

## REÁLIS GÁZOK ÁLLAPOTEGYENLETEI – FENOMENOLOGIKUS KÖZELÍTÉS

Számos modell – gondoljunk a potenciálokra! Fő eltérés az ideális gáz modelljétől: *méret és kölcsönhatás*



Makroszkópikus következmény: számos állapotegyenlet (ld. RM-jegyzet + Atkins).

Eltérés makroszkópikus jellemzése: kompressziós (kompresszibilitási, compressibility factor) tényező és fugacitás.

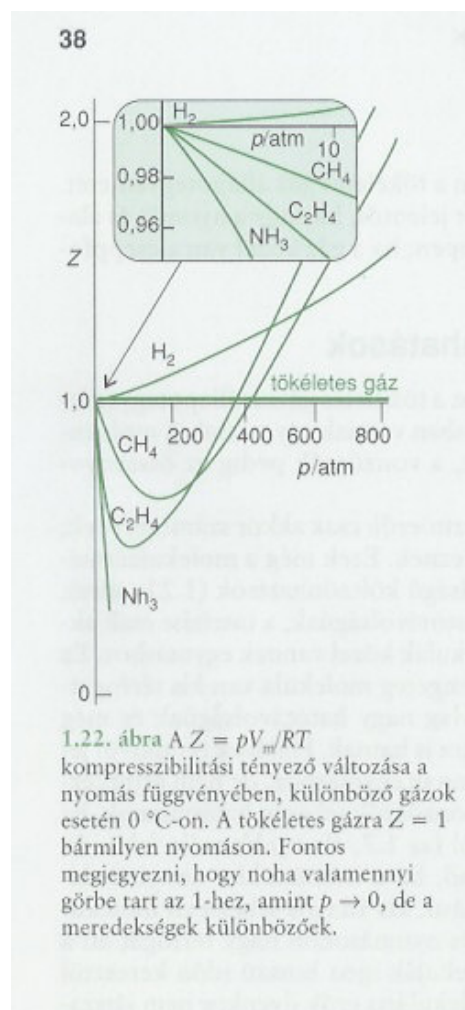
Fugacitás: később.

Kompressziós tényező:

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

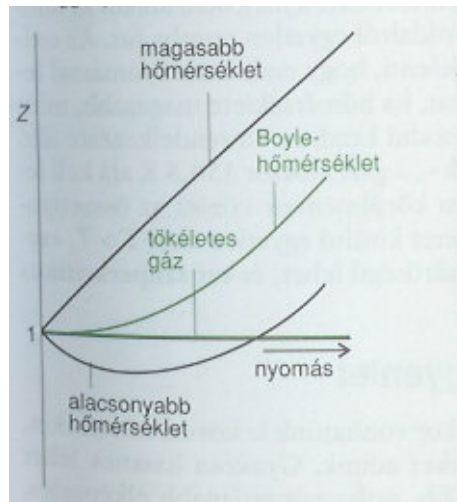
1. Tökéletes gáz vs. reális gáz viselkedés: Z nyomásfüggése

ÁBRA: 1.22. Atkins



## 2. A kompressziós tényező $Z$ -vel való változása

ÁBRA: 1.24. Atkins



- ha  $p \rightarrow 0$ , akkor  $Z \rightarrow 1$ , de
- $Z=1$  nem jelent szükségszerűen ideális gázt!
- $dZ/dp \rightarrow 0$  nem szükségszerű, ha  $p \rightarrow 0$ ! (vagyis  $p \rightarrow 0$ -nál a reális gázok nem minden tulajdonsága lesz azonos az ideális gávéval!
- azt a  $T$ -t, amelyen  $dZ/dp \rightarrow 0$ , ha  $p \rightarrow 0$ , Boyle-hőmérsékletnek nevezzük.

Tehát óvatosság szükséges a  $Z$  értelmezésénél!

