

Prawa gazowe- Tomasz Żabierek

Zachowanie gazów czystych i mieszanin tlenowo–azotowych w zakresie użytecznych ciśnień i temperatur można dla większości przypadków z wystarczającą dokładnością opisywać równaniem gazu doskonałego. Zachowanie gazu jest ściśle uzależnione od trzech podstawowych czynników: temperatury, ciśnienia i objętości. Zmiana jednego z tych parametrów pociąga za sobą konieczność zmiany dwóch pozostałych. Upraszczając inne parametry operujemy na gazie opisanym, podanym w 1834 roku przez Clapeyrona, równaniem gazu doskonałego:

$$p^* V = nRT$$

gdzie: p – ciśnienie; V – objętość; T – temperatura, n – ilość moli gazu, R – uniwersalna stała gazowa

Należy nadmienić, że ciśnienie jest ciśnieniem absolutnym, temperatura jest temperaturą absolutną (Kelwin). Dla określonej ilości wartość nR jest stała, co upraszcza równanie gazu doskonałego do postaci:

$$\frac{p^* V}{T} = const$$

gdzie: p – ciśnienie; V – objętość; T – temperatura

Ważne dla przygotowania mieszanin prawa gazowe są w większości szczególną formą równania gazu doskonałego przy założeniu, że również jedna z wielkości jest stała. Stąd prawo Boyle'a–Mariotte'a, Guy–Lussaca oraz Charles'a. Znajomość tych podstawowych praw oraz prawa Daltona umożliwi dalszą analizę zjawisk zachodzących podczas przygotowywania sztucznych mieszanin gazowych.

Prawo Boyle'a–Mariotte'a

Prawo Boyle'a–Mariotte'a zakłada, że przy stałej temperaturze masy gazu, iloczyn objętości gazu oraz ciśnienia jest również stały. Matematycznie możemy to zapisać:

$$p^* V = const$$

więc inaczej mówiąc, przy stałej temperaturze objętość gazu jest odwrotnie proporcjonalna do jego ciśnienia. Przykładowo jeśli zwiększymy dwukrotnie ciśnienie, objętość zmaleje do połowy pierwotnej objętości. Jeśli zaś chcemy zapisać ogólnie zależność między dwoma stanami gazu 1 oraz 2 w tej samej temperaturze możemy zapisać, że:

$$p_1^* V_1 = p_2^* V_2$$

Dla przykładu założmy, że mamy balon wypełniony gazem o objętości 10l przy ciśnieniu 1ata. Stosując prawo Boyle'a–Mariotte'a, po zwiększeniu ciśnienia do 2 ata objętość balonu wynosiła będzie:

$$V_2 = \frac{p_1 * V_1}{p_2} = \frac{1 * 10}{2} = 5l$$

Z zachowaniem gazu opisanego prawem Boyle'a–Mariotte'a wiąże się przemiana gazowa nazywana przemianą izotermiczną (przemiana przy zachowaniu stałej temperatury).

Prawo Guy–Lussaca

Prawo Guy–Lussaca zakłada, że przy stałej objętości gazu, stosunek ciśnienia gazu do temperatury jest również stały. Matematycznie możemy to zapisać:

$$\frac{P}{T} = const$$

więc inaczej mówiąc, przy stałej objętości gazu ciśnienie jest proporcjonalne do temperatury. Przykładowo jeśli zwiększymy dwukrotnie temperaturę ciśnienie wzrośnie również dwukrotnie. Jeśli zaś chcemy zapisać ogólnie zależność między dwoma stanami gazu 1 oraz 2 w tej samej objętości możemy zapisać, że:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

Rozważając jeszcze raz nasz balonik wypełniony gazem o temperaturze 10C przy ciśnieniu 1ata. Po podgrzaniu do 20C ciśnienie wynosiło będzie:

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} * p_1 = \frac{20 + 273}{10 + 273} * 1 = 1.035ata$$

Należy pamiętać, że temperatura musi być wyrażona w skali Kelwina. W przypadku stopni Farencheita sprawa jest nieco bardziej skomplikowana, ponieważ:

$${}^{\circ}C = ({}^{\circ}F - 32) * \frac{5}{9} , {}^{\circ}F = \left({}^{\circ}C * \frac{9}{5} \right) + 32$$

Z zachowaniem gazu opisanego prawem Guy–Lussaca wiąże się przemiana gazowa nazywana przemianą izochoryczną (przemiana przy zachowaniu stałej objętości).

