

# Van der Waalsova jednačina

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \qquad \left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$PV_m = RT + Pb - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2} \qquad P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

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

$$PV_m = RT \left[ 1 + P \left( \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \right) \right]$$

---

# Sumiranje rezultata primene Van der Valsove jednačine

---

(1) Na visokim temperaturama i velikim zapreminama vdW prelazi u jednačinu idealnog gasnog stanja jer:

- Na visokim temperaturama privlačne sile odnosno član  $a/V_m^2$  su zanemarljivi
- Ako je  $V_m$  veliko, tada je  $V_m - b \sim V_m$

(2) Tečnosti i gasovi postoje kada su privlačne i odbojne sile uravnotežene, konstanta  $a$  odgovara privlačnim a  $b$  odbojnim silama.

(3) Kritične konstante su povezane sa vdW konstantama:

za  $T < T_c$  izoterme osciluju, prolazeći kroz minimum i maksimum koji konvergiraju sa približavanjem  $T_c$  i prvi i drugi izvod su jednaki nuli

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$$

$$\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$$

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

**Kompresioni faktor u kritičnom stanju**

$$Z_c = P_c V_c / RT_c = 3/8$$

# Druge jednačine stanja

Samo jednačine koje imaju dve konstante mogu biti izrežene u redukovanom obliku.

	Equation	Reduced form*	Critical constants		
			$p_c$	$V_c$	$T_c$
Perfect gas	$p = \frac{RT}{V_m}$				
Van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left( \frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left( \frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p_r = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4Rb}$
Virial (Kammerlingh Onnes)	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				

## Primer 1.

Van der Valsove konstante za gas Xe su  $a=4,194 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$  i  $b=0,05105 \text{ L/mol}$ . Izračunati korekcionni član za pritisak (atm) za količinu od 32,5 mol gasa u zapremini od 1,76 L balona na  $750^\circ\text{C}$ .

a)  $1,43 \cdot 10^3$

c)  $2,48 \cdot 10^2$

e)  $1,12 \cdot 10^3$

b)  $2,48 \cdot 10^3$

d)  $1,45 \cdot 10^2$

f) ne znam

**Primer 2.** Van der Valsove konstante  $a$  i  $b$  su  $1,390 \text{ L}^2\text{atm mol}^{-2}$  i  $0,03913 \text{ L mol}^{-1}$  za azot. Izračunati korekcionni član za: A) zapreminu (u L) za 285,5 molova jedinjenja u balonu od 100 L na temperaturi od  $300^\circ\text{C}$  i B) pritisak (u atm).

**Rešenje:**

A) Korekcionni član je:  $nb=285,5\text{mol}\cdot 0,03913\text{L/mol}=11,17 \text{ L}$

$$\text{B) } P_u = \frac{an^2}{V^2} = \frac{1,39\text{L}^2\text{atmmol}^{-2} \cdot (285,5)^2 \text{mol}^2}{(100\text{L})^2} = 11,33\text{atm}$$

# PITANJA

**Primer 1.** Ako se neki gas ponaša po Van der Valsovoj jednačini, zaokruži tačno tvrđenje:

1) Gas se približava idealnom ponašanju pri:

- a) visokom P                      b) visokom PV  
c) niskoj T                      d) ni jedno

2) Jednačina za n molova gasa glasi:

- a)  $PV=nRT$                       b)  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT$

- c)  $\left(P + \frac{a}{n^2V^2}\right)(nV - b) = nRT$                       d)  $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$                       e) ni jedna

**Primer 1a.** Koji od sledećih gasova će pokazivati najveće negativno odstupanje na dijagramu PV/RT od P?

- a) H<sub>2</sub>O                      b) F<sub>2</sub>                      c) CH<sub>4</sub>                      d) Ne                      e) Ar

# Još pitanja

2. Odnos istisnute zapremine molekula prema njegovoj stvarnoj zapremini je:

- a) 2:1      b) 3:1       c) 4:1      d) 5:1

2a. Konstanta  $a$  u VdV jednačini je najveća kod:

- a) helijuma  
b) vodonika  
c) kiseonika  
 d) amonijaka

3. Temperatura iznad koje gas ne može da se prevede u tečnost ma kako bio visok pritisak je:

- a) apsolutna nula
- b)  $0^{\circ}\text{C}$
- c) Kritična temperatura
- d) Inverziona temperatura
- e) Bojlova temperatura

