KINETICKÁ TEORIE PLYNŮ A REÁLNÉ PLYNY (Řešení)

Úkol č. 1.1 (Rychlosti molekul)

Vypočtěte nejpravděpodobnější (c^*), průměrnou ($\bar{c}$) a střední kvadratickou (c_{rms}) rychlost molekul a) dusíku (M = 28.02 g mol^{-1}) b) kyslíku (M = 32.00 g mol^{-1}) a c) argonu (M = 39.95 g mol^{-1}) při teplotě 0 a 25 °C a za předpokladu ideálního chování. [při teplotě 0 °C: c^* = 402.6 (dusík), 376.8 (kyslík), 337.2 (argon) m s^{-1}; $\bar{c}$ = 454.3 (dusík), 425.1 (kyslík), 380.48 (argon) m s^{-1}; c_{rms} = 493.1 (dusík), 461.4 (kyslík), 413.0 (argon) m s^{-1}; při teplotě 25 °C: c^* = 420.6 (dusík), 393.6 (kyslík), 352.28 (argon) m s^{-1}; $\bar{c}$ = 474.7 (dusík), 444.2 (kyslík), 397.5 (argon) m s^{-1}; c_{rms} = 515.2 (dusík), 482.1 (kyslík), 431.5 (argon) m s^{-1}]

Řešení: Využití vztahů pro dané rychlosti: M dosazujeme v kg mol^{-1}; J = kg m^2 s^{-2}

$$c_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}};\ c^* = \sqrt{\frac{2RT}{M}};\ \bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}};$$

nebo pomocí k (Boltzmannova konstanta) ($m = M_r\, m_u$, kde $m_u = 1.66054 \cdot 10^{-27}$ kg)

$$c_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}};\ c^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}};\ \bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}};$$

Úkol č. 1.2

Při jaké teplotě bude střední kvadratická rychlost (c_{rms}) molekuly kyslíku (M = 32.00 g mol^{-1}) rovna 500.00 m s^{-1}? [T = 320.7 K]

Řešení: $c_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \longrightarrow T = \frac{M c_{rms}^2}{3R}$

Úkol č. 1.3 (Van der Waalsova stavová rovnice)

Pomocí van der Waalsovy stavové rovnice vypočtěte molární objem argonu při teplotě 50.0 °C a tlaku 5.00 MPa (konstanty: $a = 1.3547 \cdot 10^5$ MPa cm^6 mol^{-2}, b = 32.0 cm^3 mol^{-1}). (Typ: Úprava na polynomický tvar, k výpočtu třeba využít softwaru). [520.5 cm^3 mol^{-1}]

Řešení: Vycházíme z van der Waalsovy stavové rovnice, ve které vystupuje molární objem V_m

$a = 1.3547 \cdot 10^5$ MPa cm^6 mol^{-2} = $1.3547 \cdot 10^{-7}$ MPa m^6 mol^{-2} = 0.13547 Pa m^6 mol^{-2}
b = 32.0 cm^3 mol^{-1} = $3.20 \cdot 10^{-5}$ m^3 mol^{-1} …**ponecháme v cm.**

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} / \cdot (V_m - b) V_m^2 \text{ (úprava vynásobením společným jmenovatelem)}$$

$$(V_m - b) V_m^2 p = RT V_m^2 - (V_m - b) a$$

Po vydělení rovnice tlakem p a následném vytknutí mocnin molárního objemu V_m:

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

Dosazením parametrů a, b a také teploty T a tlaku p získáme kubickou rovnici ve tvaru:

$$\left(b+\frac{RT}{p}\right) = 569.36\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}};\ \frac{a}{p} = 27094\ (\mathrm{cm^3\ mol^{-1}})^2;\ \frac{ab}{p} = 867008\ (\mathrm{cm^3\ mol^{-1}})^3$$

$$V_\mathrm{m}^3 - 569.36V_\mathrm{m}^2 + 27094V_\mathrm{m} - 867008 = 0$$

S využitím vhodného softwaru pro řešení kubických rovnic získáme kořeny této rovnice.

Úkol č. 1.4

2.50 mol methanu bylo uzavřeno v tlakové nádobě o objemu 5.00 dm^3. Jaký tlak bude v nádobě při teplotě 25.0 °C chová-li se plyn a) ideálně (opakování) a b) reálně? (konstanty: a = 2.3031·10^5 MPa cm^6 mol^{-2}, b = 43.1 cm^3 mol^{-1}) [a) p = 1.24 MPa, b) p = 1.21 MPa]

Řešení: Aby výsledek mohl vyjít v Pascalech, je třeba objem V a parametry a, b převést na mocniny metrů.

a) Pro výpočet využijeme (starou známou) stavovou rovnici ideálního plynu:

$$pV=nRT \rightarrow p=\frac{nRT}{V}$$

b) Pro výpočet využijeme van der Waalsovu stavovou rovnici:
a = 2.3031·10^5 MPa cm^6 mol^{-2} = 2.3031·10^{-7} MPa m^6 mol^{-2} = 0.23031 Pa m^6 mol^{-2}
b = 43.1 cm^3 mol^{-1} = 4.31·10^{-5} m^3 mol^{-1}

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

Úkol č. 1.5 (Kritické veličiny)

