

**19. ročník, úloha II. E ... načechraná šlehačka** (8 bodů; průměr 4,00; řešilo 42 studentů)

Změřte tlak plynu v sifonové bombičce. Bombička je buď plněná  $\text{CO}_2$  a prodává se pro plnění sifonu v desetikusovém balení, nebo je plněná  $\text{N}_2\text{O}$  pro výrobu šlehačky.

Úlohu našel na internetu Karel Tůma.

Abych vás motivoval ke čtení, na úvod prozradím, že naprosto správné řešení nám došlo pouze jedno (od *Jirky Šperky*).

Nejjednodušší řešení této experimentální úlohy je přesto poměrně snadné. Tedy až na pár drobností, které si člověk musí předem uvědomit. Jednou z nich je, že vzhledem k dosti velikým hodnotám tlaku v sifonové bombičce už nelze použít při řešení stavovou rovnici ideálního plynu a z ní plynoucí souvislost mezi tlakem a hustotou. Později si ukážeme proč.

Prozatím zkusíme úlohu vyřešit s použitím van der Waalsovy rovnice, která popisuje chování reálného plynu o něco lépe. Znění této rovnice je

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

odkud pro tlak plyne

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2. \quad (1)$$

Na výpočet tlaku  $p$  tedy potřebujeme znát hodnotu univerzální plynové konstanty  $R$ , konstanty pro uvažovaný plyn  $a$ ,  $b$ , které snadno najdeme v tabulkách (vyslov [in'ternet]), látkové množství plynu v bombičce, vnitřní objem bombičky a teplotu, při které experiment probíhal. Poslední tři z uvedených veličin musíme zjistit experimentálně.

Při určení látkového množství si opět pomůžeme tabulkami – tentokrát chemickými. Budeme potřebovat molární hmotnost plynu v bombičce. V našem případě to byl obyčejný  $\text{CO}_2$  na výrobu sody. Z molární hmotnosti  $\text{CO}_2$  ( $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$ ) a hmotnosti plynu v bombičce se pak dá určit látkové množství  $n$  plynu v bombičce jako

$$n = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}},$$

kde  $n$  je látkové množství a  $m_{\text{CO}_2}$  hmotnost plynu.

Hmotnost plynu uvnitř bombičky snadno vypočítáme jako rozdíl hmotností bombičky před a po vypuštění plynu. Výrobce udává 8 gramů. Vážení na váze s přesností 0,1 g tento údaj nepotvrdila.

č. m.	Hmotnost před [g]	Hmotnost po [g]	$m_{\text{CO}_2}$ [g]	$n$ [mol]
1	30,6	24,9	$5,7 \pm 0,1$	$0,129 \pm 0,002$
2	32,0	25,5	$6,5 \pm 0,1$	$0,148 \pm 0,002$
3	34,4	25,3	$9,1 \pm 0,1$	$0,207 \pm 0,002$

Hmotnosti  $\text{CO}_2$  v různých bombičkách a hodnoty  $n$ .

Zbývá tedy určit vnitřní objem bombiček. Jak se ukázalo, tento úkol byl na provedení (s rozumnou přesností) ze všeho nejkomplicovanější. Zvolili jsme metodu změření vnějšího objemu a dopočtení vnitřní dutiny ze známé hmotnosti prázdné bombičky a hustoty oceli. Zádrhel této operace tkví v tom, že je potřebné určit, o jaký druh oceli se jedná. Není totiž ocel jako ocel. Domníváme se, že ocel použitá na výrobu sifonových bombiček má hustotu  $(7,85 \pm 0,10) \text{ g/cm}^3$ . Zanedbali jsme hmotnost plynu uvnitř (která je použitými prostředky

naprosto neměřitelná) a různou hustotu malé mosazné čepičky na každé sifonové bombičce. Objem mosazi v ní totiž nepřevyšuje  $0,5\text{ cm}^3$  a hustota oceli a mosazi je natolik podobná, že vzniklá chyba se blíží přesnosti měření.

č. m.	Hmotnost [g]	Objem [ $\text{cm}^3$ ]	Dutina [ $\text{cm}^3$ ]
1	$24,9 \pm 0,1$	$16 \pm 1$	$13 \pm 1$
2	$25,5 \pm 0,1$	$18 \pm 1$	$15 \pm 1$
3	$25,3 \pm 0,1$	$17 \pm 1$	$14 \pm 1$

Tabulka shrnuje výsledky měření vnitřního objemu sifonových bombiček.

Zmíněné konstanty pro  $\text{CO}_2$  mají hodnoty  $a = 0,396\text{ Pa}\cdot\text{m}^3$ ,  $b = 42,69 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3/\text{mol}$ . Experiment probíhal při pokojové teplotě  $T = (293 \pm 3)\text{ K}$ . Dosazením dat z tabulek do rovnice (1) dostaneme výsledky kolem 30 MPa, což je špatně.

A teď slíbené vysvětlení, proč nemůžeme použít stavovou rovnici *ideálního plynu*. Problém je ve slovíčku „ideální“. Možná si z hodiny fyziky pamatujete, jaké zjednodušující předpoklady byly učiněny při odvozování stavové rovnice ideálního plynu. Ideální plyn předpokládá nulové interakce mezi částicemi kromě dokonale pružných srážek. Částice navíc mají nulový objem. Ani jeden z těchto předpokladů tady neplatí. V reálném plynu (obzvláště při vysokém tlaku) se projevuje vlastní objem částic (koeficient  $b$  ve van der Waalově rovnici) a odpudivé síly mezi částicemi (koeficient  $a$ ). Díky těmto odpudivým silám je vnitřní energie stlačeného plynu (ač stejné teploty) vyšší a mění se s objemem.

