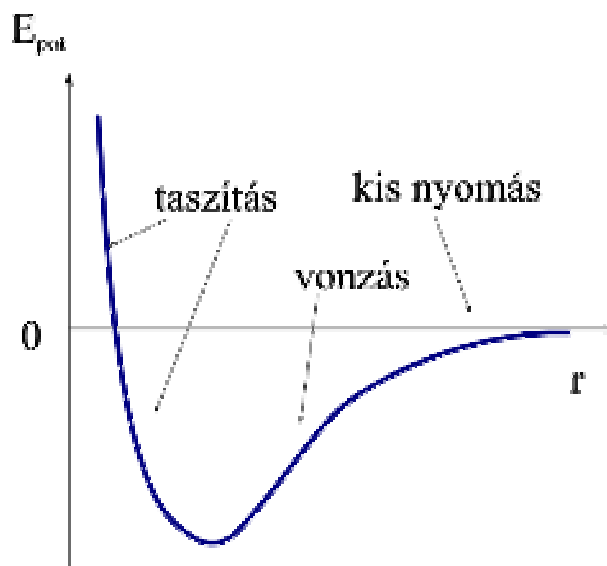


9. Reális gázok *

A tökéletes gáztörvényt egyszerűsége folytán széles körben alkalmazzuk. Légköri nyomáson, alatta és nem túl sokkal felette a legtöbb gázra jól használható, a számításokban nem követünk el néhány százaléknál nagyobb hibát. Nem szabad azonban elfeledkeznünk arról, hogy a tökéletes gáztörvény valóságos gázokra szigorúan véve csak zérus nyomásra extrapolálva érvényes.

A 9.1. ábrán két részecske kölcsönhatási energiáját látjuk a közöttük lévő távolság függvényében. Ha ez a távolság nagyon nagy (nagyon kis nyomás), akkor a potenciális energia nulla. Ez felel meg a tökéletes gáznak. Ahogy a molekulák (vagy atomok) közelednek egymáshoz, először a vonzó erők, majd nagyon kis távolságnál a taszító erők válnak uralkodóvá.



9.1. ábra. Két részecske kölcsönhatási energiája a távolságuk függvényében

Sokféle állapotegyenletet dolgoztak ki reális gázokra. A leghíresebb a van der Waals-egyenlet. Előnye a viszonylagos egyszerűsége (csak két konstans tartalmaz), hátránya, hogy nem elég pontos. Szintén van der Waals nevéhez fűződik a megfelelő állapotok tétele, amelynek alapján szerkeszthető egy többé-kevésbé minden gázra érvényes diagram.

*A kék színnel írt anyagrészeket csak emelt szintű vizsgán kérjük számon.

9.1. A reális gázok állapotegyenlete (Van der Waals- és viriál állapotegyenlet)

Van der Waals két konstans bevezetésével módosította a tökéletes gázokra vonatkozó állapotegyenletet. Ezekkel figyelembe vette a molekulák saját térkitöltését és a közöttük fellépő vonzó kölcsönhatásokat.

A molekulák mozgásához kisebb térfogat áll rendelkezésre, mintha pontszerűek lennének. Ezt egy b térfogati korrekcióval vesszük figyelembe, amelyet levonunk a moláris térfogattól. Így első lépésben a következőképpen módosítjuk a tökéletes gáztörvényt:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \quad (9.1)$$

A vonzó erők hatására a molekulák időlegesen összekapcsolódnak, és molekulapárokat (dimereket) képeznek, ami a nyomás csökkenését eredményezi, mert időlegesen lelassulnak ezek a molekulák. A molekulapárok képződését a következő „reakcióegyenlettel” szemléltetjük:



Ennek a reakciónak a koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandója: $K_c = [M_2]/[M]^2$. A molekulapárok koncentrációja $[M_2] = K \cdot [M]^2$. A nyomás csökkenése eszerint a koncentráció négyzetével arányos. (A dimerek koncentrációja sokkal kisebb, mint a monomereké, ezért a monomerek koncentrációját egyenlőnek vehetjük a gáz koncentrációjával.) Mivel a koncentráció a móltérfogat reciproka, a nyomáskorrekciót kifejező tag nevezőjében szerepel a moláris térfogat négyzete:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (9.2)$$

Ez a van der Waals-egyenlet. Rendezzük át úgy, hogy hasonlítson a $p \cdot V_m = R \cdot T$ összefüggéshez.

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (9.3)$$

A korrekciós tagok előjelei kifejezik, hogy a vonzó kölcsönhatás miatt a nyomás kisebb, a molekulák saját térkitöltése miatt a moláris térfogat nagyobb, mint tökéletes viselkedés esetén. Végezzük el a $V_m = V/n$ helyettesítést.

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot \left(\frac{V}{n} - b\right) = R \cdot T \quad (9.4)$$

A bal oldalon a második tényezőt közös nevezőre hozzuk, és n -et átvisszük a másik oldalra.

$$\left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (9.5)$$

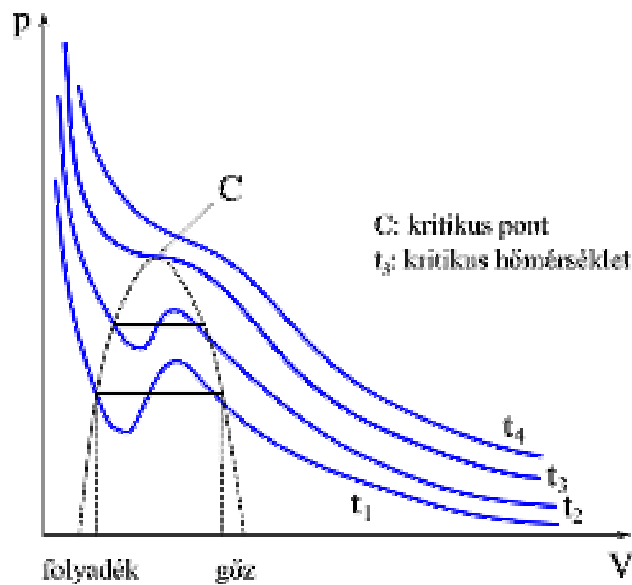
A (9.2) – (9.5) összefüggések ugyanannak a van der Waals-egyenletnek a különböző alakjai. Összehasonlítva (9.3)-at (9.5)-tel látjuk, hogy ha nem egy, hanem n mol anyagra írjuk fel az egyenletet, az a konstans n^2 -tel, b -t n -nel kell szorozni.

