

KIRÓL NEVEZTÉK EL?

Inzelt György

■ ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

Van der Waals-egyenlet, van der Waals-erők, Eötvös- törvény

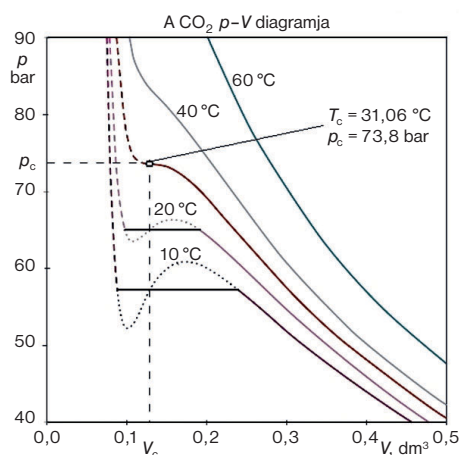
A gázok csak bizonyos nyomás- és hőmérséklet-tartományban viselkednek ideális (tökéletes) gázként. A viselkedésük általában nem írható le az ideális gázokra vonatkozó gáztörvényekkel. Ilyenkor reális gázokról beszélünk. A reális gázok viselkedését Johannes Diderik van der Waals kísérlete meg először leírni 1873-ban abból a koncepcióból kiindulva, hogy a gázmolekulák, illetve gáztatomok között vonzó kölcsönhatás lép fel, valamint van térfogatuk is, azaz nem pontszerűek [1, 2]. A gáZRészecskék között működő **vonzóerőket van der Waals-erőknek** nevezük. Ezen erők (kölcsönhatások) jellegét később tisztázták, így beszélünk indukált és diszperziós erőkről, illetve dipólus kölcsönhatásokról. A diszperziós kölcsönhatások annak következtében lépnek fel, hogy az atomban (molekulában) a másik atom (molekula) elektronjainak rezgései gerjesztett elektronrezgéseket indukálnak. E vonzóerők létét az is bizonyítja, hogy minden gáz tud kondenzálódni, kis hőmérsékleten és nagy nyomáson. A van der Waals-erők az elsődrendű kémiai kötéseknel nagyságrendekkel kisebb energiát képviselnek. Van der Waals két korrekciót alkalmazott. A részecskék közötti vonzás miatt a nyomás kisebb, mint tökéletes gázok esetén, ezért a/V^2 nyomáskorrekciót használt. A rendelkezésre álló térfogatot pedig a gáZRészecskék saját térfogatával kell csökkenteni, erre szolgál a b korrekció. Ezeket figyelembe véve a következő egyenletet nyerte:

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

ahol p a reális gáz nyomása (Pa), V a reális gáz térfogata (m^3), T a hőmérséklet (K) és n az anyagmennyiség (mol). Az a ($\text{kPa} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$) és a b ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) anyagi minőségtől függő állandókat **Van der Waals-állandóknak** nevezik.

Néhány gáz a és b állandói: hélium 3,45 és 0,0237, argon 136,3 és 0,0322, hidrogén 24,7 és 0,0266, nitrogén 140,8 és 0,0391, oxigén 137,8 és 0,0318, klór 657,4 és 0,0562.

A kisebb hőmérsékletekhez tartozó izotermák (**1. ábra**) esetén a görbéknek lokális minimuma és maximuma is van: ez azt je-



1. ábra. A szén-dioxid p - V diagramja a van der Waals-egyenlet alapján különböző hőmérsékleten (Dr. Báder Imre munkája – https://hu.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals-egyenlet)

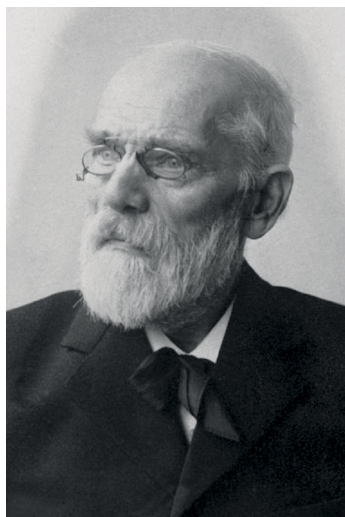
lentené, hogy a térfogat csökkenése adott viszonyok között nyomáscsökkenéssel jár, ami a gyakorlatban nem fordul elő. A reális gázok esetében viszont a gyakorlatban is megfigyelhető, hogy a térfogat csökkentése nem eredményez nyomásváltozást mindaddig, amíg a reális gáz (gőz) teljes mennyisége nem cseppfolyósodik. A p - V görbék e szakasza a valóságban egyenes, nem pedig harmadfokú görbének megfelelő.