Prawo Charles'a

Prawo Charles'a zakłada, że przy stałym ciśnieniu gazu, stosunek objętości gazu do temperatury jest również stały. Matematycznie możemy to zapisać:

$$\frac{V}{T} = \text{const}$$

więc inaczej mówiąc, przy stałym ciśnieniu gazu objętość jest proporcjonalna do temperatury. Przykładowo jeśli zwiększymy dwukrotnie temperaturę, objętość wzrośnie również dwukrotnie. Jeśli zaś chcemy zapisać ogólnie zależność między dwoma stanami gazu 1 oraz 2 w tym samym ciśnieniu możemy zapisać, że:

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

Wracając do naszego balonika o przykładowej objętości 1m³ wypełnionego gazem o temperaturze 10C, po podgrzaniu do 20C zauważymy zmianę objętości na:

$$V_2 = \frac{T_2}{T_1} * V_1 = \frac{20 + 273}{10 + 273} * 1 = 1.035m^3$$

Należy pamiętać, że temperatura musi być wyrażona w skali Kelwina, analogicznie jak zapisane zostało przy prawie Guy–Lussaca.

Z zachowaniem gazu opisanego prawem Charles'a wiąże się przemiana gazowa nazywana przemianą izobaryczną (przemiana przy zachowaniu stałego ciśnienia).

Prawo Daltona

Mieszanina gazowa składa się z wielu prostych gazów. Prawo Daltona opisuje, że ciśnienie takiej mieszaniny składa się z ciśnień poszczególnych gazów składowych, czyli:

$$P_{TOT} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Ciśnienia poszczególnych gazów nazywane są ciśnieniami parcjalnymi. Pojęcie ciśnienia parcjalnego jest podstawowym pojęciem w nurkowaniach mieszankowych i jego zrozumienie jest niezbędne. Ciśnienia parcjalne gazów prostych oznacza się jako PP (Partial Pressure) z oznaczeniem symbolu gazu, czyli przykładowo ciśnienie parcjalne tlenu PPO₂ a azotu PPN₂. Z pojęciem ciśnienia parcjalnego ściśle związane jest pojęcie frakcji gazu. Frakcja jest to procentowa zawartość gazu zapisana w postaci ułamka dziesiętnego. Frakcję oznaczamy jako F oraz oznaczamy symbol gazu, czyli frakcja tlenu FO₂ czy azotu FN₂. Jeśli znamy frakcje gazów w mieszaninie oraz znamy całkowite ciśnienie mieszaniny P_{TOT}, ciśnienia parcjalne poszczególnych gazów możemy wyliczyć jako:

$$PP_N = p_{TOT} * F_N$$

Przykładowo, frakcja tlenu w powietrzu atmosferycznym to FO₂=0.21 a frakcja azotu to FN₂=0.79. Jeśli mamy powietrze pod ciśnieniem 4ata, ciśnienie parcjalne tlenu i azotu możemy wyliczyć wprost, jako:

$$PPO_2 = p_{TOT} * FO_2 = 4 * 0.21 = 0.84ata$$

$$PPN_2 = p_{TOT} * FN_2 = 4 * 0.79 = 3.16ata$$

Prawo Henry'ego

Gaz rozpuszcza się w cieczy. Ilość gazu, jaka w danych warunkach rozpuści się w cieczy określa prawo Henryego które mówi, że przy stałej temperaturze ilość gazu rozpuszczonego w cieczy jest prawie wprost proporcjonalna do ciśnienia parcjalnego tego gazu wokół cieczy. Poprzez ilość rozumie się liczbę molekuł lub masę gazu. Jeśli gaz jest w postaci rozpuszczonej, nie wpływa na zmianę objętości cieczy.

Na rozpuszczalność gazu wpływają również takie czynniki jak temperatura czy rodzaj cieczy. Przykładowo rozpuszczalność azotu w oleju jest pięć razy większa niż rozpuszczalność azotu w wodzie przy tym samym ciśnieniu parcjalnemu azotu. Również mniejsza temperatura powoduje większą rozpuszczalność.

Gaz rozpuszcza się w cieczy nie od razu, proces "wnikania", gazu do cieczy jest opisany za pomocą krzywej eksponencjalnej. Gaz rozpuszczony w cieczy posiada również swoją prężność, która zwiększa się wraz ze wzrostem czasu ekspozycji. Kiedy prężność gazu oraz jego ciśnienie parcjalne na zewnątrz cieczy wyrównają się, ciecz osiąga stan saturacji czyli pełnego nasycenia. Różnica ciśnień parcjalnych nazywa się gradientem. Jeżeli gradient jest dodatni (ciśnienie parcjalne na zewnątrz większe prężność), gaz ciągle "wnika", do cieczy (proces saturacji). Jeśli gradient jest ujemny (prężność większa niż ciśnienie parcjalne na zewnątrz), gaz "wychodzi", z cieczy (proces desaturacji).