Bár a fenti gondolatmenet szerint az egyenlet a és b konstansának adtunk valamiféle fizikai értelmet, ezeket mégis empirikusan állapítják meg. Illesztéssel meghatározzák azokat az a és b értékeket, amelyek legjobban visszaadják a kísérleti nyomás – térfogat – hőmérséklet adatokat. Néhány vegyület van der Waals-konstansait a 9.1. táblázat tartalmazza.

9.1. táblázat. Néhány anyag van der Waals konstansai

Anyag	a [m ⁶ Pa mol ⁻²]	b [m ³ mol ⁻¹]
hidrogén	0,02476	2,661·10 ⁻⁵
hélium	0,003457	2,37·10 ⁻⁵
oxigén	0,1378	3,183·10 ⁻⁵
nitrogén	0,1408	3,913·10 ⁻⁵
szén-dioxid	0,3640	4,267·10 ⁻⁵
ammónia	0,4225	3,707·10 ⁻⁵
metán	0,2283	4,278·10 ⁻⁵
etán	0,5562	6,38·10 ⁻⁵
etanol	1,218	8,407·10 ⁻⁵
benzol	1,824	11,54·10 ⁻⁵

A van der Waals-egyenlet a térfogatra nézve harmadfokú. Ennek az a következménye, hogy van olyan nyomás, amelyhez három különböző térfogat tartozik, és a megszerkesztett $p - V$ izotermáknak maximumuk és minimumuk is van. Ez fizikailag nem lehetséges, a térfogat csökkentésével (állandó hőmérsékleten) nem csökkenhet a nyomás. Ezek az ellentmondások a modell durvaságából következnek. Úgy kerülhetünk közelebb a valósághoz, hogy az izotermák fekvő S alakú részeit vízszintes egyenesekkel helyettesítjük (9.2. ábra). Az egyenesek mentén állandó hőmérsékleten és nyomáson változik a térfogat, ami a fázis-átalakulásnak felel meg. Az egyenes szakasz jobb oldali végpontja a telített gőznek, a bal oldali végpontja a telített folyadéknak felel meg. Jobbról balra haladva a kondenzációt, balról jobbra a párolgást követhetjük nyomon. Az így módosított izotermák is csak kvalitatíve adnak számot a fázisátalakulásról. Azt pedig semmiképpen sem várhatjuk, hogy a van der Waals-egyenlet a folyadékállapotot helyesen írja le, mert a modellben mindössze a molekulapárok keletkezését vettük figyelembe. A valóságos izotermák a folyadéktartományban sokkal meredekebbek, ami azt jelenti, hogy a folyadékok nagymértékben összenyomhatatlanok.



9.2. ábra. A Van der Waals-egyenlet izotermái

Sok más állapotegyenlet létezik a reális gázok leírására. A legpontosabb a viriál állapotegyenlet, amely a kísérletileg mért adatokhoz illesztett hatványsor. Egy mol gázra:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \quad (9.6)$$

Ez az egyenlet lényegében a koncentráció (a moláris térfogat reciproka) függvényében felírt hatványsor. A konstansok a gáz típusától és a hőmérséklettől függenek. $B(T)$ -t második viriálkoefficiensnek, $C(T)$ -t harmadik viriálkoefficiensnek, stb. nevezzük. A $V_m = V/n$ helyettesítéssel felírhatjuk a viriál állapotegyenletet n mól gázra:

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + \frac{n \cdot B(T)}{V} + \frac{n^2 \cdot C(T)}{V^2} + \frac{n^3 \cdot D(T)}{V^3} + \dots \quad (9.7)$$

A viriál állapotegyenletet gázelegyekre is használjuk, ha rendelkezünk a gázelegyre vonatkozó (összetételfüggetlen) viriálkoefficienssekkel.

9.2. A megfelelő állapotok tétele

Annak kifejezésére, hogy mennyire tér el a reális gáz viselkedése a tökéletes gázétól, definiálták a **kompreszibilitási tényezőt**:

$$z = \frac{pV_m}{RT} \quad (9.8)$$

Ez egy dimenziómentes szám. Tökéletes gáz esetén $z = 1$. A neve kissé megtévesztő, mert ha z 1-nél nagyobb, az éppen azt jelenti, hogy a gáz kevésbé összenyomható, mint a tökéletes gáz. (Adott hőmérséklethez és nyomáshoz nagyobb moláris térfogat tartozik.) Ilyenkor a taszító erők dominálnak, ami nagyon nagy nyomásokon és magas hőmérsékleteken fordul elő. Közepesen nagy nyomáson és nem túl magas hőmérsékleten inkább a vonzó erők érvényesülnek. Így a gáz térfogata kisebb, mint ha tökéletes gáz lenne, a kompreszibilitási tényező kisebb 1-nél.

A kompreszibilitási tényező értékéből arra következtethetünk, hogy adott esetben mekkora hibával jár, ha a tökéletes gáz törvényt alkalmazzuk. Pl. $z = 0,5$ esetén ez a hiba 100 %. (Szerencsére atmoszferikus nyomás környezetében nem követünk el ilyen nagy hibát, mert a legtöbb gáz esetében z közel áll 1-hez.) A kompreszibilitási tényező függ a nyomástól, a hőmérséklettől, és attól, hogy milyen gázzal van szó: $z = z(T, p, \text{anyag minőség})$. Ha egy gáz moláris térfogatát elég sok hőmérsékleten és nyomáson megmérjük, akkor kiszámíthatjuk a $z = z(T, p)$ függvényt erre a gázra. Az adatokat táblázat vagy diagram formájában tárolhatjuk. Utóbbi esetben egy görbesereg formájában a kompreszibilitási tényezőt ábrázoljuk a nyomás függvényében különböző hőmérsékleteken (izotermák). Így minden gázra más-más táblázatot vagy diagramot kell használni.

