

# A van der Waals-gáz állapotegyenlete, a Gay-Lussac- és a Joule–Thomson-kísérlet

## *Kiegészítés BSc fizikus hallgatók számára*

Cserti József  
Eötvös Loránd Tudományegyetem,  
Komplex Rendszerek Fizikája Tanszék

2006. december 2.,  
módosítva 2017. április 27.

### 1. A van der Waals-gáz

A van der Waals-gáz állapotegyenlete:

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

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 <sup>3</sup> /mól <sup>2</sup> )	$b$ (m <sup>3</sup> /mól)	$T_c$ (K)	$p_c$ (MPa)	$V_c$ (m <sup>3</sup> )
N <sub>2</sub>	0.148	0.03913	128.2	3.41	$1.17 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub>	0.02476	0.02661	33.2	1.30	$7.98 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	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

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

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

Az (1)-(2) egyenletekből egyszerűen adódik:

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

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad (3b)$$

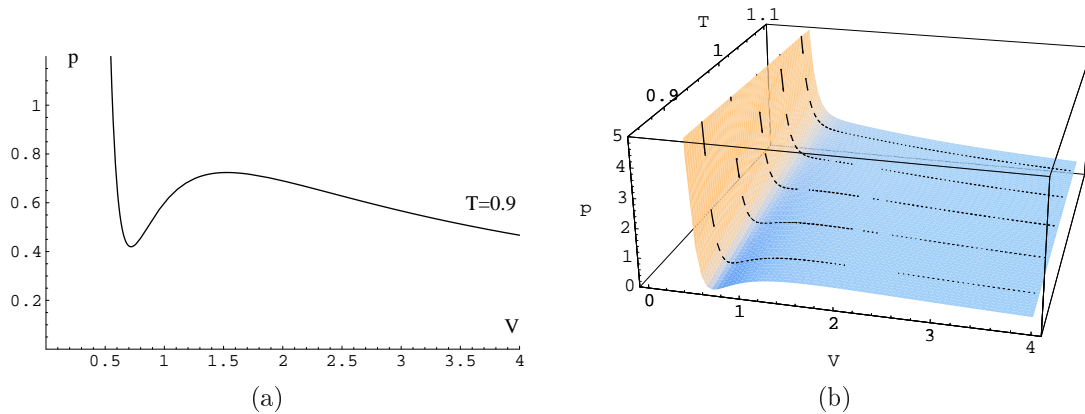
$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}. \quad (3c)$$

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  $\hat{T} = \frac{T}{T_c}$  dimenziótlán változókat, az (1) egyenlet a következő alakba írható:

$$\left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right)(3\hat{V} - 1) = 8\hat{T}. \quad (4)$$

Az állapotegyenlet univerzális, minden gázra ugyanaz az állapotegyenlet, nem függ az  $a$  és  $b$  anyagi állandóktól. Ez a *megfelelő állapotok törvénye*. Johannes Diderik van der Waals (1837–1923, Leiden) 1910-ben Nobel-díjat kapott a gázok és folyadékok állapotegyenletének kidolgozásáért. A továbbiakban célszerű ezzel az állapotegyenlettel számolni. Az 1. ábrán a van der Waals-állapotegyenlet egy tipikus izotermája, illetve a háromdimenziós ábrája látható.



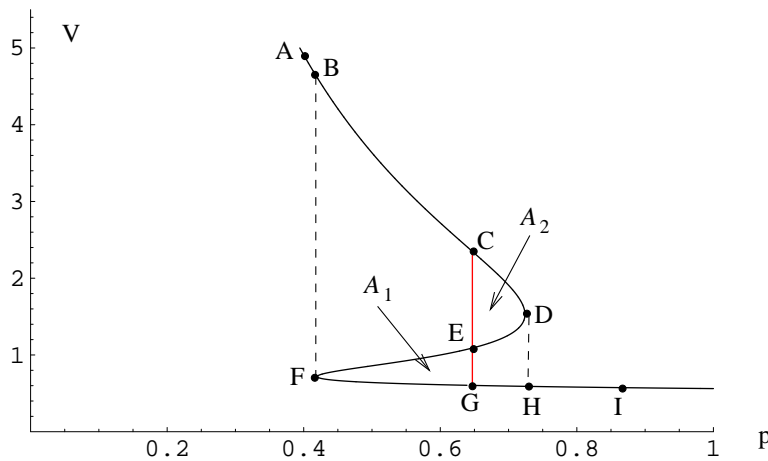
1. ábra. (a) A van der Waals-állapotegyenletből számolt izoterma ( $\hat{T} = 0.9$  esetén) a  $p - V$  síkon. (b) A van der Waals-állapotegyenlet háromdimenziós ábrája néhány izotermával. A görbéket a  $\hat{V}$ ,  $\hat{p}$  és  $\hat{T}$  dimenziótlan változók szerint ábráztuk.

