

## A rész. Reális gázok állapotegyenlete

### A1. A van der Waals-gáz

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

állapotegyenletében szereplő  $b$  paraméter egy mólnyi részecske saját térfogatát jelenti, így ha a részecskéket  $d$  átmérőjű gömböknek tekintjük, akkor

$$(2) \quad b = N_A \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2}\right)^3 = N_A \frac{\pi}{6} d^3,$$

ahol  $N_A$  az Avogadro-szám. Csak *becslésről* van szó, hasonló nagyságrendű értéket kapunk, ha a részecskéket  $d$  oldalú kockának vagy  $d$  sugarú gömbnek tekintjük.

**A2.** A  $T_k$  kritikus hőmérséklet fölött minden izoterma mentén a  $p$  nyomás szigorúan monoton csökkenő függvénye a  $V$  térfogatnak,  $T < T_k$  esetén pedig a  $p(V)$  függvénynek van egy növekedő szakasza. A kritikus izotermának a  $(V_k, p_k)$  kritikus pontban vízszintes inflexió pontja van, tehát

$$\left(\frac{dp}{dV}\right)_{T=T_k}(V_k) = 0, \quad \left(\frac{d^2p}{dV^2}\right)_{T=T_k}(V_k) = 0.$$

Az (1) állapotegyenlet alapján

$$p(V) = \frac{RT_k}{V - b} - \frac{a}{V^2},$$

ahonnan deriválással a

$$-\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} = 0, \quad \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} = 0$$

egyenletrendszert kapjuk. Innen kifejezhetőek a kritikus állapotjelzők az  $a$  és  $b$  paraméterek függvényében:

$$V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_k = \frac{a}{27b^2},$$

majd megkaphatók a keresett összefüggések is:

$$(3) \quad a = \frac{27R^2T_k^2}{64p_k}, \quad b = \frac{RT_k}{8p_k}.$$

**A3.** A (3) egyenletekbe a megadott  $T_k = 647$  K és  $p_k = 2,2 \cdot 10^7$  Pa értékeket behelyettesítve adódik víz esetén az eredmény:

$$(4) \quad a_{\text{víz}} = 0,56 \frac{\text{m}^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2}, \quad b_{\text{víz}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}.$$

### A4. A (2) egyenlet alapján

$$(5) \quad d_{\text{víz}} = \sqrt[3]{\frac{6b_{\text{víz}}}{\pi N_A}} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

**B rész. Gáz- és folyadékfázis tulajdonságai.** Ebben a részben  $T = 100$  °C = 373 K hőmérsékletű,  $p_0 = 1,0 \cdot 10^5$  Pa nyomású vízzel (illetve vízgőzzel) foglalkozunk, tehát a  $T$  és  $p_0$  mennyiségek ismert konstansok. A van der Waals-egyenletben szereplő  $a$  és  $b$  konstansok helyére mindenütt a (4) egyenletben kapott  $a_{\text{víz}}$  és  $b_{\text{víz}}$  értékeket helyettesítjük.

**B1.** A  $b \ll V_G$  feltevés mellett a van der Waals-gáz (1) állapotegyenlete egy  $V$ -ben másodfokú egyenletre egyszerűsödik:

$$\left(P + \frac{a}{V_G^2}\right)V_G = RT \implies PV_G^2 - RTV_G + a = 0.$$

Az adott  $T = 100$  °C hőmérsékleten és  $p_0 = 1,0 \cdot 10^5$  Pa nyomáson a másodfokú egyenlet nagyobbik gyöke adja meg a gőz móltérfogatát, tehát

$$(6) \quad V_G = \frac{RT}{2p_0} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4ap_0}{R^2T^2}}\right) \approx \frac{RT}{p_0} - \frac{a}{RT} = 3,1 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}.$$

A közelítésnél felhasználtuk, hogy  $(1 + \varepsilon)^\alpha \approx 1 + \alpha\varepsilon$ , ha  $|\varepsilon| \ll 1$ . Esetünkben  $|\varepsilon| = \frac{4ap_0}{R^2T^2} = 0,023 \ll 1$ , így a közelítés hibája (mely  $\varepsilon^2$ -tel arányos) kisebb, mint 1%. Látható, hogy  $\frac{V_G}{b} = 10^3$ , így valóban teljesül a kiindulásnál használt  $b \ll V_G$  feltétel.

**B2.** Az ideális gáz állapotegyenletéből a  $V_{G0} = \frac{RT}{p_0}$  kifejezés adódik a móltérfogatra, így a relatív eltérés

$$\frac{\Delta V_G}{V_{G0}} = \frac{V_{G0} - V_G}{V_{G0}} = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4ap_0}{R^2 T^2}} \right) \approx \frac{ap_0}{R^2 T^2} = 0,58 = 58\%.$$

**B3.** A belső stabilitást leíró  $\frac{dp}{dV} < 0$  feltétel egyszerűen megérthető; ha ez nem teljesülne, akkor térfogatcsökkenéshez nyomáscsökkenés tartozna, ami újabb térfogatcsökkenést eredményezne, tehát a gáz „összeesne”, megindulna a kondenzáció.