Különböző gázok viselkedését nagymértékben hasonlóan találjuk, ha tulajdonságaikat nem a szokásos állapotjelzők, hanem az ún. redukált állapotjelzők függvényében vizsgáljuk. Ezek dimenziómentes számok, és úgy képezzük őket, hogy elosztjuk a nyomást a kritikus nyomással, a hőmérsékletet a kritikus hőmérséklettel, a moláris térfogatot a kritikus térfogattal. Így a redukált nyomás (π), redukált hőmérséklet (ϑ) és a redukált térfogat (φ) definíciói a következők:

$$\pi = \frac{P}{P_K} \quad \vartheta = \frac{T}{T_K} \quad \varphi = \frac{V_m}{V_K} \quad (9.9)$$

A megfelelő állapotok tétele szerint, **ha két gáz két redukált állapotjelzője megegyezik, akkor a harmadik is.** Jelöljük a kétféle gázt „A”-val és „B”-vel.

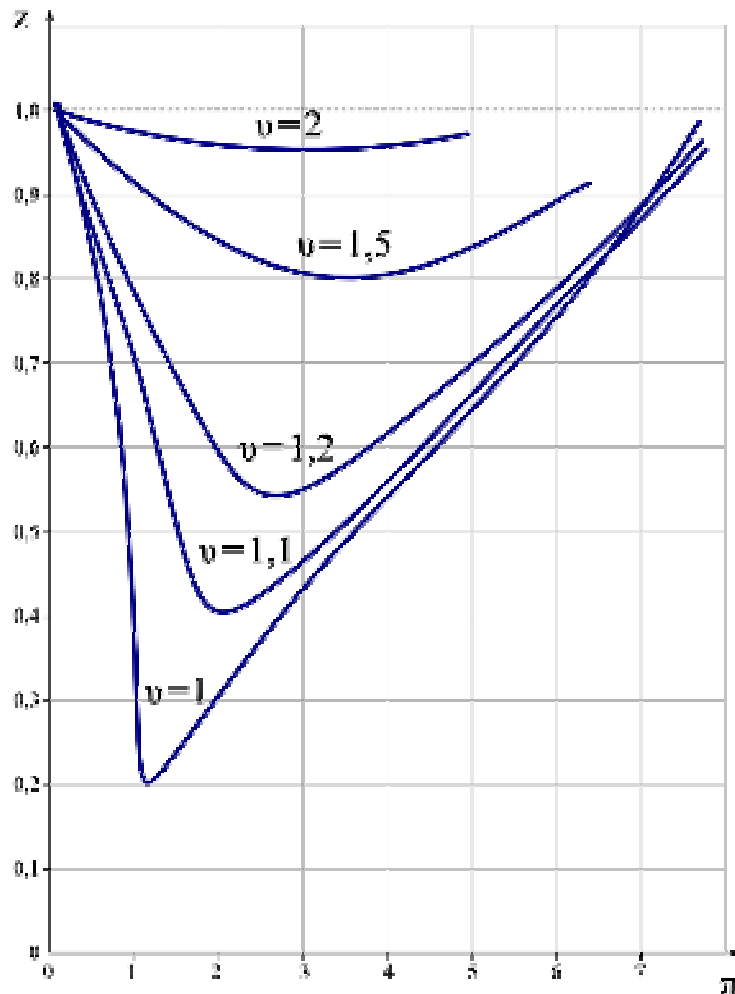
$$\text{Ha } \pi_A = \pi_B \text{ és } \vartheta_A = \vartheta_B, \text{ akkor } \varphi_A = \varphi_B \quad (9.10)$$

Úgy mondjuk, hogy ilyenkor a két gáz „megfelelő állapotban” van. A kompresszibilitási tényezőjük is közel azonos. Ennek következtében a megfelelő állapotok tételét így is megfogalmazhatjuk: **Ha két gáz redukált nyomása és hőmérséklete megegyezik (vagyis megfelelő állapotban vannak), akkor a kompresszibilitási tényezőjük is megegyezik.**

$$\text{Ha } \pi_A = \pi_B \text{ és } \vartheta_A = \vartheta_B, \text{ akkor } z_A = z_B \quad (9.11)$$

A megfelelő állapotok tétele nem szigorú természeti törvény, hanem inkább egy jól használható empirikus szabály. Lehetőséget ad arra, hogy szerkesszünk egy többé-kevésbé minden gázra érvényes **általánosított redukált kompresszibilitási diagramot**, amelyről a redukált nyomás és hőmérséklet ismeretében leolvashatjuk a kompresszibilitási tényezőt. Ilyen diagram látható a 9.3. ábrán. Ezt tíz különböző gáz mérési adataiból szerkesztették. A vízszintes tengelyen a redukált nyomás, a függőleges tengelyen a kompresszibilitási tényező szerepel. A görbék különböző redukált hőmérsékletekhez tartoznak („izotermák”).

Mindegyik görbe a $z = 1$ pontból indul ki annak megfelelően, hogy a gázok zérus nyomás közelében tökéletes gázként viselkednek.



9.3. ábra. Általánosított redukált kompresszibilitási diagram

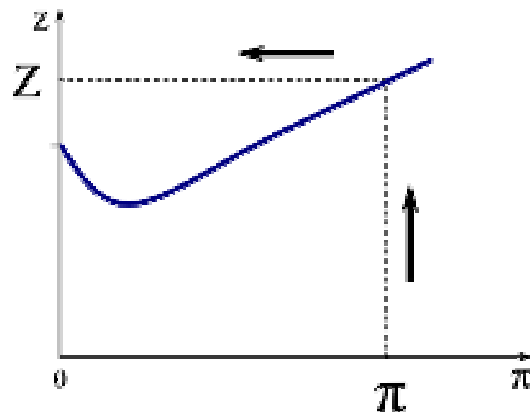
A kompresszibilitási diagram segítségével kétféle feladatot oldhatunk meg. Az egyszerűbb eset az, ha ismerjük a nyomást és a hőmérsékletet, és a moláris térfogatot (közvetve a térfogatot, tömeget vagy sűrűséget) akarjuk meghatározni. Kiszámítjuk a redukált nyomást és a redukált hőmérsékletet. Az utóbbi alapján kiválasztjuk a diagramon a megfelelő izotermát, és a 9.4. ábra szerint leolvassuk a kompresszibilitási tényezőt. Ha a számított redukált hőmérsékletnek megfelelő görbe nem szerepel a diagramon, akkor interpolálunk két görbe között. Pl. ha $v = 1,15$, akkor a $v = 1,1$ és a $v = 1,2$ görbék között interpolálunk.

