

GÁZOK, GÁZOK ÁLLAPOTEGYENLETEI

- nem rendelkeznek meghatározott alakkal
- térfogatukat is könnyen változtatják
- a rendelkezésre álló teret kitöltik



Oka: az alkotó egyedek közötti kölcsönhatások gyengék!

Vigyázat! Minden gáz kondenzálható.



Gázokban a kölcsönhatások gyengék a termikus energiákhoz (E_{tr} , E_{rot} , E_{vib}) képest!

- részecskék mozgása rendezetlen
- átlagos távolságuk sokszorosán nagyobb a kondenzált fázisokhoz képest
- gázok-gőzök megkülönböztetése: a gáz-folyadék kondenzálódás önkéntessége alapján.

BEVEZETÉS: A GÁZOK VISELKEDÉSE ALAPJÁN FELÁLLÍTHATÓ HŐMÉRSÉKLETI SKÁLA

Empírikus hőmérsékleti skálák egy referencia test valamely fizikai tulajdonságával kapcsolatban:

Gabriel Fahrenheit (német fizikus, 1686-1736)

Ole Christensen Roemer (dán csillagász, 1644-1710)

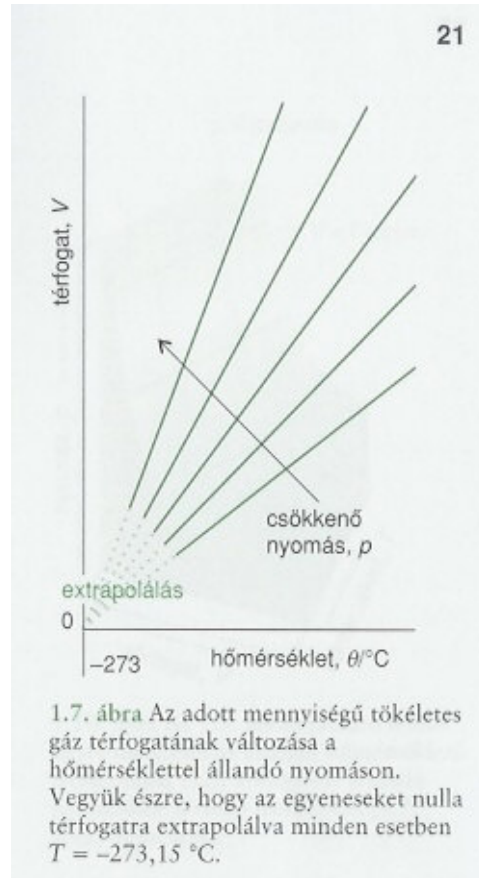
Anders Celsius (svéd csillagász, 1701-1744)

Gázok viselkedésének tanulmányozása egy új hőmérsékleti skálához vezet!

Charles törvény: (Jacques Charles, francia fizikus, 1746-1823)

V arányos Θ -val, $V = konst \times \Theta + b$

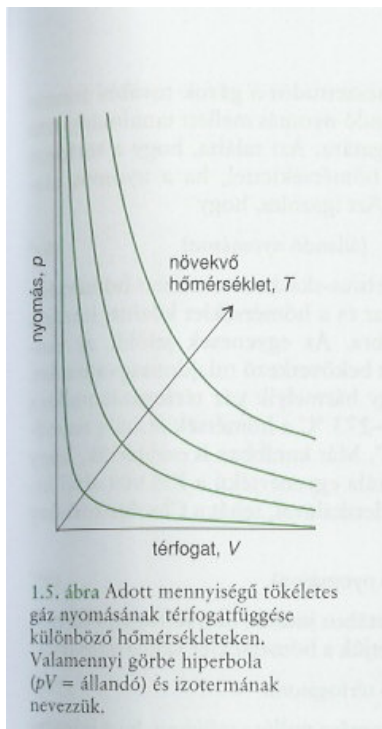
Térfogat az empirikus hőmérséklet függvényében:
(állandó p -n, izobárok) (ÁBRA: Atkins 1.7.)



A Θ tengely metszete $V=0$ -nál meghatározza Θ és T kapcsolatát!
Ugyanígy $p - \Theta$ arányosság is felírható (állandó V -n, izochorok)!

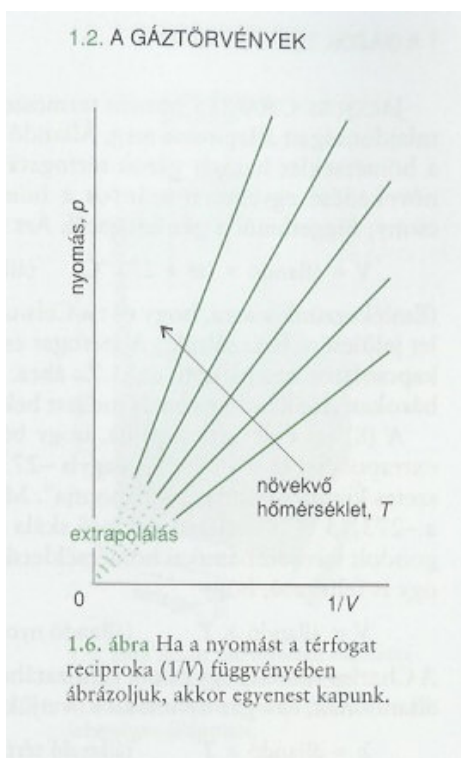
BEVEZETÉS: TOVÁBBI TAPASZTALAI TÖRVÉNYEK

Boyle törvény: (Robert Boyle, angol fizikus, 1627-1691)
állandó T -n (Θ -n), a pV szorzat állandó



p - V függése: hiperbolák – izotermák (ÁBRA: Atkins 1.5.)