A gőz állapotban teljesülő  $b \ll V$  feltétel mellett a van der Waals gáz nyomása  $p(V) = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$ , így a maximális túlhűtéshez tartozó  $V_{G, \min}$  minimális móltérfogat a

$$\left( \frac{dP(V_{G, \min})}{dV} \right)_{T=\text{áll.}} = \frac{-RT}{V_{G, \min}^2} + \frac{2a}{V_{G, \min}^3} = 0 \quad \text{egyenletből} \quad V_{G, \min} = \frac{2a}{RT}.$$

A (6) eredmény felhasználásával a keresett hányados:

$$\frac{V_G}{V_{G, \min}} \approx \frac{R^2 T^2}{2ap_0} - \frac{1}{2} \approx \frac{R^2 T^2}{2ap_0} = 86.$$

**B4.** Folyadék halmazállapotban a móltérfogat kicsi,  $p \ll \frac{a}{V_F^2}$ , így a van der Waals gáz (1) állapotegyenlete most is egy másodfokú egyenletre egyszerűsödik:

$$\frac{a}{V_F^2} (V_F - b) = RT \quad \implies \quad RTV_F^2 - aV_F + ab = 0,$$

aminek a kisebbik gyöke adja meg a folyadék fajlagos térfogatát:

$$(7) \quad V_F = \frac{a}{2RT} \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{4RTb}{a}} \right) = 4,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}.$$

A kapott értékkel számolva  $\frac{a}{p_0 V_F^2} = 3,5 \cdot 10^3$ , tehát valóban teljesül a kiindulásnál használt  $p \ll \frac{a}{V_F^2}$  feltétel.

**B5.** A víz sűrűsége:

$$(8) \quad \rho_F = \frac{\mu}{V_F} = \frac{1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{4,0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 4,5 \cdot 10^2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

Látható, hogy a kapott érték csak nagyságrendi becslés.

**B6.** Célszerű a (7) kifejezést  $T$ -ben hatványsorba fejteni. Felhasználva, hogy  $\sqrt{1 - \varepsilon} \approx 1 - \frac{1}{2}\varepsilon - \frac{1}{8}\varepsilon^2$ , ha  $|\varepsilon| < 1$ ,  $\varepsilon = \frac{4RTb}{a} = 0,69$  helyettesítéssel azt kapjuk, hogy

$$V_F \approx \frac{a}{2RT} \left( \frac{2RTb}{a} + \frac{2R^2 T^2 b^2}{a^2} \right) = b + \frac{RTb^2}{a} \approx b.$$

A folyadék móltérfogata első közelítésben a  $b$  paraméterrel egyezik meg, ami a részecskék saját térfogata. Az  $\varepsilon = 0,69$  érték egynél kisebb, de nem jóval kisebb, ezért a közelítés nem igazán pontos; a (7) egyenletben kapott érték mintegy 25%-kal eltér a (4) egyenletben szereplő  $b$  értéktől.

A térfogati hőtágulási együttható számolásához a  $V_F$  másodrendű közelítését kell használni:

$$\alpha = \frac{1}{V_F} \frac{\Delta V_F}{\Delta T} = \frac{Rb^2}{V_F a} \approx \frac{Rb}{a} = 4,6 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{K}}.$$

**B7.** A forráshő pontos meghatározásához szükségünk van a van der Waals gáz másik, úgynevezett *kalorikus állapotegyenletére*, mely az  $U$  moláris belső energiát adja meg a hőmérséklet és móltérfogat függvényében:

$$(9) \quad U = c_V T - \frac{a}{V},$$

ahol a  $c_V$  konstans a gáz állandó térfogaton mért mólhője. A víz (tömegegységre vonatkoztatott) forráshője a termodinamika I. főtétele felhasználva

$$L = \frac{Q}{\mu} = \frac{\Delta U - W}{\mu}$$

alakban írható, ahol  $\mu = 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$  a víz móltömege és  $Q$ , illetve  $W$  egy mól víz elforrálásához szükséges hő, illetve munka. Minthogy a forralás során a nyomás és a hőmérséklet állandó,

$$\Delta U = U_G - U_F = -\frac{a}{V_G} + \frac{a}{V_F}, \quad -W = \int_{V_F}^{V_G} p_0 dV = p_0(V_G - V_F).$$

Ezeket beírva a forráshő képletébe, majd figyelembe véve, hogy  $V_F \ll V_G$ :

$$(10) \quad L = \frac{a}{\mu} \left( \frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_G} \right) + \frac{p_0}{\mu} (V_G - V_F) \approx \underbrace{\frac{a}{\mu V_F}}_{7,78 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}}} + \underbrace{\frac{p_0 V_G}{\mu}}_{1,72 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}}} = 9,5 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}}.$$

Az eredménynek most is csak a nagyságrendje helyes; a víz forráshője  $2,26 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$ .

A fenti gondolatmenethez szükséges a (9) egyenlet ismerete, ami nem volt megadva a feladatban, azonban (mélyebb termodinamikai összefüggések felhasználásával) következik (1) állapotegyenletből, és abból a feltételből, hogy híg gáz határesetben a van der Waals gáz viselkedése az ideális gázéhoz közelít.