Nehezebb a dolgunk, ha a moláris térfogat és a hőmérséklet ismeretében a nyomást kell meghatározoznunk. A redukált hőmérséklet kiszámítása után kiválaszthatjuk a megfelelő „izotermát”, de nem ismerjük a kompresszibilitási tényezőt sem. Így egy kétismeretlenes „egyenletrendszer” kell megoldanunk, amelyben az egyik „egyenlet” a kiválasztott görbe. A másik egyenletet a

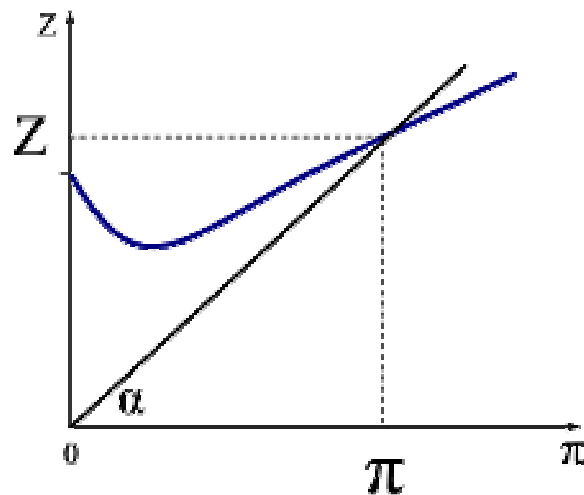
kompresszibilitási tényező definíciója adja, amelyet kicsit átalakítunk, hogy ábrázolhassuk a diagramon.

$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_k V_m}{RT} \cdot \pi \quad (9.12)$$

Ez nem más, mint egy origóból kiinduló egyenes egyenlete. A moláris térfogat ismeretében kiszámítjuk az iránytangenszt. Ahol ez az egyenes metszi az „izotermát”, az a pont a megoldása a két-ismeretlenes „egyenletrendszernek”. A 9.5. ábra szerint leolvashatjuk mind a redukált nyomást, mind a kompresszibilitási tényezőt.



9.4. ábra. A kompresszibilitási tényező leolvasása a moláris térfogat meghatározásához



9.5. ábra. A kompresszibilitási tényező és a redukált nyomás leolvasása a nyomás meghatározásához

9.3. Gázok entalpiája

Azt vizsgáljuk, hogy reális gázok entalpiája hogyan függ a nyomástól. A 6.3. fejezetben levezettünk egy összefüggést az entalpia nyomásfüggésére állandó hőmérsékleten:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.44)$$

Ugyanez a kifejezés egy mol reális gázra:

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \quad (9.13)$$

Integráljuk állandó hőmérsékleten a p^0 nyomású tökéletes gázállapottól p nyomásig.

$$H_m - H_m^0 = \int_{p^0}^p \left[V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \right] dp \quad (9.14)$$

A móltérfogatot (9.8)-ból fejezzük ki.

$$V_m = z \frac{RT}{p} \quad (9.15)$$

A szögletes zárójelben ennek a hőmérséklet szerinti parciális deriváltja is szerepel. A szorzatfüggvény deriválási szabályát alkalmazzuk: $(u \cdot v)' = u' \cdot v + u \cdot v'$. A deriválás szempontjából R és p konstansok, z és T a változók.

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \frac{\partial}{\partial T} (T \cdot z) = \frac{R}{p} \left[z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \right] \quad (9.16)$$

Ennek alapján a (9.14) összefüggés integrandusza a következő:

$$V_m - T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{zRT}{p} - \frac{RT}{p} \left[z + T \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \right] = -\frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_p \quad (9.17)$$

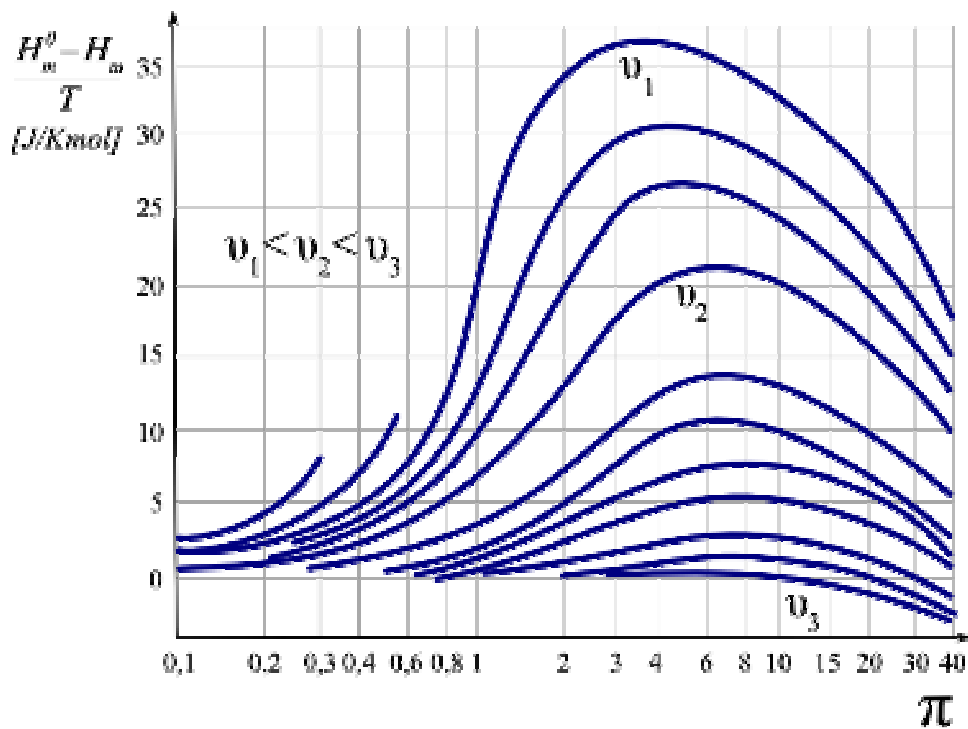
Tehát ezt a kifejezést kell integrálnunk p^0 -tól p -ig.

$$H_m - H_m^0 = -RT^2 \int_{p^0}^p \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p} \quad (9.18)$$

Utolsó lépésként mindkét oldalt elosztjuk $(-T)$ -vel.

