

Gömbszimetrikus molekulákból álló test állapotegyenletei

BENEDEK PÁL*

Állapotegyenletnek nevezünk olyan

$$P = f[v, T]$$

összefüggést,

ahol P a gáz nyomása

v a gáz móltérfogata

T a gáz hőmérséklete.

Az állapotegyenlet valamely termodinamikai test adott móltérfogatához és hőmérsékletéhez nyomást rendel. A makro változók közötti függvény konkrét alakja a testet alkotó molekulák alakjától, nagyságától, elektromos tulajdonságaitól függ.

A tökéletes gáz állapotegyenlete

A tökéletes gáz állapotegyenlete levezethető a klasszikus mechanika törvényei alapján, ha a molekulákra a következő feltevéseket tesszük:

1. A tökéletes gáz molekulái azonos méretűek és tömegpontként viselkednek.

2. A molekulák mindegyike egyenesvonalú, egyenletes, rendezetlen mozgásban van. A molekulák ütköznek egymással és az edény falával.

3. A tökéletes gáz belső energiája a molekulák kinetikus energiájának összege; a párpotenciál zérus.

4. A tökéletes gáz hőmérséklete arányos a molekulák átlagos kinetikus energiájával.

5. A tökéletes gáz állapotegyenlete:

$$P = \frac{RT}{v}$$

ahol R az univerzális gázállandó.

A molekulák kiterjedése és a taszítóerők

A naív kinetikus elméletben a molekulákat kiterjedés nélküli tömegpontoknak tekintettük. A molekulák valójában véges kiterjedésű tömegek. Ezek éppúgy, mint a tömegpontok, egyenesvonalú egyenletes mozgásban vannak s eközben ütköznek egymással. Az ütközés mindenképpen rugalmas, de mégis kétféle ütközést különböztetünk meg, aszerint, hogy a molekulák merevfalú, meghatározott átmérőjű gömbként viselkednek ütközéskor, avagy behorpadnak, tömegközéppontjaik jobban megközelítik egymást mint egy molekula-átmérő, majd a taszítás hatására szétválnak és visszanyerik eredeti alakjukat. A párpotenciál az első esetben az I. rész. 1. ábrája szerint alakul, másik esetben törés nélkül igen gyorsan lecseng:

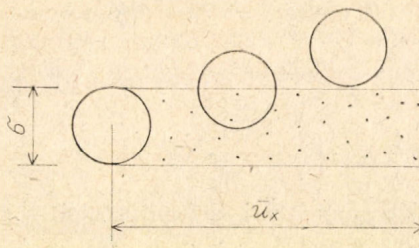
$$\varepsilon[r] = \gamma r^{-\delta}$$

* Eötvös Loránd Tudományegyetem, TTK, Kémiai Kibernetika Laboratórium, Budapest.

ahol γ és δ paraméter és a kitevő $9 < \delta < 15$. Mivel a molekula térfogatát a molekula törzset (atommagot) körülvevő elektronfelhő kiterjedése szabja meg, az előbb említett „behorpadás” az elektronfelhő deformálódása. Adott esetben létrejöhet az elektronfelhők egyesülése is, ez új molekula képződéssel jár vagyis az ilyen ütközés kémiai reakció. A továbbiakban a molekulát merevfalú gömbként fogjuk kezelni.

Az ütközési keresztmetszet és a közepes szabad úthossz

Egy σ átmérőjű molekula $\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \pi$ képzeletbeli céltáblafelületet (ütközési keresztmetszet) mutat a felület felé tartó molekuláknak. Ha ezeknek a molekuláknak sűrűsége ρ és a céltáblafelületre merőleges átlagsebessége \bar{u}_x , akkor $\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \pi \bar{u}_x$ térfogatú hengerben vannak azon molekulák tömegközéppontjai, amelyek egységnyi idő alatt átütik a céltáblafelületet (1. ábra). Ezek száma: $\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \pi \bar{u}_x \rho$. Mindezek a molekulák egységnyi idő múltán a céltáblafelület túlsó oldalán lesznek.