4. Veza između  $P_c$ ,  $V_c$  i  $T_c$  je:

- a)  $P_c V_c = RT_c$
- b)  $P_c V_c = 3RT_c$
- c)  $P_c V_c = (3/5)RT_c$
- d)  $P_c V_c = (3/8)RT_c$
- e)  $P_c V_c = (8/3)RT_c$

5) Koji od sledećih parametara je tri puta veći od VdV konstante b:

- a) Kritična zapremina
- b) Kritični pritisak
- c) Kritična temperatura
- d) Napon pare



6) Temperatura pri kojoj je drugi virijalni koeficijent jednak nuli je:

- a) kritična temperatura
- b) euteksička temperatura
- c) tačka ključanja
- d) Bojlova temperatura

7) Idealan gas može da se prevede u tečno stanje pri:

- a)  $T > T_c$
- b)  $P > P_c$
- c)  $P > P_c$  a  $T < T_c$
- d) Ne može se prevesti u tečno stanje pri bilo kom  $P$  i  $T$

8) Koja od gasnih smeša se ne pokorava Daltonovom zakonu:

- a)  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$
- b)  $\text{H}_2$  i  $\text{NH}_3$
- c)  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCl}$
- d)  $\text{N}_2$  i  $\text{O}_2$

9) U kom od sledećih parova, je kritična temperatura drugog gasa veća od kritične temperature prvog gasa:

- a)  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$
- b)  $\text{H}_2$  i  $\text{NH}_3$
- c)  $\text{NH}_3$  i  $\text{He}$
- d)  $\text{H}_2$  i  $\text{He}$

**Primer 3.** Na temperaturi od 300 K i pritisku od 20 atm, kompresioni faktor je 0,86. Izračunati zapreminu (u mL) koju zauzima 8,2 mmol gasa pod ovim uslovima,

**Rešenje:**

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad V_m = \frac{ZRT}{P} \quad Z = 0,86 \quad T = 300K \quad P = 20atm$$

$$V_m = \frac{0,86 \cdot 8,314 JK^{-1} mol^{-1} \cdot 300K}{20 \cdot 101325 Pa} = 0,00106 m^3 / mol$$

$$V = nV_m = 8,2 \cdot 10^{-3} mol \cdot 0,00106 m^3 mol^{-1} = 8,7 mL$$

**Primer 4.** Jedan mol nekog gasa na temperaturi od 273K i pritisku od  $3 \cdot 10^6 \text{Pa}$  zauzima zapreminu od  $5 \cdot 10^{-4} \text{m}^3$ . Ako je  $a = 0,50 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ , izračunati vrednost konstante  $b$ .

**Rešenje:**

Iz V.d.V. jednačine sledi da je  $b$ :

$$b = V_m - \frac{RTV^2}{pV^2 + a} = 5 \cdot 10^{-4} - \frac{8,314 \cdot 273 \cdot 25 \cdot 10^{-8}}{3 \cdot 10^6 \cdot 25 \cdot 10^{-8} + 0,5} =$$
$$5 \cdot 10^{-4} - 4,54 \cdot 10^{-4} = 0,46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

**Primer 5.** Koristeći Van der Valsove koeficijente za kiseonik ( $a=1,378 \text{ L}^2\text{atm mol}^{-2}$ ,  $b= 3,183 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ ) izračunati: a) Bojlovu temperaturu b) radijus molekula gasa pretpostavljajući da se molekuli ponašaju kao krute sfere.

a)

$$T_B = \frac{a}{bR} = \frac{1,378 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-1}}{3,183 \cdot 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \cdot 8,206 \cdot 10^{-2} \text{ Latm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 527,6 \text{ K}$$

b)

$$v_{mol} = \frac{b}{4N_A} = \frac{3,183 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{4 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$r = \left( \frac{3}{4\pi} v_{mol} \right)^{1/3} = \left( \frac{3}{4\pi} \cdot 1,32 \cdot 10^{-29} \right)^{1/3} = 1,47 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Izračunati pritisak 1,0 mola etana koji se ponaša kao:

a) u idealnom gasnom stanju;

b) prema van der Valsovoj jednačini pod sledećim uslovima:

i) na 273,15 K i 22,414 L i ii) na 1000 K i 100 cm<sup>3</sup>. (a=5,489L<sup>2</sup>mol<sup>-2</sup>atm  
b=6,38·10<sup>-2</sup>L/mol)

**Rešenje:**

Domaći!

