

A van der Waals-gáz állapotegyenlete és a Joule–Thompson-kísérlet

Kiegészítés fizikus hallgatók számára

Cserti József
Eötvös Loránd Tudományegyetem,
Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék

2006. december 2.

A van der Waals-állapotegyenlet:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT, \quad (1)$$

ahol $n = m/M$ a gáz mólszáma, és a , illetve b anyagtól függő állandók. Az 1. táblázatban megadtuk néhány anyagra az a és b állandókat.

Anyag	a (Pa · m ³ /mól ²)	b (m ³ /mól)	T_c (K)	p_c (MPa)	V_c (m ³)
N ₂	0.148	0.03913	128.2	3.41	$1.17 \cdot 10^{-4}$
H ₂	0.02476	0.02661	33.2	1.30	$7.98 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	0.3639	0.04267	303.9	7.40	$1.28 \cdot 10^{-4}$

1. táblázat. Van der Waals állandók néhány gázra, illetve a megfelelő T_c kritikus hőmérséklet, p_c kritikus nyomás és V_c kritikus térfogat.

A kritikus pontban

$$\left.\frac{\partial p}{\partial V}\right|_{T=T_c} = \frac{2an^2}{V^3} - \frac{nRT_c}{(V - bn)^2} = 0, \quad (2)$$

$$\left.\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right|_{T=T_c} = -\frac{6an^2}{V^4} + \frac{2nRT_c}{(V - bn)^3} = 0. \quad (3)$$

Az (1)-(3) egyenletekből egyszerűen adódik:

$$V_c = 3bn, \quad (4)$$

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad (5)$$

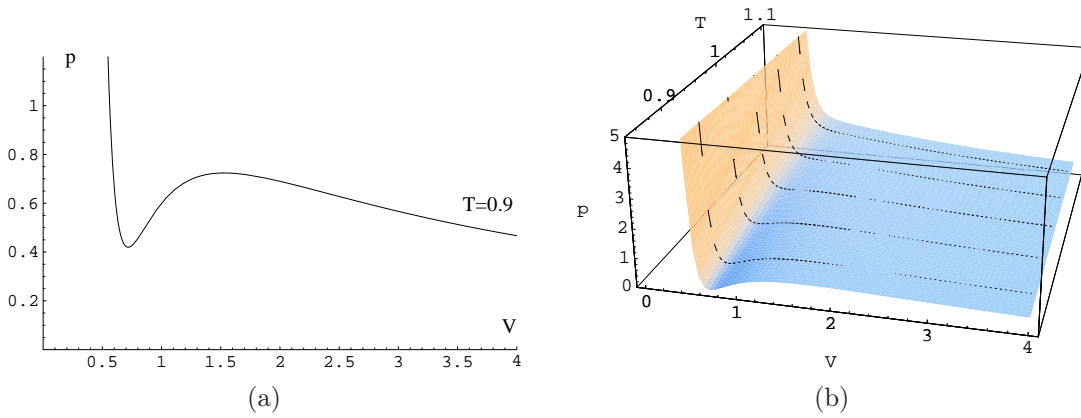
$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}. \quad (6)$$

Az 1. táblázatban megadtuk néhány anyagra a kritikus hőmérsékletet, nyomást és a térfogatot.

Bevezetve a $\hat{V} = \frac{V}{V_c}$, $\hat{p} = \frac{p}{p_c}$ és a $\hat{T} = \frac{T}{T_c}$ dimenziótlan változókat, az (1) egyenlet a következő alakba írható:

$$\left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right)(3\hat{V} - 1) = 8\hat{T}. \quad (7)$$

Az állapotegyenlet univerzális, minden gázra ugyanaz az állapotegyenlet, nem függ az a és b anyagi állandóktól. Ez a *megfelelő állapotok törvénye* (Van der Waals, 1880, és 1910-ben Nobel-díjat kapott). A továbbiakban célszerű ezzel az állapotegyenlettel számolni. Az 1. ábrán a van der Waals állapotegyenlet egy tipikus izotermája, illetve a háromdimenziós ábrája látható.