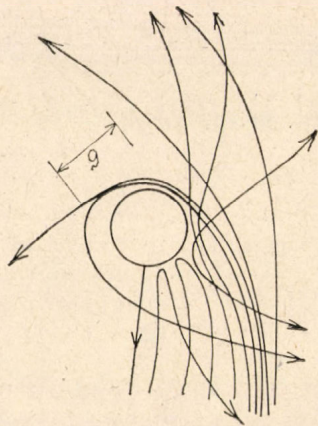


1. ábra. Az ütközési szám

A valóságot nem elég hűen írja le ez a a céltábla-modell, hiszen a „céltábla” helyén áthatolhatatlan molekula van, amely a feléje tartó azonos molekulák eredeti irányát eltéríti. Ezt érzékelteti a 2. ábra. E valóság-hű modell alapján számított ütközési szám:

$$Z = \sqrt{2} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \pi \bar{u}_x \rho$$

Ezt úgy is értelmezhetjük, hogy egy átlag molekula, miközben egységnyi idő alatt \bar{u}_x távolságot fut be, Z alkalommal ütközik más molekulával. Két egymást következő ütközés közben befutott távolság:



2. ábra. Az ütköző molekulák pályái

$$l = \frac{\bar{u}_x}{\sqrt{2} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \pi \bar{u}_x \rho} = \frac{1}{\sqrt{2} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^2 \pi \rho}$$

Ezt az l távolságot közepes szabad úthossznak nevezzük. A közepes szabad úthossz fordítottan arányos a sűrűséggel és az ütközési keresztmetszettel.

A molekulák térfogata és a kovolumen

Ha a molekulák átmérője σ , akkor két molekula középpontja σ távolságra közelítheti meg egymást (3a ábra). Felfoghatjuk úgy is, hogy az A molekula középpontja számára a B molekula középpontja körül egy 2σ átmérőjű gömb tiltott térfogat található (3.1. ábra, b), amelyen belülré nem kerülhet. A gömb térfogata: $4/3\pi\sigma^3$. Egy mól molekula vagyis $N_A/2$ molekulapár tiltott térfogata:

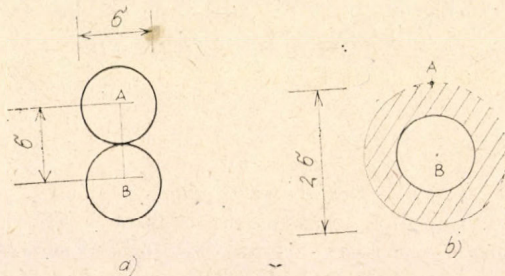
$$\frac{1}{2}(N_A - 1) \left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3\right) \cong \frac{4}{6} N_A \pi \sigma^3 \equiv b.$$

Ezt a b tiltott móltérfogatot van der Waals kovolumennek nevezte el. A kovolumen tiltott térfogat nem a mólyi molekula geometriai térfogata. Ez utóbbi ugyanis:

$$\frac{4}{3} N_A \pi \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3 = \frac{1}{6} N_A \pi \sigma^3 = \frac{b}{4}.$$

A molekulák geometriai térfogata tehát a kovolumen egy negyede.

A közepes szabad úthossz adott hőmérsékleten fordítottan arányos a sűrűséggel. A nyomás növekedtével a molekulák nemcsak közelebb kerülnek egymáshoz, hanem csökken a gáztérben a közepes szabad úthossz is.



3. ábra. Azonos molekulák ütközése (a); tiltott térfogat (b)

Tegyük fel, hogy elegendően nagy nyomást alkalmazunk és a véges kiterjedésű molekulák elegendően közel kerülnek egymáshoz. Ha a vonzás potenciális energiája a molekulák ilyen átlagos távolsága mellett nagyobb, mint az átlagos kinetikus energia, akkor a molekulák egymás közelében maradnak és kialakul valamilyen geometriai elrendeződés, amelyet elegendő azzal jellemezni, hogy bármely kiszemelt molekulának hány közvetlen szomszédja van. A közvetlen szomszédok számát koordinációs számnak nevezik. A molekulák koordinációja egyszerre mind azt is jelenti, hogy csak a szomszédos molekulák által határolt térrészben: cellában mozognak, nem hozzáférhető számukra a teljes térfogat. Ezt a modellt kvalitatíve már az I. részben tárgyaltuk (emlékeztetőül az ottani 4.2 ábra). A cellában mozgó és a szomszédos molekulák párpotenciája ilyenformán a következőképpen alakul (4. ábra):

$$\varepsilon[r] = \infty r \leq (\sigma/2 - l_{sz})$$

$$\varepsilon[r] = \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma}{2} - l_{sz}\right) < r < \left(\frac{\sigma}{2} + l_{sz}\right)$$

