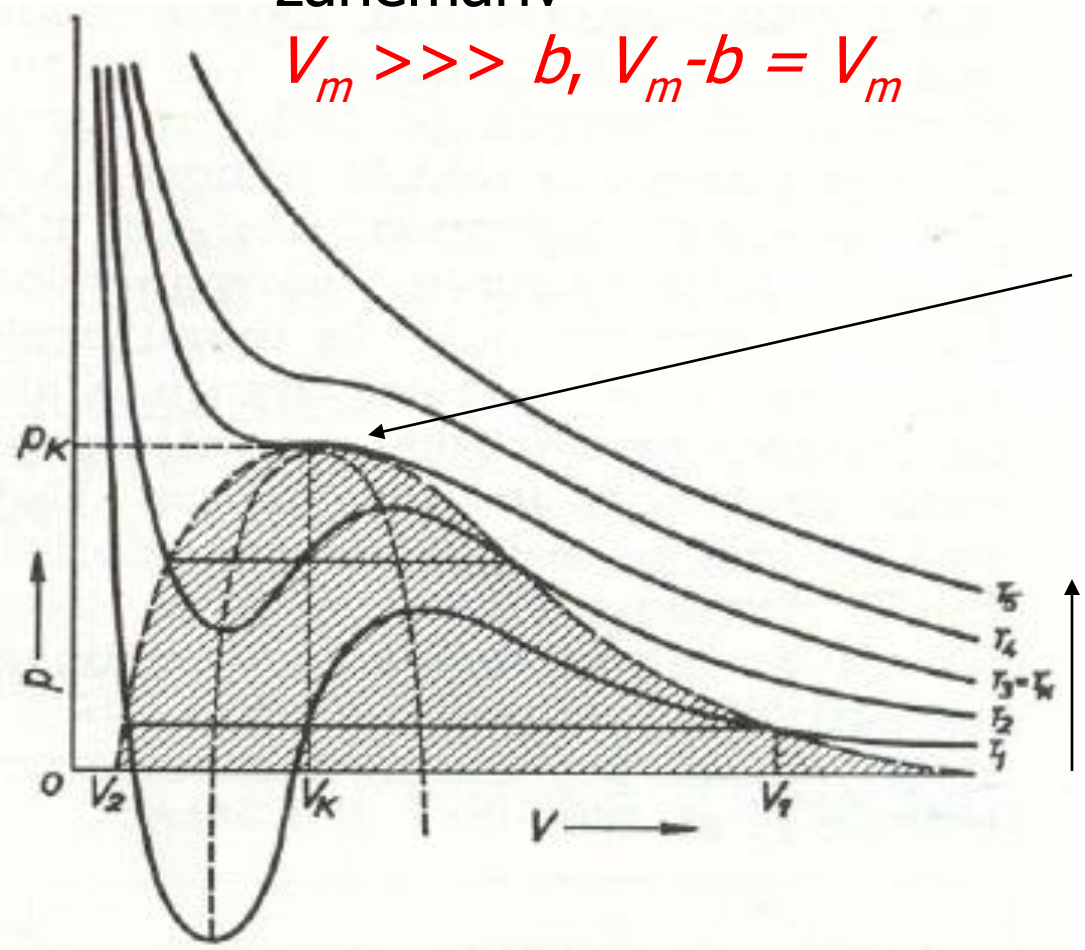
$$V_m^3-V_m^2(b+\frac{RT}{p})+V_m\frac{a}{p}-\frac{ab}{p}=0$$

Van der Waals-ove izoterme

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2}$$

Pri visokim *T* i velikim volumenima, član a/V_m^2 zanemariv

$V_m >>> b$, $V_m - b = V_m$



$T = T_{kr}$

Maksimum i minimum konvergiraju u točku infleksije

$T < T_{kr}$:

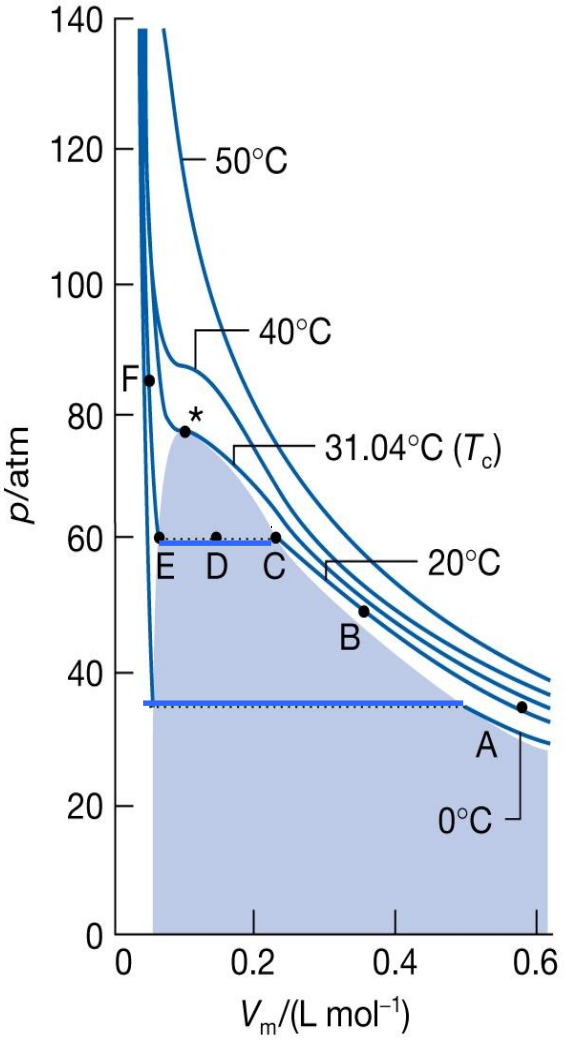
-nerealne oscilacije-(porast tlaka rezultira porastom volumena)

