Hőtan és folytonos közegek mechanikája (emelt szint) Beadandó

Brindza Mátyás (Z2R8XS)

2020.04.23.

8. Gázok állapotegyenlete

8.1. Ideális példa

FELADAT:

A V térfogatú tartályban T hőmérsékleten összekeverünk m_1, m_2, . . . tömegű és rendre M_1, M_2, . . . moláris tömegű ideális gázokat. Mutassuk meg, hogy a rendszer állapot-egyenlete

$$p \cdot V = \frac{m}{M} R \cdot T$$

alakú, ahol m a teljes tömeg, M pedig egy effektív moláris tömeg! Fejezzük ki M értékét! A levegőt ideális gázok ilyesfajta keverékének tekintve mennyi $M_{levegő}$ értéke?

MEGOLDÁS:

Ideális gázok esetén összeadódnak a térfogatok és a nyomások, mivel csak ütköző, egymással nem kölcsönható golyókból áll a modell. Ha például a gázokat egy dugattyúba rakjuk és kisebb dugattyúkkal elválasszuk őket, ugyanúgy fog viselkedni a rendszer, mint amikor össze vannak keverve.

$$(\sum_{i=1}^{k} p_i) \cdot (\sum_{i=1}^{k} V_i) = (\sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i}) \cdot R \cdot T$$

Az egyenlet jobb oldalát egyenlővé kellene tenni egy össztömeg / effektív moláris tömeg arányt tartalmazó kifejezéssel.

$$(\sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i}) \cdot R \cdot T = \frac{m}{M_{eff}} \cdot R \cdot T$$

$$\sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i} = \frac{m}{M_{eff}}$$

$$M_{eff} = \frac{m}{\sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i}}$$

Az össz tömeg arányos lesz az össz anyagmennyiséggel, az arányossági tényező pontosan M_{eff}. A nevezőben az arányok pontosan kiadják az össz anyagmennyiséget. Belátható, hogy az effektív moláris tömeg anyagmennyiségtől független, csupán a keveréket alkotó gázok tömegarányától és rájuk jellemző moláris tömegtől függ.

A levegőt térfogatára nézve nagyjából 78% nitrogén, 21% oxigén és 1% argon alkotja. Az egyszerűség kedvéért kerekítettem a számadatokon, és hanyagoltam a kisebb koncentrációban megjelenő gázokat. Ezeknek a gázoknak rendre $14\frac{g}{mol}$, $16\frac{g}{mol}$ és $40\frac{g}{mol}$ a moláris tömegük.

Vizsgáljunk egy zárt rendszert, pl. zárjuk be a levegőt egy tartályba - ezzel kiküszöbölve, hogy a gázok arány változzon. Megmérhető az össz tömege és az össz térfogata, ebből leszármaztatható egy átlag sűrűség. Adottnak vett az összes elemi moláris tömeg és a gázok aránya.

$$M_{levego} = \frac{\varrho \cdot V}{\sum_{i=1}^{k} \frac{m_i}{M_i}}$$

A nitrogén gáz sűrűsége szobahőmérsékleten és átlagos felszíni nyomáson nagyjából $1,2506\frac{kg}{m^3}$, az oxigéné $1,429\frac{kg}{m^3}$, az argoné $1,784\frac{kg}{m^3}$, a levegőé pedig $1,2928\frac{kg}{m^3}$.

$$M_{levego} = \frac{\varrho \cdot V}{\sum_{i=1}^{k} \frac{\varrho_i \cdot V_i}{M_i}}$$

ahol ϱ_i jelképezi ezen tipikus sűrűségeket. Ezek mért adatok - több, mint valószínű, hogy nem tekintették egyik gázt sem ideális gáznak. A körülöttünk lévő levegőre jó közelítések ezek a sűrűségek - nem ideális gázként másképp reagálnak a nyomás, hőmérséklet változásra.

