

Mindenki ismeri a Linde-féle cseppfolyósítási eljárást, amely azon alapul, hogy a gázok kiterjesztéskor lehűlnek. Tegyük a készülékbe hidrogént. Várakozásunkkal ellentétben a komprimált hidrogén ahelyett, hogy kiterjesztéskor lehűlne, felmelegszik. Vagyis a hidrogént ezzel a módszerrel nem lehet cseppfolyósítani. Ez az eredmény az első pillantásra nagyon meglepő. Úgy tűnik, mintha az energiamegmaradás törvényével jutottunk volna ellentétbe: nem tudjuk, honnan vette a gáz a felmelegedéshez szükséges hőenergiát. E probléma megoldásához kissé alaposabban meg kell ismerkednünk a gázok sajátosságaival.

A III. osztályos fizika tankönyvből ismeretes az egyetemes gáztörvény ideális gázokra, mely szerint  $\frac{pV}{T} = \text{konstans}$ . Ezt az összefüggést a gázok *molekulasúlynyi mennyiségére* vonatkozóan  $pV = RT$  alakban szokták írni, ahol  $R = 8,31 \text{ erg/fok} \cdot \text{mol} = 8,205 \cdot 10^{-2} \text{ liter atm/fok} \cdot \text{mol}$ , az univerzális gázállandó.

Ezen egyenlőség alapján azonban nem tudjuk megmagyarázni a fenti jelenséget, sőt még a közönséges gázok kiterjedésekor történő lehűlését sem, mert ha a  $pV$  szorzat állandó, akkor  $T$ -nek is állandónak kell maradnia. – Viszont a legtöbb gáz mégis lehűl. Hova tűnik ekkor az energia?

Ez is azt bizonyítja, hogy mennyire eltérnek a reális gázok az ideális gáztól, amelyről feltételeztük, hogy a molekulái között nem hatnak erők, és a molekulák ütközéskor úgy viselkednek, mint elenyészően kis méretű abszolút rugalmas gömböcskék. Ezeknek a hibáknak a kiküszöbölésére állította fel Van der Waals holland fizikus a gázok általános állapotegyenletét. Ő mutatott rá arra, hogy az állapotegyenletben nem szabad a gáz rendelkezésére álló összes térfogattal számolni, hanem ebből le kell vonni a molekulák által betöltött  $b$  térfogatot, vagyis a fenti egyenlet így módosul:

$(V - b)p = RT$ , ahol  $b$  az anyagi minőségre jellemző állandó. Ebből a nyomásra a következő értéket kapjuk:  $p = \frac{R \cdot T}{V - b}$ .

A valóságban azonban a nyomás a molekulák közt fellépő vonzóerők miatt ennél valamivel kisebb. Ha ugyanis egy molekula a fal közvetlen közelében a fal felé halad, a szomszédai részéről kifejtett vonzóerők egy befelé irányuló erőt eredményeznek (gondoljunk csak a felületi feszültség analóg jelenségére), amely a falba ütköző molekula sebességét, impulzusát és ezzel együtt a falra gyakorolt nyomását is csökkenti. Ez a vonzóerő arányos a vonzó molekulák szá-

mával, ez pedig fordítottan arányos a térfogattal, ezért az egyes molekulákra kifejtett vonzás  $\frac{a'}{V}$  alakban írható, ahol  $a'$  állandó. A gáz felületegységre gyakorolt összes belső vonzása (vagyis a nyomás-csökkenés) a felületen levő egyes molekulákra kifejtett vonzásból adódik össze. Ezek száma azonban szintén fordítottan arányos a móltérfogattal:  $\frac{a''}{V}$ ,

ahol  $a''$  állandó. A molekulák kölcsönös vonzásából származó kohéziós nyomás  $\frac{a'}{V} \cdot \frac{a''}{V} = \frac{a}{V^2}$ , ahol  $a$  a gáz anyagi minőségére jellemző állandó.

Tehát az edény falára ható eredő nyomás:  $p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$ .

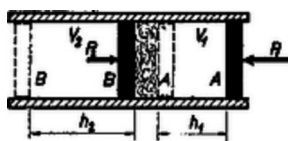
Ezt rendezve kapjuk a Van der Waals-féle egyenletet:

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

Az állandók értékei néhány gázra:

	$a \left( \frac{\text{lit}^2}{\text{mol}^2} \text{atm} \right)$	$b \left( \frac{\text{lit}}{\text{mol}} \right)$
Hidrogén	0,245	0,0219
Nitrogén	1,345	0,0385
Oxigén	1,36	0,0318

A Van der Waals állapotegyenlet birtokában most már konkrét példákon is megmutathatjuk, hogy az egyes gázok hőmérséklete törvényszerűen megváltozik a nyomásváltozás hatására, mégpedig a gáz anyagi minőségétől függően. A következő kísérletet végezzük el. (Hogy a külső légnyomással ne kelljen törődnünk, képzeljük az egészet légüres térben.)