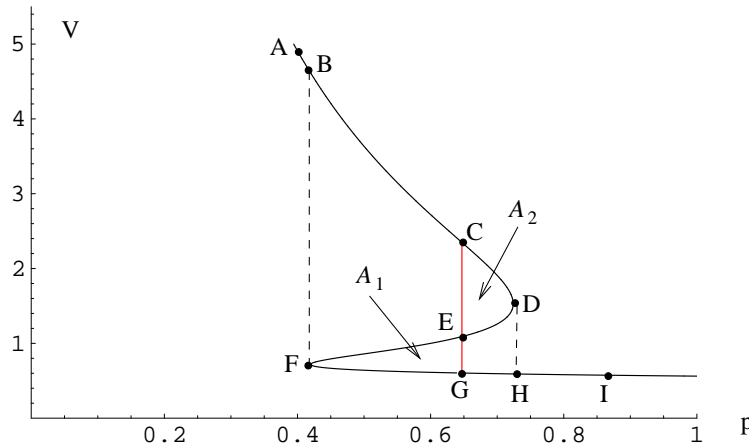
1. ábra. (a) A van der Waals állapotegyenletből számolt izoterma ($\hat{T} = 0.9$ esetén) a $p-V$ síkon. (b) A van der Waals állapotegyenlet háromdimenziós ábrája néhány izotermával. A görbéket a \hat{V} , \hat{p} és \hat{T} dimenzióatlan változók szerint ábrázoltuk.

A kritikus hőmérséklet alatt ($\hat{T} < 1$) az izoterma minimuma és maximuma között a gáz mechanikailag instabil. A kompresszibilitás, $(\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T < 0)$ negatív. Az izotermának ezt a nem fizikai részét az ún. *Maxwell-konstrukcióval* távolíthatjuk el. Ez a folyadék- és gőzfázis szeparálódásához vezet.

A Gibbs-potenciál megváltozása $dG(T, p) = -SdT + Vdp$, és ha egy izotermát tekintünk ($dT = 0$), akkor a Gibbs-potenciál megváltozása az izoterma két pontja között

$$G_2 - G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V(p) dp, \quad (8)$$

azaz a 2. ábrán látható $V(p)$ görbe alatti terület. A 3. ábrán látható a $G(T, p)$ Gibbs-potenciál p -től való függése van



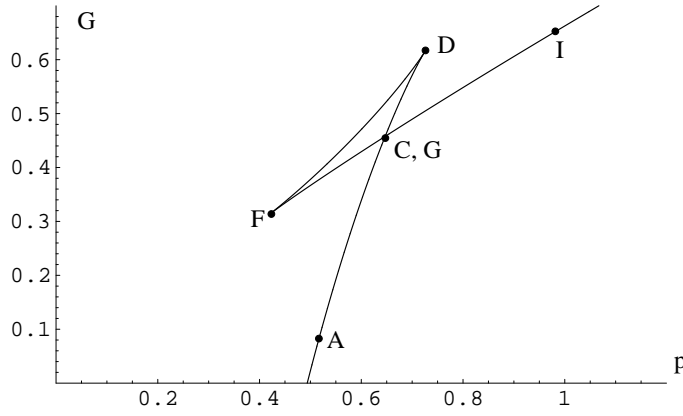
2. ábra. A van der Waals állapotegyenletből számolt izoterma a $V-p$ síkon. A DEF szakasz mechanikailag instabil állapotoknak felelnek meg. Az EFGE és CDEC zárt tartományok területét A_1 , illetve A_2 -vel jelöltük. Az izoterma két pontja között a $V(p)$ görbe alatti terület a Gibbs-potenciál megváltozásával egyenlő. A görbét \hat{V} és \hat{p} dimenzióatlan változók szerint ábrázoltuk $\hat{T} = 0.9$ izotermán.

