

KOVÁCS ENDRE, PARIPÁS BÉLA,

# FIZIKA I.

# 10



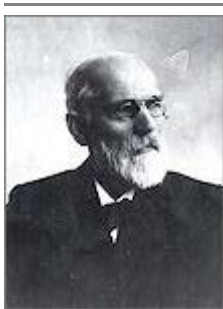
A Műszaki Földtudományi Alapszak tananyagainak kifejlesztése a  
TÁMOP 4.1.2-08/1/A-2009-0033 pályázat keretében valósult meg.

## X. TÚL AZ IDEÁLIS-GÁZ MODELLEN, A VALÓDI ANYAGOK TERMODINAMIKÁJA

### 1. REÁLIS GÁZOK, VAN DER WAALS-ÁLLAPOTEGYENLET

A valóságos gázok térfogata és nyomása nem tart nullához a hőmérséklettel. A molekuláknak tetszőleges hőmérsékleten van saját térfogatuk. Legyen egy mol gázmolekula térfogata  $b$  (tehát ebbe a molekulák között lévő tér nincs beleszámolva). Emellett ha a gázmolekulák közel kerülnek egymáshoz, köztük vonzóerők hatnak, amelyek a mért nyomás csökkenését okozzák. Ha a móltérfogatot  $v$ -vel jelöljük ( $v = V/n$ ), a nyomás csökkenéséhez vezető korrekciós tag fordítottan arányos  $v^2$ -tel, így az eredeti ideális gázra vonatkozó  $pv = RT$  egyenlet helyett pontosabb eredményt ad a **Van der Waals egyenlet**:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$



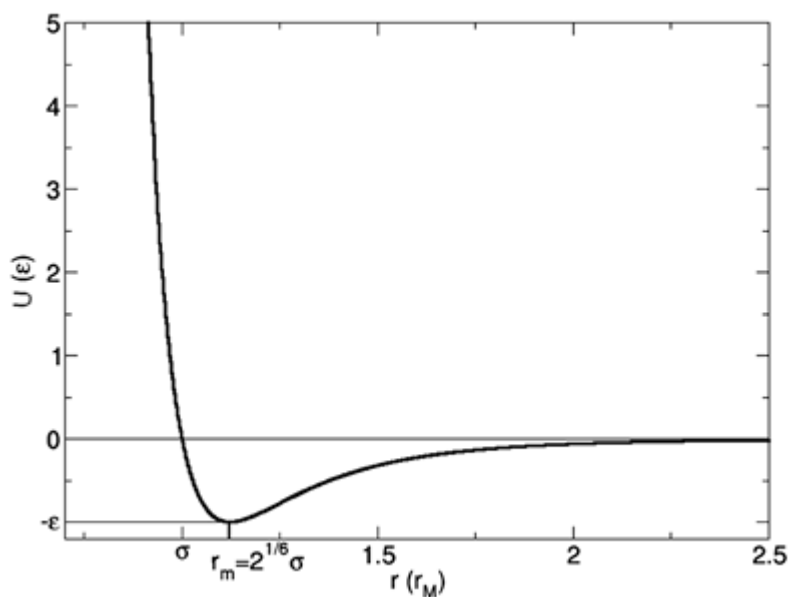
Johannes Diderik van der Waals  
(1837–1923), Nobel-díjas  
holland fizikus. [1]

Reális gázoknál a **belső energia** nem csak a kinetikus energiát tartalmazza (mint ideális gázoknál), ezért nem csak a hőmérséklettől függ. A térfogat növelésével a molekulák távolabb kerülnek egymástól, potenciális energiájuk nő, ezért  $E_b$  is nő.

A molekulák (és pl. nemesgázatomok) közti vonzóerőt **Van der Waals kölcsönhatásnak** nevezik, amely végső soron a **Coulomb kölcsönhatásra** vezethető vissza.

A potenciál konkrét alakja pl.  $U = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$ , ezt *Lennard-Jones féle (empirikus) formulának* is nevezik.