**Primer 6.** Kritične konstante za ugljendioksid su:

$P_c = 72,85 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $V_c = 94,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$  i  $T_c = 304,2 \text{ K}$ .

Izračunati van der Valsove koeficijente i proceniti radijus molekula gasa (dati sve u SI).

**Rešenja:**

$$b = RT_c / 8P_c = 4,34 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$a = 27R^2T_c^2 / 64P_c = 0,37 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$$

$$v_{\text{mol}} = b / 4N_A = 4,34 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} / 4 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,8 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$r = \left( \frac{3}{4\pi} v_{\text{mol}} \right)^{1/3} = (2,39 \cdot 10^{-30})^{1/3} = 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

**Primer 7.** Proceniti kritične konstante gasa iz Van der Valsovih parametara  $a=0,751\text{atmL}^2\text{mol}^{-2}$  i  $b=0,0226\text{Lmol}^{-1}$  (Sve dati u SI).

**Rešenje:**

$$V_c = 3b = 3 \cdot 0,0226\text{Lmol}^{-1} = 0,0678\text{Lmol}^{-1} = 6,78 \cdot 10^{-5}\text{m}^3 / \text{mol},$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{0,751\text{L}^2\text{atmmol}^{-2}}{27 \cdot (0,0226\text{Lmol}^{-1})^2} = 54,5\text{atm} = 5,52 \cdot 10^6\text{Pa}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} = \frac{8 \cdot 0,75\text{L}^2\text{atmmol}^{-2}}{27 \cdot 0,082\text{LatmK}^{-1}\text{mol}^{-1} \cdot 0,0226\text{Lmol}^{-1}}$$

$$T_c = 120\text{K}$$

**Primer 8.** Izračunati pritisak na kome se nalazi 1 mol  $\text{SO}_2$ , ako zauzima zapreminu od  $10 \text{ dm}^3$  na  $100^\circ\text{C}$ , upotrebljavajući jednačinu idealnog gasnog stanja, van der Valsovu jednačinu i Diteričijevu jednačinu. Za  $\text{SO}_2$  konstante su:  $a=6,78 \cdot 10^5 \text{ Pa m}^6 \text{ kmol}^{-2}$ ,  $b=0,0565 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ .

### Rešenje:

Prema jednačini idealnog gasnog stanja pritisak je:

$$P = \frac{RT}{V} = 3,102 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Prema Van der Valsovoj jednačini pritisak je:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{8,314 \cdot 373,15}{0,01 - 5,65 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,678}{0,0001} = 3,052 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Prema Diteričijevoj jednačini pritisak je:

$$P = \frac{RT}{V-b} e^{-\frac{a}{RTV}} = \frac{3102,3691}{0,0099435} e^{-\frac{0,678}{31,023691}} = 311999,7084 \cdot 0,97838 = 3,052 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

