

## A gázhalmazállapot. Tökéletes és reális gázok.

### Az előadás vázlata:

- I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár és izochor folyamatok.
- II. Tökéletes gázok elegyei, a móltört fogalma, a parciális nyomás, a Dalton-törvény.
- III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals-egyenlet. Kritikus állapot.
- IV. A gáznyomás értelmezése a kinetikus elmélet alapján. A nyomás- és térfogatkorrekciónak molekuláris magyarázata.

1

## A gázok tulajdonságai (áttekintés)

Halmazállapot:	GÁZ (g)	FOLYADÉK (l)	SZILÁRD (s)
Makroszkópikus alaktartósság	nincs	nincs	van
Térfogatállandóság	nincs	van	van

Ez így a fenomenológikus leírás mintája.

Halmazállapot:	GÁZ (g)	FOLYADÉK (l)	SZILÁRD (s)
Részecskék potenciális energiája	kicsi	közepes	nagy
kinetikus energiája	nagy	közepes	kicsi
rendezettsége	nincs	van?	van

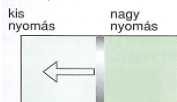
Ez pedig már a (kvalitatív) értelmezés példája.

2

## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotjelzők:

- **Nyomás,  $p$**  – tapasztalat, fogalom (erő/felület)
  - intenzív mennyiség!
  - egységei: **Pa (SI)**, atm, Hgmm, (USA: PSI) stb.
  - mérés: baro- és manométerekkel
  - gyorsan terjed (nyomáshullám, robbanások)
  - kis térben kiegyenlítődik (diffúzió) (vs. légkör)
  - edény fala: mozgatható vagy merev; membrán



3

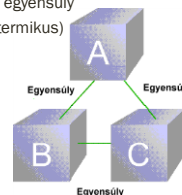
## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotjelzők:

- **Hőmérséklet,  $T$**  – tapasztalat (hideg, meleg).
  - intenzív mennyiség!
  - egységei: °C, **K**, °F (USA)
  - mérés: gáz-, folyadék-, ellenállás-hőmérők, stb.
  - kiegyenlítődés (hővezetés): termikus egyensúly
  - a fal: hőszigetelő vagy hővezető (diatermikus)

### A termodinamika 0. főtétele

Ha A termikus egyensúlyban van B-vel és B termikus egyensúlyban van C-vel, akkor C is termikus egyensúlyban van A-val.



Ez a hőmérsékletmérés alapja.

4

## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotjelzők:

- **Térfogat,  $V$**  – elég egyértelmű fogalom
  - extenzív mennyiség!
  - egységei: **m<sup>3</sup>**, dm<sup>3</sup>, liter
  - mérés

5

## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotjelzők:

- **Anyagmennyiség (mól),  $n$** 
  - extenzív mennyiség!
  - az egység neve: **mol** (mmol,  $\mu$ mol)
  - $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  db atom, molekula, ion, e<sup>-</sup>, ...  
Az Avogadro-szám rettentően nagy!
  - ez a hetedik SI alapegység (m, kg, s, A, K, cd)
- Az anyagmennyiség **nem összetévesztendő a tömeggel** (melynek SI-egysége a kilogramm)!
- **Avogadro törvénye**: azonos  $p$ ,  $V$  és  $T$  esetén a gázok azonos számú részecskét tartalmaznak.

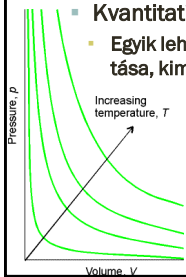


6

I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete.  
Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

Állapotváltozások:

- A tapasztalatok leírása.
- Kvantitatív kapcsolat van 2-2 állapotjelző között.
- Egyik lehetőség: a  $p$  és  $V$  közötti kapcsolat megállapítása, kimérése, ábrázolása, majd az egyenlet felírása:



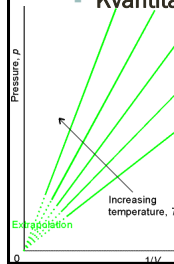
- $p \sim 1/V$  vagy  $(V \sim 1/p)$ , azaz  $pV = \text{állandó}$
- a görbe: izoterma [ $T = \text{állandó}$ ]
- alakja: hiperbola
- ez a **Boyle-Mariotte-törvény**
- határtörvény: kis nyomáson és/vagy magas hőmérsékleten érvényes!