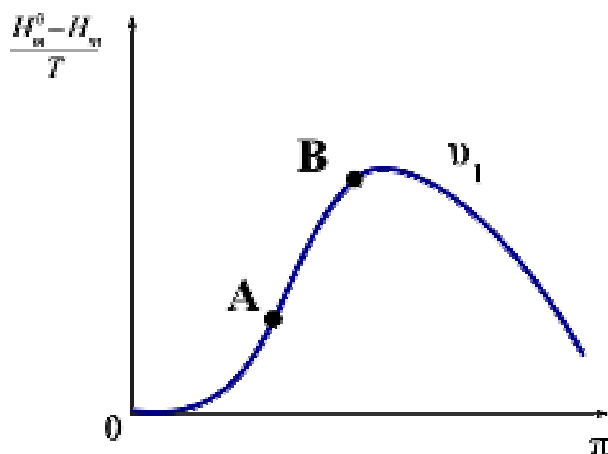
$$\boxed{\frac{H_m^0 - H_m}{T} = RT \int_{p^0}^p \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \frac{dp}{p}} \quad (9.19)$$

Ha ismerjük a $z(T,p)$ függvényt, akkor (9.19) jobb oldalán szereplő integrál (numerikusan vagy grafikusán) meghatározható. A megfelelő állapotok tétele alapján az általánosított redukált kompresszibilitási diagram mintájára szerkeszthetünk egy általánosított entalpia-diagramot (9.6.ábra). A vízszintes tengelyen itt is a redukált nyomás van, és az egyes görbék azonos redukált hőmérsékletekhez tartoznak. A függőleges tengelyen $(H_m^0 - H_m)/T$ szerepel, amiből kiszámítható, hogy mennyire tér el a gáz moláris entalpiája a standard értéktől.



9.6. ábra. Általánosított entalpiadiagram. A redukált hőmérsékletek növekvő sorrendben: 0,8; 0,9; 1,0 (v_1); 1,05; 1,1; 1,2 (v_2); 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 2,5; 3,0; 6,0 (v_3)

Nem túl magas hőmérsékleteken a görbéknek maximuma van, amely az entalpia minimumát jelenti, mivel a függőleges tengelyen H_m negatív előjellel szerepel. A diagram alkalmas arra, hogy kiszámítsuk az entalpia-változást, ha megváltozik a nyomás állandó hőmérsékleten. Először a hőmérsékletet elosztva a kritikus hőmérséklettel meghatározzuk a redukált hőmérsékletet, és ennek megfelelően kiválasztjuk a megfelelő izotermát. A kezdeti nyomás ismeretében meghatározzuk a kezdeti pontot (a 9.7. ábra A pontja). A végállapotnak megfelelő pont (B) szintén rajta van az izotermán.



9.7. ábra. Entalpia-változás számítása állandó hőmérsékleten

Az entalpia-változás kiszámításához az A pont ordináta értékéből kivonjuk a B pont ordináta értékét:

$$\frac{H_m^0 - H_{mA}}{T} - \frac{H_m^0 - H_{mB}}{T} = \frac{H_{mB} - H_{mA}}{T} \quad (9.20)$$

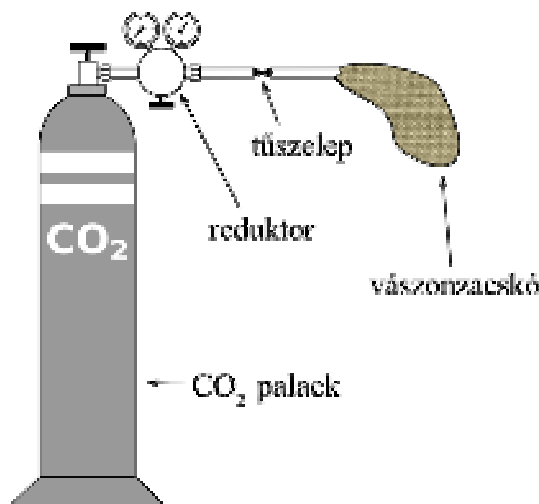
Ne felejtjük el, hogy az általánosított entalpia-diagram nem alkalmas az entalpia hőmérséklet-függésének számítására (ehhez C_m függvényre van szükség), tehát egy feladaton belül nem mehetünk át egyik izotermáról a másikra.

Az irodalomban előforduló általánosított entalpia-diagramokon nem mindig $(H_m^0 - H_m)/T$ van a függőleges tengelyen. Az egyik változatban $(H_m^0 - H_m)/T_k$ -t, a másikban $(H_m^0 - H_m)/(R \cdot T_k)$ -t ábrázolják a redukált nyomás függvényében. Utóbbi esetben az ordináta dimenziómentes. Ilyen általánosított diagramokat olyan gázok esetében használunk, amelyekhez nem áll rendelkezésünkre egyéni diagram vagy táblázat.

9.4. A Joule-Thomson-hatás

Nagynyomású gázokat fojtáson át adiabatikusan kiterjesztve változhat a hőmérséklet. Leggyakrabban lehűlést figyelhetünk meg, de – a kiinduló nyomástól és hőmérséklettől függően – felmelegedés is előfordulhat. A hőmérséklet-változás oka, hogy a molekulák kölcsönös potenciális energiája reális gázokban függ a távolságuktól.

