

## Számolás reális gázzal

Összeállította: Juhász Tibor

A búvárpalackban fellépő 200 bar (esetenként 300 bar) nyomás felveti azt a kérdést, hogy tekinthetjük-e ilyen nagy nyomáson a sűrített levegőt ideális gáznak. A palackba zárt levegő névleges térfogatát<sup>1</sup> ugyanis a Boyle-Mariotte törvénnyel számoljuk ki, ami csak ideális gázokra érvényes.

A reális gázokra viselkedésére vonatkozóan van der Waals<sup>2</sup>, holland fizikus írt fel egy közelítő egyenletet:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}n^2\right)(V - nb) = nRT$$

ahol  $p$  a gáz nyomása ( $\text{N/m}^2$ ),  $V$  a térfogata ( $\text{m}^3$ ),  $T$  a hőmérséklete (K),  $n$  a mólszám (mol). Az  $R$  az egyetemes gázállandó ( $8,314 \text{ J/mol/K}$ ), az  $a$  és a  $b$  pedig a gáz anyagi minőségére jellemző van der Waals-állandók. Értékük a levegőre:<sup>3</sup>

$$a = 0,150054 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2$$

$$b = 3,55832 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Határozzuk meg a  $V$  belső térfogatú búvárpalackba zárt levegő  $V_0$  névleges térfogatát ( $p_0 = 1 \text{ bar}$ ) a reális gázok van der Waals-egyenlete alapján, különböző  $p$  palacknyomások esetén! A hőmérsékletet állandónak tekintjük.

A palackba zárt levegő részecskeszáma nem változik meg, miközben 1 bar nyomásra tágul. Fejezzük ki tehát a mólszámot a van der Waals-egyenletből! Ehhez bontsuk fel a zárójeleket, majd rendezzük az egyenletet az  $n$  hatványai szerint:

$$\frac{ab}{V^2}n^3 - \frac{a}{V}n^2 + (pb + RT)n - pV = 0$$

Mint látható, adott  $p$ ,  $V$  és  $T$  esetén harmadfokú egyenletet kapunk az  $n$ -re. Ennek megoldását például az Internet segítségével határozhatjuk meg.<sup>4</sup>

$p_0 = 1 \text{ bar}$  nyomáson már tekinthetjük a levegőt ideális gáznak, ezért a mólszámból a  $V_0$  névleges térfogatot az egyesített gáztörvény alkalmazásával kapjuk meg:

$$V_0 = \frac{nRT}{p_0}$$

A számításokat  $V = 15 \text{ liter}$  ( $0,015 \text{ m}^3$ ) térfogatra,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$  hőmérsékletre és  $p_0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  nyomásra végeztük el. Az eredményeket néhány  $p$  palacknyomás esetén a túlloldali táblázat tartalmazza. A táblázatban feltüntettük az ideális gázzal (Boyle-Mariotte törvénnyel) számolt névleges térfogatot is, illetve a reális gáz térfogatának százalékos eltérését az ideális gáz térfogatától.

Láthatjuk, hogy 1 bar nyomáson a reális és ideális gázra vonatkozó értékek gyakorlatilag megegyeznek egymással, tehát megalapozott volt a feltételezésünk erre a nyomásra vonatkozóan.

<sup>1</sup> Névleges térfogatnak nevezzük a bezárt levegő térfogatát 1 bar ( $10^5 \text{ Pa}$ ) nyomáson (és változatlan hőmérsékleten).

<sup>2</sup> Johannes Diderik van der Waals (1837–1923) Nobel-díjas holland fizikus 1873-ban írta fel a reális gázok viselkedésére vonatkozó közelítő egyenletet.

<sup>3</sup> Lásd például:

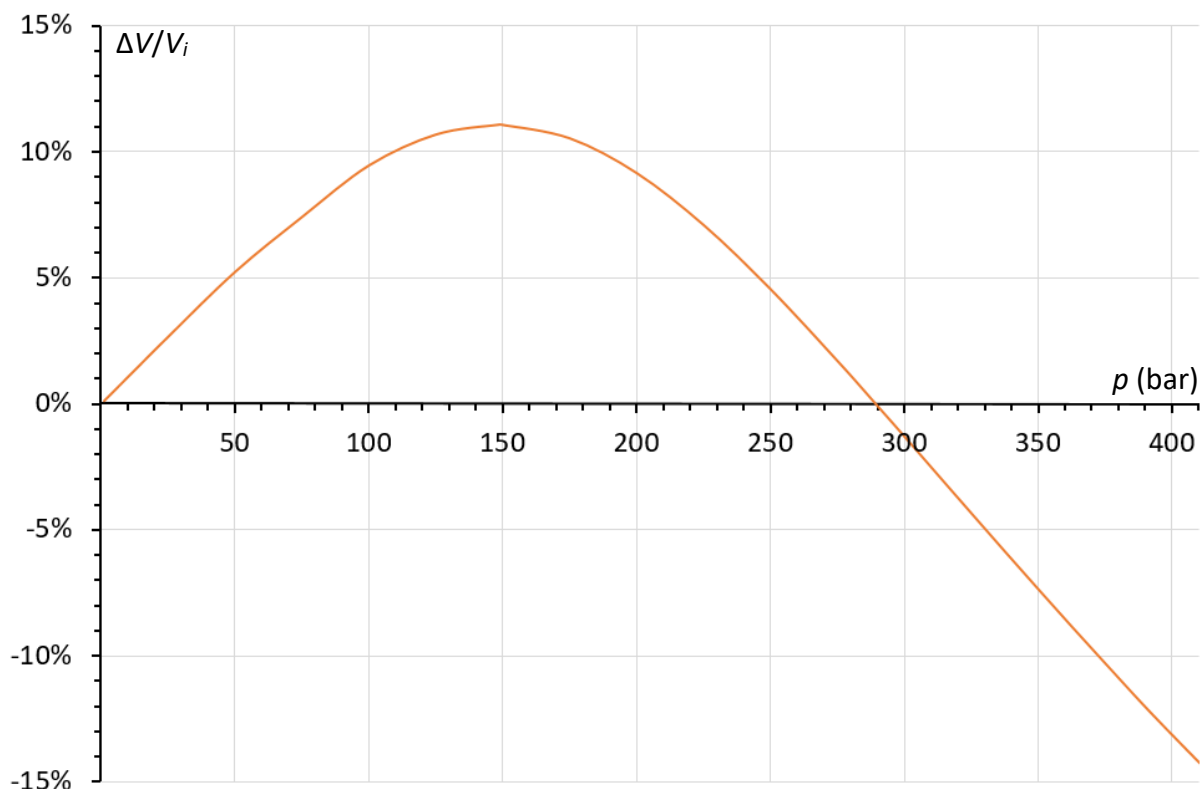
[https://www.researchgate.net/publication/343800529\\_Van\\_der\\_Waals-like\\_State\\_Equation\\_for\\_Atmosphere](https://www.researchgate.net/publication/343800529_Van_der_Waals-like_State_Equation_for_Atmosphere)

A Wikipédia kissé eltérő értékeket ad meg ([https://hu.wikipedia.org/wiki/Van\\_der\\_Waals-egyenlet](https://hu.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals-egyenlet)), de ez nem befolyásolja lényegesen a következtetéseinket.

<sup>4</sup> Lásd a dokumentum végén, a Függelékben.

$p$ (bar)	$n$ reális	$V_0$ (liter)		$\Delta V/V_i$ %
		reális	ideális	
1	0,62	15,016	15,000	0,107%
50	32,4	789	750	5,2%
100	67,4	1642	1500	9,5%
150	102,6	2499	2250	11,1%
200	134,4	3275	3000	9,2%
300	182,3	4441	4500	-1,3%
400	213,9	5210	6000	-13,2%

A 15 literes palackba zárt levegő névleges térfogata reális és ideális gáz esetén



A palackba zárt levegő névleges térfogatának százalékos eltérése az ideális gázzal számolt értékhez viszonyítva

A reális és ideális gáz térfogata közti eltérést a nyomás függvényében a fenti grafikon mutatja be. Körülbelül 290 bar nyomásig több levegőt tartalmaz a palack, mint amennyit a búvárok a Boyle-Mariotte törvény alapján számolnak. A maximális eltérés 150 bar körül következik be. Még a szokásos 200 bar palacknyomás esetén is 9%-kal több levegő áll a búvár rendelkezésére. Ezután az eltérés csökken, majd 290 bar nyomásnál gyakorlatilag megegyezik a kétféleképpen számolt térfogat. Nagyobb nyomásokon egyre kisebb lesz a palackban lévő levegő névleges térfogata az ideális gázéhoz képest. Ilyen értékekre azonban nem töltik fel a búvárpalackokat.

