

3. Tökéletes gázok állapotváltozásai

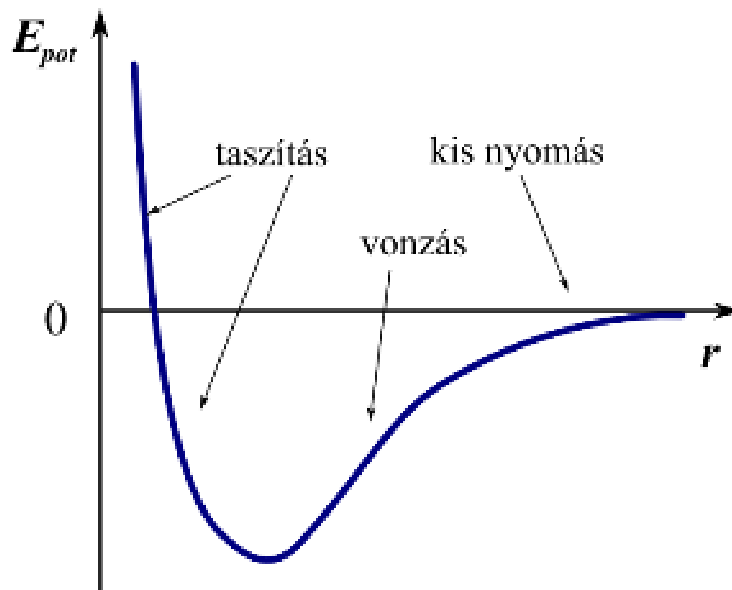
A tökéletes gáz olyan elméletileg „kitalált” modellanyag, melynek tulajdonságai, termodinamikai viselkedése egyszerű matematikai formulákkal leírható. Viselkedésüket a kinetikus gázelmélet alapján értelmezhetjük. A tökéletes gáz saját kiterjedés nélküli, pontszerű részecskékből (molekulákból vagy atomokból) áll, melyek között nincsen kölcsönhatás. A rendelkezésükre álló térfogatban szakadatlanul, véletlenszerűen mozognak és egymással, ill. az edény falával találkozáskor rugalmas ütközést szenvednek. Más tudományterületek, pl. a fizika, gyakran használja az ideális gáz elnevezést, a fizikai kémiában az ideális jelzőt azonban az elegyek viselkedésének leírására tartjuk fenn.

A tökéletes gáz részecskéinek (továbbiakban a gázmolekulák) viselkedése az általános gáztörvénnyel írható le:

$$pV = nRT \quad (3.1)$$

ahol V az edény térfogata, p a gáz nyomása, T a termodinamikai hőmérséklet és R az egyetemes gázállandó.

Vizsgáljuk meg két, egymástól r távolságban lévő részecske kölcsönhatását (3.1. ábra). Ha r elég nagy ($r \rightarrow \infty$), a függvény határértéke zérus, azaz a részecskék között fellépő kölcsönhatás elhanyagolható.



3.1. ábra. A két részecske között fellépő kölcsönhatás távolságfüggése

Kis nyomáson a valóságban is jól megközelíthető ez az állapot. A makroszkopikus térfogathoz képest a gázmolekulák mérete jó közelítéssel pontszerűnek tekinthető, és a molekulák a kis koncentráció miatt csak ritkán ütköznek egymással. Mivel a molekulák között a nagy távolság miatt a kölcsönhatás 0-vá válik, a belső energia nem függ sem a térfogattól, sem a nyomástól, ha a hőmérsékletet állandó értéken tartjuk:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (3.3)$$

Tehát a **tökéletes gázok belső energiája** független a nyomástól és a térfogattól, **csak a hőmérséklettől függ**, mert a hőmérséklet viszont megváltoztatja a molekulák energiaállapotát.