$$M_{levego} = \frac{1,2928\frac{kg}{m^3} \cdot V}{\frac{1,2506\frac{kg}{m^3} \cdot 0.78V}{14\frac{g}{mol}} + \frac{1,429\frac{kg}{m^3} \cdot 0.21V}{16\frac{g}{mol}} + \frac{1,784\frac{kg}{m^3} \cdot 0.01V}{40\frac{g}{mol}}}$$

$$M_{levego} = \frac{1,2928}{\frac{0.975468}{14\frac{g}{mol}} + \frac{0.30009}{16\frac{g}{mol}} + \frac{0.01784}{40\frac{g}{mol}}}$$

$$M_{levego} = \frac{1,2928}{0.06967628571428572 + 0.018755625 + 0.00044600000000000005} \frac{g}{mol}$$

$$M_{levego} = \frac{1,2928}{0.08887791071428572} \frac{g}{mol}$$

$$M_{levego} = 14.545796470800735 \frac{g}{mol}$$

Ez hihető eredmény, ugyanis a sűrűségekben nincs túl drasztikus eltérés, nitrogénből van a legtöbb, és a nitrogénéhoz közeli moláris tömeget is kaptunk.

8.2. Csak a fele

FELADAT:

$4mol$ anyagmennyiségű van der Waals gázt tárolunk egy $5liter$es tartályban $1MPa$ nyomáson. A gáz anyagi paraméterei $a = 4 \cdot 10^7 Ncm^4/mol^2$, $b = 40cm^3/mol$. Mekkora lesz a gáz nyomása, ha a tömegének a felét lassan kiengedjük a tartályból, miközben a hőmérsékletét állandó értéken tartjuk? Mi lett volna az eredmény ideális gáz esetén?

MEGOLDÁS:

a) van der Waals gázra

A van der Waals gázok viselkedésére jellemző egyenlet:

$$[p + a \cdot (\frac{n}{V})^2](V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

A T hőmérsékleten kívül minden adat adott. Az alaphelyzet adataiból kiszámolható a hőmérséklet, ami majd a szivárgás utáni egyenletbe behelyettesíthető.

$$T = \frac{1}{n \cdot R}[p + a \cdot (\frac{n}{V})^2](V - n \cdot b)$$

$$T = \frac{1}{4mol \cdot 8.314\frac{J}{K \cdot mol}}[10^6 Pa + 4 \cdot 10^7 \frac{N \cdot cm^4}{mol^2} \cdot (\frac{4mol}{5l})^2](5l - 4mol \cdot 40\frac{cm^3}{mol})$$

$$T = \frac{1}{33.256\frac{J}{K}}[10^6 Pa + 0.4\frac{N \cdot m^4}{mol^2} \cdot \frac{16mol^2}{25l^2}](5l - 4mol \cdot 4 \cdot 10^{-5}\frac{m^3}{mol})$$

$$T = \frac{1}{33.256\frac{J}{K}}[10^6 \frac{N}{m^2} + 0.4N \cdot m^4 \cdot \frac{16}{25(dm^3)^2}](5dm^3 - 4 \cdot 4 \cdot 10^{-5}m^3)$$

$$T = \frac{1}{33.256\frac{J}{K}}[10^6 \frac{N}{m^2} + \frac{64}{250}\frac{N \cdot m^4}{(10^{-3}m^3)^2}](5 \cdot 10^{-3}m^3 - 16 \cdot 10^{-5}m^3)$$

$$T = \frac{1}{33.256\frac{J}{K}}[10^6 \frac{N}{m^2} + \frac{64 \cdot 10^5}{25}\frac{N}{m^2}](484 \cdot 10^{-5}m^3)$$

$$T = \frac{484 \cdot 10^{-5}}{33.256}[10^6 + 256 \cdot 10^3]\frac{N \cdot m \cdot K}{J}$$

$$T = \frac{484 \cdot 10^{-5} \cdot 1256 \cdot 10^3}{33.256}\frac{N \cdot m \cdot K}{N \cdot m}$$

$$T = \frac{607904 \cdot 10^{-2}}{33.256}K$$

$$T = 182.7952850613423K$$

A szivárogtatás után a gáz térfogata nem változik, mivel állandó térfogatú tartályban van. Hőmérséklete sem változik, miközben az anyagmennyiség a felére csökken. A hőmérséklet kiszámolásánál előjött rész megoldások néhol felhasználhatók.