A reális és ideális gázok közötti eltérés nem befolyásolja a merülések biztonságát, mert a búvárok nem a névleges térfogat, hanem a palacknyomás mérése alapján figyelik a rendelkezésükre álló levegőmennyiséget.

## Függelék

### 1. A harmadfokú egyenlet megoldása

A mólszámra rendezett, harmadfokú van der Waals-egyenletet a WolframAlpha.com<sup>5</sup> segítségével oldjuk meg, különböző  $p$  palacknyomások esetén.

Adatok:

$$V = 15 \text{ liter} = 0,015 \text{ m}^3$$

$$T = 20 \text{ °C} = 293 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J/mol/K}$$

$$a = 0,150054 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2$$

$$b = 3,55832 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Először célszerű kiszámítani az egyenletben szereplő konstans együtthatók értékét:

$$ab/V^2 = 2,37307 \cdot 10^{-2} \text{ J/mol}^3$$

$$a/V = 10,0036 \text{ J/mol}^2$$

$$RT = 2436,002 \text{ J/mol}$$

Behelyettesítve az

$$\frac{ab}{V^2} n^3 - \frac{a}{V} n^2 + (pb + RT)n - pV = 0$$

egyenletbe:

$$2,37307 \cdot 10^{-2} n^3 - 10,0036 n^2 + (3,55832 \cdot 10^{-5} p + 2436,002)n - 0,015 p = 0$$

adódik, ahol az egyes tagok mértékegysége: J.

$$p = 200 \text{ bar} = 200 \cdot 10^5 \text{ Pa nyomásra például:}$$

$$2,37307 \cdot 10^{-2} n^3 - 10,0036 n^2 + 3147,666 n - 300000 = 0$$

Ezt az egyenletet a következő formában kell beírni a WolframAlpha egyenletmegoldójába:

$$\text{solve } \{2.37307\text{E-}2\text{x}^3 - 10.0036\text{x}^2 + 3147.666\text{x} - 300000 == 0\}$$

Ügyeljünk a tizedesvessző helyett a tizedespont használatára!



Megoldásként  $n = 134,423$  (mól) adódik. A másik két (komplex) gyök nem ad fizikailag értelmezhető értéket.

<sup>5</sup> <https://www.wolframalpha.com/calculators/equation-solver-calculator>

A gáztörvény felhasználásával az  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  nyomáshoz tartozó névleges térfogat:

$$V_0 = \frac{nRT}{p_0} = \frac{134,423 \cdot 8,314 \cdot 293}{10^5} = 3,275 \text{ (m}^3\text{)}$$

Más nyomásértékre hasonló módon számíthatjuk ki a  $V_0$  névleges térfogatot.

## 2. A szélsőérték vizsgálata

Első pillantásra meglepőnek tűnhet, hogy a palacknyomás függvényében maximumot kapunk a reális gáz és az ideális gáz térfogatának hányadosára. De ne feledjük, a palack térfogata állandó, a gáz mennyisége (mólszáma) változik! Így hasonlítottuk össze egymással a hányadosokat.

Határozzuk meg a maximumhely és a maximum értékét!

Mivel a reális gázok térfogatát csak nehézkesen tudjuk kiszámítani, ezért a térfogat helyett a nyomást fogjuk megvizsgálni a mólszám függvényében. Adott mólszám és hőmérséklet esetén nagyobb nyomáshoz kisebb térfogat tartozik,<sup>6</sup> ezért a  $p_{\text{reális}}/p_{\text{ideális}}$  hányadosra minimumhelyet várunk. A minimumhely megegyezik a  $V_{\text{reális}}/V_{\text{ideális}}$  hányados maximumhelyével.