$$\varepsilon[r] = \infty r \geq \left(\frac{\sigma}{2} + l_{sz}\right)$$

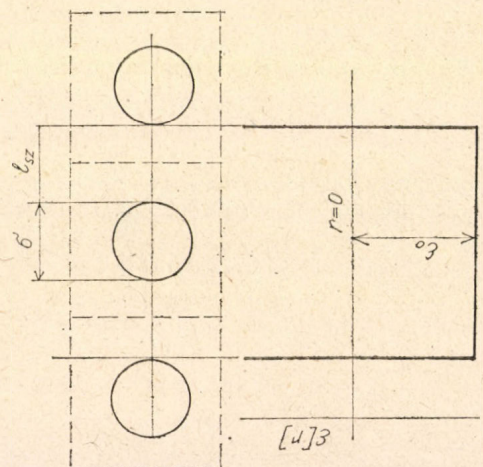
A σ átmérőjű molekula az r tengely mentén két szomszédos cella középpontjában fixen elhelyezett molekula között tud mozogni. A szabadon befutható pálya az ábra jelöléseivel:

$$2l_{sz} = 2(\bar{v}^{1/3} - \sigma) = \bar{v}_{sz}^{1/3},$$

ahol \bar{v} egy cella térfogata,

\bar{v}_{sz} a σ átmérőjű molekulához tartozó szabad térfogat, amelyben ez a molekula mozoghat.

A molekula közepes lineáris sebessége \bar{u} , impulzusa $m\bar{u}$, impulzus változás egyetlen ütközéskor a cella egyik falán $2m\bar{u}$. A molekula ezen a $\bar{v}^{2/3}$ felületű falon egységnyi idő alatt $\bar{u}/2l_{sz}$ alkalommal ütközik, a nyomás tehát:



4. ábra. Folyadék molekulák potenciálkútban

$$P = \frac{(2m\bar{u})\bar{u}}{2l_{sz}\bar{v}^{2/3}} = \frac{2kT}{\bar{v}_{sz}^{1/3}\bar{v}^{2/3}} = \frac{2kT}{2(\bar{v}^{1/3} - \sigma)\bar{v}^{2/3}}$$

A molekula ütközési átmérője:

$$\sigma = g\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}$$

ahol b a van der Waals kovolumen,

N_A az Avogadro szám,

g a koordinációtól függő faktor, amelyet geometriai megfontolással számíthatunk ki,

k a Boltzman állandó.

Helyettesítés után:

$$P = \frac{2kT}{2\left[\bar{v}^{1/3} - g\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}\right]\bar{v}^{2/3}} = \frac{kT}{\left[\bar{v} - g\left(\frac{b}{N_A}\right)^{1/3}\right]\bar{v}^{2/3}}$$

Mólyni mennyiségre áttérve:

$$P = \frac{RT}{(v - gb^{1/3}v^{2/3})}$$

Olyan állapotegyenletre jutottunk, amelyben a molekulák kovolumenét és folyadék fázisbeli koordinációját már figyelembe vettük.

A viriáltétel és az állapotegyenletek

A tökéletes gáz molekuláris modelljének tárgyalásakor Clausius megmutatta, hogy N_A molekulából álló test \bar{E} átlagos kinetikus energiája külső viriáljával egyenlő:

$$\bar{E} = \frac{3}{2}Pv.$$

Ez tökéletes gázra érvényes, amelynek molekulái között nincsen kölcsönhatás. Ha azonban van ilyen kölcsönhatás és egy (x, y, z) pozícióban levő molekulára $\mathbf{F} = F_x + F_y + F_z$ intermolekuláris erő hat, akkor képezhetjük a következő mennyiséget:

$$-\frac{1}{2} \sum_{N_A} (F_{xx} + F_{yy} + F_{zz}).$$

A szumma időbeli középértéke a test belső viriálja. A viriál tétel szerint az N_A molekula közepes kinetikus energiája egyenlő a belső viriállal. A viriált akkor számolhatjuk, ha ismeretes a párpotenciál, mert akkor:

$$-\frac{1}{2} \sum_{N_A} (F_{xx} + F_{yy} + F_{zz}) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_i \sum_j F[r_{ij}],$$

ahol r_{ij} az i és j molekula távolsága.

