

Megoldott termodinamika feladatok 2.

4. feladat*. Ha a lezárt oldalon a gáz hossza h' , akkor a Hg szintje $x = h' - h$ mértékben süllyedt ezen az oldalon (és ugyanennyit emelkedett a másikon). A lezárt térrész nyomása eredetileg a légköri p_0 , a térfogat hA (A a cső keresztmetszete), a hőmérséklet pedig T_0 , később p , ill. $h'A$ és T . Az egyensúlyi állapotok között a

$$hAp_0/T_0 = h'Ap/T$$

gáztörvény teremt kapcsolatot (amiből A kiesik). Mivel a nyitott cső fölötti légtér nyomása továbbra is p_0 , a $2x = 2(h' - h)$ hosszúságú Hg-oszlopra ható $(p - p_0)A$ erőt a higany $\rho 2xA$ súlyával tart egyensúlyt, azaz:

$$p - p_0 = \rho 2xg = \rho 2(h' - h)g.$$

A gáztörvényt T -re rendezve és p -t behelyettesítve

$$T = T_0 \frac{h' p_0 + \rho g 2(h' - h)}{p_0}.$$

Azt a tényt, hogy a légköri nyomás Hgmm-ben van megadva, úgy vehetjük figyelembe, hogy a p_0 -at tartalmazó tört számlálóját és nevezőjét is osztjuk ρg -vel, ami után észrevesszük, hogy $p_0/(\rho g)$ éppen a légköri nyomásnak megfelelő Hg-magasság, azaz H . Ezzel a végeredmény a vonzóbb

$$T = T_0 \frac{h' H + 2(h' - h)}{H},$$

alakban jelenik meg, hiszen csak magasságok arányai szerepelnek benne.

A Hgmm fogalmának kezdettől történő használatával az egész feladat gyorsabban oldható meg. A zárt szárban levő nyomás ugyanis akkor $2x$ Hgmm-rel nagyobb, vagyis $H + 2x$. Az egyesített gáztörvény ezzel

$$hH/T_0 = h'(H + 2x)/T$$

alakban írható, s mivel $2x = h' - h$, a fenti eredményt rögtön megkapjuk.

8. feladat*. Jelölje x a Hg-szint emelkedését a d távolsággal megemelt csőben. A külső nyomás az x hosszúságú Hg-oszlop nyomásának és a belső nyomásnak az összegét ellensúlyozza. Hgmm-ben számolva, a belső nyomás ezért $H - x$. A bezárt levegő hossza $h + d - x$, így a Boyle–Mariotte-törvény

$$Hh = (H - x)(h + d - x)$$

alakú, amiből x -re az

$$x^2 - x(H + h + d) + Hd = 0$$

másodfokú egyenletet kapjuk.

10. feladat*. a) 1 mól ideális gázra $pV = RT$. A hőtágulási együttható általában

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Mivel ideális gázra $V = RT/p$, állandó nyomás mellett $\partial V/\partial T = R/p$, így

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{R}{p} = \frac{1}{T}.$$

A hőtágulási együttható tehát az abszolút hőmérséklet reciproka. A függvénytáblázatban ellenőrizhető, hogy szobahőmérsékleten *minden* gáz hőtágulási együtthatója $3 \cdot 10^{-4} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ körüli érték. Ebből is látszik, hogy szobahőmérsékleten a gázok jó közelítéssel ideális gáznak tekinthetők.

Az (izoterm) kompresszibilitás definíciója

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T.$$

Ideális gázra $V = RT/p$, állandó hőmérsékleten $\partial V/\partial p = -RT/p^2$, így

$$\kappa = \frac{1}{V} \frac{RT}{p^2} = \frac{1}{p}.$$

A gázok kompresszibilitási együtthatója legköri nyomáson jó közelítéssel $1/(1000\text{hPa})$.

b) A van der Waals-állapotegyenlet a zárójelek felbontása után

$$pV + a/V - pb - ab/V^2 = RT.$$

A $\partial V/\partial T$ parciális deriváltat expliciten megkapjuk az egyenlet minden tagjának T -szerinti deriválása után (a nyomást állandóan tartva):

$$p \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{a}{V^2} \frac{\partial V}{\partial T} + 2 \frac{ab}{V^2} \frac{\partial V}{\partial T} = R.$$

Ebből

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{pV - a/V + 2ab/V^2}.$$

Jól látszik, hogy az $a, b = 0$ határesetben visszacapjuk az ideális gázra vonatkozó eredményt.