### Állapotegyenletek diszkussziója: a van der Waals egyenlet

$$\left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

- Az ideális gáz nyomása nagyobb lenne a mért  $p$ -nél (ui. itt van vonzás).
- Az ideális gáz térfogata kisebb lenne (ui. itt a részecskéknek van térfogata)

Molekuláris kép:

$a$ : a kölcsönhatásra jellemző állandó (pl. dipól-dipól kölcsönhatás)

$b$ : részecskék saját térfogata

Az egyszerűsített van der Waals egyenlet:

$$pV_m = RT + bp - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

ha  $p$  kicsi és  $V_m$  nagy

$$pV_m = RT + bp - \frac{a}{V_m},$$

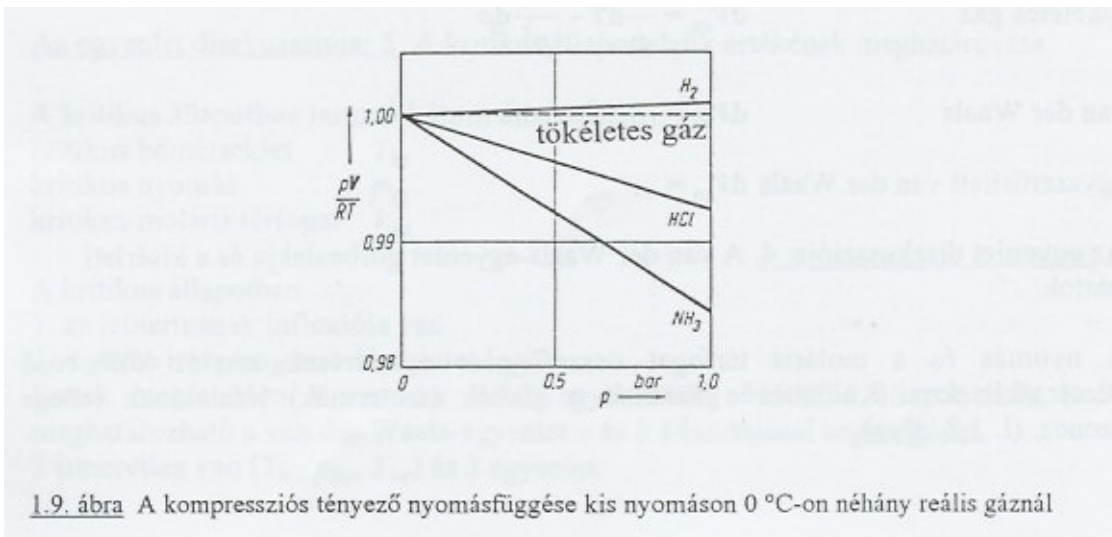
majd használva az ideális gáz  $V_m$  kifejezését:

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p$$

Ez egy egyenes egyenlete!

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)p$$

ÁBRA: RM 1.9.



Merekség: negatív, pozitív vagy nulla lehet. Ebből a Boyle-hőmérséklet:

$$T_B = \frac{a}{Rb}$$

## Állapotegyenletek diszkussziója: a viriálegyenlet

$$pV_m = RT + (b'-a)\frac{1}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2} + \dots,$$

vagy

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + \dots$$

Hatványsorok: magasabb rendű tagok bevonásával pontos leírás adható.

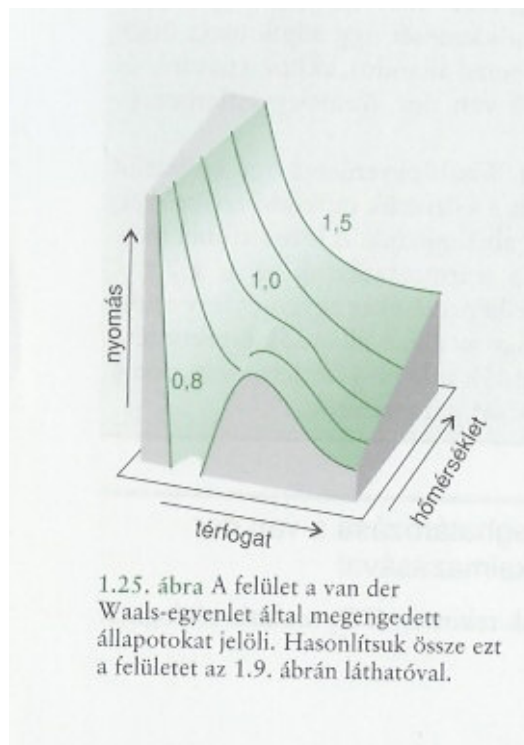
## Állapotegyenletek diszkussziója: parciális deriváltak

A teljes differenciál kifejezéséhez szükséges parciális deriváltak levezethetők ...  
Melyek ezek?