7

I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete.  
Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

Állapotváltozások:

- A tapasztalatok leírása.
- Kvantitatív kapcsolat van 2-2 állapotjelző között.



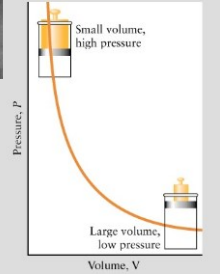
- A nemlineáris függvényeket gyakran linearizáljuk („kiegyenesítjük”) – alkalmas matematikai transzformációval.
- Itt egyszerű reciprokképzéssel célt érünk:
- $p = f(1/V)$

8

I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete.  
Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

Állapotváltozások:

$pV = \text{állandó}$   
**Boyle-Mariotte törvény**  
állandó hőmérsékleten (izoterma)

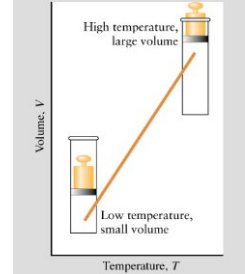
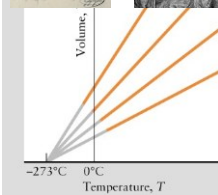


9

I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete.  
Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

Állapotváltozások:

$V/T = \text{állandó}$   
**Gay-Lussac I. (Charles) törvénye**  
állandó nyomáson (izobár)

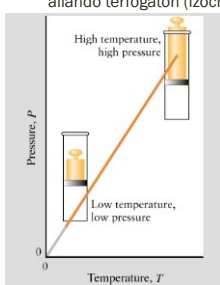
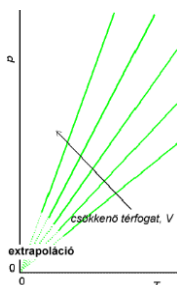


10

I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete.  
Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

Állapotváltozások:

$p/T = \text{állandó}$   
**Gay-Lussac II. törvénye**  
állandó térfogaton (izochor)



11

I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete.  
Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

Állapotváltozások:

- Az extenzív  $V$  függ a gáz  $n$  anyagmennyiségétől is (az intenzív  $p$  és  $T$  értékek nem függenek):
- $V = \text{állandó} \times n$  (azaz  $V/n = \text{állandó}$ )
- $V_m = V/n$ ;  $V_m = \text{moláris térfogat}$  (móltérfogat)

12

## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotváltozások:

- A három (négy) törvény egyesítése:
  - $pV = nRT$  vagy  $pV_m = RT$
- Ez az
  - egyesített gáztörvény** (vagy más néven)
  - tökéletes gáz állapotegyenlete.**
- A **tökéletes gáz** lényegében **állapot**, s nem konkrét anyagi minőség (tehát pl. a He, a H<sub>2</sub>, mint olyan, nem tökéletes gáz, viszont **kis nyomáson, magas hőmérsékleten szinte minden gáz tökéletes.**)

13

## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotváltozások:

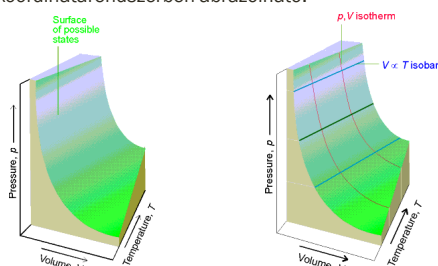
- A három változós állapotegyenlet háromdimenziós (térbeli) koordináta-rendszerben ábrázolható.
- Az eredmény: **állapotfelület** (az adott gáz lehetséges állapotainak  $[p, T, V]$  egyidejű értékeinek) összessége)
- Tulajdonképpen végtelen sok izobár, izoszter vagy izochor összessége – vagy ilyenekre bontható.

14

## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotváltozások:

- A három változós állapotegyenlet háromdimenziós (térbeli) koordináta-rendszerben ábrázolható.



15

## I. A tökéletes gáz és állapotegyenlete. Állapotváltozások: izoterm, izobár, izochor.

### Állapotváltozások:

- Vegyük észre: a gázok állapotváltozásának tanulmányozásakor csak az állapotjelzők értékeire, azok változására fordítunk figyelmet, és nem foglalkozunk azzal, hogy az állapotváltozásokhoz milyen energiaváltozások kapcsolódnak.
- Így pl. nem vizsgáljuk, hogy
  - mekkora hőmennyiség szükséges a gáz hőmérsékletének emeléséhez, mennyi hő szabadul fel, ha a gáz hőmérséklete csökken,
  - mennyi munka szükséges a gáz összenyomásához, illetve mennyi munkát végez a gáz, ha kiterjed.