A reális gáz anyagi minőségétől függően egy adott hőmérsékletnél (ezt nevezzük kritikus hőmérsékletnek, T_c) a harmadfokú görbének inflexiós pontja van, ennél nagyobb hőmérsékleten pedig egyre jobban közelíti a görbemenet a tökéletes gázokra vonatkozó, Boyle–Mariotte-törvénynek megfelelő hiperbolát, a gáz állapota pedig a tökéletes gáz állapotát. A reális gázoknak a hőmérséklethez tartozó állapotát kritikus állapotnak, a hőmérséklet inflexiós pontjához tartozó nyomást és térfogatot pedig kriti-

kus nyomásnak (p_c), illetve kritikus térfogatnak (V_c) nevezzük. A kritikus állapotjelzők segítségével definiáljuk az ún. redukált állapotjelzőket (p/p_c), (V/V_c), (T/T_c), amelyek segítségével megalkotható a redukált állapotegyenlet, és az alapján a megfelelő állapotok tétele. Ez utóbbi azt jelenti, hogy ha két anyag adott állapotában a redukált paraméterek értékei megegyeznek, akkor a két anyag egymásnak megfelelő állapotban van. Azt az állítást, hogy létezik olyan állapotegyenlet, amely minden anyagra közös, és amely egyértelműen kapcsolja össze a redukált állapotváltozókat, és ezeken kívül csak olyan számtényezők fordulnak elő, amelyek függetlenek az anyagi minőségtől, a megfelelő állapotok tételének nevezzük. Ezt a tételt van der Waals 1880-ban publikálta.

A Van der Waals-egyenlet jó közelítéssel leírja a gőz-folyadék átmenetet, a kritikus viselkedést, megmagyarázza a Joule–Thomson-hatást (a lehűlést gázok adiabatikus kiterjesztésénél). Ez a tétel szolgált vezérfonalul 1898-ban a hidrogén cseppfolyósításakor James Dewar (1842–1923) skót professzornak (az ő nevét a **De-war-edény**, -palack őrzi, amelyet 1872-ben talált fel; ennek dupla fala között vákuum van, és ezáltal kiváló hőszigetelő), majd 1908-ban a cseppfolyós hélium előállításánál Heike Kamerlingh Onnes (1853–1926) leydeni professzornak. Ő a cseppfolyós hélium segítségével fedezte fel a szupravezetés jelenségét 1911-ben. 1913-as Nobel-díja („az anyag viselkedésének vizsgálatáért kis hőmérsékleten és a cseppfolyós hélium előállításáért”) átvételekor ezt hangsúlyozta is.

Johannes Diderik van der Waals



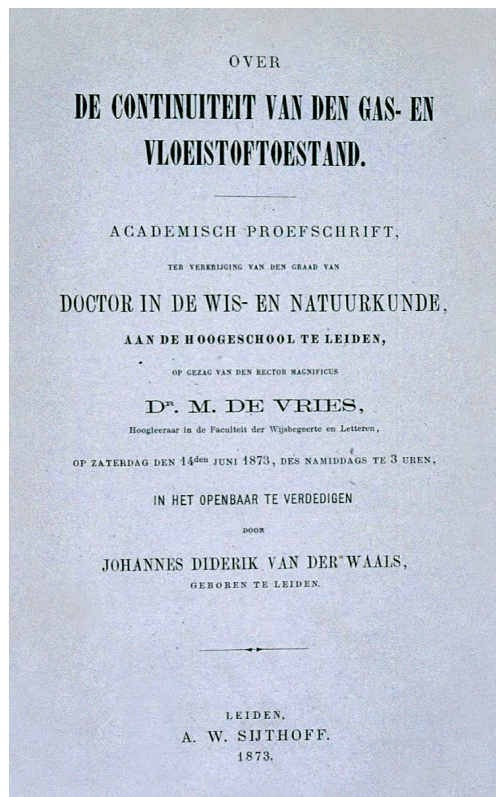
2. ábra. Johannes Diderik van der Waals

Johannes Diderik van der Waals (Leiden, Hollandia 1837. november 23. – Amszterdam, 1923. március 8.) (2. ábra) apja, Jacobus van der Waals ács volt. Johannes volt a legidősebb a tíz gyerek közül. A kor szokásának megfelelően, mint munkás szülők gyermeke, nem középiskolát végzett, hanem az úgynevezett haladó általános iskolát fejezte be 15 éves korában. Ezzel viszont nem mehetett egyetemre, például azért sem, mert nem tanult klasszikus nyelveket. 1856 és 1861 között elvégezte a tanítói tanfolyamokat, és tanítóként kezdett el dolgozni.

1862-től látogatta a Leideni

Egyetem matematikai, fizikai és csillagászati előadásait, mint nem beíratkozott hallgató. Megszerezte a középiskolai tanári diplomát, és Hágában fizikatanárként tanítani is kezdett. 1865-ben megnősült. (Három lányuk és egy fiuk született, de felesége 34 éves korában meghalt tüdőbajban.) Szerencsés módon megváltoztatták a törvényt, és így Van der Waals rendes hallgatóként beíratkozhatott az egyetemre, letehetette a vizsgákat, és diplomát szerezhetett.