Állandó hőmérsékleten a

$$H = U + pV \quad (3.4)$$

entalpia is független lesz a nyomástól és a térfogattól, hiszen a Boyle-Marriotte törvény értelmében ekkor a pV szorzat állandó:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \quad (3.6)$$

Állandó hőmérsékleten, azaz izoterm körülmények között tökéletes gázokra tehát

$$\boxed{\Delta U_T = 0} \quad (3.7)$$

és

$$\boxed{\Delta H_T = 0}. \quad (3.8)$$

3.1. Tökéletes gázok moláris hőkapacitása állandó nyomáson, ill. hőmérsékleten

A 2. fejezetben beláttuk, hogy a hő útfüggvény. Ha a rendszerrel állandó térfogaton közlünk hőt, az a gázmolekulák belső energiáját növeli. Izobár hőközlés során viszont a bekövetkező hőmérséklet-változás a gáz térfogatát is megváltoztatja, térfogati munka végzésével jár. Ezért izobár körülmények között mindig nagyobb hőt kell közölni ugyanazon rendszerrel, mint állandó térfogaton, hogy azonos nagyságú hőmérséklet-növekedést érjünk el. Ez a moláris hőkapacitások között is eltérést eredményez. Vizsgáljuk meg C_{mp} és C_{mv} eltérésének mértékét tökéletes gázok esetén.

n mólnyi tökéletes gázunkkal közöljünk δQ hőt állandó térfogaton, ill. állandó nyomáson. Ez a rendszer belső energiájának (állandó térfogat), ill. entalpiájának (állandó nyomás) megváltozását eredményezi:

$$\delta Q_v = dU \quad (3.9)$$

$$\delta Q_p = dH. \quad (3.10)$$

A moláris hőkapacitás definíciójának megfelelően

$$C_{mv} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_v}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU}{dT} \quad (3.11)$$

és

$$C_{mp} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dH}{dT}. \quad (3.12)$$

Az entalpia-definíció és a tökéletes gázok állapotegyenletének összekapcsolása alapján

$$H = U + nRT. \quad (3.13)$$

Így a (3.12) egyenlet

$$C_{mp} = \frac{1}{n} \cdot \frac{d}{dT}(U + nRT) = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} + nR \right) = C_{mv} + R$$

alakban is írható.

Tökéletes gázok esetén tehát, tetszőleges nyomáson és hőmérsékleten

$$\boxed{C_{mp} - C_{mv} = R} \quad (3.14)$$

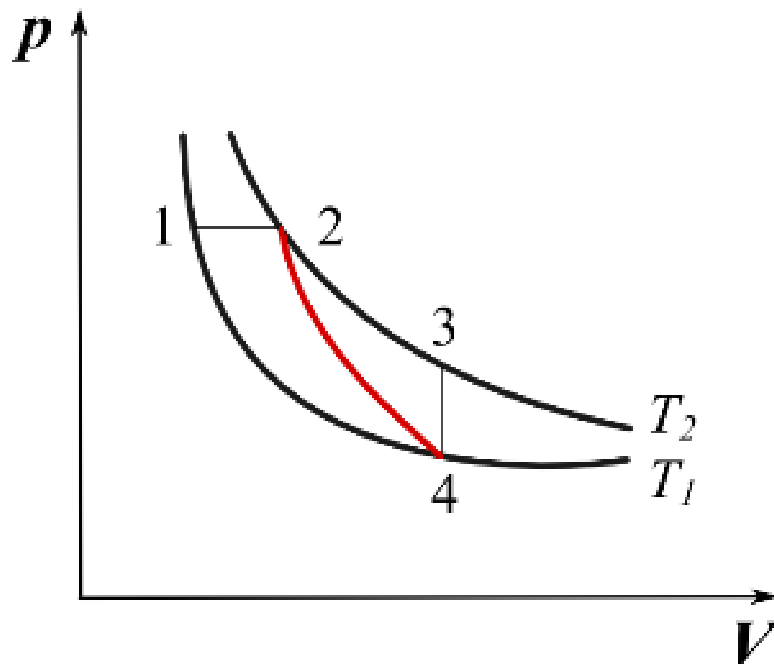
A 3.1. táblázat néhány példáján láthatjuk, hogy esetenként R ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) és C_{mv} összevethető nagyságúak. C_{mp} és C_{mv} eltérése gyakorlati szempontból csak gázok esetében jelentős, kondenzált rendszerek esetén elhanyagolhatóan kicsi.