der Waals gázra és rögzített hőmérsékleten. A (8) egyenletben szereplő integrált legegyszerűbben úgy számolhatjuk ki, hogy $dT = 0$ mellett a (7) egyenletből kapott dp -t

$$dp = \left(\frac{6}{\hat{V}^3} - \frac{24\hat{T}}{(3\hat{V} - 1)^2} \right) d\hat{V}, \quad (9)$$

beírjuk a (8) egyenletbe, és a V -szerinti integrált elemi úton elvégezzük:

$$G(\hat{T}, \hat{p}) \equiv G(\hat{T}, \hat{V}(\hat{p})) = \int \hat{V} d\hat{p} = \int \hat{V} \left(\frac{6}{\hat{V}^3} - \frac{24\hat{T}}{(3\hat{V} - 1)^2} \right) d\hat{V} = -\frac{6}{\hat{V}} + \frac{8\hat{T}}{3(3\hat{V} - 1)} - \frac{8\hat{T}}{3} \ln(3\hat{V} - 1). \quad (10)$$



3. ábra. A van der Waals állapotegyenletből számolt Gibbs-potenciál p függvényében rögzített hőmérsékleten ($\hat{T} = 0.9$). G értéke egy konstans érték erejéig határozatlan.

Végül a különböző \hat{V} -re (adott \hat{T} mellett) kiszámolt G -t a (7) egyenlet alapján a \hat{V} és \hat{T} értékeiből számolt \hat{p} nyomás függvényében ábrázoljuk.

A 3. ábrán látható, hogy a Gibbs-potenciál növekszik, és konkáv függvény az AD, illetve az FI görbéken. Ugyanakkor a DF görbén csökken, és konvex. A DF görbén az állapotok mechanikailag instabilak hiszen a mechanikai stabilitás megköveteli, hogy a Gibbs-potenciál konkáv függvény legyen. Másrészt, csak az ACI görbén lévő állapotok lehetnek termodinamikai egyensúlyban, mert ezekre az állapotokra lesz a Gibbs-potenciál minimumban. A FCD görbén lévő állapotok *metastabil állapotok*. Így egyensúlyi állapotban azok az állapotok lesznek, amelyek az ACI görbén vannak. A $p - V$ síkon lévő izotermán (lásd a 2. ábrát) a C és G pontok között egy egyenest kell húznunk (a nyomás állandó). Ez az egyetlen mód, hogy a Gibbs-potenciál állandó maradjon miközben a gáz állapota a C pontból a G pontba kerül. A 2. ábrán a fizikailag megvalósuló izoterma az ABCEGHI görbe lesz. Az izotermák fenti megszerkesztéséhez még meg kell határozunk, hogy hol van a CG egyenes. A C és G pontokban a Gibbs-potenciál azonos, ezért

$$0 = \int_{p_C}^{p_G} V dp = \int_{p_C}^{p_D} V dp + \int_{p_D}^{p_E} V dp + \int_{p_E}^{p_F} V dp + \int_{p_F}^{p_G} V dp, \quad (11)$$

melyet átrendezve kapjuk, hogy a 2. ábrán jelölt A_1 és A_2 területek egyenlőek:

$$A_2 = \int_{p_C}^{p_D} V dp - \int_{p_E}^{p_D} V dp = \int_{p_F}^{p_E} V dp - \int_{p_F}^{p_G} V dp = A_1. \quad (12)$$

Ez a nevezetes Maxwell-konstrukció. A folyadék-gőz fázisátalakulásnál a C és G pontokban az anyag gőz, illetve folyadék fázisban van. A CG egyenesen a két fázis együtt van jelen.