$$[p + a \cdot (\frac{n}{V})^2](V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)} - a \cdot (\frac{n}{V})^2$$

$$p = \frac{16.628\frac{J}{K} \cdot 182.7952850613423K}{5 \cdot 10^{-3}m^3 - 8 \cdot 10^{-5}m^3} - \frac{16 \cdot 10^5}{25}\frac{N}{m^2}$$

$$p = (\frac{3039.5199999999995}{500 - 8}10^5 - 64 \cdot 10^3)\frac{N}{m^2}$$

$$p = (\frac{3039.5199999999995}{492}10^5 - 64 \cdot 10^3)\frac{N}{m^2}$$

$$p = (6.177886178861788 - 0.64) \cdot 10^5 Pa$$

$$p = 0.5537886178861788MPa$$

b) ideális gázra

Ideális gáz esetén $a = 0$ és $b = 0$. Vagyis

$$T = \frac{p \cdot V}{n \cdot R}$$

ahol n még a kezdeti anyagmennyiség.

$$T = \frac{10^6 \frac{N}{m^2} \cdot 5 \cdot 10^{-3} m^3}{33.256 \frac{J}{K}}$$

$$T = \frac{5 \cdot 10^3 N \cdot m}{33.256 \frac{N \cdot m}{K}}$$

$$T = \frac{5}{33.256} \cdot 10^3 K$$

$$T = 150.34880923743083 K$$

Szivárogtatás után

$$p = \frac{1}{V} n \cdot R \cdot T$$

$$p = \frac{1}{5 \cdot 10^{-3} m^3} 16.628 \frac{J}{K} \cdot 150.34880923743083 K$$

$$p = 200 * 2500 \frac{N}{m^2}$$

$$p = 0.5 MPa$$

8.3. Kritikus példa

FELADAT:

Adjuk meg a van der Waals-gáz kritikus pontját meghatározó nyomás, térfogat- és hőmérsékletértékeket! Írjuk fel az általapotegyenletet úgy, hogy az a, b, m ,n és M paraméterek helyett az állapotjelzők kritikus ponthoz tartozó értékeit, azaz p_c-t,T_c-t és V_c-t használjuk!

MEGOLDÁS:

A van der Waals-egyenlet értelmében

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)} - a \cdot (\frac{n}{V})^2$$

A kritikus pont definíció szerint ott van, ahol egy bizonyos T_c hőmérséklethez tartozó izotermának $T < T_c$ esetén már van egy lokális maximuma és egy lokális minimuma. Ez annyit jelent, hogy az inflexiós pontban az első derivált nulla - így az első és a második deriváltja a $p(V)$ függvénynek a kritikus pontban 0.

$$\frac{\partial p}{\partial V}(V = V_c, T = T_c) = \frac{-n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)^2} - (-2)a \cdot \frac{n^2}{V_c^3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V = V_c, T = T_c) = \frac{2n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)^3} - (-2)(-3)a \cdot \frac{n^2}{V_c^4} = 0$$

$$\frac{-n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)^2} + 2a \cdot \frac{n^2}{V_c^3} = 0$$

$$\frac{2n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)^3} - 6a \cdot \frac{n^2}{V_c^4} = 0$$

Az első egyenletet szorozzuk meg $\frac{3}{V_c}$-vel, és adjuk hozzá a másodikhoz.

$$\frac{-3n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)^2 \cdot V_c} + \frac{2n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)^3} = 0$$

$$(-3n \cdot R \cdot T_c) \cdot (V_c - n \cdot b) + 2n \cdot R \cdot T_c \cdot V_c = 0$$

$$(-3)(V_c - n \cdot b) + 2V_c = 0$$

$$V_c = 3nb$$

A kritikus térfogat segítségével kiszámolható a kritikus hőmérséklet. Válasszuk az első deriváltra vontakozó feltételt, mert alacsonyabb hatványok fordulnak elő.