A tétel kiterjeszhető olyan testre, amelyre külső erő is hat és részecskéi között intermolekuláris erők is hatnak. A tétel ilyen testre úgy hangzik, hogy a molekulák összes kinetikus energiája a belső és a külső viriál összegével egyenlő:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{N_A} \sum_{N_A} F[r_{ij}] + \frac{3}{2}Pv = \frac{3}{2}RT.$$

Ez annyit jelent, hogy ha ismerjük az $f[r]$ függvény alakját és a molekulák elhelyezkedésének

geometriáját, akkor a viriál tétel konkrét alakjából levezethető a hőmérséklet, a nyomás és a térfogat közötti összefüggés: az állapotegyenlet.

Nem számíthatunk tehát arra, hogy egyetlen univerzális állapotegyenlethez jutunk, mivel a párpotenciál és a koordináció anyagspecifikus.

Ha például a viriáltétel konkrét alakja azon a megfontoláson alapul, hogy a belső viriál a sűrűségel, illetve a reciproknak térfogattal arányos:

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_{N_A} \sum_{N_A} F[r_{ij}] = \frac{a'}{v}.$$

Akkor a viriál tétel konkrét alakja:

$$Pv + \frac{a}{v} = RT.$$

Átrendezve:

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

Ezt úgy értelmezzük, hogy külső és belső nyomás összege egyenlő $\left(\frac{RT}{v}\right)$ -vel. A térfogatot a van der Waals kovolumennel korrigálva kapjuk a van der Waals egyenletet:

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

A térfogatot térfogattól és koordinációtól is függő taggal már ismertetett módon korrigálva kapjuk a következő állapotegyenletet:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{(v - gb^{1/3}v^{2/3})}$$

Az egyenlet jobb oldalán ismerős kifejezés áll, amelyet az előző fejezetben vezettünk le.

A jobb oldalt $\left(\frac{b}{v}\right)$ hatványai szerint kifejtve a $g=0,7163$ helyettesítéssel, ami a tércentrált köbös cellában kialakult koordinációnak felel meg, a következő állapotegyenletet kapjuk:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{v} \left[1 + \left(\frac{b}{v}\right) + 0,625\left(\frac{b}{v}\right)^2 + 0,2869\left(\frac{b}{v}\right)^3 + 0,1928\left(\frac{b}{v}\right)^4 \right]$$

Ez az állapotegyenlet *Hirschfelder, Stevenson és Eyring* munkájához fűződik.

A viriálegyenlet és a kompresszibilitási tényező

Kammerling-Onnes azt javasolta, hogy a viriáltétel valamilyen konkrét alakjának megfelelő állapotegyenletet mindig a következő alakban adjuk meg:

$$P = \frac{RT}{v} \left(1 + \frac{B[T]}{v} + \frac{C[T]}{v^2} + \frac{D[T]}{v^3} + \frac{E[T]}{v^4} + T \dots \right)$$

Ezt az állapotegyenletet nevezik viriálegyenletnek, ahol $B[T]$, $C[T]$, $D[T]$, $E[T]$, ... rendre a második, harmadik, negyedik, ötödik ... viriálegyüttható. Minden viriálegyüttható anyagspecifikus és ezentúl csakis a hőmérséklet függvénye.

A jobb oldalon zárójelben álló összeg a kompresszibilitási tényező:

$$z = \frac{Pv}{RT} = \left(1 + \frac{B[T]}{v} + \frac{C[T]}{v^2} + \frac{D[T]}{v^3} + \frac{E[T]}{v^4} + \dots \right)$$

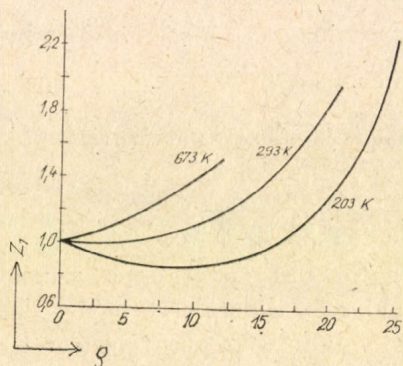
A kompresszibilitási tényező T hőmérsékletű és P nyomású test móltérfogatának és ugyanolyan hőmérsékletű és nyomású tökéletes gáz móltérfogatának hányadosa. Ugyanis

$$Pv^* = RT$$

és ezért írhatjuk:

$$z = \left(\frac{Pv}{Pv^*} \right)_T = \left(\frac{v}{v^*} \right)_{P,T}$$

A nitrogén kompresszibilitási tényezőjének néhány izotermáját az 5. ábrán bemutatjuk.