Itt  $A$  a vonzás erősségét adja meg, ami elsősorban a fenti  $a$ -t befolyásolja, a  $B$  pedig a taszító tag együtthatója, a fenti  $b$ -t határozza meg. Tehát ha a molekulák közti távolság nagy, vonzzák egymást, de ha közelítjük őket, egy bizonyos egyensúlyi távolság átlépésekor a taszítás válik erősebbé.



A Lennard-Jones potenciál alakulása a távolság függvényében

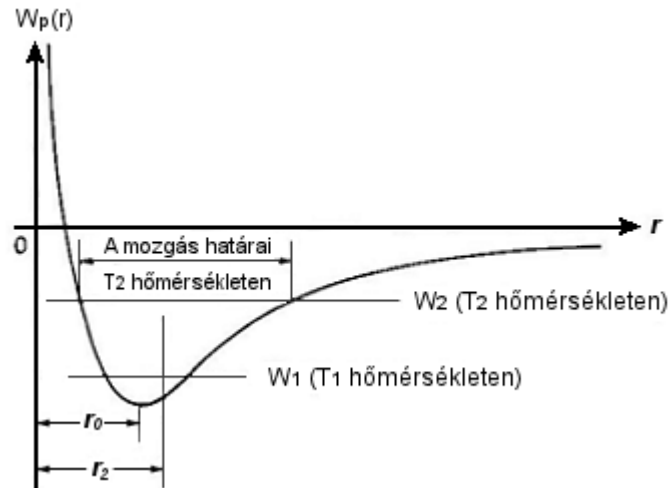
### 2. HŐTÁGULÁS

Lineáris hőtágulás kis hőmérsékletváltozásokra

**Lineáris hőtágulás kis hőmérsékletváltozásokra:** Ha egy rúd eredeti hossza  $h_1$ , akkor ez  $\Delta h = \alpha h \Delta T$ -vel növekszik  $\Delta T$  hőmérsékletváltozás hatására, ahol  $\alpha$  az anyagra jellemző állandó. Ezzel az új hossz:

$$h_2 = h_1(1 + \alpha \Delta T)$$

A hőtágulás oka a részecskék közti potenciál aszimmetriája. Alacsony hőmérsékleten ( $T_1$ ) kis rezgési amplitúdó mellett az atomok közötti átlagos  $r_0$  távolság kisebb, mint magasabb hőmérsékleten ( $T_2, r_2$ ).



A hőtágulás magyarázata az atomok közötti potenciál aszimmetriájával

## Térfogati hőtágulás

**Térfogati hőtágulás:** Tekintsünk egy  $h_1$  oldalélű kockát, ennek kezdeti térfogata  $V_1 = h_1^3$ , ez  $V_2 = h_2^3$ -re változik. A fentebb kapott  $h_2 = h_1(1 + \alpha \Delta T)$  összefüggést behelyettesítve

$$V_2 = h_1^3(1 + \alpha \Delta T)^3 = h_1^3(1 + 3\alpha \Delta T + 3\alpha^2 \Delta T^2 + \alpha^3 \Delta T^3)$$

Mivel  $\alpha \Delta T$  kicsi, magasabb hatványai elhanyagolhatóak, vagyis a zárójelben az utolsó két tag elhanyagolható. Így felírhatjuk, hogy

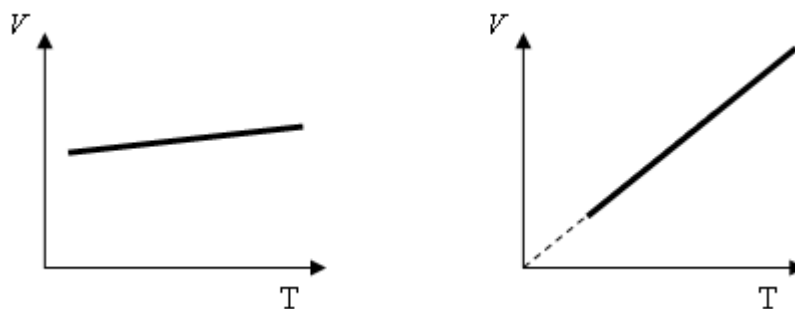
$$V_2 = V_1(1 + \beta \Delta T)$$

azaz  $\Delta V = \beta V \Delta T$ , ahol  $\beta = 3\alpha$ . Ez bármilyen izotróp szilárd testre, ill. a folyadékokra is érvényes. Az  $\alpha$  együttható az anyagokra jellemző állandó, értéke szilárd testekre nagyságrendileg  $10^{-5} / ^\circ\text{C}$ , folyadékokra pedig  $\beta \approx 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ .

A hőtágulás esetén a linearitás természetesen ismét csak közelítés. Látványosan rossz eredményt ad a vízre  $4^\circ\text{C}$  közelében, ui. ezen hőmérséklet alatt a víz térfogata nem a melegítéssel, hanem a hűtéssel növekszik. Ezzel kapcsolatos, hogy a jég sűrűsége kisebb, mint a vízé, a jég úszik a vízben. Ha zárt üvegben lévő víz megfagy, tágulása során szétrepesztheti az üveget.

Ideális gázokra az állapotegyenletből állandó nyomáson:  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$ , ebből kis hőmérséklet-változásokra

$\Delta V = V \frac{\Delta T}{T}$ . Az ideális gáz tehát nulla Kelvin hőmérsékleten nulla térfogattal rendelkezne, de ez természetesen lehetetlen.



A bal oldali grafikonon egy szilárd vagy folyékony anyag térfogatának hőmérsékletfüggését rajzoltuk fel vázlatosan. A jobb oldalon ugyanez látható, csak ideális gázra. Alacsony hőmérsékleten az ideális-gáz közelítés érvényét veszti, ezért jelöltük szaggatott vonallal az origóhoz közeli részt.

### GYAKORLATI ALKALMAZÁS: AUTOMATIKUS TŰZOLTÓ ESZKÖZ

Ez egy olyan, a helységek mennyezeténálálható vízzáró szelep, amely tűz esetén kinyit, így a plafonról érkező szétszóródó vízszugár segít eloltani a tüzet. Működése a hőtáguláson alapul.

Magát a szerkezetet úgy lehet elképzelni, hogy egy vékony, hálózati nyomáson lévő vizet tartalmazó fémcsövet egy dugóval zárunk le. Azonban a víz nyomása ezt a dugót kilöné, így folyamatosan tartani kell azt. Erre egy kicsiny, két oldalán lezárt üvegcsövet használnak, melyet lezárása előtt folyadékkal (ált. piros színű) töltöttek fel. Tűz esetén a forró füstgázok melegíteni kezdik az üvegben lévő folyadékot. A folyadék térfogata nőni kezd (nagyobb mértékben, mint az üvegcső térfogatváltozása), mely hatására az üvegcsőben nő a nyomás mindaddig, amíg az el nem törik. Ekkor azonban megszűnik a dugó megtámasztása, így a szelep kinyit.



Automatikus tűzoltókészülék [ii]



Az üvegcső kinagyítva [iii]

### Ellenőrző kérdés

#### HŐTAN - HŐTÁGULÁS



Többször megoldható feladat, **elvégzése kötelező**.

A feladat végső eredményének a mindenkor **legutolsó megoldás** számít.



Válassza ki a helyes megoldást!

Egy 20°C hőmérsékleten hitelesített és skálázott, acélból készült mérőszalaggal mérünk nyáron 32°C hőmérsékleten. A mért hosszérték a mérőszalag szerint 1800 mm. Melyik állítás igaz a test valódi (32°C-on vett) hosszára?