Emlékezzünk a hőmérséklet definíciójára: ott a görbék nem feltétlenül hiperbolák, nem kell ideális gáz a definícióhoz!



p - $1/V$ függvény: lineáris összefüggés (egyenes egyenlete, független változó) (ÁBRA: Atkins 1.6.)

IDEÁLIS GÁZ – FENOMENOLOGIKUS KÖZELÍTÉS, AZ EGYESÍTETT GÁZTÖRVÉNY

- történetileg legfontosabb modell: ideális gáz
- Állapotegyenlete (egyesített gáztörvény):

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

R : gázállandó, $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Bocsánat! Mi is itt T ? A termodinamikai hőmérséklet! Skáláját csak később definiáljuk, de azt már most elfogadhatjuk, hogy lesz egy Θ - T egyértelmű függvénykapcsolat!

- Átalakítva:

$$\frac{V}{n} = V_m = \frac{RT}{p}$$

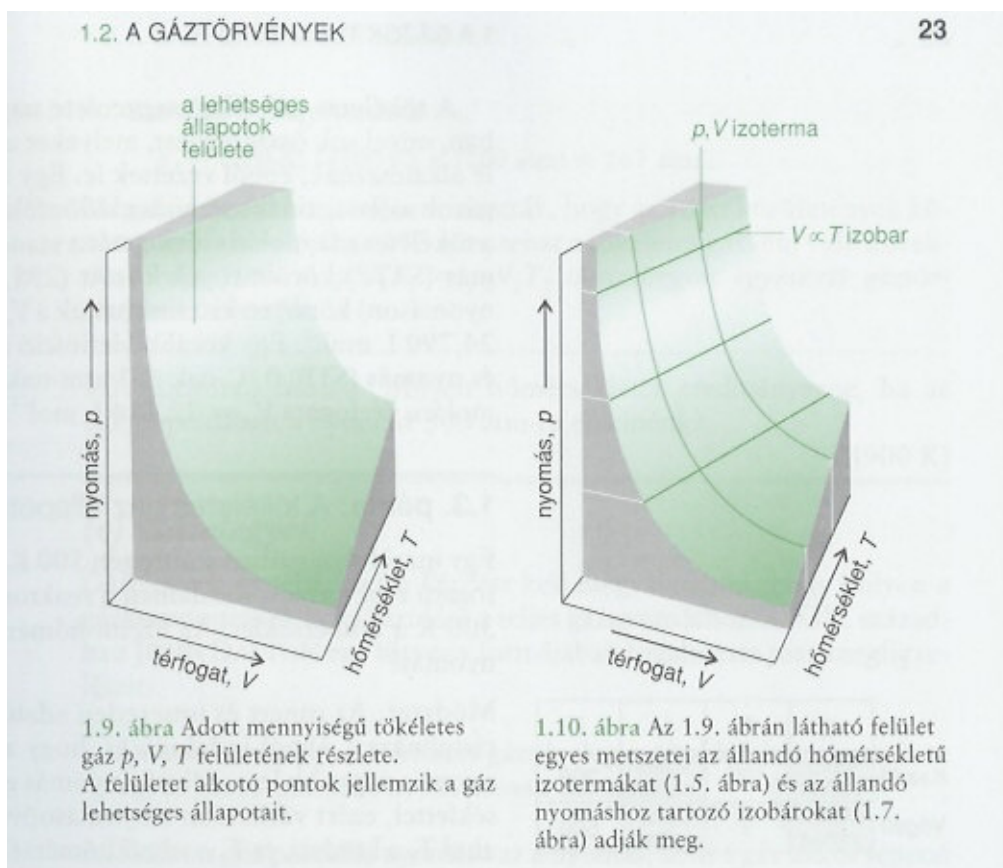
Emlékezzünk: $I_3 = f(I_1, I_2)$

$$\downarrow$$
$$V_m = f(T, p)$$

- Tapasztalati törvény – történeti úton

Figyelem: a fenti ábrák az állapotegyenlethez tartozó felület metszetei!

ÁBRA: Atkins 1.9., 1.10.



Fenomenologikus közelítés: ha $p = \frac{nRT}{V}$ akkor a gáz ideális!

Jelentősége korlátozott: TD-ban nincs kitüntetett szerepe, az ideális gáz fogalma nem alapvető a TD-ban (lásd T definíciója)

a TD persze jól alkalmazható az ideális gázokra

TD-i definícióját később látjuk majd.

