

## Úloha IV.2 ... zkumavky

2 body; průměr 1,37; řešilo 43 studentů

Zkumavky o objemu 3 ml a 5 ml jsou spojeny krátkou tenkou trubičkou, v níž je pórovitá tepelně nevodivá přepážka, která umožňuje dosažení tlakové rovnováhy v systému. Obě zkumavky původně obsahují kyslík při tlaku 101,25 kPa a teplotě 20 °C. První zkumavku (3 ml) ponoříme do nádoby s rovnovážnou soustavou ledu a vody a druhou (5 ml) do nádoby s párou. Jaký bude tlak v soustavě obou zkumavek po dosáhnutí mechanické rovnováhy? Jakého tlaku by se dosáhlo, pokud by ve zkumavkách byl za stejných podmínek dusík místo kyslíku?

*Kiki vyhrabala něco z fyzikální chemie.*

Před ponořením do příslušné nádoby má první zkumavka objem  $V_1 = 3$  ml, tlak v ní je  $p_0 = 101\,250$  Pa, teplota v ní je  $T_0 = 293,15$  K a obsahuje  $n_1$  molů kyslíku. Druhá zkumavka má objem  $V_2 = 5$  ml, stejný tlak a teplotu a  $n - n_1$  molů kyslíku, neboť celkově je v soustavě  $n$  molů kyslíku.

Pro obě zkumavky si můžeme napsat stavové rovnice ideálního plynu (kyslík považujeme za ideální plyn). Pro první zkumavku platí  $p_0 V_1 = n_1 R T_0$ , z čehož lze vyjádřit

$$n_1 = \frac{p_0 V_1}{R T_0},$$

pro druhou zkumavku platí obdobný vztah  $p_0 V_2 = (n - n_1) R T_0$ , zde pouze počet molů vyjadřujeme jako výše uvedený rozdíl mezi celkovým počtem molů a počtem molů v první zkumavce. Po úpravě a dosazení za  $n_1$  můžeme psát

$$n = \frac{p_0 (V_2 + V_1)}{R T_0}.$$

Po ponoření do nádoby s ledem bude v první zkumavce teplota  $T_1 = 273,15$  K, druhá zkumavka ponořená do nádoby s párou bude mít teplotu  $T_2 = 373,15$  K a po vyrovnání tlaků bude v obou zkumavkách tlak  $p_1$ <sup>1</sup>. Aby se tlaky mohly vyrovnat, musí dojít ke změně rozložení látkového množství v jednotlivých zkumavkách, což umožňuje pórovitá přepážka. V první zkumavce tedy bude  $n'_1$  molů a v druhé  $n - n'_1$  molů, protože celkový počet molů  $n$  zůstane stejný. Objemy obou zkumavek zůstávají stejné.

Napišeme si stavovou rovnici pro první zkumavku za této situace  $p_1 V_1 = n'_1 R T_1$ , z ní jsme znovu schopni vyjádřit vztah pro to, jaký je v ní počet molů

$$n'_1 = \frac{p_1 V_1}{R T_1},$$

stejně tak si lze napsat stavovou rovnici pro druhou zkumavku  $p_1 V_2 = (n - n'_1) R T_2$  a vyjádřit z ní vztah pro celkový počet molů (při dosazení za  $n'_1$ )

$$n = \frac{p_1 V_2}{R T_2} + \frac{p_1 V_1}{R T_1}.$$

Z obou situací jsme získali výrazy pro celkové látkové množství plynu  $n$ , které je stále stejné, takže pokud tyto výrazy spojíme a upravíme, jsme schopni z nich vyjádřit, čemu se rovná tlak  $p_1$  a dopočítat jeho číselnou hodnotu.

$$p_1 = \frac{p_0 T_1 T_2 (V_2 + V_1)}{T_0 (T_1 V_2 + T_2 V_1)} \doteq 113\,320 \text{ Pa}.$$

<sup>1</sup>Teplota ledu a páry není zadaná, předpokládáme tedy, že jsou rovny teplotě tání ledu a teplotě varu vody, tlak v okolí uvažujeme normální  $p = 101,325$  kPa.

Po dosažení mechanické rovnováhy bude v obou zkumavkách tlak asi 113 320 Pa. Pro výpočty jsme používali stavovou rovnici pro ideální plyn, takže na výsledný tlak nemá vliv, zda byl ve zkumavkách kyslík, nebo dusík, protože obojí bychom považovali za ideální plyn.