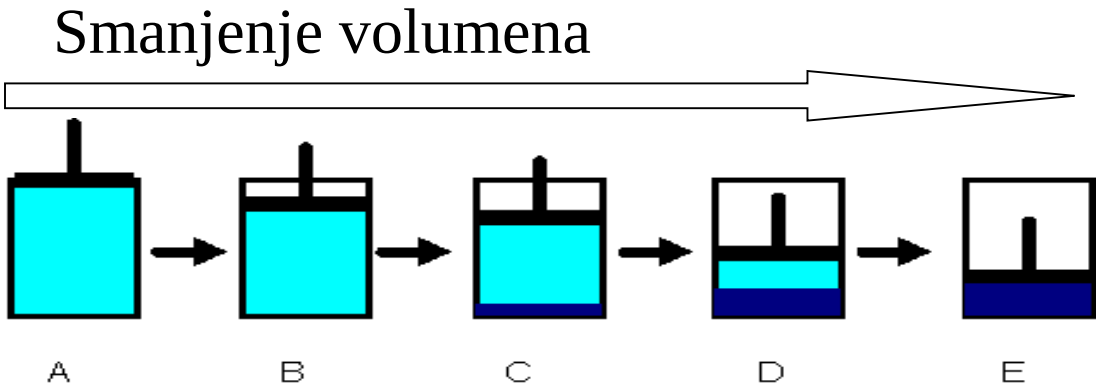
b. Ukapljivanje (Likvefakcija) plinova

M. Faraday (1823)

Andrews (1869)-likvefakcija CO_2

Izoterme CO_2



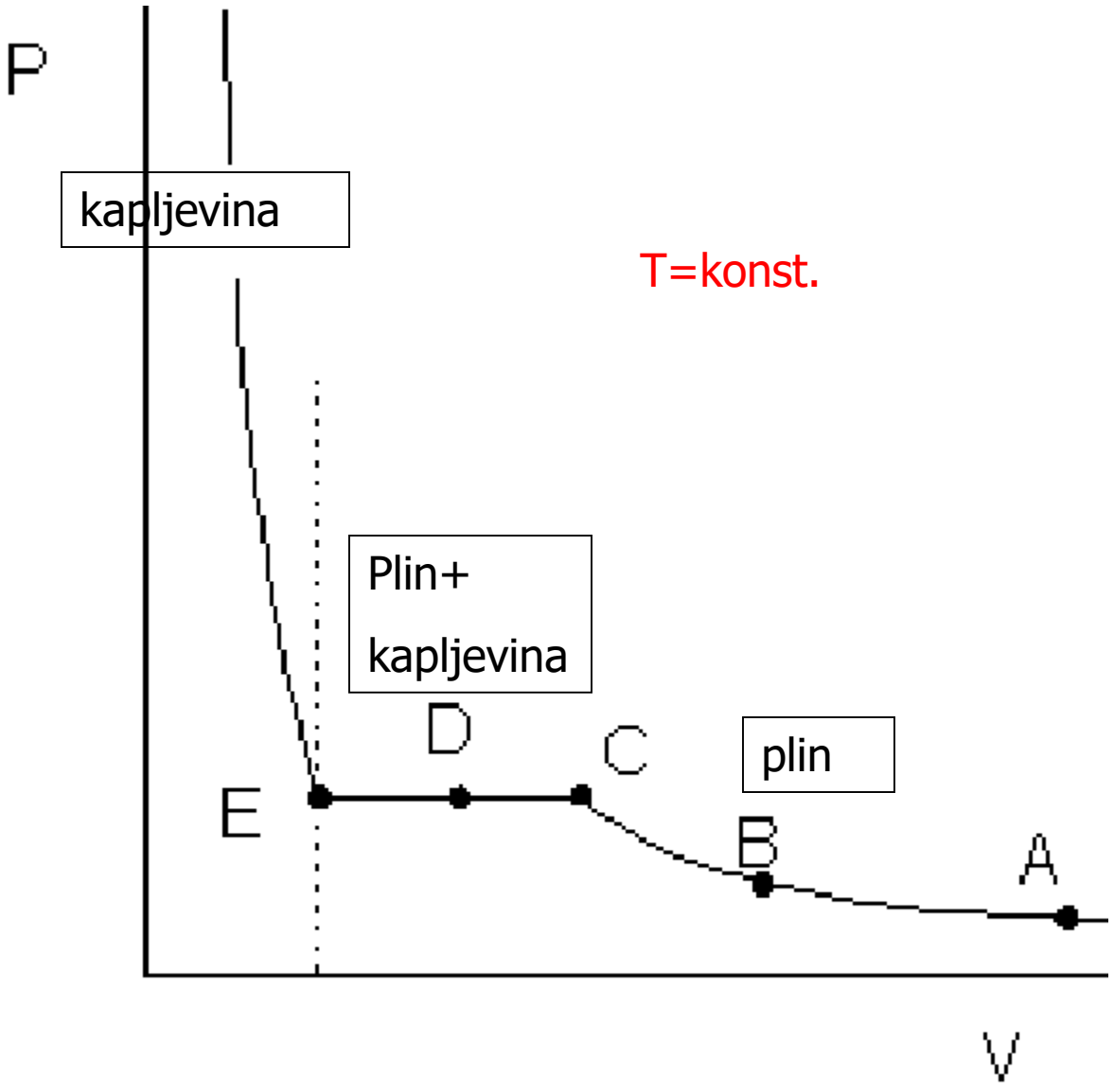


A→B, kompresija plina pomoću klipa, tlak raste

B →C, kompresija plina pomoću klipa, tlak raste sve dok se ne izjednači s tlakom pare kapljevine (početak ukapljivanja, rosište)

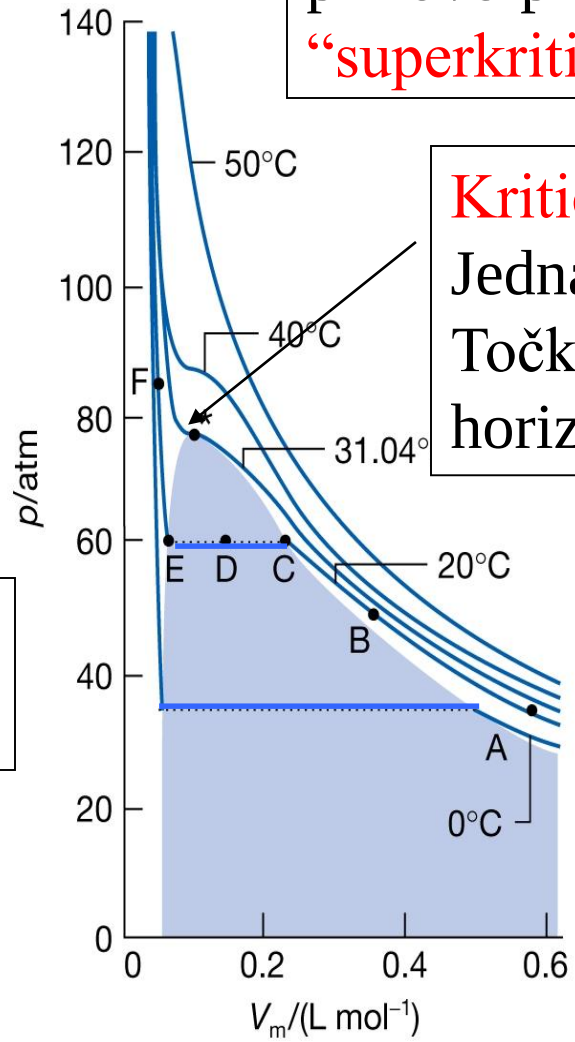
C →E, daljnje smanjenje volumena, tlak se ne mijenja, daljnje ukapljivanje