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

$$G_2 - G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V(p)dp, \quad (5)$$

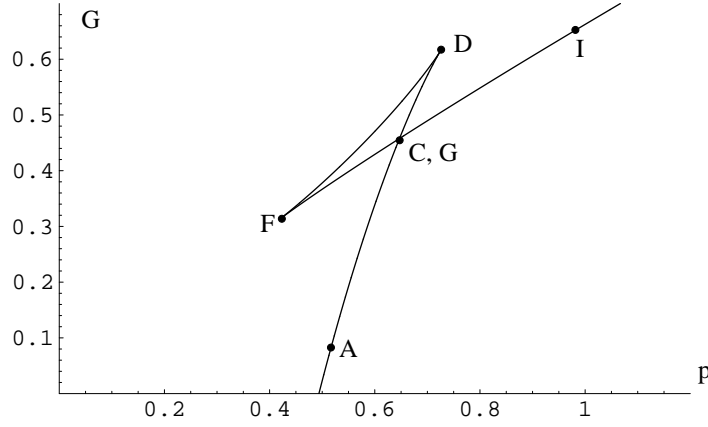
azaz a 2. ábrán látható  $V(p)$  görbe alatti terület.



2. ábra. A van der Waals-állapotegyenletből számolt izoterma a  $V - p$  síkon. A DEF szakasz mechanikailag instabil állapotoknak felelnek meg. Az EFGÉ 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  $\hat{p}$  dimenziótlan változók szerint ábráztuk  $\hat{T} = 0.9$  izotermán.

Az (5) egyenletben szereplő integrált legegyszerűbben úgy számolhatjuk ki, hogy  $dT = 0$  mellett a (4) egyenletből kapott  $dp$ -t

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



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.

beírjuk az (5) egyenletbe, és a  $V$ -szerinti integrált elemi úton elvégezzük:

$$G(\hat{T}, \hat{p}) \equiv G(\hat{T}, \hat{V}(\hat{p})) = \int \hat{V} d\hat{p} = \int \hat{V} \left( \frac{6}{\hat{V}^3} - \frac{24\hat{T}}{(3\hat{V}-1)^2} \right) d\hat{V} = -\frac{6}{\hat{V}} + \frac{8\hat{T}}{3(3\hat{V}-1)} - \frac{8\hat{T}}{3} \ln(3\hat{V}-1). \quad (7)$$

Végül a különböző  $\hat{V}$ -re (adott  $\hat{T}$  mellett) kiszámolt  $G$ -t a (4) egyenlet alapján a  $\hat{V}$  és  $\hat{T}$  értékeiből számolt  $\hat{p}$  nyomás függvényében ábrázoljuk. Jegyezzük meg, hogy a teljes Gibbs-potenciál még a fenti kifejezésen kívül tartalmaz egy additív tagot, ami csak a hőmérséklettől függ. Ugyanakkor, a további számolásokban ez tag nem játszik szerepet.

Megjegyezzük, hogy a Gibbs-potenciált közvetlenül a  $G(T, p) = U - TS + pV$  definícióból is kiszámolható.

Ehhez csak az entrópiát kell meghatározni. A van der Waals-gáz belső energiája:  $U = c_V m T - \frac{n^2 a}{V}$ . Az első főtétel alapján:

$$\begin{aligned} T dS &= dU + p dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV + p dV = \\ &= c_V m dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV + \left( \frac{nRT}{V-bn} - \frac{an^2}{V^2} \right) dV = c_V m dT + \frac{nRT}{V-bn} dV. \end{aligned} \quad (8)$$

Innen az entrópia:

$$S = c_V m \int_{T_0}^T \frac{dT'}{T'} + \int_{V_0}^V \frac{nR}{V'-bn} dV' = c_V m \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V-bn}{bn} + S_0, \quad (9)$$

ahol  $T_0$  egy referencia-hőmérséklet, és a  $V_0 = bn$  választással az  $S(T, V)$  entrópia extenzív mennyiség lesz, azaz az  $S_0$  már csak az anyagi minőségtől függő állandó. Az entrópia ismeretében a Gibbs-potenciál:

$$\begin{aligned} G &= U - TS + pV = G_0 - \frac{n^2 a}{V} - nRT \ln \frac{V-bn}{bn} + \left( \frac{nRT}{V-bn} - \frac{an^2}{V^2} \right) V = \\ &= G_0 - \frac{2n^2 a}{V} - nRT \ln \frac{V-bn}{bn} + \frac{nRTV}{V-bn}, \end{aligned} \quad (10)$$

ahol  $G_0$  már csak a  $T$  hőmérséklettől függ. Ismét áttérve a dimenziótlan változókra a következőt kapjuk:

$$G = G_0 + \frac{n}{9} \frac{a}{b} \left( -\frac{6}{\hat{V}} - \frac{8\hat{T}}{3} \ln(3\hat{V}-1) + \frac{8\hat{T}\hat{V}}{3\hat{V}-1} \right). \quad (11)$$