16

## II. Tökéletes gázok elegyei, móltört fogalma, parciális nyomás, Dalton-törvény.

### Gázelegyek: (többkomponensű rendszerek)

- A gázok korlátlanul elegyednek egymással (levegő, földgáz, ipari folyamatok gázelegyei).
- A tökéletes gázok ideális elegyet alkotnak. (A g-l, g-s, l-s, l-l, s-s párok gyakran reális elegyek!)
- Most is elég a fenomenológikus leírásmód, nem kell a gázok „szerkezetét” ismernünk, nem kell a tapasztalatot értelmeznünk.
- Ezzel szemben értelmezést igényel a **vegyülő gázok térfogati törvénye** (Gay-Lussac): ez (is) hozzájárult az atomok/molekulák létének felismeréséhez/igazolásához.

17

## II. Tökéletes gázok elegyei, móltört fogalma, parciális nyomás, Dalton-törvény.

### Gázelegyek: (többkomponensű rendszerek)

- Dalton-törvény:** a tökéletes gázelegy nyomása az egyes komponensek parciális nyomásának összege:
  - $p = p_A + p_B + \dots$
  - parciális nyomás:** az a nyomás, amit a gáz egyedül fejtene ki az adott körülmények között:
    - $p_j = n_j RT/V$  ill.  $p_j = x_j p$
    - (A parciális moláris mennyiségeket később tárgyaljuk.)
  - móltört:** az adott anyag mennyisége a mintában lévő összes anyagmennyiséghez viszonyítva
    - $x_j = n_j/n$ , ahol  $n = n_A + n_B + \dots$
    - $x_j$  értéktartománya:  $0 < x_j < 1$ .

18

### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

#### Állapotváltozások (reális gázok):

- *Általános tapasztalat:* a tökéletes gázoknál tapasztalt egyszerű egyenletek bizonyos körülmények (nagy  $p$ , kis  $T$ ) között nem érvényesek (az izoterma torzul, az egyenes elhajlik,  $pV_m = RT$  egyenlőség nem áll fenn.)
- *[Először van valamilyen tapasztalat, majd annak pontos leírása, s ezt követ(het)i a magyarázat!]*

19

### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

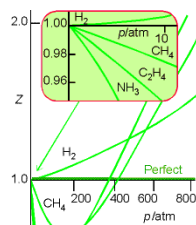
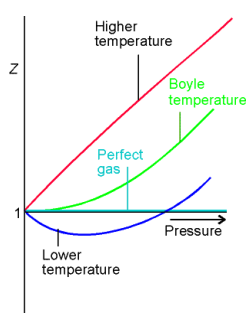
#### Állapotváltozások (reális gázok):

- *Általános tapasztalat:*  $pV_m \neq RT$
- *Megoldás:*
  - Fejezzük ki (számszerűen), mutassuk meg (pl. a linearizált ábrán) az eltérés mértékét.
  - Tökéletes gázra:  $pV_m = RT$ , ebből  $pV_m / RT = 1$
  - **Reális gázra:**  $pV_m / RT \neq 1$ , legyen  $pV_m / RT = Z$
  - **Z: kompresszibilitási együttható** (mivel az eltérések nagy kompressziónál mindig jelentkeznek)
  - Ábrázoljuk Z-t a nyomás függvényében: hol nagyobb, hol kisebb, de ahogy  $p \rightarrow 0$ -hoz, úgy  $Z \rightarrow 1$ -hez.
  - *Ezzel csak kimutattuk az eltérést, de nem írtuk le.*

20

### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

#### Állapotváltozások:



21

### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

#### Állapotváltozások: a reális gáz állapotegyenletei

- *Jó ötlet:* ne keressünk új egyenletet, inkább tartsuk meg a  $pV_m = RT$  alakot, csak módosítsuk.
- Az egyik matematikai módszer a viriál-együtthatók alkalmazása, ez a **virial-állapotegyenlet**:
- $pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$  avagy
- $pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$
- Ezzel az egyenletmódosítással a mért adatok pontosan visszaadhatók, de minden gázra, minden  $T$ -n B és C értékeit meg kell mérni kell!
- Értékelés: az egyenlet alakja egységes, a konstansok megméréndő értékei pontosak, de függenek a gáz minőségétől és  $T$  értékeitől.