E→ samo kapljevina, klip je u kontaktu s površinom


P
kapljevina
T=konst.
Plin+
kapljevina
D
C
plin
E
B
A
V

$T > T_{kr}$, nema ukapljivanja
jedna faza- može biti puno veće gustoće od gustoće tipične za plinove-prefera se naziv "superkritični fluid"

E-F:
Kapljevina je teško stlačiva



Kritična temperatura, T_{kr}
Jedna faza
Točka infleksije (ne horizontalna linija)

E: samo kapljevina

$T < T_{kr}$
kod određenog tlaka plin se ukapljuje, vidljiva je granica faza
E-D-C: tlak= tlaku pare
Plin i kapljevina su u ravnoteži

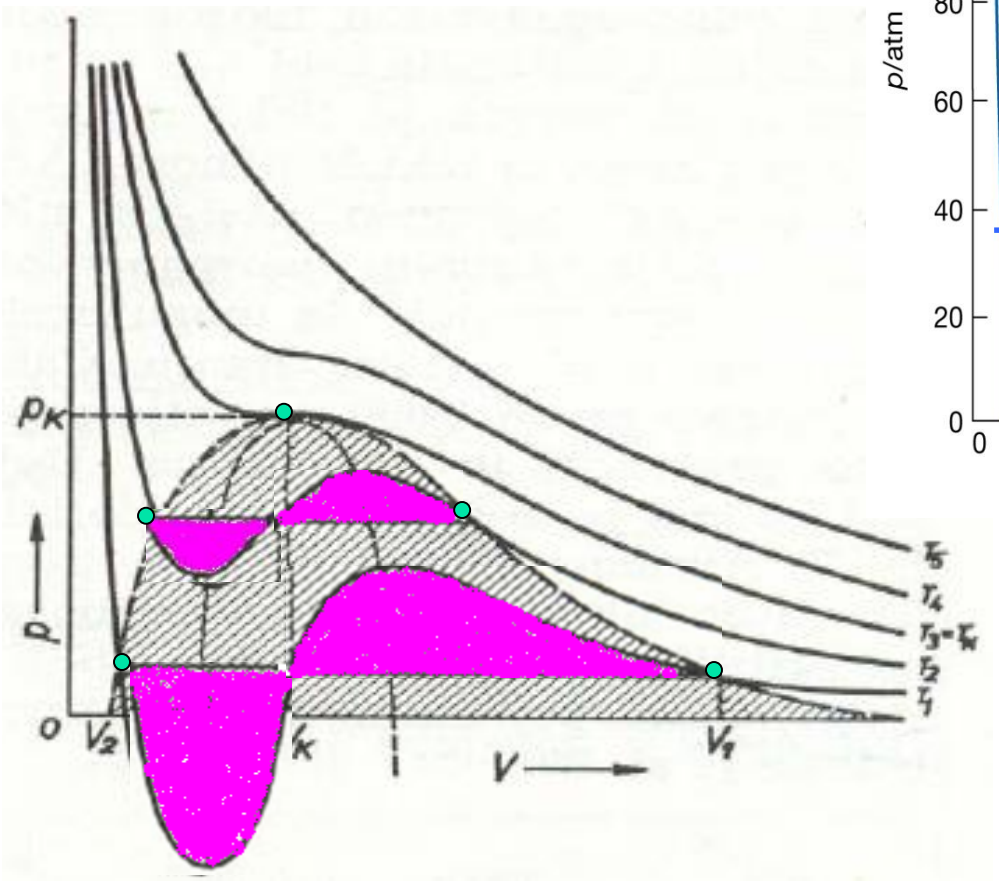
- Kritična temperatura

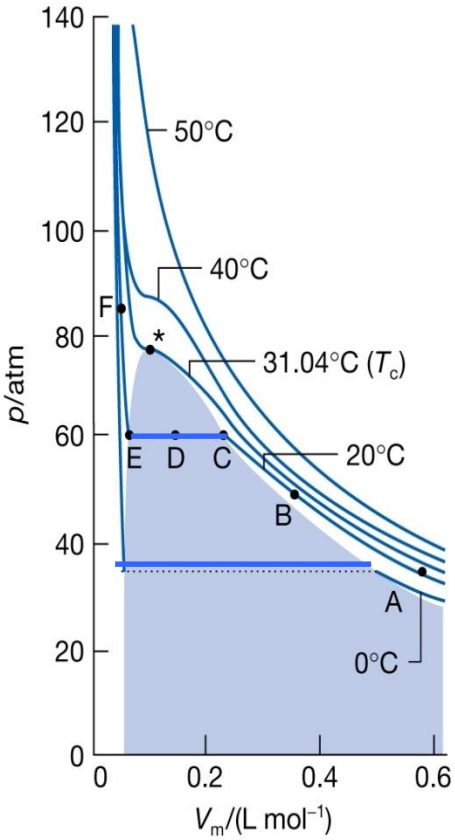
-za kapljevinu najviša temperatura na kojoj ona još može egzistirati kao kapljevina