Igen elnagyoltan a következőképpen is eljuthatunk a forráshő becsléséhez. A forraláshoz szükséges hő egyrészt a tágulási munkát fedezi, másrészt az egymással vonzó kölcsönhatásban levő részecskék eltávolításához szükséges. A tágulási munka éppen a (10) egyenlet második tagja. A vonzó kölcsönhatást (1) állapotegyenletben a nyomást korrigáló  $\frac{a}{V^2}$  tag írja le, tehát ezen nyomás ellen végzett térfogati munka adja meg a részecskék kölcsönhatási energiájának megváltozását. Ez a (10) egyenlet első tagját adja, hiszen

$$\int_{V_F}^{V_G} \frac{a}{V^2} dV = \left[ \frac{-a}{V} \right]_{V_F}^{V_G} = \frac{a}{V_F} - \frac{a}{V_G}.$$

A számértékekből látszik, hogy ez a tag adja a forráshő nagyobb részét. A tágulási munkát elhanyagolva, a  $V_F \approx b$  közelítéssel

$$(11) \quad L \approx \frac{a}{\mu b} = 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

adódik.

**B8.** Képzeljük el, hogy  $m$  tömegű vizet elforralunk, illetve „kilapítunk” egyetlen molekula, azaz  $d_{\text{víz}}$  vastagságú réteggé. Első esetben  $Lm$  hőt kell befektetnünk. Második esetben a folyadék felszíne  $A = \frac{2m}{\rho_F d_{\text{víz}}}$ -re nő, tehát  $A\sigma = \frac{2m\sigma}{\rho_F d_{\text{víz}}}$  munkát kell végeznünk. A két energia jó közelítéssel megegyezik, hiszen mindkettő lényegében a részecskék közti kötések felszakításához szükséges. A korábbi (4), (5), (8) és (11) eredmények felhasználásával:

$$Lm \approx \frac{2m\sigma}{\rho_F d_{\text{víz}}} \implies \sigma \approx \frac{1}{2} L \rho_F d_{\text{víz}} \approx \frac{a d_{\text{víz}}}{2b^2} = 0,1 \frac{\text{N}}{\text{m}}.$$

### C rész. Folyadék-gáz rendszer

**C1.** A kapilláris csőben levő vízfelszínre írjuk föl a nyomások egyensúlyát! A víz  $h$  mélységben mérhető  $\rho_F g h$  hidrosztatikai nyomásával tart egyensúlyt a csőben levő gőz  $\rho_G g h$  hidrosztatikai nyomása és a felületi feszültségből származó  $\frac{2\sigma}{r}$  nyomás, tehát

$$\rho_F g h = \rho_G g h + \frac{2\sigma}{r} \implies h = \frac{2\sigma}{(\rho_F - \rho_G) g r} \approx \frac{2\sigma}{\rho_F g r}.$$

A nyomásnövekedés a  $h$  magasságú gőzoszlop hidrosztatikai nyomásával egyezik meg, tehát

$$(12) \quad \Delta p_T = \rho_G g h = \frac{2\sigma}{r} \frac{\rho_G}{\rho_F - \rho_G} \approx \frac{2\sigma \rho_G}{r \rho_F}.$$

**C2.** A megadott egyenletek alapján a telített vízgőz nyomásának hőmérsékletfüggése:

$$p_{\text{FG}}(T) = e^A \cdot e^{\frac{B}{T}} = \frac{a}{b^2} e^{-\frac{a}{bRT} - 1},$$

ahonnan differenciálással azt kapjuk, hogy

$$p_{\text{FG}}(T_0 - \Delta t) \approx p_0 - p'_{\text{FG}}(T_0) \Delta t = p_0 \left( 1 - \frac{a \Delta t}{bRT_0^2} \right),$$

tehát  $\Delta t = 5 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérséklet-csökkenés esetén a telített gőz nyomása  $\Delta p_{\text{FG}} = p_0 \frac{a\Delta t}{bRT_0^2}$  értékkel csökken. Ugyanakkor a kicsiny  $r$  görbületi sugár a (12) egyenlet értelmében megnöveli a telített gőz nyomását. A két egyenlet összevetéséből adódik a cseppképződéshez szükséges minimális görbületi sugár:

$$\Delta p_T = \Delta p_{\text{FG}} \implies \frac{2\sigma\rho_G}{r\rho_F} = p_0 \frac{a\Delta t}{bRT_0^2} \implies r = \frac{2\sigma\rho_G bRT_0^2}{ap_0\rho_F\Delta t}.$$

Ha a telített gőzt ideális gáznak tekintjük, akkor sűrűsége  $\rho_G = \frac{\mu p_0}{RT_0}$ , a folyadék víz sűrűsége pedig korábbi (8) eredményünk alapján  $\rho_F \approx \frac{\mu}{b}$ . Ezeket felhasználva a következő eredményt kapjuk:

$$r = \frac{2\sigma b^2}{a} \frac{T_0}{\Delta t} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m.}$$