22

### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

#### Állapotváltozások: a reális gáz állapotegyenletei

- *Jó ötlet:* ne keressünk új egyenletet, inkább tartsuk meg a  $pV_m = RT$  alakot, csak módosítsuk.
- A másik jó módszer: a **van der Waals-egyenlet** (több ehhez hasonló is van, de ez a legelőszérűbb)
- Didaktikus alakja (mert a  $p$  és  $V$  korrekciója jól látszik):
 
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$
- Értékelés: a két korrekciós konstans (a és b) gázonként különböznek, de  $T$ -től és  $p$ -től jelentős tartományban függetlenek (tehát nem kell sok értéket mérni és számon tartani). **Ezért egyszerű!**
- Mint látni fogjuk, a konstansok számmértékei a gázt alkotó molekulák tulajdonságaival magyarázhatók, azokból levezethetők. **Ezért szép!**

23

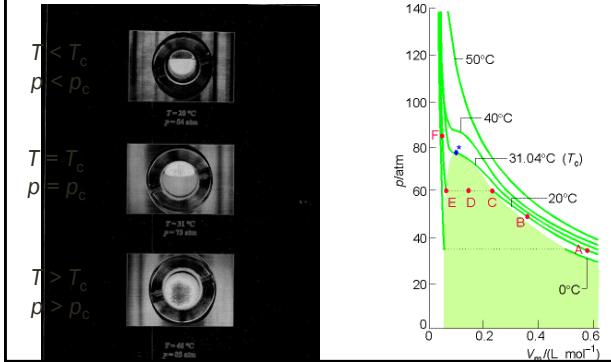
### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

#### Menjünk tovább a tökéletes gáz $\rightarrow$ reális gáz vonalon.

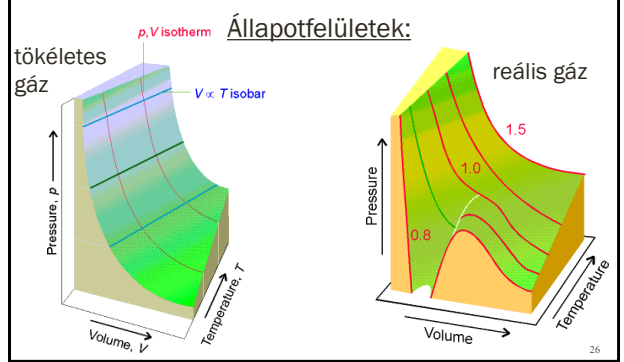
- A  $p$ - $V$  izotermák alacsonyabb  $T$ -n egyre torzulnak, majd elérünk egy olyan állapothoz, ahol a gőz-folyadék határfelület elmosódik, eltűnik.
- Ez a **kritikus állapot**, az izotermán az ún. **kritikus pont**, ami matematikailag egy inflexiós pont.
- A kritikus pont jellemzői a kritikus állapotjelzők:
  - $T_c$ : kritikus hőmérséklet
  - $p_c$ : kritikus nyomás
  - $V_c$ : kritikus móltérfogat

24

### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.



### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.



### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

A kritikus állapotjelzők és a van der Waals-állandók  
( $a, b$ ) kapcsolata (ez még mindig formális):

- Az inflexiós pontban mindkét  $V_m$  szerinti derivált 0:

$$\frac{dp}{dV_m} = 0 \text{ és } \frac{d^2p}{dV_m^2} = 0$$

- Ezek alapján:

$$V_c = 3b \quad p_c = a / 27b^2 \quad T_c = 8a / 27Rb$$

(kritikus állapotjelzők)

$$Z_c = p_c V_c / RT_c = 3/8$$

(kritikus kompresszibilitási együttható)

27

### III. A reális gázok viselkedése (izotermák). A kompresszibilitási tényező. A van der Waals- egyenlet. Kritikus állapot.

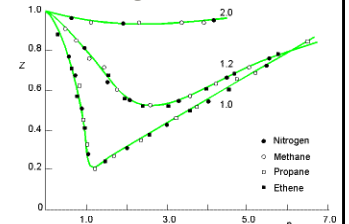
#### Megfelelő állapotok tétele:

- Bevezetjük a redukált állapotjelzőket:

$$p_r = p/p_c \quad V_r = V_m/V_c \quad T_r = T/T_c$$

- Ha a reális gázok redukált térfogata és hőmérséklete megegyezik, akkor azonos redukált nyomást fejtenek ki.