nagyobb, mint 1800 mm

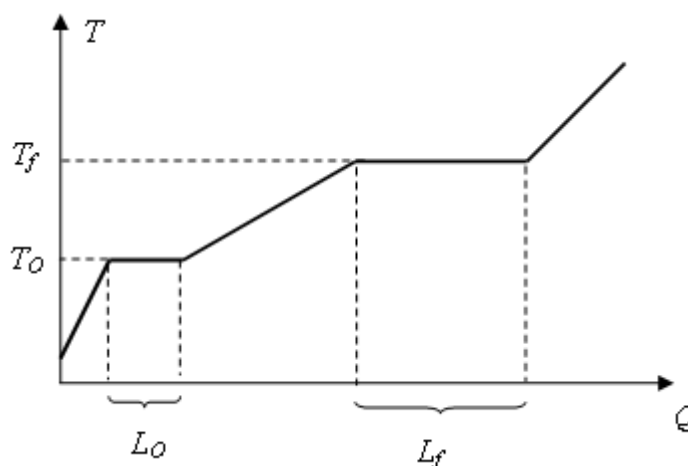
A mérőszalag hitelesített, tehát valós hosszértéket mutat.

kisebb, mint 1800 mm

túl kevés az adat

### 3. HALMAZÁLLAPOT-VÁLTOZÁSOK

Ha szilárd anyagot (pl. jeget) egyenletesen melegítünk, a hőmérséklete a befektetett hő függvényében az alább látható módon változik.



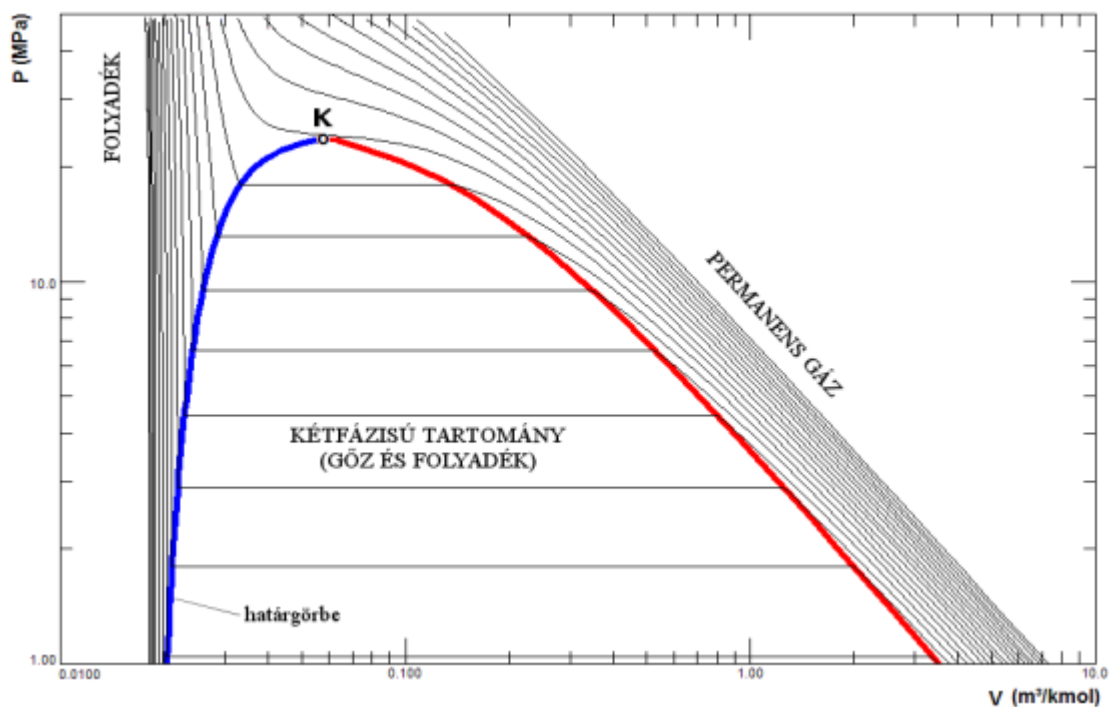
Víz halmazállapotai a hőmérséklet és befektetett hő függvényében

A két vízszintes szakasz jelenti az olvadást ( $L_0$ ) és a forrást ( $L_f$ ), ekkor az anyag hőmérséklete nem változik. Azt a hőmennyiséget, amelyet a halmazállapot-változások alatt a rendszer hőmérsékletváltozás nélkül felvesz vagy lead, **látens hőnek** nevezik.