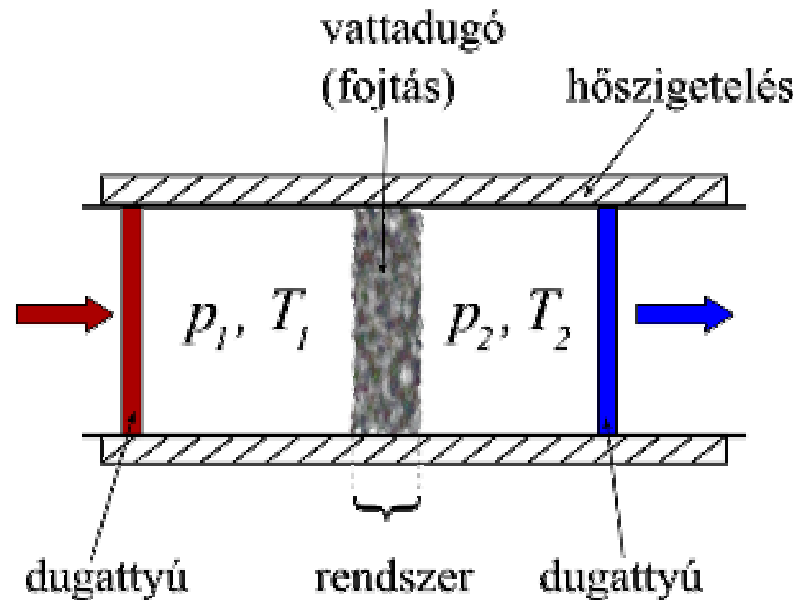
Laboratóriumban szárazjeget készíthetünk (nem túl jó hatásfokkal), ha szén-dioxidot eresztünk ki a palackból egy vászonzacskóba (9.8. ábra). A kiterjedő gáz annyira lehül, hogy egy része megfagy. (A CO_2 légköri nyomáson nem létezik folyadékállapotban, mivel a hármaspont nyomása nagyobb a légkörinél.)



9.8. ábra. Szárazjég keletkezése palackból kiáramló szén-dioxidból

A gázok kiterjedésével járó hőmérséklet-változást először Joule vizsgálta a XIX. század közepén. Kb. 22 bar nyomású száraz levegőt terjesztett ki vákuumba (munkavégzés nélkül) kétszeres térfogatra. A szerkezetet vízfürdőbe helyezte, amelynek a hőmérsékletét mérte. A levegő kiterjedésekor nem tapasztalt hőmérséklet-változást, amiből azt a következtetést vonta le, hogy a gázok belső energiája nem függ a térfogattól, csak a hőmérséklettől. Ma már tudjuk, hogy ez a megállapítás csak tökéletes gázokra igaz. A Joule-féle kísérletben a mérés érzékenysége (a vízfürdő nagy hőkapacitása miatt) nem volt elég nagy ahhoz, hogy kimutassa az eltérést a tökéletes gázviselkedésétől.

Néhány évvel később Thomson (lord Kelvin) javasolt egy érzékenyebb módszert, amelyben az adiabatikusan kiterjedő gáz hőmérséklet-változását mérték. A Joule és Thomson által összeállított berendezés vázlatát a 9.9. ábrán látható.



9.9. ábra. A Joule-Thomson kísérlet

A fojtás szerepét egy vattadugó tölti be. Egy-egy dugattyú mozgása biztosítja, hogy a bal oldalon végig p_1 , a jobb oldalon végig p_2 legyen a nyomás ($p_1 > p_2$). Kezdetben a teljes gázmennyiség a bal oldalon, a kísérlet végén a jobb oldalon van.

A Joule-Thomson kísérlet termodinamikáját kétféleképpen elemezzük. Az első esetben a fojtást tekintjük rendszernek (nyitott rendszer), a második esetben a teljes gázmennyiséget (zárt rendszer).

a) Írjuk fel a fojtásra, mint nyitott rendszerre az első főtételt (4.5. pont).

$$\Delta U = Q + W + H_{Be} - H_{Ki} \quad (4.15)$$

Itt ΔU a rendszer, azaz a fojtás belsőenergia-változását jelenti. Ha biztosítjuk, hogy a fojtás két oldalán időben ne változzon a gáz nyomása (ezt szolgálja a két dugattyú), akkor a folyamat stacionárius, így $\Delta U = 0$. A gáz kiterjedése adiabatikusnak tekinthető ($Q = 0$), és a fojtáson munkavégzés sincs ($W = 0$). Eredményül a következő egyszerű összefüggést kapjuk:

$$H_{Ki} - H_{Be} = \Delta H = 0, \quad (4.19)$$

ahol ΔH a fojtáson áthaladó gáz entalpia-változása.

b) Tekintsük rendszernek a teljes gázmennyiséget, vagyis mindazt, ami a szigetelt hengeren és a dugattyúkon belül van (zárt rendszer). Alkalmazzuk az első főtételt: $\Delta U = W + Q$. A hőszigetelés miatt $Q = 0$, így csak a munkavégzést kell figyelembe vennünk. A teljes gázmennyiség kezdetben a fojtástól balra lévő térrészben, a kísérlet végén a jobb oldalon van. A bal oldali dugattyú felülete A_1 , teljes elmozdulása ℓ_1 . Ugyanezen adatok a jobb oldali dugattyúra A_2 és ℓ_2 . A munkát a dugattyúra ható erő és a dugattyú elmozdulásának szorzata adja. A nagynyomású oldalon a gázon végezzük a munkát, a kisnyomású oldalon a gáz végzi a munkát. A teljes munkavégzés:

$$W = p_1 A_1 \ell_1 - p_2 A_2 \ell_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad (9.21)$$

Ahol V_1 és V_2 a gáz térfogata a kísérlet elején, illetve végén. A belsőenergia-változás:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (9.22)$$

Ezt az összefüggést átrendezzük.

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1, \quad H_2 = H_1, \quad (9.23)$$

azaz $\Delta H = 0$. Ugyanarra az eredményre jutottunk, mint az a) esetben.

Ha egy gáz fojtáson át adiabatikusan kiterjed, az entalpiája nem változik.