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



70

### A gáztörvények néhány gyakorlati alkalmazása

- a légkör ismerete, leírása (+barometrikus formula)
- gázhőmérők (tudományos célokra)
- gázok cseppfolyósítása
- (föld)gáz szállítása és tárolása: áramlástan
- gázfázisú reakciók technológiája (HCl, NH<sub>3</sub> szintézise, pirólízisek, szerves szintézisek stb.)
- nagynyomású berendezések, folyamatok (pneumatikák, kompresszorok, robbantások stb.)
- vákuumtechnikák kis nyomások előállítására

29

### IV. A gáznyomás értelmezése a kinetikus gáz- elmélet alapján. A nyomás- és térfogat- korrekció molekuláris magyarázata.

#### Tökéletes gáz:

- $m$  tömegű,  $v$  sebességgel mozgó molekulák
- $mv$  impulzusuk és  $\frac{1}{2}mv^2$  kinetikus energiájuk van
- a molekulák mérete elhanyagolható a szabad úthosszhoz képest (a molekulák tömegpontok)
- egyetlen kölcsönhatás van: a rugalmas ütközés (azaz a vonzó és taszító hatás elhanyagolható).

30

#### IV. A gáznyomás értelmezése a kinetikus gázelmélet alapján. A nyomás- és térfogatkorrekció molekuláris magyarázata.

##### Tökéletes gáz:

A falon jelentkező nyomás értelmezése: az ütköző molekulák  $mv_x$  impulzusának változása alapján.

- Eredmény:

$$pV_m = \frac{1}{3}Mc^2 \text{ azaz } p = \frac{Mc^2}{3V_m}$$

ahol  $M = N_A m$  (móltömeg),  $c = \langle v^2 \rangle^{1/2}$  molekulasebességek négyzete átlagának négyzetgyöke (az  $\frac{1}{2}mv^2$  kinetikus energia miatt).

Ezt összevetve a  $pV_m = RT$  gáztörvénnyel:

- a  $T$  hőmérséklet elsődlegesen a molekulák kinetikus energiáját tükrözi:  $T = \frac{Mc^2}{3R}$
- $R = kN_A$ , ahol  $k$  az ún. Boltzmann-állandó.
- Ezzel értelmeztük, ill. levezettük a tökéletes gázok törvényét!

31

#### IV. A gáznyomás értelmezése a kinetikus gázelmélet alapján. A nyomás- és térfogatkorrekció molekuláris magyarázata.

##### Mi a helyzet a reális gázokban?

- ott is  $m$  tömegű, véletlenszerűen mozgó molekulák vannak, de rugalmatlanul ütköznek.
- Mivel a molekulák között vonzó és taszító kölcsönhatások is vannak: a **p-t korrigálni kell!**
  - A nyomáskorrekció a gáZRészecskék közötti vonzó- és taszító hatásokból ered.
  - $p$  helyett  $(p + a/V_m^2)$ ,  $a$  az anyagi minőségtől függ,  $T$ -tól nem.
- Mivel nagy nyomáson a molekulák mérete a szabad úthosszhoz és a  $V$  térfogathoz képest már nem hanyagolható el, ezért a **V-t is korrigálni kell!**
  - A térfogatkorrekció: a molekulák térfogatával arányos,  $b$  konstans.  $V_m$  helyett  $(V_m - b)$  lesz.  $b$  is függ az anyagi minőségtől,  $T$ -tól viszont nem.

32

#### IV. A gáznyomás értelmezése a kinetikus gázelmélet alapján. A nyomás- és térfogatkorrekció molekuláris magyarázata.

##### Néhány gáz van der Waals-állandói

Figyeljük meg: növekvő polarizálhatóság és molekulaméret hatására egyre nagyobb a korrekció mértéke!

Molekula	$a$ (dm <sup>6</sup> bar mol <sup>-2</sup> )	$b$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
He	0,034598	23,733
H <sub>2</sub>	0,24646	26,665
N <sub>2</sub>	1,3661	38,577
O <sub>2</sub>	1,382	31,86
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzol)	18,876	119,74

33