3.1. táblázat. Kis gázmolekulák moláris hőkapacitásai, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (298 K, 1 bar)

	C_{mp}	C_{mv}
He	20,79	12,48
Ar	20,79	12,48
N ₂	29,12	20,74
CO ₂	37,11	28,46

3.2. Tökéletes gázok reverzibilis állapotváltozásai

A tökéletes gázok termodinamikai viselkedése az 1. fejezetben tárgyalt (1.4. ábra) reverzibilis modellel általában jól leírható. A következőkben a termodinamikai megfontolásokban gyakran előforduló egyszerű reverzibilis folyamatot vizsgálunk. A munkavégzést a térfogati munkára korlátozzuk, az egyéb munkák lehetőségét kizárjuk. Az itt leírt folyamatok tökéletes gázokra vonatkoznak, tehát nincsen halmazállapot-változás vagy kémiai változás.



3.2. ábra. Izobár (1-2), izochor (izosztér) (3-4), izoterm (2-3 vagy 1-4) és adiabatikus folyamat (2-4) szemléltetése az indikátor-diagramon, $T_2 > T_1$

Izobár reverzibilis folyamat ($p = \text{állandó}$)

3.1. animáció. Tökéletes gáz izobár reverzibilis kiterjesztése és összenyomása

A 3.1. animáció a melegítés hatására állandó nyomáson bekövetkező kiterjedés (izobár expanzió), ill. az izobár összenyomás (izobár kompresszió) jelenségét szemlélteti. A kiterjedés során a rendszer által végzett térfogati munka (1 index a kezdeti, 2 a

végállapotot jelöli), vagyis az izobár hőtágulás térfogati munkája a 3.1. egyenletet is felhasználva, a következő formákban írható fel:

$$W = -\int p dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1) \quad (3.15)$$

Vegyük észre, hogy a $T_1 \rightarrow T_2$ irányban a gáz végzi a munkát, ezért előjele negatív lesz, míg fordított esetben a rendszeren végzünk munkát, és így annak előjele pozitívnak adódik.

Az izobár kiterjesztéshez

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT \quad (3.16)$$

hőt kell befektetnünk, mely azonos a gáz entalpiaváltozásával. A termodinamika I. főtételeként értelmében így (3.15) és (3.16) felhasználásával a rendszer belső energiájának megváltozása:

$$\Delta U = W + Q = -nR \int_{T_1}^{T_2} dT + n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (C_{mp} - R) dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT \quad (3.17)$$

Vegyük észre, hogy $(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} dT$.

Izochor (izosztér) reverzibilis folyamat (V=állandó)

3.2. animáció. Tökéletes gáz izochor reverzibilis kiterjesztése és összenyomása

A folyamat során a tökéletes gáz térfogata nem változik, ezért térfogati munkavégzés nincsen,

$$W = 0 \quad (3.18)$$

A közölt hő a gáz belső energiáját növeli, ill. a hőleadás a belső energia rovására történik:

$$Q_v = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT \quad (3.19)$$

A rendszer entalpiaváltozása a 3.1. egyenlet felhasználásával:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT + nR \int_{T_1}^{T_2} dT = n \int_{T_1}^{T_2} (C_{mv} + R) dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT \quad (3.20)$$

Melegítés hatására tehát a belső energia és az entalpia is nő (előjelük pozitív), míg hűtés esetén ezek a mennyiségek csökkennek.

Izoterm reverzibilis folyamat ($T = \text{állandó}$)

A 3.1. fejezet elején beláttuk, hogy tökéletes gázok belső energiája csak a hőmérséklettől függ, így izoterm változás során

$$\Delta U = 0 \quad (3.21)$$

Az entalpia

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 0 \quad (3.22)$$

miel, amint azt a 3.5. kifejezésnél már felhasználtuk, a Boyle-Mariotte törvény értelmében a pV szorzat állandó.