Prawo Henryego opisuje zjawiska związane z nasycaniem gazami obojętnymi zachodzące podczas nurkowania w naszym ciele. Ciało, które można traktować jako wiele różnych cieczy, jest wystawione na działanie zwiększonego ciśnienia parcjalnego gazu obojętnego z

naszej mieszaniny oddechowej. Gaz obojętny (tlen jest metabolizowany przez nasze ciało więc zachowuje się inaczej) z powodu większego ciśnienia parcjalnego wnika o naszych tkanek. Ponieważ ciało składa się z różnych elementów, możemy je traktować jako ciecze o różnej szybkości saturacji, mamy więc "tkanki,, szybkie (np. krew) oraz "tkanki,, wolne (np. tłuszcz). Szybkość tkanki opisuje się za pomocą półokresów ($T_{1/2}$, HT). Półokres to czas po jakim tkanka osiąga 50% docelowego poziomu saturacji. Po czasie równym $2T_{1/2}$ tkanka osiąga 75%, po czasie $3T_{1/2}$ 87.5% itd.

Z punktu widzenia zapisu matematycznego szybkość przenikania gazów można opisać za pomocą równania różniczkowego:

$$\frac{dP}{dt} = k(P_0 - P_a)$$

Widać z niego, że szybkość nasycania / odsycania tkanki zależy wprost od szybkości tkanki oraz od gradientu prężności gazu wewnątrz tkanki oraz ciśnienia parcjalnego gazu otaczającego. Rozwiązaniem tego równania dla przypadku stałego ciśnienia (np. gwałtowne sprężenie na określoną głębokość i pozostanie na niej), jest równanie Haldane'a:

$$P_t = P_0 + (P_a - P_0)(1 - e^{-kt})$$

które może również być zapisane jako:

$$P_t = P_0 + (P_a - P_0)\left(1 - e^{-\frac{\ln 2 t}{T^{1/2}}}\right)$$

$$P_t = P_0 + (P_a - P_0)\left(1 - e^{-\frac{0.693t}{T^{1/2}}}\right)$$

$$P_t = P_0 + (P_a - P_0)\left(1 - 2^{-\frac{t}{T^{1/2}}}\right)$$

dla powyższych zależności: P_0 – prężność początkowa gazu wewnątrz tkanki; P_a – ciśnienie parcjalne gazu otaczającego; P_t – prężność gazu w tkance; k – współczynnik opisujący szybkość tkanki; t – czas ekspozycji; $T_{1/2}$ – półokres nasycenia.

Dla przypadku zmiany ciśnienia otoczenia., jeśli zmiana jest liniowa ze stałą prędkością, rozwiązaniem równania różniczkowego jest zapis:

$$P_t = P_{Wdych} + c\left(t - \frac{1}{k}\right) + \left(P_{Wdych} - P_0 - \frac{c}{k}\right)e^{-kt}$$

będący ogólnym rozwiązaniem równania Schreiner'a. Może również spotkać zapis:

$$P_t = P_{Wdych} + R\left(t - \frac{1}{k}\right) + \left(P_{Wdych} - P_0 - \frac{R}{k}\right)e^{-kt}$$

gdzie: P_{Wdych} – początkowe pęcherzykowe ciśnienie parcjale gazu; R, c – szybkość zmian pęcherzykowego ciśnienia parcjale gazu.

Warto zauważyć, że dla $R=0$ lub $c=0$ równania redukują się do postaci równania Haldane'a.

Obrazowo proces saturacji tkanki o określonym półokresie $T/2$ dla przypadku stałego ciśnienia przedstawia rysunek 1. Tkanka będąca w równowadze przy wartości otaczającego ciśnienia parcjale gazu obojętnego "PP1", wystawiona została na działanie podwyższonego ciśnienia parcjale gazu obojętnego o wartości "PP2", na czas wystarczająco długi do ponownego osiągnięcia równowagi. Rysunek 2. pokazuje zachowanie tkanki przy powrocie otaczającego ciśnienia parcjale gazu do wartości "PP1

* *Informacje pochodzą ze strony www.hogarthian.pl*