-za plin-najniža temperatura na kojoj on još uvijek egzistira kao plin

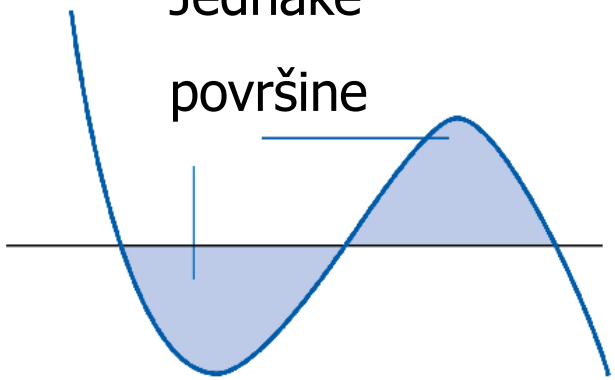
- Kritični tlak-tlak kojim se na kritičnoj temperaturi postiže likvefakcija

- Kritični molarni volumen-volumen jednog mola plina pri T_{kr} i p_{kr}

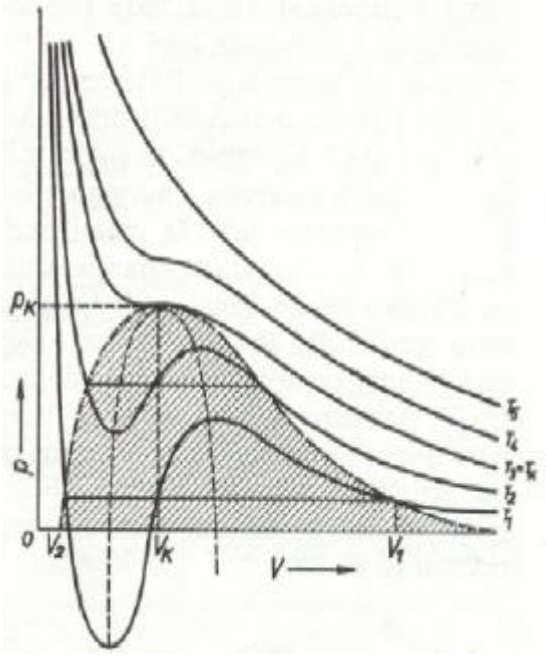




Jednake površine



- Van der Waals-ove konstante, a i b, mogu se povezati s kritičnim veličinama , **T_{kr}, p_{kr} i $V_{m,kr}$**



- Promatrajmo stanje plina pri T_{kr}
- sva tri rješenja za V_m padaju u jednu točku i jednaka su $V_{m,kr}$ pa slijedi:

$$(V_m - V_{m,kr})^3 = 0$$

$$V_m^3 - 3V_m^2 V_{m,kr} + 3V_m V_{m,kr}^2 - V_{m,kr}^3 = 0$$

$$V_m^3 - V_m^2\left(b + \frac{RT_{kr}}{p_{kr}}\right) + V_m \frac{a}{p_{kr}} - \frac{ab}{p_{kr}} = 0$$

$$3V_{m,kr} = (b + \frac{RT_{kr}}{p_{kr}})$$

$$3V_{m,kr}^2 = \frac{a}{p_{kr}}$$

$$a = 3p_{kr}V_{m,kr}^2$$

$$V_{m,kr}^3 = \frac{ab}{p_{kr}}$$

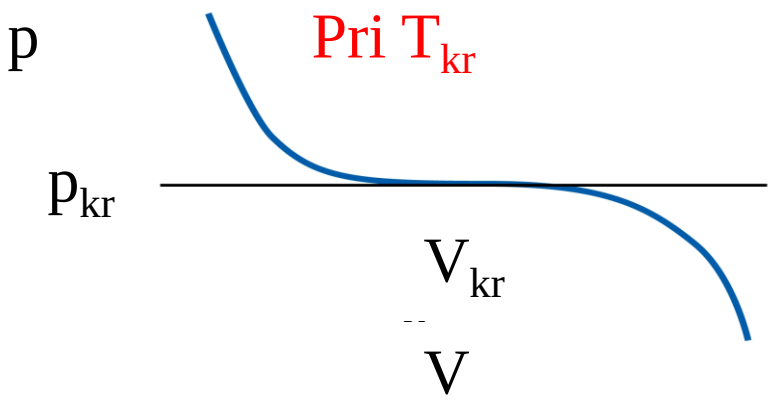
$$b = \frac{V_{m,kr}}{3}$$

$$R = \frac{8}{3}\frac{p_{kr}V_{m,kr}}{T_{kr}}$$

Za one koji žele znati više!