1. ábra

1. ábra

Vegyünk egy jó hőszigetelő anyagból készült  $q$  keresztmetszetű csövet. Ezt egy porózus testtel, pl.  $C$  vattacsomóval két részre osztjuk. A cső két végét egy-egy ideális dugattyú zárja le. Az  $A$  és  $C$  közti részbe helyezzük a vizsgálandó adott hőmérsékletű gáz 1 molnyi mennyiségét. Hogy a két oldalon az állandó nyomást biztosítsuk, a dugattyúkra állandó  $P_1$  és  $P_2$  erővel hatunk. Legyen  $P_1 > P_2$ , ekkor az  $AC$  részből, ahol nyomás  $p_1 = \frac{P_1}{q}$ , a gáz eltolva a másik dugattyút, átáramlik a másik oldalra, ahol a nyomása  $p_2 = \frac{P_2}{q}$ , a két rész közt a nyomás kiegyenlítését a  $C$  vattacsomó, az

ún. „fojtási hely” akadályozza meg, ugyanis időegység alatt csak adott mennyiségű gáz áramolhat át rajta. Így ez a nyomáskülönbség mindaddig fennmarad, amíg az  $A$  dugattyú teljesen át nem nyomja a gázt. A folyamat eredménye az, hogy a teljes gázmennyiség  $p_1$  nyomásról  $p_2$  nyomású lett.

Mint az előbb említettük, a kísérlettel az volt a célunk, hogy a nyomásváltozás közben a gáz ne kapjon és ne is adjon le energiát. Teljes hőszigetelést feltételezve, munkavégzés csak a két dugattyúnál volt lehetséges. A jobboldalon nekünk kellett  $L_1 = P_1 h_1$  munkát végeznünk, míg a baloldalon a gáz végzett  $L_2 = P_2 h_2$  munkát. A gáz belső energiája akkor marad változatlan, ha  $L_1 = L_2$ , vagyis  $P_1 h_1 = P_2 h_2$ . Felhasználva a nyomás és nyomóerő közti összefüggést:  $p_1 q h_1 = p_2 q h_2$ , és bevezetve a  $q h_1 = V_1$  és  $q h_2 = V_2$  jelöléseket, a

$$(1) \quad p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{összefüggést kapjuk.}$$

(Vigyázzunk, ez nem azonos a Boyle-Mariotte-törvénnyel, mert itt egy szóval sem említettük, hogy a két állapotban a hőmérséklet azonos, sőt éppen a hőmérséklet-változást keressük!)

Másrészt tudjuk, hogy a gázra mindkét állapotában érvényes a Van der Waals-egyenlet:

$$(2) \quad \left( p_1 + \frac{a}{V_1^2} \right) (V_1 - b) = RT_1,$$

$$(3) \quad \left( p_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) (V_2 - b) = RT_2.$$

Így az (1), (2) és (3) egy egyenletrendszer alkot, amelyben  $V_1$ ,  $V_2$  és  $T_2$  az ismeretlenek. Ennek megoldását egy konkrét példán, éppen a hidrogén esetében végezzük el.

Vegyünk 1 molnyi, azaz 2 gramm hidrogént, amelynek nyomása  $p_1 = 100$  atm, hőmérséklete  $T_1 = 0^\circ \text{C} = 273,16 \text{K}$ . Az előbb vázolt eszközben terjesszük ezt ki 1 atm-ra. Kérdés, hogy mennyi lesz ekkor a hőmérséklet?

Először a (2) egyenletből meghatározzuk  $V_1$ -et (ill. elegendő meghatározni  $p_1 V_1$ -et). Beszorozva és átrendezve:

$$p_1 V_1 = RT_1 - \frac{a}{V_1} + b p_1 + \frac{ab}{V_1}.$$

Mivel így harmadfokú egyenletet kapnánk, ezért egyszerűség kedvéért a korrekciós tagokban egy kis elhanyagolást végzünk. Feltehetően nem jelent lényeges eltérést, ha a jobboldalon levő  $V_1$ -ek helyébe az ideális gáztörvény alapján kapott  $\frac{RT_1}{p_1}$  értéket helyettesítjük, ebből:

$$p_1 V_1 = RT_1 - \frac{ap_1}{RT_1} + p_1 b + \frac{ab p_1^2}{R^2 T_1^2} = 23,62 \text{ atm lit/mol.}$$

$$(1) \text{ alapján, mivel } p_2 = 1 \text{ atm: } V_2 = p_1 V_1 / p_2 = 23,62 \text{ lit/mol.}$$

$$\text{Ezt behelyettesítve (3)-ba: } T_2 = \frac{\left( p_2 + \frac{a}{V_2^2} \right) \cdot (V_2 - b)}{R} = 287,73 \text{ K}^\circ,$$

tehát a hőmérséklet-növekedés:  $\Delta T = 14,57 \text{ K}^\circ$ .