S využitím úkolu 1.4 vypočtěte kritické veličiny, tj. kritický tlak p_c, kritickou teplotu T_c, kritický molární objem $V_\mathrm{m,c}$ a kritický kompresibilitní faktor Z_c. [p_c = 4.59 MPa, T_c = 190.4 K, $V_\mathrm{m,c}$ = 0.1293 dm^3 mol^{-1}, Z_c = 0.375]

Řešení: Pro dosazení do vztahů převedeme parametry a, b na mocniny metrů a Pascaly

a = 2.3031·10^5 MPa cm^6 mol^{-2} = 2.3031·10^{-7} MPa m^6 mol^{-2} = 0.23031 Pa m^6 mol^{-2}

b = 43.1 cm^3 mol^{-1} = 4.31·10^{-5} m^3 mol^{-1}

Pro výpočet využijeme vztahy $p_\mathrm{c}=\frac{a}{27b^2}$; $T_\mathrm{c}=\frac{8a}{27Rb}$; $V_\mathrm{m,c}=3b$; $Z_\mathrm{c}=\frac{p_\mathrm{c}V_\mathrm{m,c}}{RT_\mathrm{c}}$

Úkol č. 1.6 (Redukované veličiny)

S využitím úkolu 1.4 a 1.5 vypočtěte redukované veličiny, tj. redukovaný tlak p_r, redukovanou teplotu T_r a redukovaný molární objem V_r. [p_r = 0.2635, T_r = 1.566, V_r = 15.47]

Řešení: Pro výpočet využijeme vztahy $p_\mathrm{r}=\frac{p}{p_\mathrm{c}}$; $T_\mathrm{r}=\frac{T}{T_\mathrm{c}}$; $V_\mathrm{r}=\frac{V_\mathrm{m}}{V_\mathrm{m,c}}$, kde $V_\mathrm{m}=\frac{V}{n}$

Pozn. Atkins uvádí kritický molární objem jako V_c, nikoli $V_\mathrm{m,c}$. To mohlo vést k rozpakům s jednotkami.

Úkol č. 1.7

Vypočtěte konstanty vdW rovnice *a*, *b* pro kyslík, známe-li kritickou teplotu $T_c = -118.35$ °C a kritický tlak $p_c = 5.080$ MPa. [$a = 0.138$ m^6 Pa mol^{-2}, $b = 3.17\cdot10^{-5}$ m^3 mol^{-1}]

Řešení: Řešíme soustavou dvou rovnic o dvou neznámých

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \rightarrow a = 27p_c b^2$$ a následné dosazení za *a* do rovnice vyjadřující T_c

$$T_c = \frac{p_c b}{R} \rightarrow b = \frac{T_c R}{8p_c} \ldots$$

Úkol č. 1.8 (Viriálová stavová rovnice)

Dusík má při teplotě 76.85 °C a tlaku 101.325 kPa molární objem 28.588 dm^3 mol^{-1}. Na základě tohoto údaje vypočítejte druhý viriální koeficient *B* v tlakovém viriálním rozvoji. S použitím tohoto koeficientu určete kompresibilitní faktor *Z* a molární objem V_m dusíku při téže teplotě, ale tlaku 506.6 kPa. [$B = -0.131$ dm^3 mol^{-1}, $Z = 0.9772$, $V_m = 5.61$ dm^3 mol^{-1}]

Řešení: Druhý viriální koeficient je za nízkých tlaků určen rovnicí

$$\frac{pV_m}{RT} = Z = 1 + \frac{Bp}{RT}$$

Z této rovnice vyjádříme *B* a dosadíme

$$B = V_m - \frac{RT}{p}$$

Následně dosadíme za *B* do první rovnice při tlaku 506.6 kPa a vypočteme *Z*.

Domácí úkol č. 1.9

Jaká je střední kvadratická rychlost atomu Cs (M = 132.9 g mol^{-1}) při teplotě 500 °C za předpokladu ideálního chování? [351 m s^{-1}]

Domácí úkol č. 1.10

Van der Waalsovy konstanty pro oxid uhličitý CO_2 jsou a = 3.610 bar dm^6 mol^{-2}, $b = 0.0429$ dm^3 mol^{-1}, $R = 0.08314$ dm^3 bar K^{-1} mol^{-1}. Vypočtěte kritické veličiny, dále tlak při teplotě 25 °C, je-li molární objem $V_m = 24.789$ dm^3. Rovněž dopočítejte redukované veličiny. [$V_{m,c}$ = 0.1287 dm^3 mol^{-1}, p_c = 72.649 bar, T_c = 299.9 K, p = 0.9958 bar, p_r = 0.013707, T_r = 0.99149, V_r = 192.61]

Domácí úkol č. 1.11

Molární objem methanu CH_4 má hodnotu 1.567 dm^3 při 333.15 K. Jakou hodnotu bude mít z van der Waalsovy rovnice tlak *p*? (konstanty: a = 2.273 atm dm^6 mol^{-2}, $b = 4.31\cdot10^{-2}$ dm^3 mol^{-1}, $R = 0.0820574$ dm^3 atm K^{-1} mol^{-1}) [p = 17.0 atm]

Domácí úkol č. 1.12

Konstanty van der Waalsovy rovnice pro Cl_2 jsou a = 6.260 atm dm^6 mol^{-2}, b = 5.42·10^{-2} dm^3 mol^{-1}. Převeďte vdW rovnici na tvar $AV_m^3+BV_m^2+CV_m+D=0$ při A = 1.000; T = 273.15 K a p = 5 atm. Dopočítejte parametry B, C, D. [B = –4.535, C = 1.252, D = –0.06786]