Tökéletes gáz fojtásos kiterjedése esetén a hőmérséklet sem változik. (Az entalpia csak a hőmérséklettől függ, és ez fordítva is igaz: ha az entalpia nem változik, a hőmérséklet sem.)

Mint említettük, reális gázok esetén lehűlés és felmelegedés is előfordulhat. A változás mértékét a **Joule-Thomson-koefficienssel** jellemezhetjük:

$$\mu_{JT} = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (9.24)$$

A Joule-Thomson-koefficiens (μ_{JT}) azt fejezi ki, hogy egységnyi nyomásváltozás mekkora hőmérséklet-változást okoz. Mértékegysége $K \text{ bar}^{-1}$. Adott gáz esetén függ a kiindulási nyomástól és hőmérséklettől.

Vizsgáljuk meg, hogyan függ a Joule-Thomson-koefficiens a reális gáz mérhető paramétereitől. Kiindulásként tekintjük az entalpiát, mint a hőmérséklet és a nyomás függvényét: $H = H(p,T)$. Teljes differenciálja:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (9.25)$$

Az entalpia hőmérséklet szerinti deriváltja a C_p hőkapacitás. Mivel $dH = 0$,

$$C_p dT = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (9.26)$$

Innen kifejezhetjük a Joule-Thomson-koefficiens:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{C_p} \quad (9.27)$$

Helyettesítsük be az entalpia nyomásfüggését megadó (6.44) egyenletet:

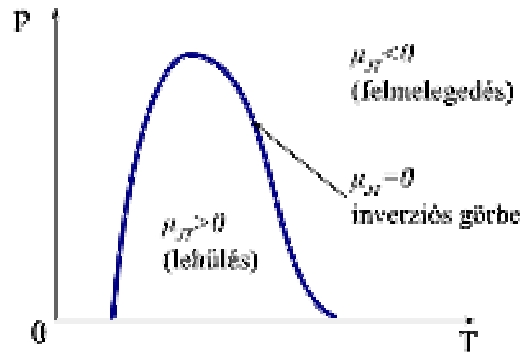
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6.44)$$

Eszerint a Joule-Thomson-koefficiens:

$$\mu_{JT} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \quad (9.28)$$

Tökéletes gázok Joule-Thomson-koefficiense nulla, ami könnyen igazolható, ha (9.28)-ban elvégezzük a $V = n \cdot R \cdot T/p$ helyettesítést.

A Joule-Thomson-koefficiens előjelének változását p-T diagramon szemléltethetjük (9.10. ábra). Mivel Δp mindig negatív, pozitív μ_{JT} lehűlést, negatív μ_{JT} felmelegedést jelent. Vannak olyan hőmérséklet-nyomás értékek, amelyekről kiindulva a reális gáz fojtásos kiterjedése sem jár hőmérséklet-változással. Ezeket a pontokat összekötve kapjuk az ún. inverziós görbét.



9.10. ábra. Joule-Thomson koefficiens

9.5. Gázok fugacitása

A termodinamikában szívesen használt az a módszer, hogy az idealizált esetekre kidolgozott, viszonylag egyszerű állapotegyenleteket reális rendszerekre is alkalmazzuk úgy, hogy bevezetünk egy változót, amellyel az állapotegyenlet helyesen írja le a reális rendszer viselkedését is. Ez csináljuk, amikor a kémiai potenciál ideális folyadékelegyre érvényes (8.66) kifejezésében a móltört helyett aktivitást írunk (8.69 összefüggés). Ugyanezt a gondolatmenetet követjük reális gázok esetében is.

Tökéletes gáz kémiai potenciálja (Tiszta gáz esetén ez egyben a moláris szabadentalpia):

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{p^0} \quad (9.29)$$

Ahhoz, hogy ez a kifejezés érvényes legyen reális gázokra is, a nyomás helyébe egy másik változót írunk be. Ezt fugacitásnak nevezzük, és f -fel jelöljük

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{p^0} \quad (9.30)$$

A fugacitás tehát nyomás dimenziójú mennyiség (effektív nyomás). A latin eredetű szó, „szökési hajlam”-ot jelent. **A fugacitás olyan mennyiség, amellyel a nyomást helyettesítve a tökéletes gáz kémiai potenciáljának (moláris szabadentalpiájának) számítására levezetett összefüggés reális gázokra is érvényes.**

A fugacitás a dimenziómentes φ fugacitási koefficiens és a nyomás szorzata:

$$f = \varphi \cdot p \quad (9.31)$$

Tökéletes gázban a fugacitási együttható 1, reális gázban kisebb vagy nagyobb 1-nél. A standard állapot p^0 nyomású tökéletes gázállapotot jelent (ekkor válik a logaritmus nullává). Ez fikatív (a valóságban nem létező) állapot, mert a reális gáz csak zérus nyomás közelében viselkedik tökéletesként.

A fugacitási együttható meghatározásához, mint azt a következő levezetés alapján látni fogjuk, ismernünk kell a kompresszibilitási tényezőt az adott hőmérsékleten a nyomás függvényében. Írjuk fel a moláris szabadentalpiát tökéletes gáz ($G_m(t)$) és reális gáz ($G_m(r)$) esetében:

$$G_m(t) = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (9.32)$$

$$G_m(r) = G_m^0 + RT \ln \frac{\varphi \cdot p}{p^0} = G_m^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} + RT \ln \varphi \quad (9.33)$$

A két mennyiség különbsége:

$$G_m(r) - G_m(t) = RT \ln \varphi \quad (9.34)$$

Deriváljuk mindkét oldalt a nyomás szerint:

$$\left(\frac{\partial G_m(r)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial G_m(t)}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} \right)_T \quad (9.35)$$

A moláris szabadentalpia nyomás szerinti deriváltja egyenlő a moláris térfogattal.

$$V_m - \frac{R \cdot T}{p} = RT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} \right)_T \quad (9.36)$$

A második tagba behelyettesítettük a tökéletes gáztörvényt. Szorozzunk át dp -vel.

$$\left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp = RT d \ln \varphi \quad (9.37)$$