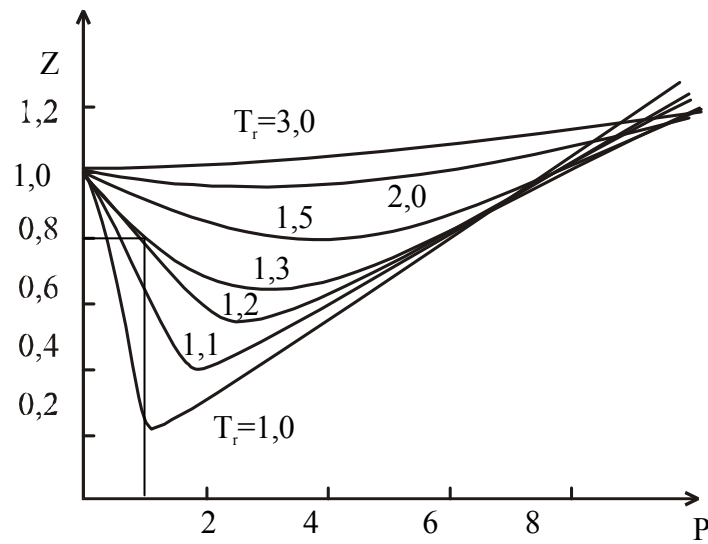


**Primer 9.** Odrediti zapreminu koju zauzima 1 mol kiseonika na  $-88^{\circ}\text{C}$  i na pritisku od  $45,3 \cdot 10^5 \text{Pa}$ , ako je kritična temperatura  $154,4 \text{ K}$  a kritični pritisak  $5,04 \cdot 10^6 \text{Pa}$ , ako je dat grafik  $Z=f(P_R)$  za različito  $T_R$ .

**Rešenje:**

Prema Van der Valsovoj jednačini zapremina se računa na osnovu faktora stišljivosti. Faktor stišljivosti se očitava sa krive iz vrednosti za redukovani pritisak i temperaturu:

$$T_R = \frac{T}{T_c} = 1,2 \quad P_R = \frac{P}{P_c} = 0,9 \quad Z = 0,8 \quad V = Z \frac{RT}{P} = 2,72 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$



**Primer 10:** Gasovi A, B, C i D se ponašaju prema Van der Valsovoj jednačini sa konstantama  $a$  i  $b$  datim u tablici:

Gas	A	B	C	D
$a$ (barm <sup>6</sup> mol <sup>-2</sup> )	6	6	20	0,05
$b$ (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0,0250	0,15	0,10	0,02

- Koji gas ima najvišu kritičnu temperaturu?
- Koji gas ima najveće molekule ?
- Koji gas je najpribližniji idealnom gasnom stanju na STP?

**Rešenje:**

- Pošto je  $T_{c\infty} \propto a/b$ , gas A ima najveće  $a$  i najmanje  $b$ , to on ima najvišu  $T_c$ .
- Veličina molekula je određena konstantom  $b$ , pa gas B ima najveće molekule.
- Gas koji ima najniže kritičnu temperaturu i pritisak najbliži je IGS. Kako je  $T_{c\infty} \propto a/b$  i  $P_{c\infty} \propto a/b^2$  to je gas D najbliži IGS

**Primer 11.** Za gas, koji se pokorava Van der Valsovoj jednačini i ima  $P_c=30$  bar,  $T_c=473$  K, kompresioni faktor  $PV/RT$  je veći od jedan za uslove:

A)

a)  $P=50$  bar     $T=523$  K

b)  $P=1$  bar     $T=373$  K

c)  $P=500$  bar     $T=773$  K

Gas će se približavati idealnosti pri:

B)

a) niskoj  $T$

b) niskoj gustini

c) niskom kompresionom faktoru

d) ni jedno

C) Izračunati konstantu  $b$  (L/mol) za ovaj gas.

## Rešenje:

A)  $Z$  je veće od jedan pri najvišem pritisku i najvišoj temperaturi, tj. 500 bar i 773 K koje su veće od kritičnih

B) Gas se približava idealnosti pri niskoj gustini tj. pritisku

C) Iz vrednosti kompresionog faktora u kritičnoj tački može da se nađe konstanta  $b$ :

$$\frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad b = \frac{V_c}{3} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{8,314 \cdot 473}{8 \cdot 30 \cdot 10^5} = 0,000164 \text{ m}^3 / \text{mol} = 0,164 \text{ L} / \text{mol}$$

- **Primer 12.** Za gasoviti CO<sub>2</sub> van der Valsove konstante su  $b = 0,04286 \text{ l mol}^{-1}$  i  $a = 3,658 \text{ bar l}^2 \text{ mol}^{-2}$ . Na kojoj temperature će drugi virijalni koeficijent biti jednak nuli

**Rešenje:**

**$B(T)=0$  za  $T=T_B$**

$$T_B = \frac{a}{Rb} = \frac{3,658 \text{ bar l}^2 \text{ mol}^{-2}}{8,314 \cdot 0,04286 \text{ l mol}^{-1}} = 1026,6K$$

**Primer 13.** Gas NO ima  $P_c=64$  bar,  $T_c=177$  K  
a gas  $\text{CCl}_4$  ima  $P_c=45$  bar i  $T_c=550$  K.

- A) Koji gas ima manju konstantu  $b$ ?
- B) Ima manju vrednost konstante  $a$ ?
- C) Ima veću kritičnu zapreminu?
- D) Se skoro idealno ponaša na 300K i 10 bar-a ?