Ha a fenti kifejezés utolsó tagját az alábbiak szerint átírjuk:

$$\frac{8\hat{T}\hat{V}}{3\hat{V}-1} = \frac{8\hat{T}}{3} + \frac{8\hat{T}}{3(3\hat{V}-1)},$$

akkor a Gibbs-potenciálra kapott kifejezés  $\hat{V}$ -től függő része megegyezik a (7) alakkal.

A 3. ábrán látható a  $G(T, p)$  Gibbs-potenciál  $p$ -től való függése van der Waals-gázra és rögzített hőmérsékleten. Az ábra alapján világos, 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 határoznunk, hogy hol van a CG egyenes. A C és G pontokban a Gibbs-potenciál azonos, ezért

$$0 = \int_{p_C}^{p_G} V dp = \int_{p_C}^{p_D} V dp + \int_{p_D}^{p_E} V dp + \int_{p_E}^{p_F} V dp + \int_{p_F}^{p_G} V dp, \quad (12)$$

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

$$A_2 = \int_{p_C}^{p_D} V dp - \int_{p_E}^{p_D} V dp = \int_{p_F}^{p_E} V dp - \int_{p_F}^{p_G} V dp = A_1. \quad (13)$$

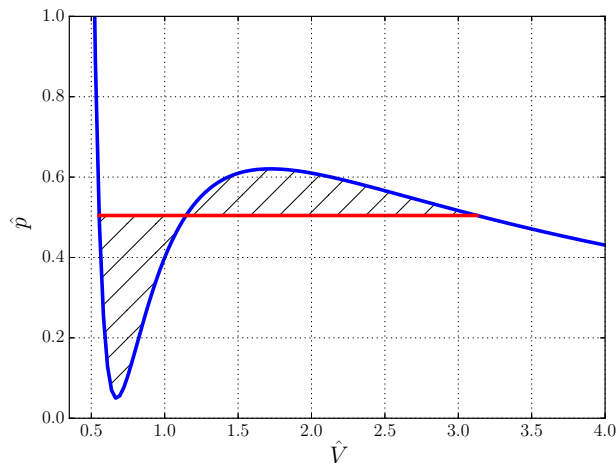
Ez a nevezetes *Maxwell-konstrukció*. A folyadék-gőz fázisátalakulásnál a C és G pontokban az anyag gőz, illetve folyadék fázisban van. A CG egyenesen a két fázis együtt van jelen.

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 (7) kifejezés alapján. Ekkor írhatjuk, hogy

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

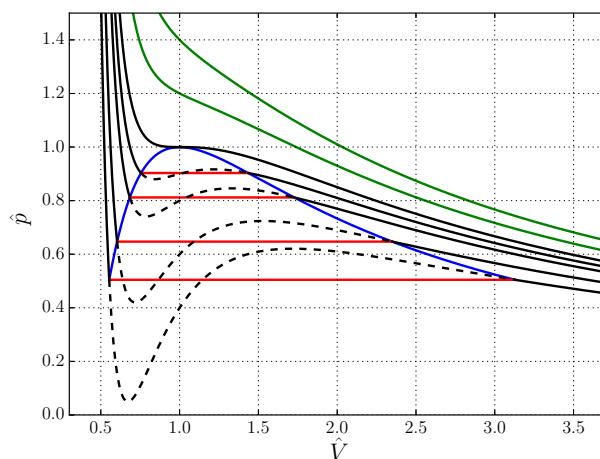
$$\hat{p}(\hat{T}, \hat{V}_C) = \hat{p}(\hat{T}, \hat{V}_G) \quad (14b)$$

A második egyenlet a nyomások egyenlőségét fejezi ki, és a (4) 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. A különböző hőmérsékleten elvégezve a számolást a kapott izotermákat az 5. ábra mutatja. Az egyes