A Maxwell-konstrukció segítségével minden egyes izotermához ($\hat{T} < 1$ esetén) meghatározhatjuk a $p - V$ síkon a V_C és V_G térfogatokat, és a hozzájuk tartozó nyomást. Célszerű a Gibbs-potenciált T és V függvényében számolni a (10) kifejezés alapján. Ekkor írhatjuk, hogy

$$G(\hat{T}, \hat{V}_C) = G(\hat{T}, \hat{V}_G), \quad (13)$$

$$\hat{p}(\hat{T}, \hat{V}_C) = \hat{p}(\hat{T}, \hat{V}_G) \quad (14)$$

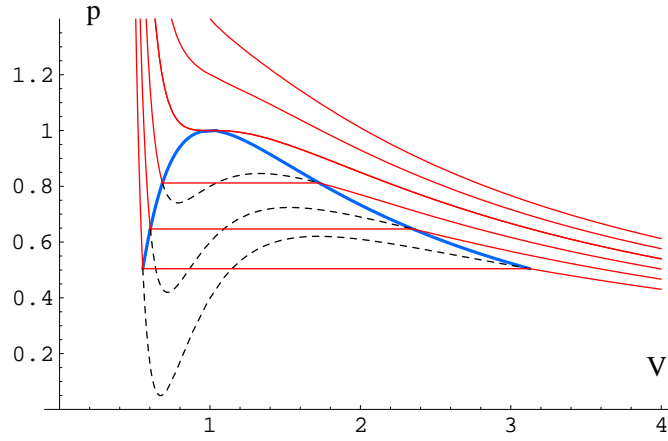
A második egyenlet a nyomások egyenlőségét fejezi ki, és a (7) egyenletből számolhatjuk ki. A fenti két egyenlet nemlineáris V_C és V_G -ben, de rögzített \hat{T} mellett numerikusan könnyen megoldhatjuk. Az eredmény a 4. ábrán látható. Az egyes izotermák C és G végpontjai egy görbét határoznak meg, melyet koegzisztencia görbének neveznek (a 4. ábrán a kék vonal).

A fentiek alapján ábrázolhatjuk a nyomás hőmérsékletfüggését is a kritikus hőmérséklet alatt. Megoldva a (13)-(14) egyenleteket V_C -re és V_G -re, majd beírva a (14)-be megkapjuk a nyomás \hat{T} -től való függését. Az eredmény az 5. ábrán látható. A nyomás monoton növekszik T növelésével egészen a kritikus pontig. Ez a görbe választja el a folyadék fázist a gőz fázistól a $p - T$ síkon.

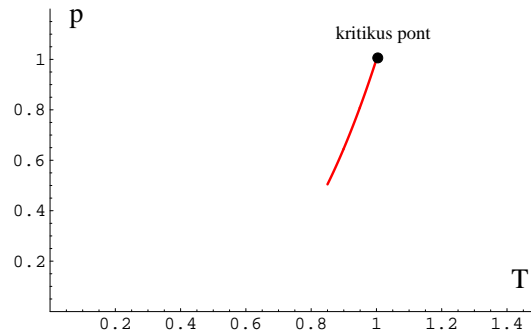
Végül érdemes megvizsgálni, hogy a gőz, illetve folyadék fázis térfogatának különbsége hogyan változik a hőmérséklettel. A (13)-(14) egyenletek numerikus megoldásából a 6. ábra mutatja az eredményt. Ahogy a hőmérséklettel tartunk a kritikus hőmérséklet felé ($T < T_c$ értékek felől) a két fázis térfogatkülönbsége zérushoz tart. Megmutatható, hogy T_c közelében

$$\hat{V}_C - \hat{V}_G = 4\varepsilon^{1/2}, \quad (15)$$

ahol $\varepsilon = (T_c - T)/T_c$. A 6. ábrán ez jól látható. Ugyanakkor, a kísérletek szerint a fenti egyenletben szereplő 1/2-es kitevő helyett inkább $\approx 1/3$ kitevőt figyeltek meg. A van der Waals állapotegyenlet kvalitatíve jól írja le az elsőrendű fázisátalakulást, de a kritikus pont környékén tapasztalható másodrendű fázisátalakulást már nem.



4. ábra. Gázok van der Waals állapotegyenletéből számolt izotermái (piros görbék) és a koegzisztencia görbe (kék vonal) a $p - V$ síkon. A görbéket a \hat{V} és \hat{p} dimenziótlan változók szerint ábrázoltuk, és a hőmérsékletek rendre $\hat{T} = 0.85, 0.9, 0.95, 1.0, 1.05, 1.1$.



