

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 ε^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 túlűtéshez tartozó $V_{G, \min}$ minimális móltérfogat a

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

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 elforralásához 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 közötti 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 $\rho_F gh$ hidrosztatikai nyomásával tart egyensúlyt a csőben levő gőz $\rho_G gh$ hidrosztatikai nyomása és a felületi feszültségből származó $\frac{2\sigma}{r}$ nyomás, tehát

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

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

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

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:

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

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

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