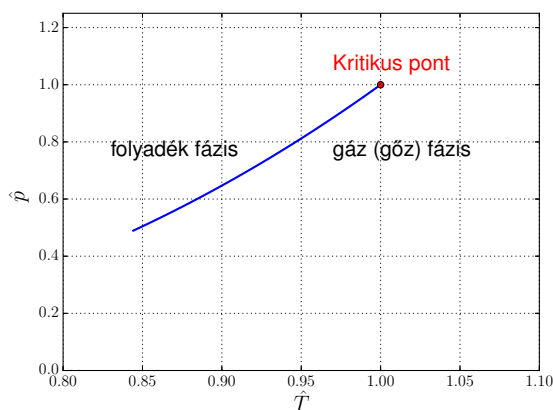


4. ábra. A van der Waals-állapotegyenletből számolt izoterma  $\hat{T} = 0.85$  hőmérsékleten. A kétfázisú tartománynál a nyomás állandó (piros vonal). A Maxwell-konstrukció alapján a  $p - V$  görbe és az állandó nyomású vonal közötti két sraffozott terület egyenlő. A két fázis térfogata:  $\hat{V}_G = 0.55$  és  $\hat{V}_C = 3.13$ , és a nyomása:  $\hat{p} = 0.504$ . A görbét a  $\hat{V}$  és  $\hat{p}$  dimenziótlan változók szerint ábrázoltuk.

izotermák C és G végpontjai egy görbét határoznak meg, melyet koegzisztencia görbének neveznek (az 5. ábrán a kék vonal). A fentiek alapján ábrázolhatjuk a nyomás hőmérsékletfüggését is a kritikus hőmérséklet alatt. Megoldva a (14a)-(14b) egyenleteket  $V_C$ -re és  $V_G$ -re, majd beírva a (14b)-be megkapjuk a nyomás  $\hat{T}$ -től való függését. Az eredmény a 6. ábrán látható. A nyomás monoton növekszik  $T$  növelésével egészen a kritikus pontig. Ez a görbe



5. ábra. A van der Waals-állapotegyenletből számolt izotermák a kétfázisú tartománnyal (piros, állandó nyomású vonalak) és a koegzisztencia görbe (kék vonal) a  $p - V$  síkon. A görbéket a  $\hat{V}$  és  $\hat{p}$  dimenziótlán változók szerint ábrázoltuk, és a hőmérsékletek rendre  $\hat{T} = 0.85, 0.9, 0.95, 0.975, 1.0, 1.05, 1.1$ .



6. 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 gáz (gőz) fázis van  $\hat{T} < 1$  esetén. A görbét a  $\hat{p}$  és  $\hat{T}$  dimenziótlán változók szerint ábrázoltuk.

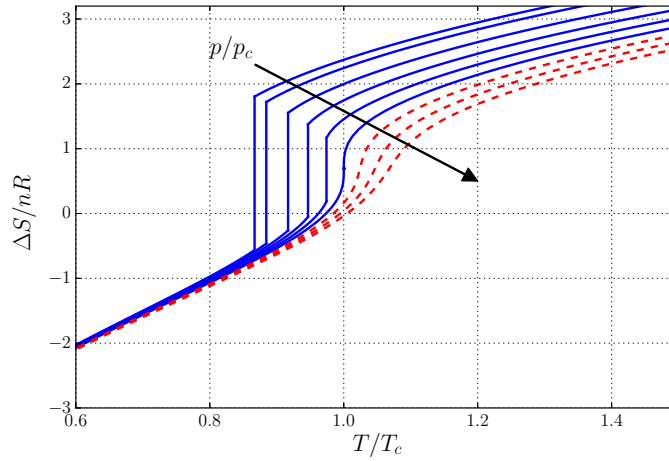
választja el a folyadék fázist a gőz fázistól a  $p - T$  síkon.

A (9) egyenlet alapján a  $\Delta S = S(T, V) - S(T_c, V_c)$  entrópia a kritikus ponton felvett értékhez viszonyítva:

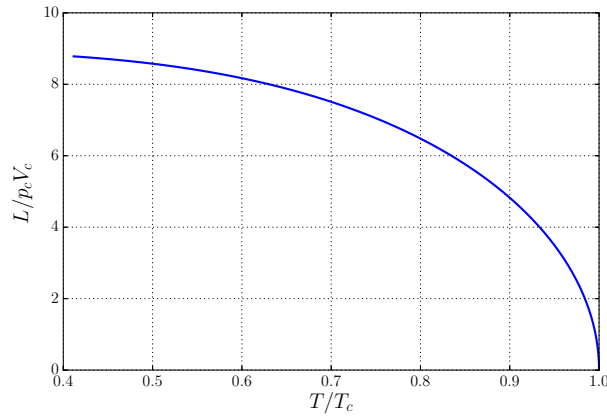
$$\Delta S = S(T, V) - S(T_c, V_c) = c_V m \ln \hat{T} + nR \ln \frac{3\hat{V} - 1}{2}. \quad (15)$$

