

## 10 Stavová rovnica reálnych plynov

1. V reálnych plynoch už nemôžeme zanedbať vlastný objem molekúl, ani vplyv rozhrania povrchov na tlak plynu. Preto je potrebné stavovú rovnicu ideálneho plynu pre reálny plyn upraviť. Najčastejšie sa používa Van der Waalsova rovnica

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

kde  $a > 0$  je konštanta charakterizujúca sily vzájomného pôsobenia molekúl,  $b = 4vN$  – konštanta charakterizujúca vlastný objem molekúl,  $v = (1/6)\pi\sigma^3$  je objem jednej molekuly,  $\sigma$  je efektívny priemer molekúl a  $N$  je počet molekúl v jednom kilomole.

2. Pre  $n$  kilomolov Van der Waalsova rovnica má tvar

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

3. Konštanty  $a$  a  $b$  sú spojené s kritickými hodnotami  $p_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$  pre jeden kilomol látky

$$T_k = \frac{8a}{27bR}; \quad V_k = 3b; \quad p_k = \frac{a}{27b^2},$$

kde  $V_k$  je objem jedného kilomolu látky pri kritickom tlaku  $p_k$  a kritickej teplote  $T_k$ .

### Riešené príklady:

**10.1.** 1 mol kyslíčnika uhličitého, ktorý mal pri teplote  $127^\circ\text{C}$  objem  $V_1 = 0,5\text{ l}$ , sa izotermicky rozširoval do objemu  $V_2 = 2V_1$ . Vypočítajte počiatočný tlak, prácu, ktorú vykonal plyn pri expanzii, zmenu vnútornej energie plynu ako aj množstvo pohlteneho tepla. Konštanty pre jeden mol kyslíčnika uhličitého vo Van der Waalsovej rovnici sú rovné  $a = 0,36\text{ N}\cdot\text{m}^4/\text{mol}^2$ ,  $b = 4,3 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$ .

Úvaha:

Zadané veličiny	Hľadané veličiny	Ako je známe, pri normálnych podmienkach 1 mol ideálneho plynu má objem $22,4\text{ l/mol}$ , zatiaľ čo podľa zadania bol objem 1 molu plynu pri teplote $T_1$ (podstatne vyššej ako $T_0 = 273\text{ K}$ ) len $0,5$ litra. Z toho vyplýva, že tlak plynu bude oveľa vyšší ako atmosferický a plyn nemôžeme považovať za ideálny. V takomto prípade pre výpočet hľadaných veličín musíme použiť Van der Waalsovú rovnicu, ktorá pre jeden mol má tvar
$T = 400\text{ K}$	$p_1 = ?$	
$V_1 = 0,5 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$	$A = ?$	
$V_2 = 1 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$	$\Delta U = ?$	
1 mol $\text{CO}_2$	$Q = ?$	
$a = 0,36\text{ N}\cdot\text{m}^4/\text{mol}^2$		
$b = 4,3 \cdot 10^{-5}\text{ m}^3/\text{mol}$		

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1)$$

kde  $R$  je univerzálna plynová konštanta pre jeden mol.

Práca, ktorú vykonal plyn je daná vzťahom

$$A = \int_1^2 p \, dV. \quad (2)$$

Vnútorná energia reálneho plynu sa skladá zo súčtu kinetických energií všetkých molekúl a potenciálnej energie vzájomného pôsobenia molekúl. Sily vzájomného odpudzovania molekúl vo Van der Waalsovej rovnici sú vyjadrené korekciou objemu, t.j. konštantou  $b$  pre každý plyn. Je zrejmé, že tieto sily, ktoré sa prejavujú len počas zrážok molekúl, nie sú potenciálové. Zohľadnenie síl vzájomného priťahovania vedie k doplnujúcemu tlaku plynu  $p' = a/V^2$ , ktorý je vo Van der Waalsovej rovnici.

Zmena potenciálnej energie vzájomného pôsobenia molekúl je rovná práci príťažlivých síl vzatou so záporným znamienkom. Pri rozširovaní plynu práca príťažlivých síl

$$dA' = -p' dV = -(a/V^2) dV$$

(pri  $dV > 0$ , t.j. pri rozšírení plynu je práca príťažlivých síl záporná). Potom zmena potenciálnej energie

$$dE_p = -dA' = (a/V^2) dV.$$

Zmena kinetickej energie všetkých molekúl

$$dE_k = \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT.$$

Odtiaľto dostaneme pre zmenu vnútornej energie

$$dU = dE_p + dE_k = \frac{a}{V^2} dV + \frac{i}{2} \frac{m}{M} R dT$$

a pri prechode zo stavu 1 do stavu 2

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV + \frac{i}{2} \frac{m}{M} R (T_2 - T_1). \quad (3)$$

Množstvo dodaného tepla vypočítame z prvej vety termodynamickej

$$Q = \Delta U + A. \quad (4)$$

Riešenie:

Podľa Van der Waalsovej rovnice (1)

$$p_1 = \frac{RT}{V_1 - b} - \frac{a}{V_1^2} = \frac{8,31 \, \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 400 \, \text{K}}{0,5 \cdot 10^{-3} \, \text{m}^3 - 4,3 \cdot 10^{-5} \, \text{m}^3} - \frac{0,36 \, \text{N} \cdot \text{m}^4 / \text{mol}^2}{25 \cdot 10^{-8} \, \text{m}^6 / \text{mol}^2} = 58,33 \cdot 10^5 \, \text{Pa}$$