Fejezzük ki a reális gáz nyomását a van der Waals-egyenletből:

$$p_r = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a}{V^2} n^2$$

továbbá az ideális gáz nyomását a gáztörvényből:

$$p_i = \frac{nRT}{V}$$

Így:

$$\frac{p_r}{p_i} = \left( \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a}{V^2} n^2 \right) \frac{V}{nRT} = \frac{V}{V - nb} - \frac{a}{VRT} n = \frac{1}{1 - \frac{b}{V} n} - \frac{a}{VRT} n$$

Vezessük be a konstans értékekre az  $A$  és  $B$  jelölést:

$$A = \frac{b}{V} = \frac{3,55832 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}}{0,015 \text{ m}^3} = 2,37221 \cdot 10^{-3} \text{ 1/mol}$$

$$B = \frac{a}{VRT} = \frac{0,150054 \frac{\text{Jm}^3}{\text{mol}^2}}{0,015 \text{ m}^3 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} \cdot 293 \text{ K}} = 0,00410656 \text{ 1/mol}$$

Ellenőrizzük a mértékegységeket!

A két nyomás hányadosa tehát:

$$f(n) = \frac{p_r}{p_i} = \frac{1}{1 - An} - Bn = (1 - An)^{-1} - Bn$$

A függvénynek ott lehet szélsőértéke, ahol a deriváltja 0. Az összetett függvény deriválási szabálya alapján:

$$f'(n) = -(1 - An)^{-2} \cdot (-A) - B = 0$$

<sup>6</sup> Ez az összefüggés reális gázokra is igaz (lásd például: [https://hu.wikipedia.org/wiki/Van\\_der\\_Waals-egyenlet](https://hu.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals-egyenlet)). A levegő kritikus hőmérséklete  $132 \text{ K}$ , mi jóval felette vizsgálódunk.

Vagyis:

$$\frac{A}{(1 - An)^2} - B = 0$$

Az egyenletet átrendezve:

$$(1 - An)^2 = \frac{A}{B}$$

könnyen megkapjuk a megoldást:

$$n = \frac{1 \pm \sqrt{A/B}}{A}$$

Behelyettesítve az  $A$  és a  $B$  értékét:

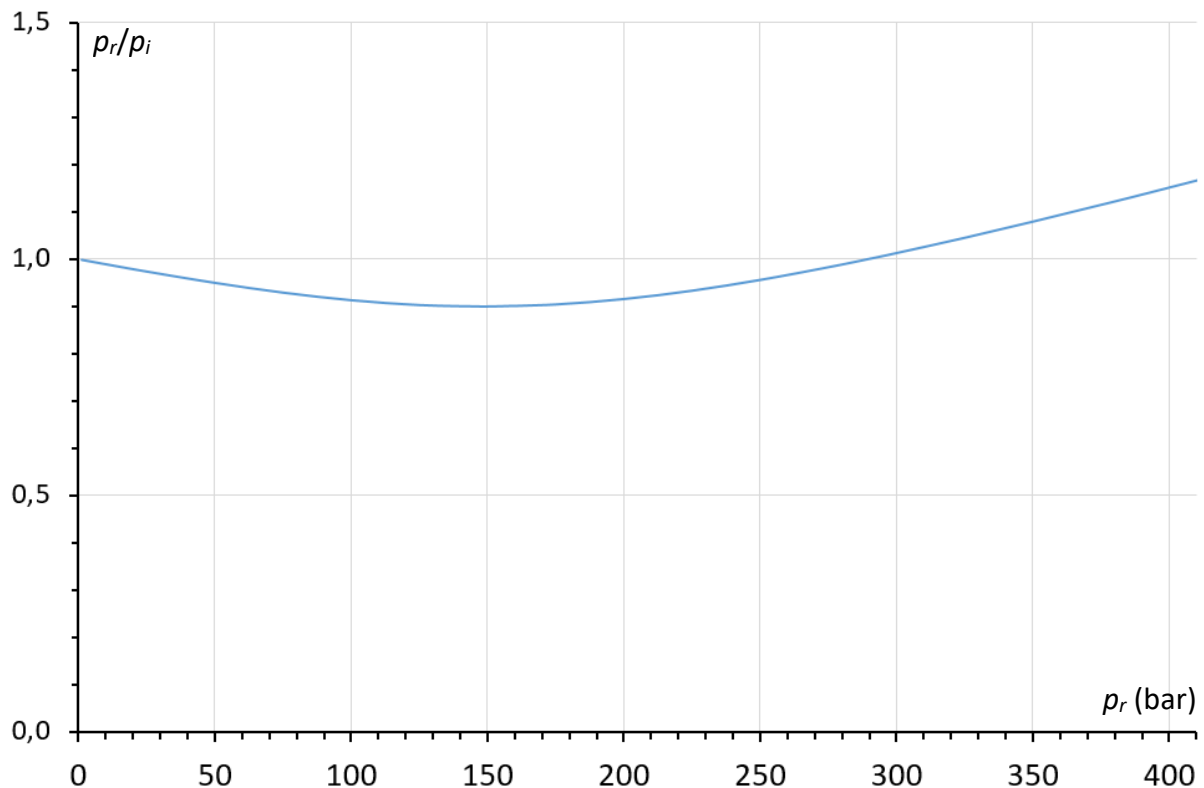
$$n_1 = 101,1537 \text{ mol}$$

$$n_2 = 741,9408 \text{ mol}$$

Az  $n_1$ -hez tartozó nyomás a van der Waals-egyenlet alapján:

$$p_r = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a}{V^2} n^2 = 147,9 \text{ bar}$$

Ekkora nyomás esetén adódik tehát a legnagyobb relatív eltérés a bezárt levegő névleges térfogatában a reális és ideális gáz között. Itt van a  $\Delta V/V_{ideális}$  hányadosnak is maximuma.<sup>7</sup> A térfogatokat az eddigi módon meghatározva:  $\Delta V/V_{ideális} = 11,07\%$ . Ennyivel több levegő van a tartályban, mint amennyit ideális gázt feltételezve számolnánk ki.



*A palackba zárt levegő nyomásának aránya az ideális gázzal számolt értékhez viszonyítva*

<sup>7</sup>  $\Delta V/V_{ideális} = (V_{reális} - V_{ideális})/V_{ideális} = V_{reális}/V_{ideális} - 1$

A derivált másik zérushelye  $n_2 = 741,94$  mólnál következik be. A van der Waals-egyenlet azonban csak addig érvényes, amíg a  $V - nb$  tényező nagyobb mint 0, azaz  $V > nb$ . Az  $nb$  ugyanis a részecskék saját térfogatának az összege, ami nyilván nem lehet nagyobb a tartály térfogatánál. A feltétel alapján:  $n < V/b = 421,547$  mol. Ennél nagyobb mólszámokra már érvénytelen az egyenlet. Sőt, a 421 mólnál közeledve a részecskék egyre sűrűbben helyezkednek el a tartályban. Az anyag ilyen állapota pedig semmiképpen sem tekinthető gáznak. A  $p_{reális}/p_{ideális}$  függvényre tehát egyetlen szélsőértékhelyet kaptunk, ami – mint láttuk, – minimumhelynek felel meg.

Befejezésül határozzuk meg azokat a mólszámokat, melyeknél a sűrített levegő ideális gázként viselkedik, azaz  $p_{reális}/p_{ideális} = 1$ :

$$\frac{p_r}{p_i} = \frac{1}{1 - An} - Bn = 1$$

Némi átalakítással:

$$ABn^2 + An - Bn = 0$$

adódik, vagyis:

$$n(ABn + A - B) = 0$$

A két gyök:

$$n_3 = 0$$

$$n_4 = \frac{B - A}{AB} = 178,0347 \text{ mol}$$

A triviális  $n_3 = 0$  esethez közel áll a 15 liter, 1 bar nyomású levegő mólszáma ( $n \approx 0,6$  mol), tehát ismét megerősítettük, hogy ebben az állapotban a levegő jó közelítéssel ideális gázként viselkedik.

Az  $n_4 = 178$  mol pedig megfelel annak a gázmennyiségnek, amelyre a palackba zárt levegő névleges térfogata is ugyanakkorának adódik a van der Waals-egyenlettel, mint a Boyle-Mariotte törvénnyel (ideális gázként) számolva. Az ehhez tartozó palacknyomás akár a van der Waals-egyenlet, akár pedig a gáztörvény alapján:  $p = 289,1$  bar.

Vessük össze a kapott értékeket a fenti két diagrammal!

Eredményeinket az alábbi táblázatban foglaljuk össze:

$p$ (bar)		$n$ (mol)	$V_0$ (liter)		$\Delta p/p_i$	$\Delta V/V_i$	
reális	ideális		reális	ideális			
147,9	164,3	101,15	2464	2218	-9,98%	+11,09%	max. eltérés
289,1	289,1	178,03	4337	4337	0,00%	0,00%	azonos értékek