A 7. ábrán a  $\Delta S$  entrópia hőmérsékletfüggése látható különböző, de rögzített nyomásértékek mellett. Látható, hogy minden rögzített nyomásnál  $p < p_c$ -re az entrópia egy bizonyos hőmérsékleten ugrik. Ennek a hőmérsékletnek a nyomásfüggését a 6. ábra mutatja. Az ugrás nagysága a folyadék és a gáz fázis entrópiájának különbsége. Az ábrán az is jól látható, hogy a kritikus hőmérséklethez alulról közeledve az entrópia ugrása csökken, és a kritikus pontban ( $T = T_c$  és  $p = p_c$  esetén) eltűnik. Itt az entrópiának inflexiós pontja van függőleges meredekséggel. A kritikus hőmérséklet fölött az entrópia folytonos a hőmérséklet függvényében. Az entrópia ugrása jelzi, hogy a fázisátalakulás elsőrendű. Átalakulás során felszabaduló (vagy a környezettől elvont) hő, az ún. látens hő arányos az entrópia ugrásával, azaz  $L = T_0(S_g - S_f)$ , ahol  $T_0$  a fázisátalakulás hőmérséklete, és  $S_g, S_f$  a gáz, illetve a folyadék entrópiája az átalakulási hőmérsékleten. A 8. ábra az  $L$  látens hő hőmérsékletfüggését mutatja.

Végül érdemes megvizsgálni, hogy a gőz, illetve folyadék fázis térfogatának különbsége hogyan változik a hőmérséklettel. A (14a)-(14b) egyenletek numerikus megoldásából a 9. ábra mutatja az eredményt. Ahogy a hőmérséklettel tartunk a kritikus hőmérséklet felé ( $T < T_c$  értékek felől) a két fázis térfogatkülönbsége zérushoz tart.



7. ábra. A numerikusan számolt  $\Delta S$  entrópia ( $nR$  egységekben) hőmérsékletfüggése adott nyomásértékek mellett ( $\hat{p} = 0.55, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3$ ). A folytonos (kék) és a szaggatott (piros) vonalak a  $p < p_c$ -re, illetve  $p > p_c$ -re esetekre vonatkoznak. A numerikus számolásnál a fajhőre  $c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$  értéket vettünk.



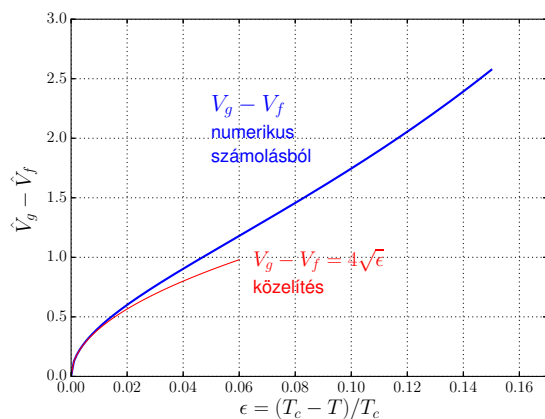
8. ábra. A numerikusan számolt  $L$  látens hő ( $p_c V_c$  egységekben) hőmérsékletfüggése van der Waals-gázra.

Megmutatható, hogy  $T_c$  közelében

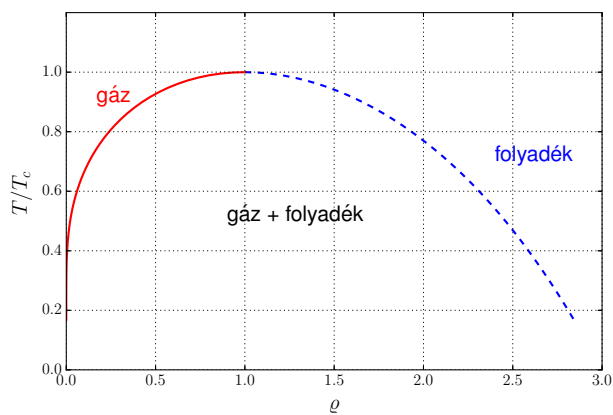
$$\hat{V}_C - \hat{V}_G = 4\varepsilon^{1/2}, \quad (16)$$

ahol  $\varepsilon = (T_c - T)/T_c$ . A 9. 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.

A kísérleti eredmények bemutatásakor gyakran ábrázolják az átalakulás hőmérsékletét a folyadék, illetve a gáz sűrűségének függvényében. A görbe mutatja a két fázis határát. Ennek a kétfázisú tartománynak a görbéje van der Waals-gázra a 10. ábrán látható. Legtöbb reális gázra a mérési eredmények viszonylag jól illeszkednek az ábra görbéjére. Ugyanakkor az eltérések mutatják, hogy a van der Waals-állapotegyenlet is egy közelítés.