- Određivanje a i b iz uvjeta za točku infleksije:

$$\frac{dp}{dV_m} = \frac{d^2 p}{dV_m^2} = 0$$



Za one koji žele znati više!

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^{\,2}}$$

$$\left(\frac{dp}{dV_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^{\,3}} = 0$$

$$\left(\frac{d^2 p}{dV_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^{\,4}} = 0 \qquad \Big/ \cdot \left(-\frac{V_m}{3}\right)$$

Za one koji žele znati više!

$$\frac{RT_{kr}}{(V_{m,kr}-b)^2} = \frac{2a}{V_{m,kr}^{\ 3}}$$

$$\frac{2RT_{kr}}{3(V_{m,kr}-b)^3}V_{m,kr} = \frac{2a}{V_{m,kr}^{\ 3}}$$

$$\left.\begin{array}{l} \frac{RT_{kr}}{(V_{m,kr}-b)^2} = \frac{2RT_{kr}}{3(V_{m,kr}-b)^3}V_{m,kr} \end{array}\right\}$$

$$b = \frac{V_{m,kr}}{3}$$

$$a = \frac{RT_{kr}}{2(V_{m,kr}-b)^2}V_{m,kr}^{\ 3} = \frac{RT_{kr}V_{m,kr}^{\ 3}}{2\left(V_{m,kr}-V_{m,kr}/3\right)^2} = \frac{9RT_{kr}V_{m,kr}^{\ 3}}{8V_{m,kr}^{\ 2}}$$

$$a = \frac{9RT_{kr}V_{m,kr}}{8}$$

Za one koji žele znati više!

$$V_{m,kr} = 3b$$

$$T_{kr} = \frac{8a}{27bR}$$

$$V_{m,kr} = \frac{8a}{9RT_{kr}}$$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^{\,2}}$$

$$p_{kr} = \frac{RT_{kr}}{V_{m,kr} - V_{m,kr}/3} - \frac{9RT_{kr}V_{m,kr}}{8V_{m,kr}^2} =$$

$$= \frac{3RT_{kr}}{2V_{m,kr}} - \frac{9RT_{kr}}{8V_{m,kr}} = \frac{3}{8}\frac{RT_{kr}}{V_{m,kr}}$$

$$p_{kr} = \frac{a}{27b^2}$$

$$a = 3p_{kr}V_{m,kr}^2$$

Kritični koeficijent kompresibilnosti

- prema VdW jednadžbi stanja:

$$Z_{kr} = \frac{p_{kr} V_{m,kr}}{R T_{kr}} = \frac{3}{8} = 0.375$$

$$R = \frac{8}{3} \frac{p_{kr} V_{m,kr}}{T_{kr}}$$

(jednak za sve plinove)

Kritične konstante plinova

	p_c/atm	V_c/(cm^3 mol^{-1})	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO_2	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O_2	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

Ako konstante a , b i R u VdW-jednadžbi izrazimo preko kritičnih konstanti T_{kr}, p_{kr} i $V_{m,kr}$

$$a = 3 p_{kr} V_{m,kr}^2$$

$$b = \frac{V_{m,kr}}{3}$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)\left(V_m - b\right) = RT$$

$$\left(p + 3p_{kr}\frac{V_{m,kr}^2}{V_m^2}\right)\left(V_m - \frac{V_{m,kr}}{3}\right) = \frac{8}{3}\frac{p_{kr}V_{m,kr}}{T_{kr}}T \quad /\div \frac{p_{kr}V_{m,kr}}{3}$$

$$\left(\frac{p}{p_{kr}} + 3\frac{V_{m,kr}^2}{V_m^2}\right)\left(\frac{3V_m}{V_{m,kr}} - 1\right) = 8\frac{T}{T_{kr}}$$