## Állapotegyenletek diszkussziója: a van der Waals egyenlet felülete

1. A teljes felület: az állapotegyenlet által megengedett állapotok

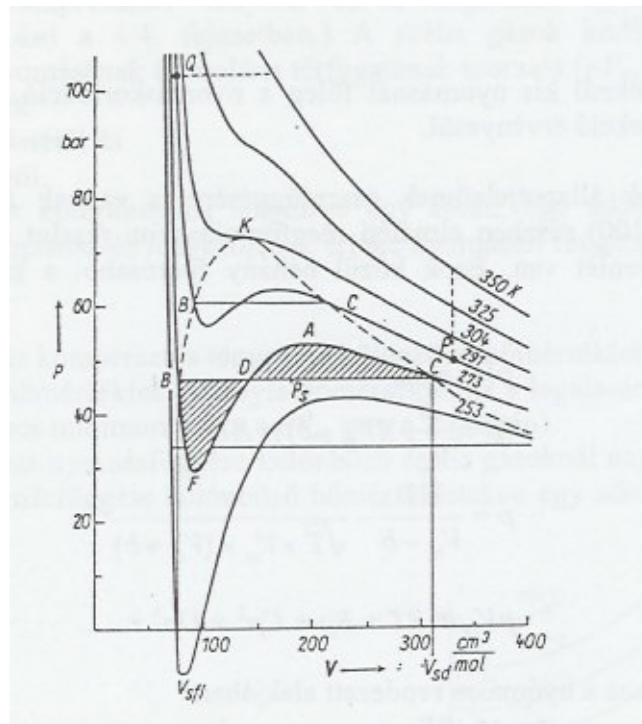
ÁBRA: Atkins 1.25.



Megjegyzés: a három halmazállapotot tartalmazó felület része ...

## Izotermák elemzése

ÁBRA: RM. 1.8.



- Monoton görbék: gázállapotot írnák le.
- Másodrendű (vízszintes) inflexióval rendelkező görbék: kritikus állapotnak felel meg.  
Kritikus állapot: az az állapot, amelyben már éppen eltűnik a különbség a folyadék és a gáz halmazállapot között. Három állapotjelző tartozik a kritikus állapothoz:  $T_{kr}$ ,  $p_{kr}$  és  $V_{kr}$ .
- Szélsőértékkel rendelkező görbék: nagy térfogatoknál gázállapotot, kis térfogatoknál folyadékállapotot írnak le. A visszafordulás irreális (műtermék), helyettesítése a Maxwell-féle szerkesztéssel történik.

## Állapotegyenletek diszkussziója: a kritikus állapotjelzők

A kritikus állapotjelzők kifejezhetők a kritikus állapotot meghatározó matematikai feltételekből.

1. a van der Waals egyenlet
2. a kritikus izoterma másodrendű inflexiós pontja

Egyenletekkel kifejezve:

1.  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$
2.  $\frac{dp}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0$
3.  $\frac{d^2p}{dV_m^2} = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0$

Három egyenlet – három ismeretlen. Megoldásai:

$$V_{kr} = 3b$$
$$p_{kr} = \frac{a}{27b^2}$$
$$T_{kr} = \frac{8a}{27Rb}$$

Fordítva is működik: kritikus adatokból (mérhetők) van der Waals állandók meghatározhatók,  $R$  kifejezhető.

Így:

$$b = \frac{V_{kr}}{3}$$
$$a = 3p_{kr}V_{kr}^2$$
$$R = \frac{8}{3} \frac{p_{kr}V_{kr}}{T_{kr}}$$

## Redukált állapotjelzők és a megfelelő állapotok tétele

Redukált állapotjelzők

$$X_{red} = \frac{X}{X_{kritikus}}, \text{ ahol } X \text{ egy állapotjelző.}$$

Redukált állapotjelzők közötti általános összefüggés a megfelelő állapotok tétele. Eszerint a reális gázok azonos redukált nyomást fejtenek ki, ha a redukált hőmérsékletük és a redukált térfogatuk azonos.

A van der Waals egyenlet segítségével,

$$- \text{ a } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \text{ alakból kiindulva,}$$

- a  $p = p_{red} \times p_{kr}$ , stb. kifejezést használva, majd

- beírva  $a$ ,  $b$  és  $R$  van der Waals egyenletből kifejezett értékét

megkapjuk a

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

alakú redukált állapotegyenletet, mely látszólag nem tartalmaz az egyes gázokra vonatkozó egyedi adatokat.