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



10. ábra. A folyadék és a gáz sűrűségének hőmérsékletfüggése, illetve a kétfázisú tartomány határa.

## 2. A Gay-Lussac- és a Joule–Thomson-kísérlet

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

### 2.1. Gay-Lussac-kísérlet

A kísérletben egy adiabatikusan elzárt tartályban lévő gázt az elválasztó fal hirtelen kivételével hagyjuk szabadon tágulni. Megmutatható, hogy a folyamat *irreverzibilis*. A gáz belső energiája nem változik, mert nincs munkavégzés (a környezet nem végez munkát) és hőcsere sincs (a tartály adiabatikusan elzárt). Az entrópia állapotjelző, ezért a megváltozását kiszámíthatjuk reverzibilis folyamatot véve, amelynél a kezdő és a végállapot ugyanaz, mint az irreverzibilis folyamatnál. Reverzibilis folyamatra  $dU = TdS - pdV$ , és ekkor az entrópia megváltozása:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U dV, \quad (17)$$

ahol  $V_1, V_2$  a gáz térfogata a kezdeti és a végállapotban. Így a következő deriváltat érdemes kiszámítani:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = - \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V = - \frac{p}{T}. \quad (18)$$

Itt felhasználtuk, hogy  $dU = TdS - pdV$ . Ez az összefüggés tetszőleges gázra igaz. Mivel  $p$  és  $T$  is pozitív, az entrópia megváltozása  $\Delta S > 0$ , a folyamat minden gázra irreverzibilis. Ideális gázra:

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p}{T} dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0, \quad (19)$$

Megjegyezzük, hogy a  $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$  deriváltat egyszerűbben is kiszámíthatjuk, hiszen a  $dU = TdS - pdV = 0$  egyenletből azonnal következik a (18) egyenletben kapott eredmény. Ugyanakkor ez számolás kissé esetlegesnek tűnik, míg a (18) egyenletben követett módszer sokkal általánosabb eljárás.

A kísérletben a reális gázok lehűlnek, míg ideális gázra nem változik a gáz hőmérséklete. Számítsuk ki a gáz hőmérsékletcsökkenését! Ehhez 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:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U = - \frac{an^2}{V^2 C_V}. \quad (20)$$

A fenti derivált értéke szabad tágulásra negatív, és így a Gay-Lussac-kísérletben a van der Waals-gáz hőmérséklete csökken. Ha a gáz térfogata  $V_1$ -ről  $V_2$ -re változik, akkor a (20) egyenlet alapján:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \int_{V_1}^{V_2} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_U dV = - \frac{an^2}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2} = \frac{an^2}{C_V} \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) < 0,$$

ha  $V_2 > V_1$ . Ezt egyszerűbben is megkaphatjuk a van der Waals-gáz belsőenergia  $U = C_V T - \frac{an^2}{V}$  képletéből, ugyanis  $\Delta U = 0$ , és így  $C_V T_2 - \frac{an^2}{V_2} - \left( C_V T_1 - \frac{an^2}{V_1} \right) = 0$ , amiből a fenti eredmény már következik.



## 2.2. Joule–Thomson-kísérlet

A kísérletben egy porózus fal két oldalán egy-egy dugattyút mozgatunk úgy, hogy a nyomás állandó  $p_1$  és  $p_2$  maradjon, és közben a porózus falon keresztül a gáz lassan átáramlik a nagyobb nyomású ( $p_1$ ) oldalról a kisebb nyomású ( $p_2 < p_1$ ) oldalra. Az egész rendszer adiabatikusan el van zárva. Hasonlóan a Gay-Lussac-kísérlethez ideális gázra a Joule–Thomson-kísérletben sincs hőmérsékletváltozás, de reális gázokra a gáz hőmérsékletétől függően a gáz melegekedhet, illetve hűlhet a kísérletben. A hűtési effektust a gázok cseppfolyósítására is alkalmazzák.

Megmutatjuk, hogy a folyamatban a  $H(S, p)$  entalpia állandó. Legyen a gáz nyomása és térfogata kezdetben  $p_1$  és  $V_1$ , míg a végállapotban  $p_2$  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

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2, \quad (21)$$

azaz a  $H = U + pV$  entalpia a kezdő és végállapotban azonos.

