

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 fordítottnan 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 fordítottnan 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: $p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$.

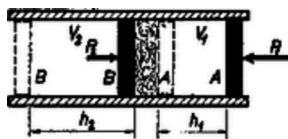
Ezt rendezve kapjuk a Van der Waals-féle egyenletet:

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

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 eltelve a másik dugattyút, áramlik a másik oldalra, ahol a nyomása $p_2 = \frac{P_2}{q}$, a két rész közt a nyomás kiegyenlítődését 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:

$$p_1 V_1 = RT_1 - \frac{a}{V_1} + b p_1 + \frac{ab}{V_1^2}.$$

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 sajátága, 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 ΔT -nek csak az előjelét fogjuk vizsgálni. Mivel c_p , az állandó nyomáson vett fajhő pozitív és Δp 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 pozitívat (tehát $\Delta T < 0$).

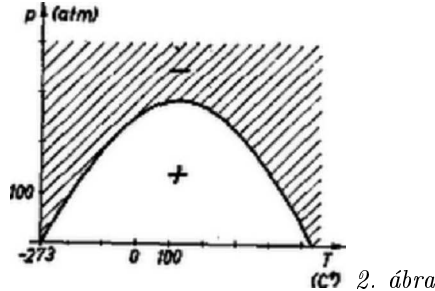
De ha az előző kísérletben a nitrogént nem 100 atm-ra, hanem mondjuk 500 atm-ra nyomjuk össze, és csak aztán terjesszük ki, akkor – mivel a $\mu = \frac{2 \cdot 1,345}{R \cdot 273} - 0,0385 - \frac{3 \cdot 1,345 \cdot 0,0385 \cdot 500}{R^2 \cdot 273}$ kifejezés értéke körülbelül $-0,07$, vagyis

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 előjelváltkozás 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 össze-tartozó $p - T$ 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 μ 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 vizsgálták 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.

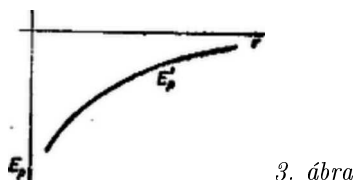
Egyszerűség kedvéért egyelőre csak két molekula állapotát vizsgáljuk egymástól mért távolságuk függvényében.

E két molekula között különböző okokból vonzó (P_1) és taszító erő (P_2) lép fel, amelyek fordítottan arányosak a köztük levő távolság bizonyos (κ_1 és κ_2) hatványával, így a következő alakban írhatjuk őket:

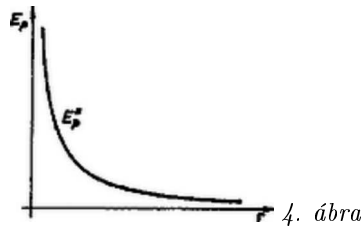
$$P_1 = \frac{c_1}{r^{\kappa_1}}, \quad P_2 = \frac{c_2}{r^{\kappa_2}}$$

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 -től 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.



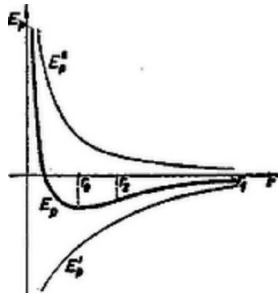
Ha pedig csak a taszítást vesszük figyelembe, akkor az erőter végéig végzünk munkát, miközben a molekulák távolodnak. Az az energia-mennyiség, amely a végtelenbe távolodáskor felszabadul, szintén a két molekula adott pontbeli potenciális energiáját jelenti, és nagysága $E''_{pot} = -\frac{c''}{r^{k_2}}$,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



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 grafikusán 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 elhanyagolhatók 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, $\overline{\omega_0}$ szabja meg: definíciószerűen $T = \frac{2}{\kappa} \overline{\omega_0}$. Vagyis $\overline{\omega_0}$ növekedése maga után vonja T -ét is. (κ 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, nitrogénél 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