Reducirane veličine

- Reducirani tlak

$$p_r = \frac{p}{p_{kr}}$$

- Reducirana temperatura

$$T_r = \frac{T}{T_{kr}}$$

- Reducirani molarni volumen

$$V_{m,r} = \frac{V_m}{V_{m,kr}}$$

$$\left(\frac{p}{p_{kr}}+3\frac{V_{m,kr}^2}{V_m^2}\right)\left(\frac{3V_m}{V_{m,kr}}-1\right)=8\frac{T}{T_{kr}}$$

$$\left(p_r+\frac{3}{V_{m,r}^2}\right)\left(3V_{m,r}-1\right)=8T_r$$

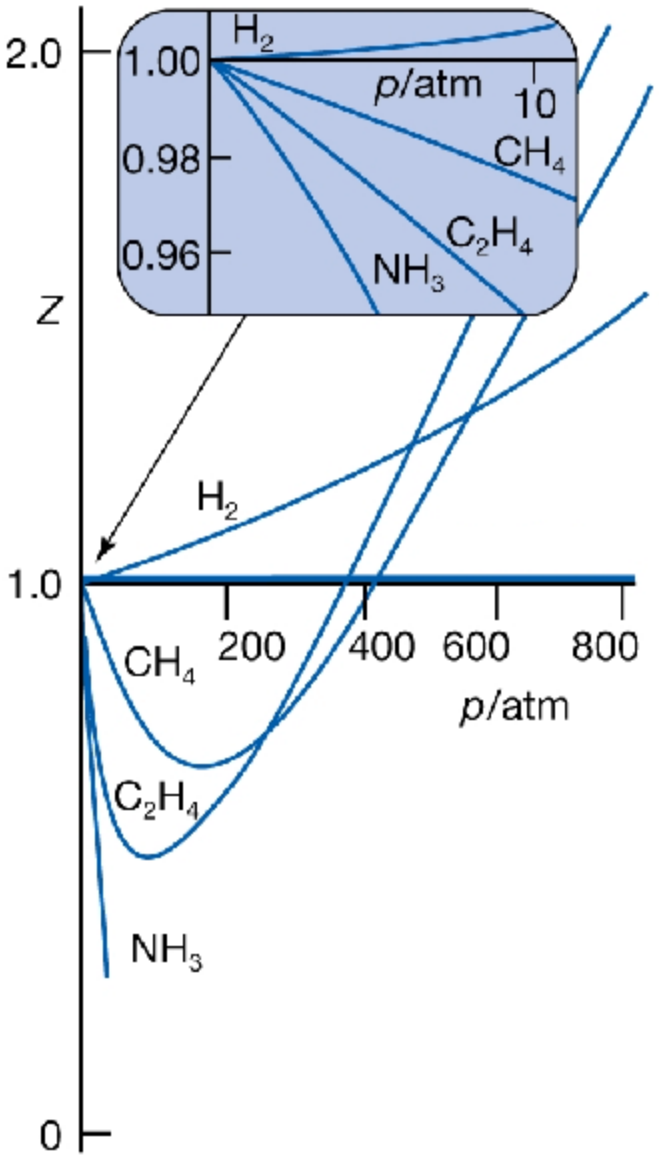
- Reducirana jednadžba stanja

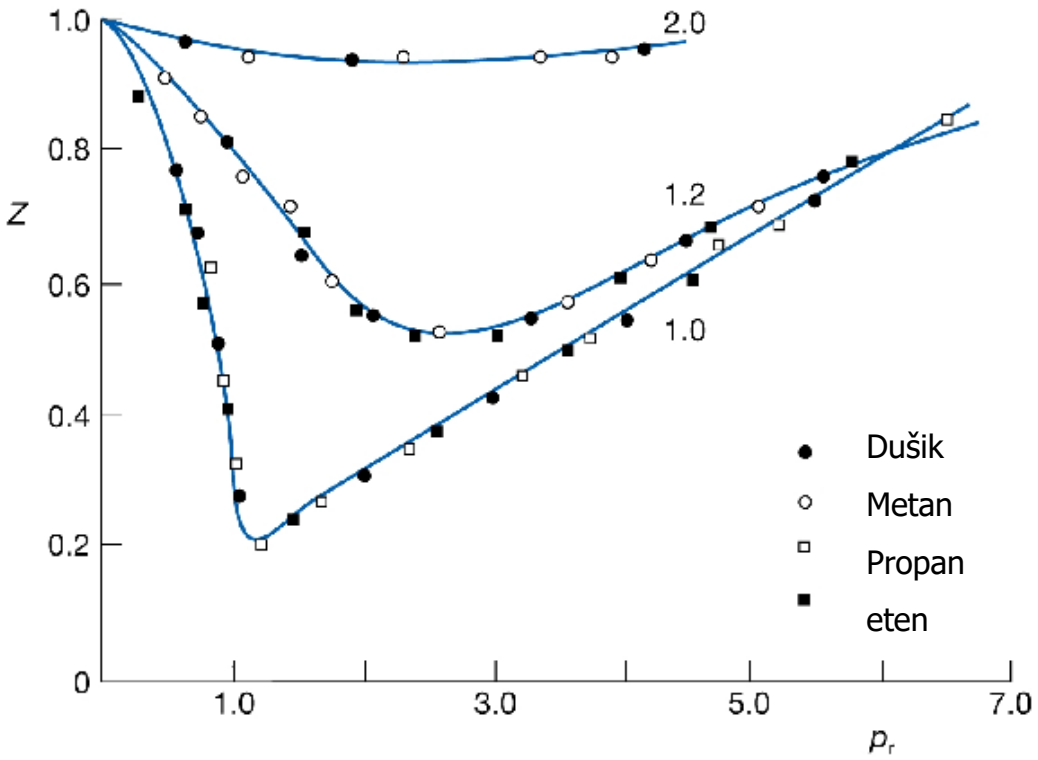
Princip korespodentnih stanja