Megmutatjuk, hogy ez a folyamat is irreverzibilis. Az entrópia megváltozásának kiszámításához ismét tekintünk egy olyan reverzibilis folyamatot, amelynél a kezdő és végállapot ugyanaz, mint az irreverzibilis folyamatnál. Ekkor  $dH = TdS + Vdp$ , és így az entrópia megváltozása:

$$\Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_H dp. \quad (22)$$

Így a következő deriváltat érdemes kiszámítani:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S}{\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p} = - \frac{V}{T}. \quad (23)$$

Itt felhasználtuk, hogy  $dH = TdS + Vdp$ . Ez az összefüggés tetszőleges gázra igaz. Mivel  $V$  és  $T$  is pozitív, de  $dp = p_2 - p_1 < 0$ , az entrópia megváltozása  $\Delta S > 0$ , a folyamat minden gázra irreverzibilis. Ideális gázra:

$$\Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{V}{T} dV = -nR \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} > 0, \quad (24)$$

Megjegyezzük, hogy a  $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_H$  deriváltat egyszerűbben is kiszámíthatjuk, hiszen a  $dH = TdS + Vdp = 0$  egyenletből azonnal következik a (23) egyenletben kapott eredmény. Ugyanakkor ez számolás kissé esetlegesnek tűnik, míg a (23) egyenletben követett módszer sokkal általánosabb eljárás.

Ismét számítsuk ki a gáz hőmérsékletváltozását! Ehhez a hőmérséklet  $p$  szerinti deriváltját állandó  $H$  entalpia mellett érdemes kiszámítani. Felhasználva az entalpia  $dH(S, p) = TdS + Vdp$  teljes derivált alakját, egyszerű átalakítással adódik a *Joule–Thomson-együtthatóra*:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_H = - \frac{\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T}{\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p} = - \frac{T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T + V}{T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p} = - \frac{-T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p + V}{C_p} = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1), \quad (25)$$

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–Thomson-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 (25) egyenlet szerint ki kell számolni az  $\alpha$  hőtágulási együtthatót. A dimenziótlanított (4) egyenlet alapján érdemes számolni. Ha lederiváljuk a (4) egyenlet mindkét oldalát  $\hat{T}$  szerint állandó  $p$  nyomás mellett, akkor a  $\left. \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{T}} \right|_{\hat{p}}$  derivált könnyen meghatározható:

$$\left. \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{T}} \right|_{\hat{p}} = \frac{8}{-\frac{6}{\hat{V}^3} (3\hat{V} - 1) + 3 \left( \hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right)}. \quad (26)$$

A  $T_i = \hat{T}_i T_c$  inverziós hőmérsékletnél a Joule–Thomson-együttható zérus, ezért a (25) egyenletben az utolsó előtti egyenlőségből következik, hogy

$$\left. \frac{\partial \hat{V}}{\partial \hat{T}} \right|_{\hat{p}} = \frac{\hat{V}}{\hat{T}_i}. \quad (27)$$

Ebből az egyenletből a következő módon határozható meg a  $T_i$  inverziós hőmérséklet. A fenti egyenletbe beírva a (26) egyenlet jobb oldalát, illetve a  $\hat{p}$  nyomást a (4) egyenletből a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{8\hat{T}_i}{\hat{V}} = -\frac{6}{\hat{V}^3} (3\hat{V} - 1) + \frac{24\hat{T}_i}{3\hat{V} - 1}.$$

A fenti egyenletet megoldása a  $\hat{T}_i$  dimenziótlan inverziós hőmérsékletre:

$$\hat{T}_i = \frac{2(3\hat{V} - 1)^2}{4\hat{V}^2} = \frac{27}{4} \left(1 - \frac{1}{3\hat{V}}\right)^2. \quad (28)$$

Ezt az alakot beírva a (4) állapotegyenletbe a következőt kapjuk:

$$\left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2}\right) (3\hat{V} - 1) = 8 \frac{27}{4} \left(1 - \frac{1}{3\hat{V}}\right)^2.$$

Az egyenletet mindkét oldalát elosztva  $3\hat{V} - 1$ -gyel a kapott egyenlet  $1/\hat{V}$ -ben másodfokú egyenletre vezet:

$$\hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2} = 6 \frac{3\hat{V} - 1}{\hat{V}^2},$$

melynek a fizikailag reális megoldása:

$$\frac{1}{\hat{V}} = 1 - \sqrt{1 - \hat{p}/9}.$$

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 (28) egyenletbe:

$$\hat{T}_i = \frac{1}{12} \left(6 + \sqrt{9 - \hat{p}}\right)^2. \quad (29)$$

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

$$\hat{p} = 3 \left(8\sqrt{3\hat{T}_i} - 4\hat{T}_i - 9\right), \quad (30)$$

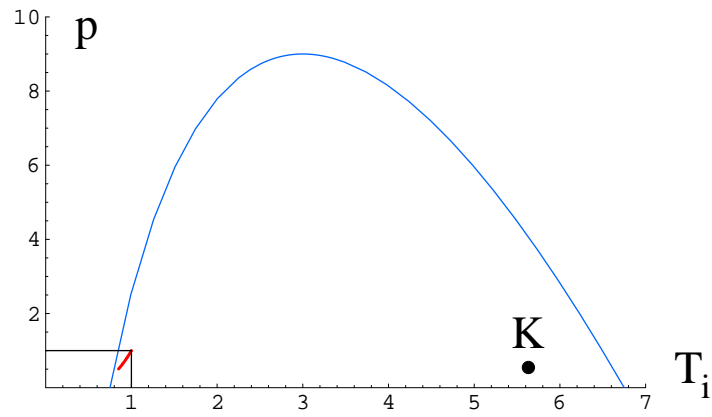
vagy visszatérve a  $p = \hat{p}p_c$  és  $T = \hat{T}T_c$  fizikai változókra:

$$p = \frac{2}{b} \sqrt{\frac{2aRT_i}{b}} - \frac{3}{2} \frac{RT_i}{b} - \frac{a}{b^2}. \quad (31)$$

A 11. ábrán látható a gáz nyomása az inverziós hőmérséklet függvényében, illetve a korábban van der Waals-gázra számolt  $p - T$  fázisgörbe (lásd a 9. ábrát). Ha  $T > T_i$ , akkor a Joule–Thomson-együttható negatív, azaz  $\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H < 0$ , míg ha  $T < T_i$ , akkor  $\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H > 0$ . 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–Thomson-együttható pozitív), míg a görbe fölött melegszik a gáz.

Zérus nyomáson az inverziós hőmérséklet legkisebb és legnagyobb értéke:  $T_i = 3T_c/4$ , illetve  $T_i = 27T_c/4$ . A  $p - T_i$  inverziós görbe maximuma  $\hat{T}_{i,\max} = 3T_c$ -nél van, és ennél a hőmérsékletnél  $\hat{p}_{\max} = 9p_c$ . Ha a gázt más módszerrel kellően lehűtöttük, úgy hogy a hőmérséklete kisebb az adott nyomáshoz tartozó  $T_i$  inverziós hőmérsékletnél (a 6. ábrán a K pont), és a nyomása kisebb a kritikus  $p_c$  nyomásnál, akkor a Joule–Thomson-folyamattal a K pontból ( $p$  állandó) eljuthatunk a  $p - T$  fázisgörbéig, ahol a gáz cseppfolyósodik. Ez az alapelve a Joule–Thomson-berendezéssel való cseppfolyósításnak. A mérések szerint az inverziós hőmérséklet kis nyomásokon jelentősen eltér a van der Waals gáz alapján kapott értéktől. Például  $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  nyomáson  $\text{N}_2$ -re a mérésből  $T_i = 621 \text{ K}$ , míg a fentiekből a van der Waals-moddal 865 K adódik. Jobb az egyezés  $\text{H}_2$ -re, mérés szerint  $T_i = 205 \text{ K}$ , míg a modelltől 223 K-t kapunk. Széndioxidra ( $\text{CO}_2$ ) viszont tökéletes az egyezés,  $T_i = 2050 \text{ K}$ . Léteznek a van der Waals-állapotegyenlettel eltérő közelítő állapotegyenletek, melyek a gáz bizonyos állapotait jobban közelítik.

Végül megjegyezzük, hogy a Joule–Thomson-effektus komoly bajt is okozhat. Nagy nyomásra összesűrített  $\text{H}_2$  gáz, melynek alacsony az inverziós hőmérséklete, könnyen begyulladhat, ha a tartály megsérül, és a keletkező kis lyukon a gáz kiszivárog. Ugyanis, ha  $T > T_i$ , akkor  $\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H < 0$ , ezért  $\Delta p < 0$  esetben  $\Delta T > 0$ . A Joule–Thomson-effektus miatt a gáz felmelegszik, és a  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  reakció során felszabaduló energia robbanáshoz vezet.



11. ábra. A  $p - T_i$  inverziós görbe (kék vonal) és a 6. ábrán látható  $p - T$  fázisgörbe (piros vonal). Az inverziós görbe alatti részen a gáz hűl, míg fölötte melegszik. A gáz a hűtés előtt a K pontban van. A görbét a  $\hat{p}$  és  $\hat{T}$  dimenziótlán változók szerint ábrázoltuk.

## Ajánlott irodalom:

[1] David C. Johnston: Thermodynamic Properties of the van der Waals Fluid,

<https://arxiv.org/abs/1402.1205>

(2014).