Ugyanezt a kísérletet nitrogénnel elvégezve:  $V_2 = \frac{p_1 V_1}{p_2} = 21,31$  lit, és  $T_2 = 260,00 \text{ K}^\circ$ , tehát a hőmérséklet-növekedés:  $\Delta T = -13,16 \text{ K}^\circ$  (tehát hőmérséklet-csökkenés van). Ebből látható, hogy a hidrogén felmelegedése nem a véletlen műve, hanem a hidrogén tulajdonságaiból törvényszerűen következik. Nehogy azt gondoljuk azonban, hogy ez a felmelegedés a hidrogén egyedüli sajátja, ugyanis bizonyos nyomáshatárok között *minden* gáz felmelegszik a kiterjesztés hatására. Ennek bizonyítására vizsgáljuk meg részletesebben a következő képletet:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{\frac{2a}{RT_1} - b - \frac{3ab p_1}{R^2 T_1^2}}{c_p} (p_2 - p_1).$$

Ez az itt nem részletezhető úton levezetett összefüggés explicite megadja minden gázra a *kis*  $\Delta p = p_2 - p_1$  nyomásváltozás hatására bekövetkező hőmérséklet-változást.

A továbbiakban egyszerűség kedvéért ennek a  $\Delta T$ -nek csak az előjelét fogjuk vizsgálni. Mivel  $c_p$ , az állandó nyomáson vett fajhő pozitív és  $\Delta p$  negatív (mivel  $p_2 < p_1$ ), ezért csak a  $\mu = \frac{2a}{RT_1} - b - \frac{3ab p_1}{R^2 T_1^2}$  kifejezés érdekel bennünket.

Ha ide behelyettesítjük a hidrogén előző kísérletbeli adatait, akkor negatív értéket kapunk (tehát  $\Delta T > 0$ ), ha pedig a nitrogén adatait helyettesítjük be, akkor pozitívát (tehát  $\Delta T < 0$ ).

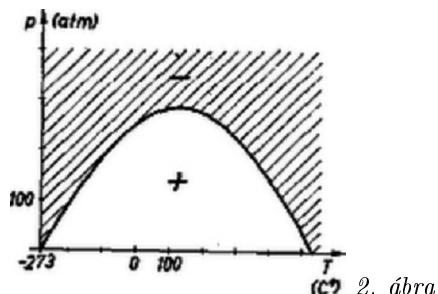
De ha az előző kísérletben a nitrogént nem 100 atm-ra, hanem mondjuk 500 atm-ra nyomjuk össze, és csak aztán terjesztjük ki, akkor – mivel a  $\mu = \frac{2 \cdot 1,345}{R \cdot 273} - 0,0385 - \frac{3 \cdot 1,345 \cdot 0,0385 \cdot 500}{R^2 \cdot 273}$  kifejezés értéke körülbelül  $-0,07$ , vagyis

negatív, ezért a nitrogén is felmelegszik (persze a kiterjesztés itt nem mehet 1 atm-ig, mert a fenti képlet csak kis  $p_1 - p_2$  esetén érvényes).

Viszont ha van olyan nyomás, amelyen kis kiterjedés esetén felmelegedés, ill. lehűlés következik be, akkor a kettő között kell lennie egy olyan nyomás-értéknek, ahol ez az előjelváltozás megtörténik. Ekkor  $\mu = 0$ , ebből:

$$\frac{2a}{RT} - b - \frac{3abp}{R^2T^2} = 0.$$

Nitrogén esetén 0 C°-on  $p = 250$  atm.



Ha más  $T$  hőmérsékleten vizsgáljuk a jelenséget, akkor természetesen más  $p$  értéket kapunk. Ha ezeket az összehajtott  $p - T$  értékeket koordináta rendszerben ábrázoljuk, akkor parabolát kapunk. Ugyanis  $-\frac{T^2}{b}$ -vel beszorozva a  $T^2 - \frac{2a}{Rb}T + \frac{3ap}{R^2} = 0$  valóban egy parabola egyenlete, melynek görbét nitrogén esetén a 2. ábra mutatja.