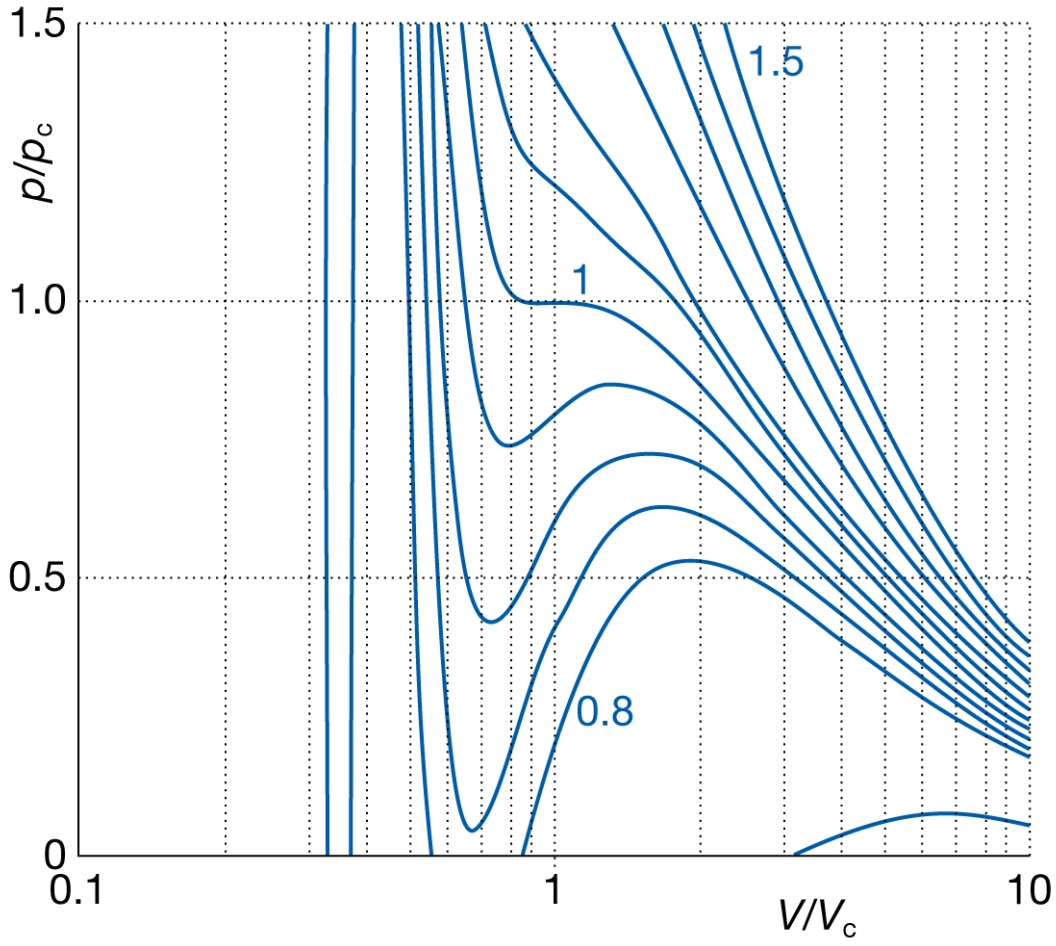
- Realni plinovi pri istoj reduciranoj temperaturi i pri istom reduciranom tlaku imaju isti reducirani molarni volumen

- Samo aproksimacija: (ne vrijedi npr. za nesferične i polarne molekule).

T_r


2.0
1.0
0
Z
1.00
0.98
0.96
H2
p/atm
10
CH4
C2H4
NH3
H2
CH4
200
400
600
800
p/atm
C2H4
NH3


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
Z
2.0
1.2
1.0
Dušik
Metan
Propan
eten
1.0
3.0
5.0
7.0
p_r


1.5
1.0
0.5
0
p/p_c
1.5
1
0.8
0.1
1
10
V/V_c