Fejzük ki a fugacitási együttható logaritmusának differenciálját:

$$d \ln \varphi = \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp \quad (9.38)$$

Mivel $z = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T}$, az első tag a zárójelben $\frac{z}{p}$ -vel egyenlő. $\frac{1}{p}$ -t kiemelhetjük a jobb oldalon.

$$d \ln \varphi = (z-1) \cdot \frac{dp}{p} = (z-1) \cdot d \ln p \quad (9.39)$$

Ezt a kifejezést integráljuk 0 nyomástól (tökéletes gázállapot) p nyomásig:

$$\ln \varphi = \int_0^p (z-1) d \ln p \quad (9.40)$$

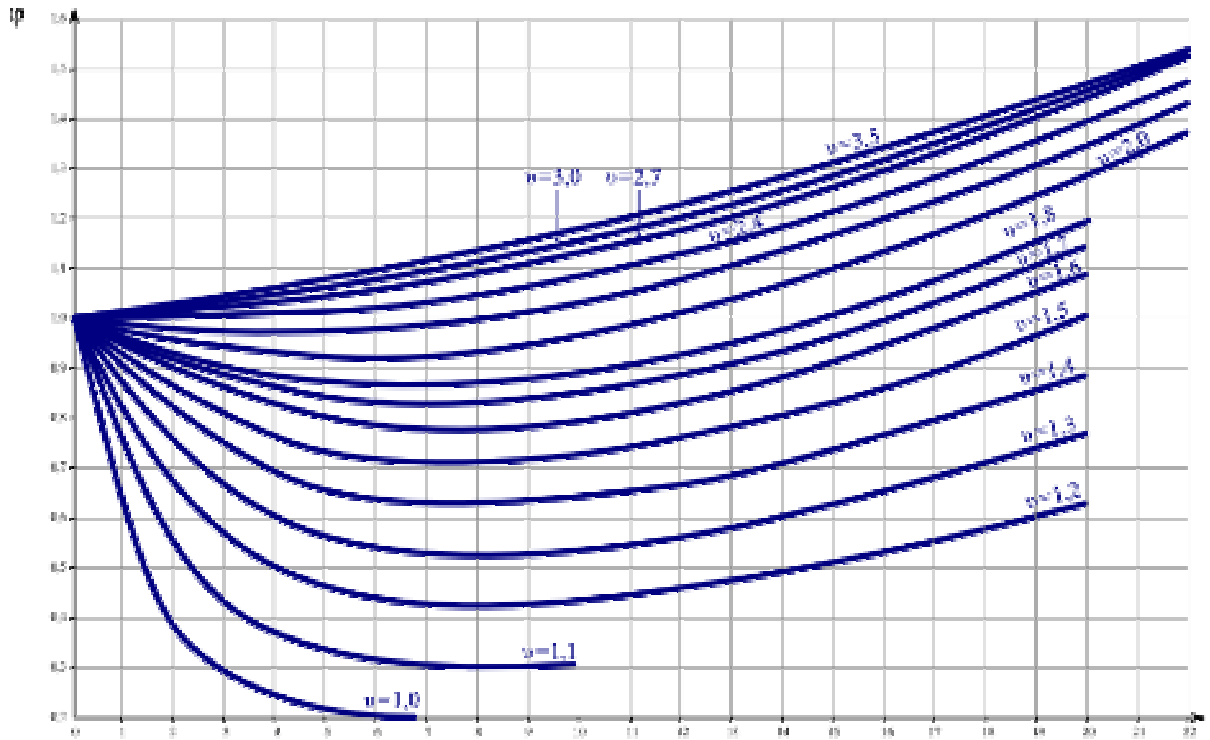
Ha a p -ig terjedő nyomás-tartományban z túlnyomó részben kisebb 1-nél, akkor $\ln \varphi$ negatív, és a fugacitási koefficiens is kisebb 1-nél. Ez fordul elő közepesen nagy nyomásokon és nem túl magas hőmérsékleteken. Nagy nyomásokon és hőmérsékleteken z nagyobb 1-nél, és az integrál is pozitív. Ennek megfelelően a fugacitási koefficiens nagyobb 1-nél.

A megfelelő állapotok tétele alapján szerkeszthető egy minden gázra érvényes általánosított fugacitási diagram (9.11. ábra). A vízszintes tengelyen a redukált nyomás, a függőleges tengelyen a fugacitási koefficiens szerepel. A görbék az azonos redukált hőmérsékletű pontokat kötik össze.

A fugacitási koefficientet következőképpen határozzuk meg grafikusán. A hőmérséklet és a kritikus hőmérséklet ismeretében kiszámítjuk a redukált hőmérsékletet. Kiválasztjuk az ehhez legközelebb álló görbét a diagramon. (Ha szükséges, két görbe között interpolálunk.) A nyomásból és a kritikus nyomásból kiszámítjuk a redukált nyomást (vízszintes tengely adata). Egy függőleges vonallal felmegyünk a kiválasztott görbéig, és a metszésponttól húzunk egy vízszintes vonalat a függőleges tengelyig. Ott leolvassuk a fugacitási koefficiens értékét.

Tökéletes gázok elegyében a kémiai potenciál:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p^0} \quad (9.41)$$



9.11. ábra. Általánosított fugacitási diagram

Reális gázelegyenben a p_i parciális nyomás helyébet az f_i parciális fugacitást írjuk:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{p^0} \quad (9.42)$$

A parciális fugacitás meghatározásához használjuk a „reális gázok ideális elegye” közelítést. Ennek lényege, hogy a nagy nyomás miatt ugyan nem hanyagolhatjuk el a molekulák közötti erőket (reális gáz), de a különböző molekulák között ugyanolyan kölcsönhatást tételezünk fel, mint az azonosak között (ideális elegy). A parciális fugacitást a Lewis-Randall-szabály segítségével számíthatjuk ki:

$$f_i = \varphi_i \cdot y_i \cdot p \quad (9.43)$$

Ahol y_i a komponens móltörtje, és φ_i a p össznyomáson (pl. az általánosított fugacitási diagram segítségével) meghatározott fugacitási koefficiens.