3.3. animáció Tökéletes gáz izoterm kiterjesztése és összenyomása reverzibilis úton

A gáz kiterjedése során munkát végez, ami belső energiájának és így hőmérsékletének csökkenésével jár, így az állandó hőmérsékletet hőközléssel tudjuk csak biztosítani. Fordított esetben, ha összenyomjuk (komprimáljuk) a gázt, az állandó hőmérsékleten csak akkor történhet, ha a hőt elvezetjük:

$$Q = -W \quad (3.23)$$

A térfogati munka

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -pdV \quad (3.24)$$

kifejezése p -t a 3.1 egyenlet segítségével kifejezve

$$W = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (3.25)$$

alakban, ill. a Boyle-Mariotte törvényből következő

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad (3.26)$$

azonosság felhasználásával

$$W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3.27)$$

formában is felírható. Így a 3.23. egyenlet alapján a leadott vagy felvett hő a

$$Q = -W = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3.28)$$

egyenlettel adható meg. Ennek értelmezése megfelel a 3.3. animáció alapján leírt megfigyelésünknek: izoterm kompresszió esetén ($p_1 < p_2$) a rendszer hőt ad le, míg expansziónál ($p_2 < p_1$) hőt vesz fel.

A 3.3 táblázatban az eddig tárgyalt reverzibilis folyamatok leírására használt kifejezéseket összegeztük.

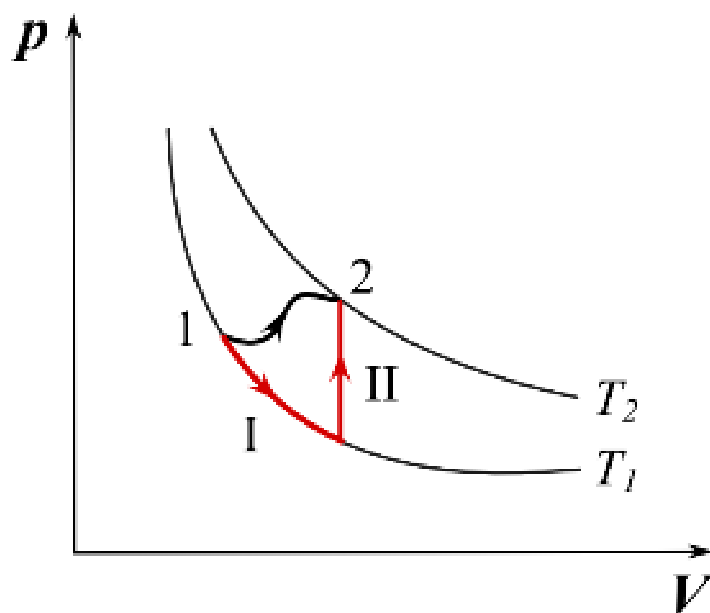
3.3. táblázat. Tökéletes gázok izobár, izochor és izoterm reverzibilis állapotváltozásainak leírása

	W	Q	ΔU	ΔH
Izobár	$-nR(T_2 - T_1)$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dt$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$
Izochor (izosztér)	0	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$
Izoterm	$nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	$-nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	0	0

A belső energia, ill. az entalpia változása a változás módjától függetlenül azonos kifejezéssel írható le. Ez nem meglepő, hiszen állapotfüggvények és így változásuk független attól, milyen úton jutunk a kiindulásiból a végállapotba.

A következőkben belátjuk, hogy tökéletes gázok tetszőleges úton végbemenő reverzibilis folyamataira általánosítható a 3.17 és 3.19 egyenletben kapott, a 3.3.

táblázatban található $\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} \cdot dT$ kifejezés.



3.3. ábra. Tökéletes gáz tetszőleges állapotváltozása

Juttassuk el tökéletes gázunkat tetszőleges úton az 1-ből a 2 állapotba és vizsgáljuk meg belső energiájának megváltozását. Mivel a belső energia állapotfüggvény, az 1→2 részleteiben ismeretlen direkt út mellett ismert leírású részlépésekkel is eljutathatunk 1-ből a 2 állapotba. Terjesszük ki a gázt először izoterm körülmények között V_2 térfogatra (I. lépés), majd izochor körülmények között emeljük hőmérsékletét T_2 -re (II. lépés).