A pV tagot az állapotegyenletből behelyettesítve,

$$\alpha = \frac{R}{RT - 2a/V + bp} = \frac{1}{T} \frac{1}{1 - 2a/(VRT) + bp/(RT)},$$

ahol az $a \cdot b$ -vel arányos tagokat elhagytuk, mivel mindkét paraméter számértéke szobahőmérsékleten kicsi. A kis értékekre érvényes $1/(1-x) \approx 1+x$ összefüggést használva

$$\alpha \approx \frac{1}{T} \left(1 + \frac{2a}{VRT} - \frac{bp}{RT} \right) = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{2a}{pV^2} - \frac{b}{V} \right).$$

Az utolsó átalakításban felhasználtuk, hogy az a, b -vel arányos tagokban az ideális gáz állapotegyenlete használható a hőmérséklet kifejezésére, hiszen a és b kicsi. Ebben az alakban látszik, hogy a hőtágulási együttható $1/T$ -vel arányos, de a szorzótényező nem pontosan 1, hanem attól kissé eltér, s az eltérés függ a térfogattól és a nyomástól is.

A kompresszibilitás meghatározása érdekében most a nyomás szerint deriváljuk az állapotegyenletet, miközben a hőmérsékletet állandónak tartjuk:

$$V + p \frac{\partial V}{\partial p} - \frac{a}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} - b + 2 \frac{ab}{V^2} \frac{\partial V}{\partial p} = 0.$$

Ebből

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{V-b}{V(p-a/V^2+2ab/V^2)} = \frac{1}{p} \frac{1-b/V}{1-a/(pV^2)},$$

ahol az $a \cdot b$ -vel arányos tagokat ismét nem írtuk ki. Az $1/(1-x) \approx 1+x$ összefüggést ismét használva

$$\kappa = \frac{1}{p} (1-b/V)(1+a/(pV^2)) \approx \frac{1}{p} \left(1 + \frac{a}{pV^2} - \frac{b}{V} \right).$$

A korrekciós tényező hasonló alakú, mint a hőtágulási együtthatóban.

11. feladat*. Az egy móltra vonatkozó állapotegyenlet $p = RT/(V-b) - a/V^2$ alakjából

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + 2\frac{a}{V^3}.$$

A T_c kritikus hőmérsékleten és V_c kritikus nyomáson ez a derivált eltűnik, amiből $RT_c = 2a(V-b)^2/V^3$.

A második derivált

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - 6\frac{a}{V^4}.$$

A kritikus pontban ezt is eltűnik, azaz a $RT_c = 3a(V-b)^3/V^4$ összefüggés is érvényes.

A kettő összevetéséből $V_c = 3b$, majd ezt visszahelyettesítve

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}.$$

Az állapotegyenletből

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}.$$

Az a és b paraméterek tehát egyértelműen meghatározzák a kritikus pontbeli állapotjelzőket.

A relatív változókból felírt van der Waals-egyenletet úgy kapjuk, hogy a $p/p_c = p27b^2/a = p8b/(RT_c)$ mennyiséget képezzük, majd a jobb oldalon az a, b mennyiségeket kifejezzük a kritikus állapotjelzőkkel. Így a

$$\frac{p}{p_c} = \frac{8}{3} \frac{T/T_c}{V/V_c - 1/3} - \frac{3}{(V/V_c)^2}$$

alakra jutunk.

A nitrogénre vonatkozó kritikus adatokból

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3,$$

$$a = \frac{27}{8} RT_c b = 1,4 \cdot 10^{-1} \text{ Pa m}^3 = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ atm m}^6.$$

Látszik, hogy a szobahőmérsékleti gázokra jellemző m^3 , atm nagyságrendű adatokhoz viszonyítva ezek kis értékek.