A megfelelő  $(p; T)$  értékpárokat inverziós pontoknak nevezzük, az általuk meghatározott görbét pedig inverziós görbének. Ennek a görbének az a tulajdonsága, hogy az alatta levő  $(p; T)$  pontokra  $\mu$  pozitív, vagyis az ilyen állapotú gáz esetén a nyomás-csökkenés mindig hőfok-csökkenéssel jár. A felette levő  $(p; T)$  pontokra pedig mindaddig a hőmérséklet emelkedésével jár, amíg olyan kicsi nyomáshoz nem érünk, hogy a  $(p; T)$  pont a görbe alá kerül.

Mivel a reális gázoknak az ideális gáztól való ilyen eltéréseit szabatosan elsőként Joule és Thomson vizsgálta klasszikus kísérleteikben, ezért ezt a jelenséget Joule–Thomson-effektusnak nevezik.

Láthatjuk tehát, hogy a Van der Waals állapotegyenletből tisztán matematikai úton levezethető a gázok kiterjesztéskor fellépő hőfokváltozása, sőt annak nagyságára is jó közelítéssel szolgál.

Arra a problémára azonban, hogy a hidrogén esetén honnan keletkezik, a nitrogén esetén hová tűnik a hőenergia, ez az egyenlet sem ad választ. Erre a kérdésre a magyarázatot mélyebben, a molekulák közti kölcsönhatás részletesebb vizsgálatában kell keresnünk.

Ha a gáz nyomását változtatjuk, akkor megváltozik a térfogat-egységben levő molekulák száma, s így ezen molekulák átlagos távolsága. A továbbiakban éppen ez a távolság fog nagy szerepet játszani.

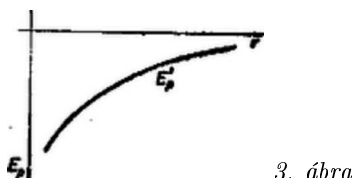
Egyszerűség kedvéért egyelőre csak két molekula állapotát vizsgáljuk egymástól mért távolságuk függvényében.

E két molekula között különböző okokból vonzó ( $P_1$ ) és taszító erő ( $P_2$ ) lép fel, amelyek fordítottan arányosak a köztük levő távolság bizonyos ( $\kappa_1$  és  $\kappa_2$ ) hatványával, így a következő alakban írhatjuk őket:

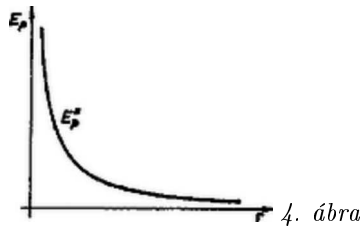
$$P_1 = \frac{c_1}{r^{\kappa_1}}, \quad P_2 = \frac{c_2}{r^{\kappa_2}}$$

ahol  $c_1$  és  $c_2$  jellemző anyagi állandók.

Hogy  $P_1$  vonzóerő, azt a negatív előjellel jelezzük. Pillanatnyilag tételezzük fel, hogy taszítóerő nem hat, ekkor – ha el akarjuk egymástól távolítani a molekulákat, a vonzóerő ellen munkát kell végeznünk. Azt a munkát, amelyet akkor végzünk, amikor az egyik molekulát az adott  $r$  távolságból a végtelenbe visszük, a molekula helyzeti (potenciális) energiájának nevezzük. Ennek az  $r$ -tól való függését a következő függvény írja le:  $E'_{pot} = -\frac{c'}{r^{k_1}}$ , ahol  $k_1 = \kappa_1 - 1 \approx 6$ , és  $c'$  állandó. (Azért negatív, mert az eltávolításhoz valahonnan máshonnan kell az energiát elvonni.) A görbe menetét a grafikon mutatja.



Ha pedig csak a taszítást vesszük figyelembe, akkor az erőter végez munkát, miközben a molekulák távolodnak. Az az energia-mennyiség, amely a végtelenbe távolodáskor felszabadul, szintén a két molekula adott pontbeli potenciális energiáját jelenti, és nagysága  $E''_{pot} = -\frac{c''}{r^{k_2}}$ , ahol  $k_2 = \kappa_2 - 1 \approx 12$ , és  $c''$  konstans.