A ferde szakaszokra igaz, hogy  $Q = cm\Delta T$ , vagyis egy kilogramm (ill. egy mol) anyagra az egyenesek meredeksége a **fajhő** (ill. a mólhő) reciprokát adja:

$$\frac{dQ}{dT} = c$$

Ábrázoljuk most a víz izotermáit a pV diagramon. Az ideális-gáz közelítés csak ritka gázokra állja meg a helyét, ennek megfelelően a jobb felső sarokban az izotermák a megszokott hiperbolákra hasonlítanak. Ahogy hűl a gáz, egyre inkább eltér ettől az alaktól az izoterma. Létezik egy ún. kritikus izoterma (az ábrán vastag görbe), amelynek inflexió pontja van a K kritikus pontban. A kritikus izoterma alatt jobb oldalt nem gáznak, hanem gőznek nevezük az anyagot. A különbség az, hogy a gőz állandó hőmérsékleten összenyomva átalakul folyadékká, a gáz nem.



A víz állapotai a pV diagramon

A kritikus hőmérséklet alatt, ha a kezdetben kis sűrűségű gázt elkezdjük állandó hőmérsékleten összenyomni (azaz a jobb alsó sarokból, a telítetlen gőz tartományból indulunk balra az izotermákon), a piros szaggatott vonalat elérve az izoterma vízszintesé válik. Ezekon a szakaszokon nem a pV szorzat, hanem maga a  $p$  nyomás állandó. Ez úgy lehetséges, hogy a térfogatot csökkentve a gőz telítetté válik és elkezd lecsapódni, **kondenzálódni**. Tehát a halványkékkel jelölt rész egy kétfázisú tartomány, a telített gőz és a folyadék egyszerre van jelen. Állandó térfogaton és hőmérsékleten a kettő egyensúlyban van, amelyet dinamikus egyensúlynak nevezünk. Magyarul ez azt jelenti, hogy pont annyi folyadék párolog el, mint amennyi gőz lecsapódik.

Ha a térfogatot tovább csökkentjük, addig nem változik a nyomás, amíg az összes gőz le nem csapódott (az izotermák vízszintesek maradnak egészen a kék szaggatott vonalig). Ez azt jelenti, hogy adott anyag telített gőzének nyomása csak a hőmérséklettől függ, a térfogattól nem. Ha ezután még tovább akarjuk csökkenteni a térfogatot, ahhoz igen nagy nyomás kell, mivel a folyadékok gyakorlatilag összenyomhatatlanok. Ennek megfelelően az ábra bal oldalán az izotermák nagyon meredek, majdnem függőlegesek.

A halmazállapot-változások adott nyomáson rögzített hőmérsékleten mennek végbe, tehát jól definiálható pl. a jég olvadáspontja, a víz forráspontja stb. atmoszférikus ( $10^5$  Pa) nyomáson. Kivételt képez a **párolgás**, ekkor ugyanis csak a folyadék felszínéről kerülnek át részecskék gáz halmazállapotba. A párolgás bármely hőmérsékleten végbemehet. Forráskor viszont az anyag belsejében is gőzbuborékok keletkeznek és növekednek. Ez csak akkor lehetséges, ha a hőmérséklet elég magas ahhoz, hogy buborékban lévő telített gőz nyomása (az adott hőmérsékleten érvényes telítési gőznyomás) elérje az adott helyen a folyadékban uralkodó nyomást. Tehát a kétfajta folyadék-gáz átalakulás közül csak a forrás megy végbe (adott nyomáson) meghatározott hőmérsékleten.

Az eddig elmondottaknak látszólag ellentmond a következő tény. Előfordulhat, hogy

- folyadékot az adott nyomáson érvényes forráspontjánál magasabb hőmérsékletre hevítünk,
- folyadékot az olvadáspontnál alacsonyabb hőmérsékletre hűtünk,
- gőzt annyira lehűtünk, hogy már el kellene kezdődnie a lecsapódásnak, mégsem indul be a halmazállapot-változás.