$$\frac{-n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)^2} + 2a \cdot \frac{n^2}{V_c^3} = 0$$

$$\frac{-n \cdot R \cdot T_c}{(3n \cdot b - n \cdot b)^2} + 2a \cdot \frac{n^2}{(3n \cdot b)^3} = 0$$

$$\frac{-n \cdot R \cdot T_c}{(2n \cdot b)^2} + 2a \cdot \frac{n^2}{27n^3 \cdot b^3} = 0$$

$$\frac{R \cdot T_c}{4n \cdot b^2} = \frac{2a}{27n \cdot b^3}$$

$$R \cdot T_c = \frac{8a}{27n \cdot b}$$

$$T_c = \frac{8a}{27b \cdot R}$$

Ez visszahelyettesítendő az eredeti van der Waals-egyenletbe, hogy megkapjuk a kritikus nyomást.

$$p_c = \frac{n \cdot R \cdot T_c}{(V_c - n \cdot b)} - a \cdot (\frac{n}{V_c})^2$$

$$p_c = \frac{n \cdot R \cdot \frac{8a}{27n \cdot b \cdot R}}{(3n \cdot b - n \cdot b)} - a \cdot (\frac{n}{3n \cdot b})^2$$

$$p_c = \frac{\frac{8a}{27b}}{2n \cdot b} - a \cdot \frac{n^2}{9n^2 \cdot b^2}$$

$$p_c = \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$p_c = \frac{8a - 6a}{54b^2}$$

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

A van der Waals-egyenlet átalakítását a következőképp oldottam meg. Osszuk el az egyenletet $3 - mal$ - így az első tag nevezőjében kijön egy V_c. Ezután szorozzuk meg az egyenletet $9b^2$-tel - így megjelenik egy V_c^2 a második tagban.

$$p\frac{9b^2}{3} = \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)}\frac{9b^2}{3} - a \cdot (\frac{n}{V})^2 \frac{9b^2}{3}$$

$$3pb^2 = \frac{9b^2 n \cdot R \cdot T}{3V - V_c} - a \cdot \frac{V_c^2}{3V^2}$$

$$\frac{1}{3}p = \frac{n \cdot R \cdot T}{3V - V_c} - \frac{V_c^2}{V^2}\frac{a}{27b^2}$$

$$\frac{1}{3}p = \frac{n \cdot R \cdot T}{3V - V_c} - \frac{V_c^2}{V^2}p_c$$

Vegyük észre, hogy $V_c \cdot p_c$ arányos $R \cdot n \cdot T_c$-vel.

$$\frac{1}{3}p = \frac{n \cdot R}{1}\frac{T}{3V - V_c} - \frac{V_c^2}{V^2}p_c$$

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

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

$$\frac{p}{p_c} + 3\frac{V_c^2}{V^2} = \frac{8V_c}{T_c}\frac{T}{3V - V_c}$$

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

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

Meglepő módon sikerült próbálgatással ilyen szép alakra hozni, az egyes változók kritikus értékeivel vett arányaik jelennek meg.

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

8.4. Extra gáz

FELADAT:

Hogyan olvashatóak le az a és $n \cdot b$ paraméterek a van der Waals gázok nyomás-térfogat diagramjáról, ha sok, különféle hőmérsékletre meg vannak adva az izotermák?

Extra feladat a házi feladatokon túl

Hogyan változnak az izotermák az a és b paraméterek függvényében? Írjunk szkriptet, ami előállítja a van der Waals gáz izotermáit,és a különféle paraméterek mellett készített diagramokat animált gifbe összeillesztve készítsünk animációt, midőn a felmegy 0-ról $p \cdot V^2/n^2$-ig, majd b 0-ról V/n-ig, majd a lemegy 0-ba, végül b is lemegy 0-ba! (A tartományok csak tippek, lehet, hogy más értékek mellett látványosabb az animáció.)