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} \quad (3.29)$$

Láttuk, hogy az izoterm folyamat során a belső energia nem változik,

$$\Delta U_I = 0 \quad (3.30)$$

izochor esetben pedig

$$\Delta U_{II} = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} \cdot dT \quad (3.31)$$

Tehát valóban, tetszőleges reverzibilis folyamatban

$$\Delta U = \Delta U_I + \Delta U_{II} = n \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} \cdot dT \quad (3.32)$$

Hasonló módon igazolhatjuk, hogy tökéletes gázok entalpiaváltozása tetszőleges reverzibilis folyamatban

$$\Delta H = n \int_{T_2}^{T_1} C_{mp} dT \quad (3.33)$$

Adiabatikus reverzibilis folyamat ($Q = 0$)

3.4. animáció. Tökéletes gáz adiabatikus reverzibilis állapotváltozásai

Ilyen folyamatokat hőszigetelt rendszerek esetén vizsgálhatunk (3.4. animáció). Adiabatikus folyamatokban a gáz nem tud hőt cserélni a környezetével, így a gázon végzett térfogati munka (adiabatikus kompresszió) a belső energiát növeli, a gáz hőmérséklete emelkedik. Az ellentétes folyamatot, azaz adiabatikus expanziót a környezetből nyerhető energia-utánpótlás hiányában belső energiája rovására tudja csak elvégezni a rendszer, ezért lehűl.

Mivel a folyamat adiabatikus,

$$Q = 0 \quad (3.34)$$

és így a belső energia csak a térfogati munka révén változhat:

$$\Delta U = W . \quad (3.35)$$

ΔU , ill. ΔH az előbbi levezetés értelmében bármely reverzibilis folyamat, így adiabatikus reverzibilis folyamat esetén is a 3.32, ill. 3.33 összefüggéssel adható meg. Így korábbi táblázatunkat kiegészíthetjük az adiabatikus folyamat mennyiségeivel is (3.4. táblázat).

3.4. táblázat. Tökéletes gázok reverzibilis állapotváltozásainak leírása

	W	Q	ΔU	ΔH
Izobár	$-nR(T_2 - T_1)$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dt$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$
Izochor (izosztér)	0	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$
Izoterm	$nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	$-nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$	0	0
Adiabatikus	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mv} dT$	0	$n \int_{T_1}^{T_2} C_m dT$	$n \int_{T_1}^{T_2} C_{mp} dT$

Vegyük észre akár a 3.4. animáción, akár a 3.2. ábrán, hogy az adiabaták lényegesen meredekebbek, mint az izotermák, és az eddig vizsgált esetekkel ellentétben mindhárom állapotjelző, a nyomás, a hőmérséklet és a térfogat is megváltozik.

Vezessük le az adiabata egyenletét. Az elemi változások

$$dU = \delta W . \quad (3.36)$$

Mivel

$$dU = nC_{mv}dT \quad (3.37)$$

és

$$\delta W = -pdV , \quad (3.38)$$

így

$$nC_{mv}dT = -pdV . \quad (3.39)$$

A p és V közti 3.1 kifejezés szerinti $p = \frac{nRT}{V}$ összefüggés felhasználásával

$$nC_{mv}dT = -\frac{nRT}{V}dV. \quad (3.40)$$

Szeperáljuk a változókat:

$$C_{mv} \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V} \quad (3.41)$$

és integráljunk a kiindulási (1) és végállapot (2) között. Hanyagoljuk el C_{mv} hőmérsékletfüggését, ami nem túl nagy hőmérsékletkülönbség esetén megengedhető közelítés:

$$C_{mv} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad (3.42)$$

$$C_{mv} \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.43)$$

Használjuk a 3.14 összefüggést R kiküszöbölésére:

$$R = C_{mp} - C_{mv}, \text{ ill. } -R = C_{mv} - C_{mp} \quad (3.44)$$

Így

$$C_{mv} \ln \frac{T_2}{T_1} = (C_{mv} - C_{mp}) \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (3.45)$$

A kifejezés mindkét oldalát C_{mv} -vel osztva

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \left(1 - \frac{C_{mp}}{C_{mv}}\right) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.46)$$

Vezessük be a

$$\frac{C_{mp}}{C_{mv}} = \kappa \quad (3.47)$$

jelölést. κ az úgynevezett Poisson-állandó. Ennek felhasználásával

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = (1 - \kappa) \ln \frac{V_2}{V_1} = (\kappa - 1) \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad (3.48)$$

illetve a logaritmus-azonosságok alapján a következő formákban is felírhatjuk a kifejezést:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1} \quad (3.49)$$

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}, \quad (3.50)$$

azaz

$$\boxed{TV^{\kappa-1} = \text{állandó}} \quad (3.51)$$

3.51 kifejezés adja meg az adiabata egyenletét egy $p - T$ diagramban.