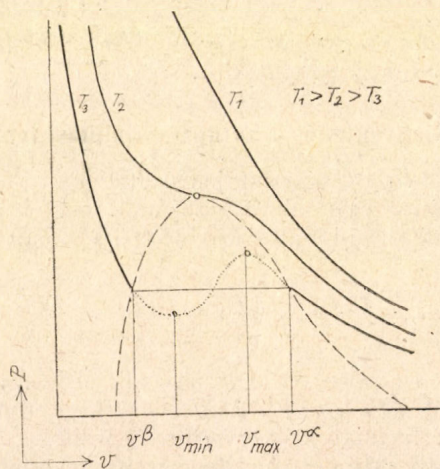


5. ábra. Hidrogén izotermák

A kritikus pont

A van der Waals egyenlet tendenciájában helyesen írja le a P - v - T összefüggéseket mind a folyadék-, mind a gőzfázisra. Ez azért lehetséges, mert a van der Waals egyenlet v -ben harmadfokú, három gyöke van (6. ábra).

A görbe v^x és v^β között nincs értelmezve (v^x a gázfázis móltérfogata, v^β a folyadékfázisé, v_i a görbe inflexió pontja). A $v^x - v^\beta = \Delta v$ a gőzfázis és a folyadékfázis móltérfogatának különbsége. Ez különbség a hőmérséklet növekedésével csökken.



6. ábra. van der Waals izotermák

Könnyen beláthatjuk ezt a van der Waals egyenlet diszkutálásával. Ha ugyanis az izoterma harmadfokú, akkor két szélső értéke van. A maximum és minimum helyén tehát:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right) = 0.$$

A van der Waals egyenlet P -re kifejezett alakja:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Differenciálással kapjuk a szélső értékekre:

$$-\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0.$$

Ebben a kifejezésben v már csakis T függvényeként szerepel. A változókat az egyenlet két oldalára átrendezve adódik:

$$\frac{\left(1 - \frac{v}{b} \right)^2}{\left(\frac{v}{b} \right)^3} = \frac{Rb}{2a} T.$$

Ha a $\frac{Rb}{2a} T$ mennyiséget a $\frac{v}{b}$ függvényében

ábrázoljuk, a 7. ábrához jutunk.

Az ábra jól mutatja, hogy kis hőmérsékleten tényleg maximum és minimum van, mert egy hőmérséklethez v két szélsőértéke is tartozik, azonban ezek a hőmérséklet növekedésével közelednek egymáshoz; majd egy meghatározott T értéknél azonosává válnak. E fölött a hőmérséklet fölött a $P(v)$ függvény, vagyis az izoterma monoton halad. A van der Waals izoterma tehát egy bizonyos hőmérséklet alatt maximummal és minimummal rendelkezik, ezen a bizonyos hőmérsékleten a görbének egyetlen inflexió pontja van és e fölött hiperbolába megy át. Ez azt mutatja, hogy a hőmérséklet emelkedésével v^x és v^β valóban közeledik egymáshoz, egy bizonyos hőmérsékleten v^x és v^β azonosává válik, és e fölött nincs v^x és v^β külön értelmezve, az egyenletnek egyetlen fizikailag értelmezhető valós gyöke van, tehát nem létezhet két fázis.

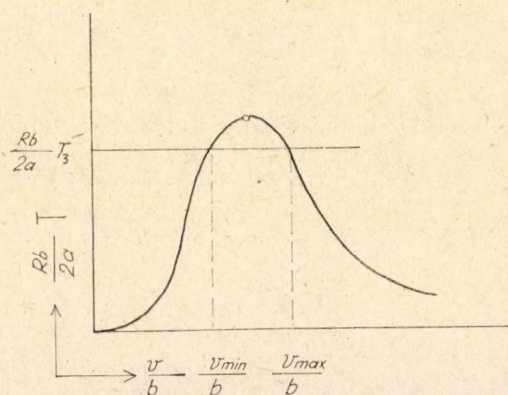
Ha a két egyensúlyi fázis móltérfogatának különbsége zérusra csökken, vagyis

$$v^x = v^\beta,$$

akkor a két fázis különbsége is megszűnik, mert

$$P^x = P^\beta,$$

$$T^x = T^\beta,$$



7. ábra. A kritikus hőmérséklet bevezetése

intenzív állapothatározó tulajdonságaik is azonosak. Azt a hőmérsékletet, amelyen a két fázis megszűnik koegzisztálni és amely fölött bármilyen nyomáson már csak egy fázis létezik: kritikus hőmérsékletnek nevezzük. A kritikus hőmérsékleten ezek szerint végetér a tenzió görbe, az ehhez tartozó nyomást kritikus nyomásnak nevezzük.