További szabályok állíthatók fel a kompressziós tényezőre, a gázok állapotegyenletére kritikus állapotban, valamint a folyadékok redukált forráspontjára (Guldberg-Guy szabály):

$$Z_{kr} = \frac{3}{8}$$

$$pV_m = \frac{3}{8} RT$$

$$\frac{T_{fp}}{T_{kr}} = \frac{2}{3}$$

## Megfelelő állapotok tétele: Molekulaszerkezeti érvelés

### -Atom-atom ütközési kísérletek

#### Nemesgáz potenciálok:

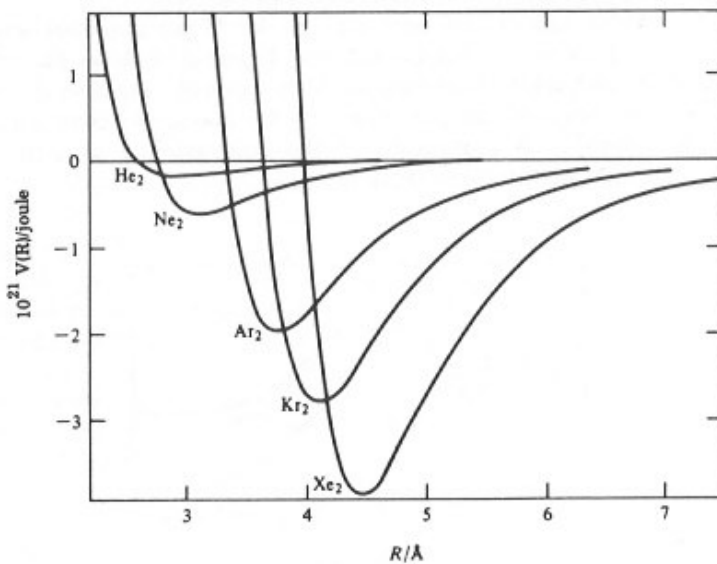


Fig. 3.16. Potential energy curves  $V(R)$  for homonuclear rare-gas dimers derived from experiments on the elastic scattering of crossed beams of rare gases. [Adapted from J. M. Farrar, T. P. Schafer, and Y. T. Lee, in *Transport Phenomena*, A.I.P. Conference Proceedings, No. 11 (1973), J. Kestin, ed.]



## Megfelelő állapotok tételének illusztrációja

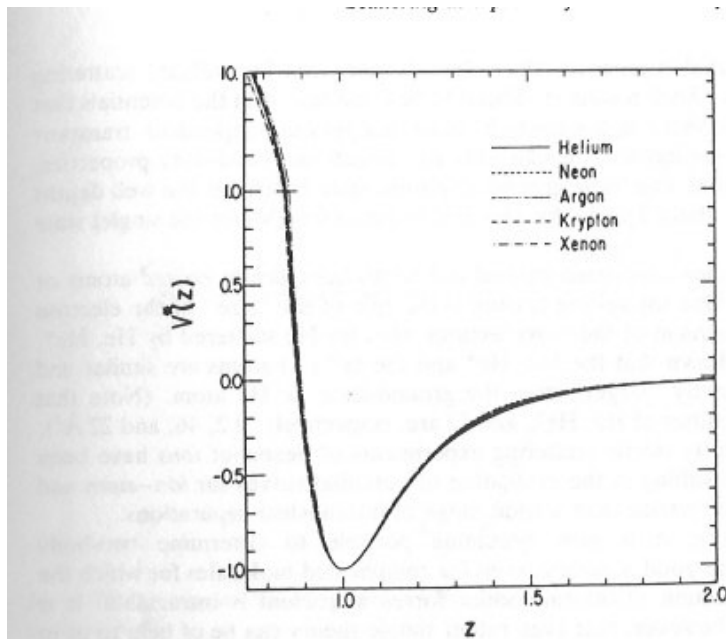


Fig. 3.17. "Reduced" potentials for homonuclear rare-gas pairs. Here the reduced potential  $V^* = V/\epsilon$  is plotted versus the reduced separation  $z = R/R_e$ ,  $\epsilon$  and  $R_e$  are the well depth and separation at the minimum of the potential. (Same source as in Fig. 3.16.) For a thorough review, see Maitland et al. (1981).



gázok azonos redukált nyomást fejtenek ki, ha a redukált tf. és redukált  $T$  azonos

$$p^* = \frac{p}{p_c} \quad V^* = \frac{V_m}{V_c} \quad T^* = \frac{T}{T_c}$$



⇐ megfelelő állapotok tétele

$$\left( z = \frac{R}{R_e}, \quad V^* = \frac{V}{\epsilon} \right)$$



Második viriál tényező hőmérsékletfüggése szinte azonos rájuk! (redukált alakjában!)