5. ábra. A folyadék-gőz fázist elválasztó $p - T$ görbe van der Waals állapotegyenlet alapján. A görbe bal felén a folyadék, míg a jobb felén a gőz fázis van $\hat{T} < 1$ esetén. A görbét a \hat{p} és \hat{T} dimenziótlan változók szerint ábrázoltuk.

A Gay–Lussac- és a Joule–Thompson-kísérlet

Reális gázok állapotegyenlete eltér az ideális gáz állapotegyenletétől. Ezt először a Gay–Lussac-, illetve a Joule–Thompson-kísérletekben mutatták ki.

A Gay–Lussac-kísérletben egy adiabatikusan elzárt tartályban lévő gázt az elválasztó fal hirtelen kivételével hagyjuk szabadon tágulni. A kísérletben a reális gázok lehűlnek, míg ideális gázra nem változik a gáz hőmérséklete. Számítsuk ki a gáz hőmérsékletcsökkenését! A gáz belső energiája nem változik, mert nincs munkavégzés és hőcsere sem (a tartály adiabatikusan elzárt). Így a következő deriváltat érdemes kiszámítani:

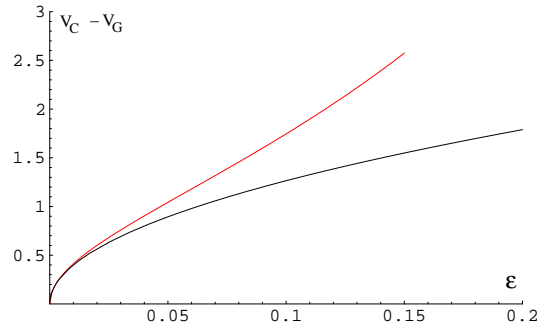
$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U &= - \frac{\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T}{\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V} = - \frac{T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p}{T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V} = - \frac{T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p}{C_V} = \\ &= - \frac{1}{C_V} \left(-T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p - p \right) = \frac{1}{C_V} \left(p + T \frac{V\alpha}{-V\kappa_T} \right) = \frac{1}{C_V} \left(p - T \frac{\alpha}{\kappa_T} \right). \end{aligned}$$

A harmadik átalakításnál egy Maxwell-relációt ($-SdT - pdV$) alkalmaztunk. Ideális gáz esetén $\alpha = \frac{1}{T}$ és $\kappa_T = \frac{1}{p}$, így a fenti derivált értéke zérus. Van der Waals gáznál célszerű a harmadik átalakításnál kapott kifejezésből kiindulni:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U = \frac{p - T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V}{C_V}.$$

A gáz nyomása az (1) egyenlet szerint $p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2}$, így $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \frac{nR}{V - bn}$. Ezt behelyettesítve a fenti kifejezésbe:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U = - \frac{an^2}{V^2 C_V}.$$



6. ábra. A numerikusan számolt $V - T$ görbe van der Waals állapotegyenlet alapján (piros görbe). A függőleges tengelyen $\hat{V}_C - \hat{V}_G$, míg a vízszintes tengelyen az $\varepsilon = (T_c - T)/T_c$ van ábrázolva. A függvény közelítő görbéje (fekete vonal) jól egyezik a numerikusan egzakt eredménnyel $0 \leq \varepsilon \ll 1$ esetén.

A fenti derivált értéke szabad tágulásra negatív, és így a Gay–Lussac-kísérletben a van der Waals gáz hőmérséklete csökken.

A Joule–Thompson-kísérletben hasonlóan ideális gázra nincs hőmérsékletváltozás, de reális gázokra a gáz hőmérsékletétől függően a gáz melegedhet, illetve hűlhet a kísérletben. A hűtési effektust a gázok cseppfolyósítására is alkalmazzák. A kísérletben egy porózus fal egyik felén adott nyomású gáz van, melyet egy dugattyúval lassan átnyomnak a porózus falon keresztül a másik térélfőre úgy, hogy közben a nyomása nem változik. Az egész rendszer adiabatikusan el van zárva. Ismét számítsuk ki a gáz hőmérsékletváltozását!