A megfelelő állapotok tétele makrováltozókkal

Bármely állapotegyenletről, amelytől elvárjuk a gőz és a folyadékállapot P - v - T viszonyainak leírását, meg kell követelnünk, hogy a kritikus izotermának a kritikus pontban inflexiója legyen (8. ábra):

Vagyis:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0.$$

Alkalmazzuk most ezeket a követelményeket a van der Waals egyenletre:

$$P_c = \frac{RT_c}{(v_c - b)} - \frac{a}{v_c^2},$$

$$-\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0,$$

$$\frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0.$$

Ebből az egyenletrendszerből algebrai átalakításokkal kapjuk:

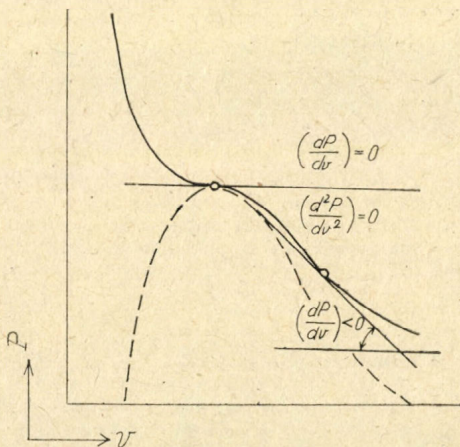
$$v_c = 3b,$$

$$a = \frac{9RT_c v_c}{8} = \frac{27RT_c b}{8} = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c},$$

$$P_c = \frac{3RT_c}{2v_c} - \frac{9RT_c}{8v_c} = \frac{3RT_c}{8v_c},$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c},$$

$$\frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = z_c.$$



8. ábra. A kritikus izoterma matematikai tulajdonságai

Ez az összefüggés azt mondja, hogy a kritikus kompresszibilitási tényező az anyagi minőségtől független, univerzális paramétere a van der Waals gáznak.

Ha most a van der Waals egyenletbe visszahe-lyettesítjük a és b kritikus paraméterek — mégpedig a kritikus nyomással és hőmérséklettel — kifejezett értékeit, a következőt kapjuk:

$$P[v, T, P_c, T_c] = \frac{RT}{v - \frac{RT_c}{8P_c}} - \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c v^2}$$

Ez a van der Waals egyenletnek az az alakja, amelyből P_c és T_c bevezetésével az a és b állandókat kiküszöböltük.

Az egyenlet mindkét oldalán a kritikus nyomással osztva:

$$\frac{P}{P_c} = \frac{RT}{P_c \left(v - \frac{RT_c}{8P_c} \right)} - \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c^2 v^2}$$

Jobb oldalon az első törtet $v_c T_c$ -vel, a másodikat v_c^2 -tel bővítjük kapjuk:

$$\frac{P}{P_c} = \frac{RT v_c T_c}{P_c v_c T_c \left(v - \frac{RT_c}{8P_c} \right)} - \frac{27R^2 T_c^2 v_c^2}{64P_c^2 v_c^2 v^2}$$

Vezessük be a redukált makrováltozók következő jelöléseit:

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad v_r = \frac{v}{v_c}$$

A redukált állapothatározók, dimenziómentes szimplexek, amelyek a makrováltozók nagyságát a megfelelő kritikus érték hányadában fejezik ki.

Használjuk ki azt az előbb megmutatott összefüggést, hogy a kritikus kompresszibilitási tényező az anyagi minőségtől független paraméter:

$$\frac{RT_c}{P_c v_c} = \frac{8}{3}$$

Ezzel felírhatjuk a van der Waals állapotegyenlet redukált alakját:

$$P_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{\left(v_r - \frac{1}{3} \right)} - \frac{3}{v_r^2}$$

A redukált állapothatározók bevezetésével olyan állapotegyenletet lehet vezetni a van der Waals egyenletből, amely érvényes, ha a nyomást, hőmérsékletet és móltérfogatot megfelelően redukált dimenziómentes skálán mérjük. Észertint egymásnak megfelelő állapotban vannak azok az anyagok, amelyeknek három redukált állapothatározója egyenlő. A megfelelő állapotok tétele az az állítás, hogy létezik a redukált állapothatározóknak olyan

$$f[P_r, T_r, v_r] = 0$$

függvénye P_c , T_c makroparaméterekkel, amely az érvényességi területébe tartozó valamennyi (vagyis gömbszimmetrikus egyszerű molekulákból álló) anyagra érvényes. Nem szükséges, hogy ez a függ-

vény azonos legyen a van der Waals egyenletből levezetett redukált állapotegyenlettel, és a gyakorlatban nem is azonos azzal.