## Rešenje:

$$\text{A) Kako je: } V_c = 3b \quad P_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

to je  $b$  srazmerno odnosu  $T_c/P_c$ . Kako je:

$$\left(\frac{T_c}{P_c}\right)_{NO} \propto \frac{177}{64} = 2,76 \quad \left(\frac{T_c}{P_c}\right)_{CCl_4} \propto \frac{550}{45} = 12,22 \quad b_{NO} < b_{CCl_4}$$

B) Kako je konstanta  $a$  srazmerna odnosu  $T_c^2/P_c$  to je:

$$\left(\frac{T_c^2}{P_c}\right)_{NO} \propto \frac{177^2}{64} = 489,5 \quad \left(\frac{T_c^2}{P_c}\right)_{CCl_4} \propto \frac{550^2}{45} = 6722,2 \quad a_{NO} < a_{CCl_4}$$

C)  $V_c(CCl_4) = 38,1 \cdot 10^{-5} m^3$   $V_c(NO) = 8,61 \cdot 10^{-5} m^3$

$$V_c(CCl_4) > V_c(NO)$$

D) Gas NO je bliži idealnom ponašanju na 300K jer je ta temperatura veća od njegove kritične temperature.



- Primer 14. Izraziti  $\alpha$  (kubni koeficijent širenja) i  $\kappa_T$  (koeficijent izotermske kompresibilnosti)
- (i) za idealan gas (ii) za gas za koji važi jednačina stanja:  $p(V_m - b) = RT$ .

Rešenje:

$$(i) \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad V = \frac{RT}{P} \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P} \quad \alpha = \frac{P}{RT} \cdot \frac{R}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \quad \kappa_T = -\frac{P}{RT} \cdot \left( -\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

$$(ii) \quad V = \frac{RT}{P} + b = \frac{RT + Pb}{P} \quad \frac{1}{V} = \frac{P}{RT + Pb} \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}$$

$$\alpha = \left( \frac{P}{RT + Pb} \right) \left( \frac{R}{P} \right) = \frac{R}{RT + Pb} = \frac{R}{VP}$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \quad \kappa_T = \left( -\frac{P}{RT + Pb} \right) \left( -\frac{RT}{P^2} \right) = \frac{RT}{P^2 V}$$

- Primer 15. Odrediti P i T pri kojima će a) NO koji ima  $P_c=64\text{bar}$  i  $T_c = 177\text{K}$  i b)  $\text{CCl}_4$  koji ima  $P_c=45\text{bar}$  i  $T_c=550\text{K}$  biti u stanju korespondentnom stanju jednog mola  $\text{N}_2$  na pritisku od 1bar i temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ . Kritične vrednosti za azot su  $P_c=33,54\text{bar}$  i  $T_c=126,3\text{K}$ .

Rešenje: 
$$P_R = \frac{P}{P_c} = \frac{1\text{bar}}{33,54\text{bar}} = 0,0298 \quad T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{298,15\text{K}}{126,3\text{K}} = 2,36$$

a) 
$$P(\text{NO}) = P_c P_R = 64\text{bar} \cdot 0,0298 = 1,91\text{bar}$$

$$T(\text{NO}) = T_c T_R = 177\text{K} \cdot 2,36 = 417,72\text{K}$$

b) 
$$P(\text{CCl}_4) = P_c P_R = 45\text{bar} \cdot 0,0298 = 1,34\text{bar}$$

$$T(\text{CCl}_4) = T_c T_R = 550\text{K} \cdot 2,36 = 1298\text{K}$$

# Primer 16.

- Jednačina stanja za 1 mol nekog gasa je:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V}$$

- gde su  $a$  i  $b$  konstante različite od nule. Utvrditi
- da li gas ima kritičnu tačku ili ne.

# Rešenje

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2} \quad \frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{2a}{V^3}$$

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{a}{V_c^2} \quad \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{2a}{V_c^3}$$

$$\frac{V_c-b}{2} = \frac{V_c}{2} \quad b \neq 0 \rightarrow \frac{V_c-b}{2} \neq \frac{V_c}{2}$$