MEGOLDÁS:

Ki lehet szúrni azt a görbét, ahol megjelenik a kritikus pont, az 3.) feladat elején leírtak alapján. Ki lehet szúrni a görbe infelxiós pontját is. Az inflexiós pontban $V = V_c$, $T = T_c$ és $p = p_c$. Az $n \cdot b$ egyszerűen V_c értékéből leolvasható, V_c értékét elsosszuk 3-mal. Emellett ha T_c értékét ismerjük, a "$V_c \cdot p_c$ arányos $R \cdot n \cdot T_c$" összefüggésből kiszámolható n, $n \cdot b$-ből b, végül b segítségével T_c-ből vagy p_c-ből kiszámolható a.

Extra

A kód megvan hozzá, de nem tudtam elég jó számadatokat kitalálni, mindig nagyon messze elcsúsznak az inflexiós pontok. Egy-egy iteráció között is akad akkora számbeli különbség, hogy a plot határainak dinamikusabb változtatása sem segített túl sokat. Az elkészült GIF-eken a görbesereg nagyjából 0.5 valószínűséggel néz ki úgy, ahogy kellene.

```
In [11]: import imageio
         %pylab inline
         from PIL import Image
```

```
Populating the interactive namespace from numpy and matplotlib
```

```
In [200]: def f(V, T, a, b):
              R = 8.314
              n = 4
              p  = (n*R*T)/(V - n * b) - a *((n/V)**2)
              return p
```

```
In [201]: V = linspace(0.000001,0.01,500)
          T = []
          for i in range(24):
              T.append(10+i*30)
```

```
In [204]: nevek = []

          a = linspace(0,0.2, 10)
          b = linspace(0,20000, 10)
          for j in range(10):
              for i in T:
                  xlim(0,0.01)
                  ylim(0,2000000)
                  plt.plot(V,f(V,i,a[j],0))
              s="fig" + str(j)+".jpg"
              plt.savefig(s)
              nevek.append(s)
              plt.clf()

          k=len(a)
          l=len(b)+len(a)
          for j in range(10,20):
              for i in T:
                  xlim(0,0.01)
```

```
l=len(b)+len(a)
for j in range(10,20):
    for i in T:
        xlim(0,0.01)
        ylim(0,2000000)
        plt.plot(V,f(V,i,a[9],b[j-10]))
    s="fig" + str(j)+".jpg"
    plt.savefig(s)
    nevek.append(s)
    plt.clf()

k=l
l=k+len(a)
for j in reversed(range(10,20,1)):
    for i in T:
        xlim(0,0.01)
        ylim(0,2000000)
        plt.plot(V,f(V,i,a[j-11],b[9]))
    s="figh" + str(j)+".jpg"
    plt.savefig(s)
    nevek.append(s)
    plt.clf()

k=l
l=k+len(b)
for j in reversed(range(10,20,1)):
    for i in T:
        xlim(0,0.01)
        ylim(0,2000000)
        plt.plot(V,f(V,i,a[0],b[j-11]))
    s="figk" + str(j)+".jpg"
    plt.savefig(s)
    nevek.append(s)
    plt.clf()
figsize(15,10)
```

<Figure size 1080x720 with 0 Axes>

In [203]:
```
images = []
```


```
        plt.plot(V,f(V,i,a[9],b[j-10]))
    s="fig" + str(j)+".jpg"
    plt.savefig(s)
    nevek.append(s)
    plt.clf()

k=l
l=k+len(a)
for j in reversed(range(10,20,1)):
    for i in T:
        xlim(0,0.01)
        ylim(0,2000000)
        plt.plot(V,f(V,i,a[j-11],b[9]))
    s="figh" + str(j)+".jpg"
    plt.savefig(s)
    nevek.append(s)
    plt.clf()

k=l
l=k+len(b)
for j in reversed(range(10,20,1)):
    for i in T:
        xlim(0,0.01)
        ylim(0,2000000)
        plt.plot(V,f(V,i,a[0],b[j-11]))
    s="figk" + str(j)+".jpg"
    plt.savefig(s)
    nevek.append(s)
    plt.clf()
figsize(15,10)
```

<Figure size 1080x720 with 0 Axes>

In [203]:
```
images = []
for filename in nevek:
    images.append(imageio.imread(filename))
imageio.mimsave('izoterma.gif', images)
```