Dosadením tlaku z rovnice (1) do rovnice (2) dostaneme

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V - b} dV - \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV.$$

Po integrovaní

$$A = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} - \frac{a}{2V_1}.$$

$$A = 8,31 \text{ J.K}^{-1} \cdot 400 \text{ K} \cdot \ln \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 - 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3} - \frac{0,36 \text{ N.m}^4}{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} = 2,1 \text{ kJ}$$

Pri výpočte zmeny vnútornej energie druhý člen v rovnici (3) bude rovný nule v dôsledku toho, že dej je izotermický. Po integrovaní prvého člena v rovnici (3) dostaneme

$$\Delta U = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) = 0,36 \text{ N.m}^4 \left( \frac{1}{0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} - \frac{1}{1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3} \right) = 360 \text{ J.}$$

Dosadením do rovnice (4) dostaneme pre množstvo pohlteneho tepla  $Q = 2,46 \text{ kJ}$ .

### Neriešené príklady:

**10.2.** Vypočítajte hodnoty konštánt  $a$  a  $b$  vo Van der Waalsovej rovnici pre vzduch. Kritický tlak a kritická teplota vzduchu sú rovné  $p_k = 37,6 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2}$  a  $T_k = 132,5 \text{ K}$ .

$$[ a = 13,8 \cdot 10^4 \text{ N.m}^4 \cdot \text{kmol}^{-2}; b = 36,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol} ]$$

**10.3.** Vypočítajte hodnoty kritického tlaku a kritickej teploty neónu. Konštanty vo Van der Waalsovej rovnici sú rovné  $a = 2,13 \cdot 10^4 \text{ N.m}^4/\text{kmol}^2$ ,  $b = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$ .

$$[ p_k = 27,3 \cdot 10^7 \text{ Pa}; T_k = 446 \text{ K} ]$$

**10.4.** Vypočítajte tlak 1 kilomolu kysličníka uhličitého, ktorého teplota je  $100^\circ \text{ C}$ . Predpokladajte: 1) plyn sa chová ako ideálny; 2) plyn sa chová ako reálny. Úlohu riešte pre objemy a)  $1 \text{ m}^3$ ; b)  $0,05 \text{ m}^3$ . Hodnoty kritického tlaku a kritickej teploty sú  $p_k = 74 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  a  $T_k = 304 \text{ K}$ .

$$[ p_{1,a} = 3,1 \cdot 10^6 \text{ Pa}; p_{1,b} = 620 \cdot 10^5 \text{ Pa}; p_{2,a} = 28,65 \cdot 10^5 \text{ Pa}; p_{2,b} = 279 \text{ MPa} ]$$

**10.5.** V nádobe objemu  $V = 2 \text{ m}^3$  je  $m = 4 \text{ kg}$  kyslíka pri teplote  $t = 29^\circ \text{ C}$ . Aký je jeho tlak? Ako sa zmení tento tlak, keď kyslík pri stálom objeme zohrejeme na dvojnásobnú teplotu? Pri výpočte použite Van der Waalovu rovnicu. Konštanty vo Van der Waalsovej rovnici sú rovné  $a = 1,37 \cdot 10^5 \text{ N.m}^4/\text{kmol}^2$ ,  $b = 31,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$ .

$$[ 1,566 \cdot 10^5 \text{ Pa}; \Delta p = 0,015 \text{ MPa} ]$$

**10.6.\*** Jeden mól reálneho plynu, správajúceho sa podľa Van der Waalsovej stavovej rovnice, zohrejeme z teploty  $t_1$  na teplotu  $t_2$ . Jeho objem sa pritom zmení z  $V_1$  na  $V_2$ . Vypočítajte, ako sa pri tejto stavovej zmene zmenila vnútorná energia plynu.

$$[ C_V (T_2 - T_1) + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) ]$$

**10.7.\*** Určite molárny objem plynu, pri ktorom pre danú teplotu je súčin tlaku a obje-

$$\text{mu minimálny. Použite Van der Waalovu rovnicu. } [ V = \frac{\sqrt{a} \times b}{\sqrt{a} - \sqrt{bRT}} ]$$

**10.8.\*** Vypočítajte, ako sa zmení teplota plynu správajúceho sa podľa Van der Waalsovej rovnice pri Joulovom-Thomsovom pokuse. (Ak sa plyn adiabaticky a nevratne rozpína, pričom entalpia plynu ostáva konštantná). Predpokladajte, že konštantu  $b$  vo

$$\text{Van der Waalsovej rovnici možno zanedbať. } [ \frac{2a}{C_V + R} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) ]$$

**10.9.\*** Vypočítajte hodnoty stavových veličín  $p$ ,  $V$ ,  $T$  v kritickom stave (izoterma plynu má inflexný bod a dotyčnica v tomto bode je rovnobežná s osou  $V$ ). Použite Van der Waalovu rovnicu.

$$\left[ V_K = 3b; p_K = \frac{a}{27b^2}; T_K = \frac{8a}{27bR} \right]$$