MATEMATIKAI KÖZBEVETÉS: TELJES DIFFERENCIÁL FOGALMA

A teljes differenciált a többváltozós függvények differenciálása kapcsán vezethetjük be:

$$df = \sum_{k=1}^n f'_{x_k} dx_k,$$

ahol

df az f függvény infinitezimális megváltozása egy adott $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ pontban a független változók infinitezimális $dx_1 = x_1 - x_1^0, dx_2 = x_2 - x_2^0, \dots, dx_n = x_n - x_n^0$ megváltoztatására, míg

$$f'_{x_k} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \right)_{x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_n}$$

az adott pontban.

Geometriai értelmezése:

A teljes differenciál az f függvény megváltozása, ha az f függvény gráfját (kétdimenziós esetben felületét) $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ pontbeli érintősíkjával helyettesítjük.

Miért érdekes?

Többváltozós függvényekkel gyakran találkozunk majd (pl. állapotegyenletek), s kíváncsiak lehetünk arra, hogy mi történik ezekkel a függvényekkel, ha a változókat kis mértékben megváltoztatjuk (Változást vizsgálunk, nem egyensúlyt? Emlékezzünk a TD kérdésvetéseire!)

Példa: ideális gáz állapotegyenlete

$$\frac{V}{n} = V_m = \frac{RT}{p}$$

Tehát: $V_m = f(T, p)$

A moláris térfogat teljes differenciálja (ez általános, két változó esetében!):

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp,$$

ahol az ideális gáz állapotegyenletéből

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = -\frac{RT}{p^2}.$$

Így az ideális gáz moláris térfogatának teljes differenciálja:

$$dV_m = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp$$

IDEÁLIS GÁZ – MIKROSZKÓPIKUS KÖZELÍTÉS, A GÁZOK KINETIKUS MODELLJE

Emlékezzünk a legegyszerűbb potenciálra (ez egy klasszikus modell)!

- részecskék tömege m
- részecskéknek nincs térfogata
- részecskék között nincs kölcsönhatás
- az ütközés a fallal rugalmas (egymással gyakorlatilag nincs ütközés)
- részecskék egy a élhosszúságú, merev falú dobozban, a kocka falai merőlegesek a tengelyekre

Elemi levezetés:

Egy részecske sebessége x -irányban: v_x .

Fallal való ütközése után: $-v_x$.

Ütközés során történő impulzus változása: $\Delta p_x = 2mv_x$.

Δt idő alatt $\Delta l = v_x \Delta t$ távolságnál közelebbi részecskék a falba ütköznek.

Ha a fal felülete A , a $\Delta V = Av_x \Delta t$ térfogatelemben található részecskék ütköznek a falba.

A dobozban a részecskesűrűség: $\rho = nN_A/V$.

Avogadro állandó: $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Δt idő alatt tehát $N_{\text{ütk}} = (nN_A/V) \cdot (Av_x \Delta t)$ számú részecske ütközik a falnak.

Balra mozgás-jobbra mozgás figyelembevétele után Δp_x változási sebessége az

$$\text{eltelt } \Delta t \text{ alatt: } F_x = \frac{nMAv_x^2}{V}.$$

$$\text{Azaz a nyomás: } p = \frac{nMv_x^2}{V}.$$

$$\text{Pontosítás az átlagsebességekkel: } p = \frac{nM \langle v_x^2 \rangle}{V}$$

$$\text{Kiterjesztés három dimenzióra: } p = \frac{1}{3} \frac{nMw^2}{V} = \frac{1}{3} \frac{Mw^2}{V_m}, \text{ azaz } pV = \frac{1}{3} nMw^2$$

$$\text{Mi a } w^2? \quad w^2 = \langle v^2 \rangle$$

Óvatosan kezeljük a gyökét!

Következmények:

Összehasonlítás az ideális gáz állapotegyenletével: $w = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{1/2}$

A hőmérséklet a kinetikus elmélet szerint: $T = \frac{1}{3} \frac{Mw^2}{R}$

Az ideális gáz moláris belső energiája (csak a translációból származik):

$$U_m = \frac{1}{2} Mw^2 = \frac{3}{2} RT$$

Egyetlen mozgási szabásági fokra jutó energia: $\varepsilon_{tr,x} = \frac{1}{2} kT$

Boltzmann-állandó: $k = \frac{R}{N_A} = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
--

Ebből származik az ekvipartíció elve:

- a mozgási módusok alapvetően egyenértékűek
- minden kvadratikus energiatagot tartalmazó hozzájáruláshoz $\frac{1}{2} kT$ átlagenergia tartozik

Vigyázat: az elv a klasszikus fizikán alapul! Nem veszi figyelembe a világ kvantált mivoltát! Később ...

Megjegyzés: a sebességnek (transzlációs állapotok energiájának) eloszlása van, mint ahogy az összes többi mozgási módus energiájának is – ez lesz a Maxwell-Boltzmann sebességeloszlás!