Az első esetet **túlhevítésnek**, a másodikat és a harmadikat túl **túlhűtésnek** nevezzük. Ekkor az anyag **nemegyensúlyi**, instabil állapotban van, amelyből egy igen kicsi hatás is kibillentheti és ekkor azonnal megindul a halmazállapot-változás. Szilárd anyagot nem lehet túlhevíteni.

#### 4. FÁZISÁTALAKULÁSOK ÁTTEKINTÉSE

A halmazállapot-változások a fázisátalakulások speciális esetei.

További példák fázisátalakulásokra:

- kristályszerkezet-változás (pl.  $\alpha$ -vasból  $\gamma$ -vas lesz, stb.),
- ferromágnes-paramágnes átalakulás (a mágneses anyagok, pl. vas, bizonyos hőmérsékletre hevítve elvesztik mágnességüket),
- szupravezető-normál fázis közötti átalakulás (alacsony hőmérsékleten egyes anyagok elektromos ellenállása hirtelen nullára esik),
- folyékony-szuperfolyékony fázisátalakulás (a folyékony héliumot hűtve az néhány kelvin körül sűrűlőds nélkül képes áramlani).

A fázisátalakulások lehetnek elsőrendűek vagy másodrendűek.

• **Elsőrendű:**

- van latens hő ( $L$ , például olvadáshő, forráshő),
- van véges térfogatváltozás (vagyis a sűrűség nem folytonosan változik),
- általában van entrópia-ugrás is. Mivel a fázisátalakulás konstans  $T_c$  hőmérsékleten történik (kivéve a túlűtés, túlhevítés, stb. esetét), az entrópiaváltozást úgy számolhatjuk ki, hogy

$$S = \int \frac{1}{T} dQ = \frac{Q}{T_c} = \frac{mL}{T_c}. \text{ Az elsőrendű fázis-átalakulásokhoz tartozik a halmazállapot-}$$

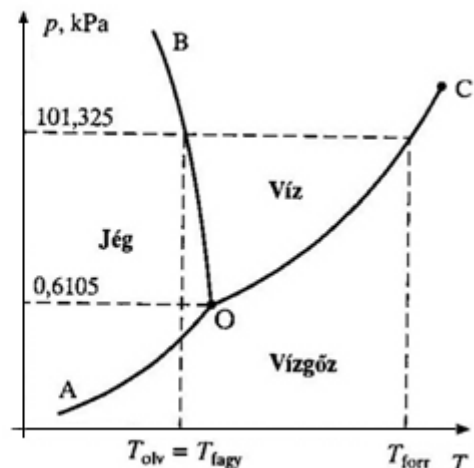
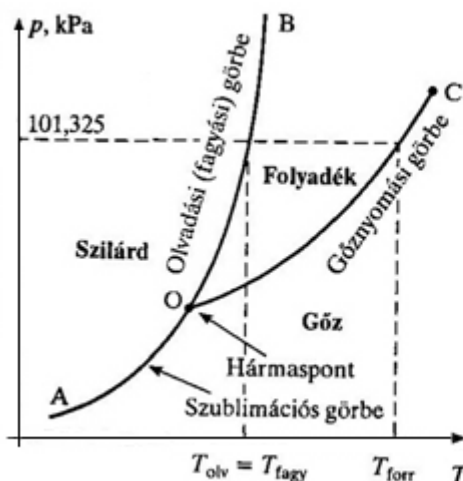
változásokon kívül néhány kristályszerkezet-változás is.

- **Másodrendű:** mivel az előbbi mennyiségek közül egyiknek sincs ugrása, folytonos fázisátalakulásoknak is nevezik őket. A fenti ábrán nem tartozna hozzájuk vízszintes szakasz. Más mennyiségek, pl. **fajhő** viszont divergálhatnak (a gyakorlatban több nagyságrendet növekedhetnek) a fázisátalakulási hőmérséklet közelében. Ide tartozik pl. ferromágneses- paramágneses átalakulás, a szupravezető fázisátalakulás és a szuperfolyékony-normál folyadék közötti átmenet. Túlűtés/túlhevítés jelensége itt nem fordulhat elő.