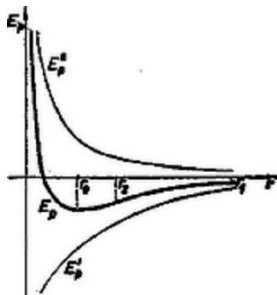


4. ábra

Mivel a valóságban a vonzás és taszítás mindig együttesen hat, ezért az eredő potenciális energia az előző kettő algebrai összegével lesz egyenlő:  $E_p = -\frac{c'}{r^{k_1}} + \frac{c''}{r^{k_2}}$ .

$E_p$ -t megkapjuk a molekulák távolságának függvényében, ha az előző két diagramot grafikusan összegezzük.

Mivel  $k_1 < k_2$ , azért nagyon kicsi  $r$  esetén:  $a = \frac{E_p''}{E_p'} = -\frac{c''}{r^{k_1}} \cdot \frac{r^{k_1}}{c'} = -\frac{c''}{c'} \cdot \frac{1}{r^{k_2-k_1}}$ , ahol  $-\frac{c''}{c'}$  konstans, és  $r^{k_2-k_1}$  nagyon kicsi lévén  $a$  nagyon nagy lehet, vagyis  $E_p''$  abszolút értéke mellett  $E_p'$  elhanyagolható.



5. ábra

Nagy  $r$  esetén azonban éppen fordítva áll a dolog, mert  $r^{k_2-k_1}$  nagyon nagy lehet. Ez összegezve azt jelenti, hogy  $E_p$  függvény kis  $r$  esetén azonosnak tekinthető  $E_p''$ -vel, vagyis ezen a szakaszon a vonzóerők elhanyagolhatók. Nagy  $r$  esetén pedig az  $E_p'$ -vel azonos, vagyis itt a taszítóerők hanyagolhatók el. Az átmeneti szakaszon a görbe minimumon megy át, mert előtte monoton fogyó, utána pedig növekedő.

Ezen előzetes megjegyzések után térjünk újra vissza a gázok kiterjesztésére, ill. összenyomására. A kiindulási állapotban olyan legyen a nyomás, hogy a molekulák távolsága a grafikonon jelzett viszonylag nagy  $r_1$  érték legyen. Nyomjuk össze a gázt annyira, hogy ez a távolság  $r_2$  legyen. Láthatjuk, hogy itt a molekulák kölcsönös helyzeti energiája csökkent, vagyis energia szabadult fel. Feltételezve, hogy a gáz zárt rendszert alkot, mivel ez az energia nem távozhat el, azért csak a molekulák mozgási energiájának a növelésére fordítható. De ez azt jelenti, hogy a gáz hőmérséklete növekszik, ugyanis a testek hőmérsékletét *csak* a molekulák közepes *mozgási* energiája,  $\bar{\omega}_0$  szabja meg: definíciószerűen  $T = \frac{2}{\kappa} \bar{\omega}_0$ . Vagyis  $\bar{\omega}_0$  növekedése maga után vonja  $T$ -ét is. ( $k$  a Boltzmann-állandó, értéke  $1,3805 \cdot 10^{-16}$  erg/fok.)

A nyomás növelésével mindaddig nő a hőmérséklet, amíg az átlagos távolság egy bizonyos  $r_0$ -nál nagyobb, addig a pontig ugyanis a helyzeti energia csökken. Ezután azonban már helyzeti energianövekedés következik, amely hasonló okokból, mint előbb, most éppen a hőmérséklet csökkenésével jár.

Tehát ha bármilyen összetételű gázból indulunk ki, bár kezdetben az összenyomás hatására nőhet a hőmérséklet (amíg viszonylag nagy a molekulák átlagos távolsága), de egy bizonyos ponton a hőmérséklet-változás okvetlenül előjelet vált. Az ehhez az állapothoz tartozó  $(p; T)$  értékpár éppen a Van der Waals egyenletből levezetett inverziós ponttal azonos. Vegyük észre, hogy ha különböző kezdeti állapotokból indulunk ki (más a rendszer összes belső energiája), akkor a megfelelő  $(p; T)$  párok is különbözők lesznek.

Kiterjesztéskor persze éppen ellentétes folyamat játszódik le. Vagyis elég nagy nyomáson kiterjesztés hatására minden gáz felmelegszik. Hidrogén esetén már az 1 atm, nitrogénnél pedig csak több száz atm jelent ilyen elég nagy nyomást.

Végül megállapíthatjuk, hogy a folyamat molekuláris vizsgálata teljesen megszünteti az energetikai szempontból felmerült aggályainkat. Ugyanis az energia-megmaradás elvével megegyezésben itt sem történik egyéb, mint az energia egyik formájából (molekulák mozgási energiája) a másikba (kölcsönös helyzeti energia) történő átalakulása.

**Vesztergombi György**