Někde na konci odvození stavové rovnice pro ideální plyn bývá v učebnicích malými písmeny poznámka, že vlastnosti reálných plynů se od ideálního poněkud liší, avšak při tlacích a teplotách uvažovaných ve většině případů si s ní vystačíme. Přibližná hodnota tlaku, ke které dospěla většina z vás měřením a dopočtením klasickou metodou, byla kolem 40 MPa, což je asi 400 atmosfér. Při tak vysoké hodnotě tlaku nám už ale nebude stačit ani van der Waalova rovnice.

S ohledem na částicovou strukturu plynu je jasné, že objem, tlak a teplota budou vzájemně svázané vztahem

$$Z = \frac{pV_m}{RT}, \quad (2)$$

kde  $V_m$  je molární objem a  $R$ ,  $T$  a  $p$  jsou plynová konstanta, termodynamická teplota a tlak. Avšak  $Z \neq 1$  (const.) jako ve stavové rovnici pro ideální plyn. Obecně je tzv. *kompresibilitní faktor*  $Z$  funkcí tlaku a v limitě  $p \rightarrow 0$  se blíží 1. S rostoucím tlakem klesá a po dosažení jisté hodnoty pak zase stoupá. Při vysokých tlacích je jeho hodnota pro všechny plyny větší než 1, což znamená, že jsou méně stlačitelné než ideální plyn, protože působí odpudivé síly mezi molekulami.<sup>1</sup>

Chování reálného plynu se v technice popisuje tzv. *virialní stavovou rovnicí*

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right),$$

ve které tři tečky značí další členy, které vedou k přesnějším výsledkům, ale pro vyšší mocniny  $V_m$  ve jmenovateli jsou většinou zanedbatelné. Pro námi uvažovaný molární objem je už

<sup>1)</sup> Průběh hodnoty kompresibilitního faktoru souvisí právě se vzájemnými silami, kterými na sebe molekuly působí. Ty jsou nejdřív přitažlivé a rostou (faktor klesá), ale jak se vzdálenosti mezi molekulami snižují, začnou být odpudivé (faktor stoupá).

$C/V_m^2 \ll B/V_m$ . Viriální koeficienty  $B$ ,  $C$  a případně další závisí na teplotě plynu. Existuje hodnota teploty, pro kterou má koeficient  $B$  hodnotu 0 a tato rovnice se blíží rovnici (2) se  $Z = 1$ . Chování plynu se pak podobá ideálnímu, ale opět jen do jisté meze. Hodnota této *Boylovy teploty* je pro  $\text{CO}_2$  asi 715 K.

Jak se tedy bude chovat reálný plyn při izotermickém stlačení? Experimenty ukazují, že hodnota tlaku bude stoupat až do dosažení jistého kritického bodu. Pak začne plyn kondenzovat na kapalinu. Objem plynu se bude dále zmenšovat, ale tlak zůstane konstantní. Tento tlak se nazývá *tlak nasycených par kapaliny* při dané teplotě. Množství kapaliny se bude zvyšovat, až dokud všechen plyn nezmění skupenství, a pak se zmenšujícím se objemem poroste tlak velmi rychle. Pro příjemných  $20^\circ\text{C}$ , ve kterých probíhal experiment, je kritický tlak  $p_c$  oxidu uhličitého asi 60 atm.

Pro vyřešení úlohy budeme potřebovat ještě jednu kritickou konstantu pro oxid uhličitý, a to molární objem kapalného  $\text{CO}_2$  při kritickém tlaku  $V_c$ . Ten je roven  $78 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Snadným výpočtem ( $V = nV_c$ ) si lze ověřit, že objem  $\text{CO}_2$  ve všech bombičkách byl menší než objem příslušného množství kapalného  $\text{CO}_2$  (tedy bombičky neobsahovaly stlačenou kapalinu), a proto tlak ve všech bombičkách byl roven  $p_c \doteq 60$  atmosfér.

Tudíž ponaučení plynoucí z této úlohy je – vždy provést diskusi. Na to naprostá většina z vás zapoměla. Fyzika není jen hraní si se vzorečky. Je také třeba rozumět jim a vědět, kdy je můžeme použít. Je třeba zvážit, kdy ještě zjednodušení, která jsme použili, vedou k akceptovatelným výsledkům.

Bodování vychází z faktu, že za dobře teoreticky vyřešenou úlohu bez experimentu je jenom polovina bodů. Pak také za provedený experiment se špatným teoretickým zdůvodněním dostala většina z vás jenom polovinu z možných bodů. Pokud se vyskytly případně další chyby (naprosto špatný výsledek nebo neuvedené chyby měření), strhával jsem další body. Pouze sedm z celkového počtu přes 50 řešitelů si uvědomilo, že  $\text{CO}_2$  v sifonové bombičce není v plynném skupenství. Za diskusi řešení a přiznání nereálnosti výsledku měřeného „klasickým“ způsobem jsem přidával 2 body. Za náznak řešení, obzvláště za užití výrazu „tlak nasycených par“ jsem přidával další bod a za správný výsledek byl plný počet. Očekával jsem porovnání objemu kapalného  $\text{CO}_2$  a vnitřku sifonové bombičky. Obecně nejlépe obstáli řešitelé, kteří se pokusili změřit tlak v bombičce přímo.

*Peter Greškovič*  
grepe@fykos.mff.cuni.cz