A hőtan III. főtételéből következően az anyagok alacsonyabb hőmérsékleten általában rendezettebb állapotban találhatóak, mint magas hőmérsékleten. Ennek megfelelően a ferromágneses, szupravezető, szuperfolyékony állapotok alacsony hőmérsékleten vannak jelen, melegítés hatására megszűnnek. Ehhez hasonlóan a kristályos szilárd anyagok rendezettebb állapotot képviselnek, mint a folyadékok, így előbbiek melegítés hatására megolvadnak.

## FÁZISDIAGRAM

Ábrázoljuk most az anyag halmazállapotait a pT diagramon.



A bal oldali ábrán egy tipikus anyag, a jobb oldalin a nem tipikus víz fázisdiagramja látható. Két nagyon jellegzetes pont van rajtuk, a hármaspont és a kritikus pont.

**Hármaspont (O):** Ebben az egy pontban, ezen az egy konkrét hőmérsékleten és nyomáson lehet egyensúlyban a 3 fázis. A hármasponti nyomás alatt folyadék nem létezhet. Ha a szilárd anyagot ilyen nyomáson melegítjük, nem megolvad, hanem szublimál, közvetlenül gázzá alakul.

**Kritikus pont (C):** Itt a folyadék és a gáz lényegében ugyanaz, sűrűségük és más fizikai jellemzőik megegyeznek. A kritikus pont fölött a rendszert gázhalmazállapotúnak tekintjük, összhangban azzal, amit a pV diagram tárgyalásánál mondtunk, ahol a kritikus pontot K-val jelöltük

A görbék meredekségét a **Clausius-Clapeyron egyenlet** adja meg:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_v}{T(V_g - V_l)}$$

Ebben a jobb oldalon a számlálóban az  $L$  átalakulási hő szerepel, a nevezőben az átalakulási hőmérséklet és a térfogatugrás szorzata. Az első két mennyiség mindig pozitív, így a harmadik, a térfogatugrás dönti el, hogy az átalakulási hőmérséklet a nyomás növelésével nő vagy csökken.

Az anyagok döntő többségére a szilárd fázis a legkisebb térfogatú, ennél nagyobb a folyadék és legnagyobb térfogata a gáznak van. Ekkor a  $\frac{dp}{dT}$  derivált pozitív, minden görbe emelkedik. Erre láthatunk példát a bal oldali ábrán. A legfontosabb kivétel a víz: a jég sűrűsége kisebb a vízénél (a jégtáblák, jéghegyek úsznak a vízben). Ekkor az olvadási görbét leíró  $\frac{dp}{dT}$  derivált negatív, a nyomás növelésével az olvadáspont csökken.

#### GYAKORLATI ALKALMAZÁS: MELEGÍTŐ PÁRNÁK

Ezek általában tenyérnyi méretű műanyag zacskók, melyek kristályvíz tartalmú nátrium-acetáttal vannak feltöltve. Ez az anyag képes a túlhűlésre, azaz hőmérséklete fázisátalakulás nélkül jóval a fagyáspontja (kb. 40°C) alá csökkenhet. A zacskóban található egy apró fémlemez is, mely megpattintásával indíthatjuk el a fizikai folyamatot. Ha például télen a szabadban fázik a kezünk, csupán a fémlemezt kell megpattintanunk. Ekkor pillanatok alatt megindul a zacskóban található túlhűtött folyadék kristályosodása (fázisátalakulása). A fázisátalakulás hőt termel, amely a fagyáspont közeléig melegíti az anyagot, amely melegen tartja kezünket. A kikristályosodott anyag újra felolvasztható, ehhez a zacskót forró vízbe kell helyezni az összes kristály elolvadásáig.



Melegítőpárna

#### BIBLIOGRÁFIA:



Public domain.

**[ii]** Fotó: Adrian Sampson, Flickr (Creative Commons)

**[iii]** Fotó: Achim Hering (Creative Commons)