Legyen a gáz nyomása és térfogata kezdetben p_1 és V_1 , míg a végállapotban $p_2 < p_1$ és V_2 ! A külső erők munkája $W = -p_2V_2 - (-p_1V_1) = p_1V_1 - p_2V_2$, a hőcsere zérus, és így

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2, \quad (16)$$

azaz a $H = U + pV$ entalpia a kezdő és végállapotban azonos. Így érdemes kiszámítani a hőmérséklet p szerinti deriváltját állandó H entalpia mellett. Felhasználva az entalpia $dH(S, p) = TdS + Vdp$ teljes derivált alakját, egyszerű átalakítással adódik a *Joule–Thompson-együtthatóra*:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} = - \frac{T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V}{T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p} = - \frac{-T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V}{C_p} = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1), \quad (17)$$

ahol $\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ a térfogati hőtágulási együttható. Ideális gáz esetén $\alpha = \frac{1}{T}$, és így a kérdéses derivált értéke zérus. Reális gázokra a derivált előjele határozza meg, hogy a Joule–Thompson-kísérletben a berendezés hűt vagy fűt. A tapasztalat szerint ez az előjel a gáz hőmérsékletétől és a nyomásától függ. Adott nyomás mellett, ha a gáz hőmérséklete kisebb egy bizonyos, ún. *inverziós hőmérsékletnél*, akkor a gáz a folyamat során hűlni fog.

Határozzuk meg az inverziós hőmérsékletet van der Waals gázra! A (17) egyenlet szerint ki kell számolni az α hőtágulási együtthatót. Deriváljuk le az (1) egyenlet mindkét oldalát T szerint $p = \text{állandó}$ mellett:

$$-\frac{2an^2}{V^3}(V - bn) \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = nR, \quad (18)$$

ahonnan

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{nR}{-\frac{2an^2}{V^3}(V - bn) + p + \frac{an^2}{V^2}} = \frac{nR}{-\frac{2an^2}{V^3}(V - bn) + \frac{nRT}{V - bn}}. \quad (19)$$

Ezt az alakot írjuk be a (17) egyenletbe! Elemi átalakítások után kapjuk:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = \frac{1}{C_p} \frac{\frac{2an}{RT} \left(\frac{V - bn}{V}\right)^2 - bn}{1 - \frac{2an}{RTV} \left(\frac{V - bn}{V}\right)^2}. \quad (20)$$

Megmutatható, hogy a derivált akkor vált előjelet, ha a fenti kifejezés számlálója előjelet vált. A nevezője mindig pozitív a gázok kísérleti körülményei mellett. Jelöljük T_i -vel az inverziós hőmérsékletet, azaz ahol a (20) egyenlet számlálója előjelet vált! Ismét célszerű dimenziótlan állapotjelzőkkel számolni. A (20) egyenlet számlálóját átírhatjuk a dimenziótlan \hat{T} és \hat{V} változókkal:

$$\frac{T_i}{T_c} \equiv \hat{T}_i = \frac{27}{4} \left(1 - \frac{1}{3\hat{V}}\right)^2. \quad (21)$$

Ezt az alakot írjuk be a (7) állapotegyenletbe! A kapott egyenlet $1/\hat{V}$ -ben másodfokú egyenletre vezet, melynek fizikailag reális megoldása:

$$\frac{1}{\hat{V}} = 1 - \sqrt{1 - \hat{p}/9}. \quad (22)$$

Jegyezzük meg, hogy ez az egyenlet csak az inverziós pontban érvényes. A gyakorlatban az inverziós hőmérséklet nyomásfüggését mérik. Ezt a fentiek alapján könnyen megkaphatjuk, ha $1/\hat{V}$ -t beírjuk a (21) egyenletbe:

$$\hat{T}_i = \frac{1}{12} \left(6 + \sqrt{9 - \hat{p}} \right)^2. \quad (23)$$

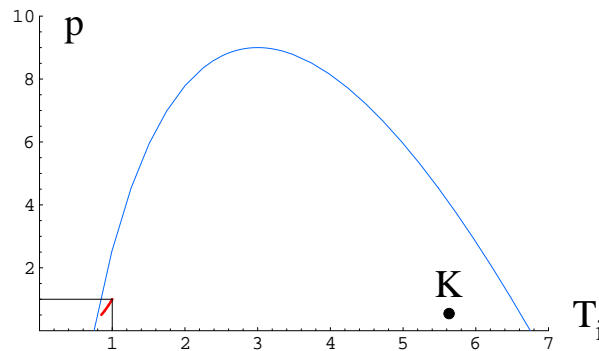
Az eredményt a fázisátalakulásoknál megszokott $p - T$ diagrammon szokás ábrázolni. A függvény inverzét is könnyen meghatározhatjuk:

$$\hat{p} = 3 \left(8\sqrt{3\hat{T}_i} - 4\hat{T}_i - 9 \right), \quad (24)$$

vagy visszatérve a $p = \hat{p} p_c$ és $T = \hat{T} T_c$ fizikai változókra:

$$p = \frac{2}{b} \sqrt{\frac{2aRT_i}{b}} - \frac{3}{2} \frac{RT_i}{b} - \frac{a}{b^2}. \quad (25)$$

A 7. ábrán látható a gáz nyomása az inverziós hőmérséklet függvényében, illetve a korábban van der Waals gázra számolt $p - T$ fázisgörbe (lásd a 6. ábrát). A $p - T_i$ inverziós görbe alatti részen a gáz hűl (a kísérletben $\Delta p = p_2 - p_1 < 0$, ezért hűtés akkor fordul elő, ha a Joule–Thompson-együttható pozitív), míg a görbe fölött melegszik a gáz.



7. ábra. A $p - T_i$ inverziós görbe (kék vonal) és az 5. ábrán látható $p - T$ fázisgörbe (piros vonal). Az inverziós görbe alatti részen a gáz hűl, míg fölötté melegszik. A gáz a hűtés előtt a K pontban van. A görbét a \hat{p} és \hat{T} dimenziótlán változók szerint ábrázoltuk.

Ha a gázt más módszerrel kellően lehűtöttük, úgy hogy a hőmérséklete kisebb az adott nyomáshoz tartozó T_i inverziós hőmérsékletnél (az 5. ábrán a K pont), és a nyomása kisebb a kritikus p_c nyomásnál, akkor a Joule–Thompson-folyamattal a K pontból (p állandó) eljuthatunk a $p - T$ fázisgörbéig, ahol a gáz cseppfolyósodik. Ez az alapelve a Joule–Thompson-berendezéssel való cseppfolyósításnak. A mérések szerint az inverziós hőmérséklet kis nyomásokon jelentősen eltér a van der Waals gáz alapján kapott értéktől. Például N_2 -re a mérésből $T_i = 621$ K, míg a fentiekből a van der Waals-moddal 865 K adódik. Jobb az egyezés H_2 -re, mérés szerint $T_i = 205$ K, míg a modelltől 223 K-t kapunk. Széndioxidra (CO_2) viszont tökéletes az egyezés, $T_i = 2050$ K. Léteznek a van der Waals állapotegyenlettől eltérő közelítő állapotegyenletek, melyek a gáz bizony állapotait jobban közelítik.

Végül megjegyezzük, hogy a Joule–Thompson-effektus komoly bajt is okozhat. Nagy nyomásra összesűrített H_2 gáz, melynek alacsony az inverziós hőmérséklete, könnyen begyulladhat, ha a tartály megsérül, és a keletkező kis lyukon a gáz kiszivárog, ugyanis a Joule–Thompson-effektus miatt a gáz melegszik.