Matematika 1 za kemičare

rješenje 5. zadatka s pismenog ispita 14. veljače 2024.

Franka Miriam Brückler

5. (4+8+8) Za realne plinove kao jednadžba stanja ponekad koristi Dietericijeva jednadžba

$$p = \frac{R\,T}{V_\mathrm{m} - b}\,\exp\left(-\frac{a}{R\,T\,V_\mathrm{m}}\right),$$

gdje je $R = 8{,}3145\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ opća plinska konstanta, $V_\mathrm{m} = \frac{V}{n}$ je molarni volumen, n je množina plina, T je temperatura plina u K, a a i b su pozitivne konstante ovisne o vrsti plina. U ovom zadatku množinu i temperaturu plina smatramo konstantnima.

(a) Odredite mjerne jedinice od a i b.

(b) Pokažite da ako je $a = 4b\,R\,T$, onda Dietericijeva funkcija tlaka ima samo jednu stacionarnu točku V_0.

(c) Izotermna i adijabatska stlačivost κ definira se kao suprotna recipročna vrijednost volumena V pomnožena s derivacijom volumena V po tlaku p, uzimajući pri deriviranju sve ostale parametre sustava kao konstantne. Odredite prosječnu vrijednost koeficijenta κ kad volumen promatranog plina opisanog Dietericijevom jednadžbom stanja raste od V_0 do $2V_0$, gdje je V_0 stacionarna točka iz (b) dijela zadatka.

Rješenje.

(a) Jedinica od b mora biti ista kao jedinica od $V_\mathrm{m} = \frac{V}{n}$, dakle primjerice $\mathrm{m^3\,mol^{-1}}$. Jedinica od a mora biti ista kao jedinica od $R\,T\,V_\mathrm{m}$, dakle $\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}\,K\,m^3\,mol^{-1}}$, što (budući da je $1\,\mathrm{J} = 1\,\mathrm{Pa\,m^3}$) daje jedinicu $\mathrm{Pa\,m^6\,mol^{-2}}$.

(b)

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = R\,T \cdot \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\left(\frac{n}{V - b\,n} \cdot \exp\left(-\frac{a\,n}{R\,T\,V}\right)\right) =$$

$$= R\,T\,cdot\left(-\frac{n}{(V - b\,n)^2} + \frac{n}{V - b\,n}\cdot\frac{a\,n}{R\,T\,V^2}\right)\cdot\exp\left(-\frac{a\,n}{R\,T\,V}\right) =$$

$$= \frac{R\,T\,n}{V - b\,n}\cdot\exp\left(-\frac{a\,n}{R\,T\,V}\right)\cdot\left(-\frac{1}{V - b\,n} + \frac{a\,n}{R\,T\,V^2}\right) = p\cdot\left(\frac{a\,n}{R\,T\,V^2} - \frac{1}{V - b\,n}\right).$$

Stoga stacionarne točke (volumeni) moraju zadovoljavati jednadžbu

$$\frac{a\,n}{R\,T\,V^2} - \frac{1}{V - b\,n} = 0,$$

odnosno

$$a\,n\,(V - b\,n) = R\,T\,V^2 \Leftrightarrow R\,T\,V^2 - a\,n\,V + a\,b\,n^2 = 0.$$

Diskriminanta te kvadratne jednadžbe je $(a\,n)^2 - 4R\,T\,a\,b\,n^2 = a\,n^2\,(a - 4R\,T\,b)$. Rješenje je jedinstveno, tj. stacionarna točka je jedinstvena, kad je diskriminanta 0, dakle za $a = 4R\,T\,b$, što je i trebalo provjeriti. Vrijednost te stacionarne točke je onda $V_0 = \frac{a\,n}{2R\,T}$.

(c) Iz teksta zadatka je $\kappa = -\frac{1}{V}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}$. Prema teoremu srednje vrijednosti i definiciji neodređenog integrala je

$$\overline{\kappa} = \frac{1}{\Delta p}\int_{p_1}^{p_2} \kappa\,\mathrm{d}p = -\frac{1}{\Delta p}\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{V}\,\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}p}\,\mathrm{d}p = -\frac{1}{\Delta p}\int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{1}{\Delta p}\ln\frac{V_1}{V_2},$$

pa je za naš slučaj ($V_1 = V_0$ i $V_2 = 2V_0$)

$$\overline{\kappa} = \frac{\ln 2}{p(2V_0) - p(V_0)} = \frac{\ln 2}{\frac{R\,T}{3\,b\,e} - \frac{R\,T}{b\,e^2}} = \frac{R\,T\,(3-e)\ln 2}{3b\,e^2}.$$