A megfelelő állapotok tételének molekuláris és makroparaméterei

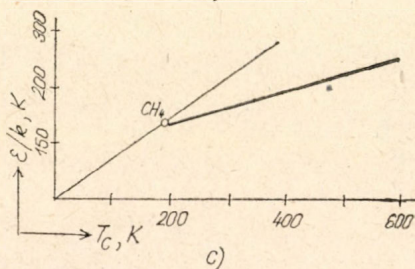
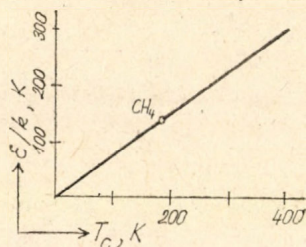
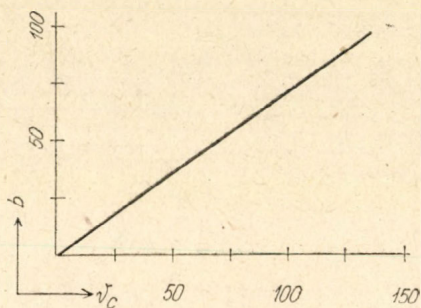
A molekuláris és a makroparaméterek között keresett összefüggések közül egyet példaképpen már az I. részben megmutattunk, mondván, hogy az egyszerű molekulák anyagosztályában a σ molekula paraméter és a v_c makroparaméter aránya állandó. Megmutatjuk (9a ábra), hogy ebben az anyagosztályban a kovolumen és a kritikus térfogat aránya: 0,75, vagyis

$$b = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = 0,75 v_c$$

Ebből az összefüggésből számítjuk a σ ütközési átmérőt.

Efféle összefüggést keresünk az ε_0 molekuláris energia paraméter és egy makroszkópos energia paraméter között. Ez utóbbi a kritikus hőmérséklet. Megmutatjuk (9b ábra), hogy a hőmérséklet dimenziójú molekuláris és a makroparaméter között lineáris összefüggés van:

$$\frac{\varepsilon_0}{k} = 0,77 T_c$$



9. ábra. A kovolumen és a kritikus térfogat (a); a molekuláris energiaparaméter és a kritikus hőmérséklet egyszerű molekuláknál (b); a molekuláris energiaparaméter és a kritikus hőmérséklet gömbszimmetrikus molekuláknál (c).

Ez az összefüggés csak egyszerű molekulákra érvényes. Szimmetrikus többatomos molekulák esetében az összefüggés továbbra is lineáris, azonban (9c ábra):

$$\frac{\varepsilon_0}{k} = 82,789 + 0,282 T_c$$

A két egyenes metszéspontjában van a metán.

A kézirat beérkezett: 1982. márc. 30.

JELÖLÉSEK

\bar{b} tiltott moláris térfogat (kovolumen)

$B[T], C[T], \dots$ viriál együtthatók

\bar{E} moláris kinetikus energia

g koordinációs faktor

k Boltzmann-állandó

l_{sz} közepes szabad úthossz

m molekula tömeg

N_A Avogadro-féle szám

P nyomás

R egyetemes gázállandó

T hőmérséklet

u_x sebesség x irányú komponense

v moláris térfogat

V_{sz} szabad moláris térfogat

z kompresszibilitási tényező

Z ütközési szám

Görög betűk

σ molekula átmérő

γ, δ párpotenciál függvény paraméterek

ρ sűrűség

Indexek

* tökéletes gáz

α, β gőz-, illetve folyadékfázis

c kritikus

РЕЗЮМЕ

Общие требования уравнений состояния простых одноатомных и сферических молекул. Критическое состояние. Теорема соответственных состояний. Связи между молекулярными и макроскопическими параметрами.

SUMMARY

The general requirements for equations of state of simple monoatomic and spherical molecules. The critical state. Corresponding states theorem. Relations between molecular and macro parameters.