Ezt a kifejezést tovább kell alakítanunk, hogy az általunk használt p - V indikátriagramban alkalmazható egyenletet kapjunk. Mivel 3.1 alapján $T = \frac{pV}{nR}$, ennek behelyettesítésével

$$\frac{p_1 V_1}{nR} \cdot V_1^{\kappa-1} = \frac{p_2 V_2}{nR} \cdot V_2^{\kappa-1} \quad (3.52)$$

Így az adiabata egyenlete

$$p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa} \quad (3.53)$$

vagy

$$\boxed{pV^{\kappa} = \text{állandó}} \quad (3.54)$$

formában írható. Összevetve ezt a kifejezést a tökéletes gázok izoterm átalakulásainál fennálló $pV = \text{állandó}$ kapcsolatra, $\kappa > 1$ miatt az adiabata mindig meredekebb lesz.

A teljesség kedvéért vizsgáljuk meg a $p - T$ kapcsolatot is. 3.1 alapján $V = \frac{nRT}{p}$, ennek 3.53-ba helyettesítésével

$$p_1 \left(\frac{nRT_1}{p_1} \right)^{\kappa} = p_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2} \right)^{\kappa}. \quad (3.55)$$

Egyszerűsítés után

$$p_1^{1-\kappa} \cdot T_1^\kappa = p_2^{1-\kappa} \cdot T_2^\kappa, \quad (3.56)$$

$$T_1 p_1^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = T_2 p_2^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}, \quad (3.57)$$

vagy

$$\boxed{T p^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \text{állandó}} \quad (3.58)$$

formában adhatjuk meg a kapcsolatot.

Gázok adiabatikus állapotváltozása több légköri meteorológiai jelenség során előfordul. Pl. a felszálló légmozgás következtében adiabatikus kiterjedés, leszálló esetében adiabatikus összenyomás történik.

3.5. animáció. Tökéletes gáz körfolyamata

3.1. példa. 10 dm³ 25 °C hőmérsékletű, 1 bar nyomású argont (egyatomos tökéletes gáz, $C_{mv} = \frac{3}{2} R$) reverzibilisen komprimálunk 5 dm³ térfogatra. Mekkora a végső nyomás, a munka, a hő és a belsőenergia-változás, ha a kompressziót a) állandó hőmérsékleten, b) adiabatikusan hajtjuk végre?

Megoldás:

Először határozzuk meg a gáz anyagmennyiségét:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-2} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 0,4036 \text{ mol}$$

a) Izoterm esetben

$$pV = \text{állandó, ezért } p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \underline{2 \text{ bar}}$$

$\Delta U = 0$, így

$$W = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = 0,4036 \cdot 8,314 \cdot \ln 2 = \underline{693 \text{ J}}$$

$$Q = -W = \underline{-693 \text{ J}}$$

b) Az adiabatikus folyamatban $Q = 0$.

$$\text{Így } W = \Delta U = n C_{mv} \Delta T$$

A végső nyomást, ill. hőmérsékletet az adiabata egyenletéből számíthatjuk ki.

$$\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mv}} = \frac{5}{3} = 1,667$$

$$pV^\kappa = \text{áll.}$$

$$1 \text{ bar} \cdot 10^{1,667} = p_2 \cdot 5^{1,667}$$

$$p_2 = \underline{3,176 \text{ bar}}$$

$$T_2 = \frac{p_2 \cdot V_2}{n \cdot R} = \frac{3,176 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{0,4036 \cdot 8,314} = \underline{473 \text{ K}}$$

$$W = \Delta U = n C_{mv} \Delta T = 0,4036 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot (473 - 298) = \underline{881 \text{ J}}$$