Nicméně při výpočtech s reálným plynem by pravděpodobně rozdíl mezi tlakem ve zkumavkách při použití kyslíku nebo dusíku nebyly zanedbatelné. Pro výpočet použijeme van der Waalsovou rovnici<sup>2</sup>

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

Jedná se o kubickou rovnici v proměnné  $n$ . Při požadované přesnosti nelze tuto rovnici aproximovat tak, aby byla úloha snadno analyticky řešitelná. Budeme ji proto řešit jako soustavu rovnic v proměnných  $n$ ,  $n'_1$  a  $p_1$ . Koeficienty pro dusík a kyslík jsou v jednotkách SI  $a_N = 0,1427 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b_N = 3,913 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $a_O = 0,1396 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2}$ ,  $b_O = 3,183 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Tlak po ustanovení mechanické rovnováhy má hodnotu  $p_{N1} \doteq 112\,220 \text{ Pa}$  pro dusík a  $p_{O1} \doteq 114\,700 \text{ Pa}$  pro kyslík. Při použití dusíku by tedy výsledný tlak byl o 2 480 Pa menší.

### Komentáře k řešením

Úloha nebyla nejlehčí, jakou lze na aplikaci stavové rovnice ideálního plynu zadat. Stavovou rovnici totiž evidentně skoro všichni znáte, nicméně často byl problém v tom, jak jste si celou situaci dokázali představit a mnozí z vás již v tomto základním bodě chybovali. Velice se mi líbilo, co hned na začátek napsal Zdeněk Turek: „Nejprve si musíme uvědomit, jakým způsobem se vyrovnává tlak. V obou zkumavkách je stálý objem plynu. Tlak tudíž může být vyrovnán pouze přechodem plynu z jedné zkumavky do druhé, což pórovitá přepážka umožňuje.“ To je právě to, co často někomu uniklo, neboť asi nejčastější chybou bylo, že jste předpokládali, že v první zkumavce bude po celou dobu stejný počet částic (molů) kyslíku, stejně tak v druhé zkumavce, zatímco ve skutečnosti je stálý jen celkový počet částic v obou zkumavkách dohromady. Tyto počty částic jste si poté spočítali a z nich zjišťovali, jaký bude jakýsi izolovaný tlak v první zkumavce a pak v druhé zkumavce. S těmito dvěma tlaky jste pak prováděli různé veselé matematické operace, takže výsledný tlak v soustavě jste považovali za jejich součet, průměr, nebo třeba i vážený průměr. Tento přístup je hodně prazvláštní a hlavně ignoruje to, že zkumavky jsou propojené a že se v nich tlak nějakým mechanismem má vyrovnat, což jste se pravděpodobně snažili suplovat těmi průměry. Mimo toho se objevovali i další pozoruhodné přístupy, jakým byl třeba výpočet vycházející z předpokladu zachování energie (i přes to, že část soustavy chladíme a část ohříváme). Co se týče záměny kyslíku za dusík, většina z vás tak nějak tušila, že se tím pro jejich výpočet nic nezmění. Často jste to zdůvodňovali tak, že nepočítáte s ničím, co by bylo závislé na kyslíku (dusíku, nebo jiném plynu), což je pravda, ale skutečná podstata spočívá v tom, že jakýkoliv plyn pro vaše výpočty považujete za tzv. ideální plyn, takže díky tomu můžete používat stavovou rovnici ideálního plynu a nemoříte se s rovnicí reálného plynu (například van der Waalsovou), která už specifické vlastnosti jednotlivých plynů určitým způsobem zohledňuje. Jak je vidět ze vzorového řešení, rozdíl mezi výpočtem pomocí stavové rovnice ideálního plynu a van der Waalsovy rovnice nebyl zcela nepatrný, nicméně

<sup>2</sup>Koeficienty  $a$ ,  $b$  pro molekulární kyslík a dusík najdeme na [http://en.wikipedia.org/wiki/Van\\_der\\_Waals\\_constants\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_constants_(data_page)).

ani markantní. Pochvalu si zaslouží Kuba Kvorka, který se pustil do uvažování a vyjadřování i v rovině reálných plynů pomocí již zmíněné van der Waalsovy rovnice.

*Kristína Nešporová*  
kiki@fykos.cz

---

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported. Pro zobrazení kopie této licence, navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.