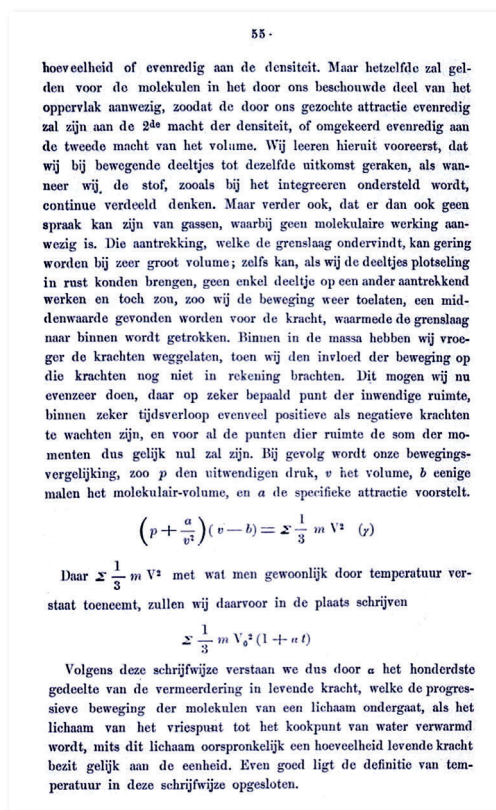
Van der Waalst doktori témaválasztásában főként két korábbi munka inspirálta. Az egyik a nagy német termodinamikus, Rudolf Clausius (1822–1888) „A mozgás egyik fajtája, amit hőnek hívunk” című publikációja [3], a másik Thomas Andrews (1813–1885) ír orvos, majd kémia professzor írása a gázok és a folyadékok közötti fázisátmenetekről; Andrews vezette be a kritikus hő-

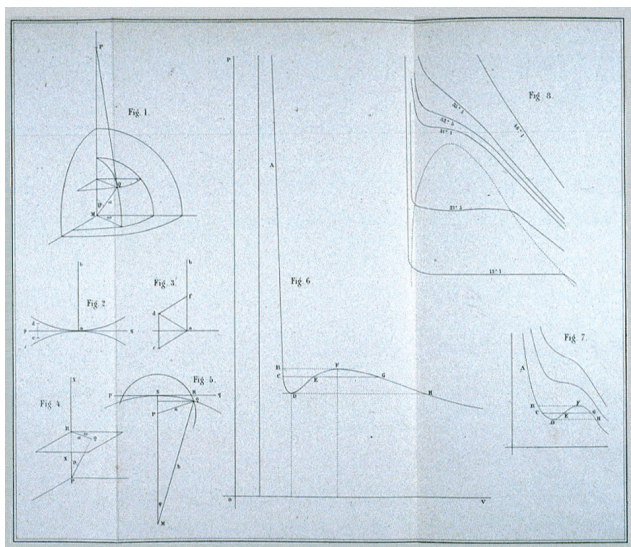


3. ábra. Van der Waals disszertációjának címlapja (<http://rbx-exhibit2000.scs.illinois.edu/vanderwaals.htm>)

mérséklet és a kritikus nyomás fogalmát is [4]. Van der Waals 1873-ban védte meg doktori disszertációját. Ennek címe „Átmenet a gáz- és a folyadékállapot között” (3. ábra) volt. Ebben be-

4. ábra. Van der Waals disszertációjának egyik oldala az egyenlet levezetésével





5. ábra. Van der Waals disszertációjának egyik oldala ábrákkal

vezette a molekulák térfogatának és kölcsönhatásának elképzelését, és itt közölte híres egyenletét és a megfelelő izotermákat is (4. és 5. ábra). James Clerk Maxwell (1831–1879) azonnal felismerte a munka jelentőségét. Így írt róla: „Kétségtelen, hogy Van der Waals neve hamarosan a molekuláris tudomány legkiválóbbjai között fog szerepelni” [5].

Pedig, ahogy van der Waals maga is említette a Nobel-előadásában, komoly ellenszélben kellett dolgoznia, hiszen akkor még sokaknak kétségei voltak a hő mibenléte és a részecskék mozgásának kapcsolata tekintetében, olyan neves tudósok, mint Ernst Mach (1838–1916) vagy Wilhelm Ostwald (1853–1932) pedig egyenesen tagadták az atomok és a molekulák létezését. Van der Waals viszont erre az elképzelésre építette fel az elméletét, sőt meg is tudta becsülni a molekulák méretét és a köztük fellépő kölcsönhatás nagyságát. 1877-ben kinevezték fizikaprofesszornak az Amszterdami Egyetemre. Itt dolgozott 70 éves koráig. Kollégája volt Jacobus Henricus van 't Hoff, utódja fia, ifjabb Johannes Diderik van der Waals lett.

A teljesség kedvéért még megemlíjtük további fontos munkáit: „Theory of Binary Solutions” (1890), kapilláris elméletét (1893) és Philip Kohnstamm-mal (1875–1951) írt könyvét (Lehrbuch der Thermodynamik; 1908).

Már nyugdíjas volt, amikor 1910-ben megkapta a fizikai Nobel-díjat a „gázok és folyadékok állapotegyenletéért”.

Az Eötvös-törvény

Az Eötvös-törvény tiszta folyadékok felületi feszültségének (γ) hőmérsékletfüggését írja le.

$$\gamma V^{2/3} = k_E (T_k - T),$$

ahol k_E az ún. Eötvös állandó, V a móltérfogat ($V^{2/3}$ = az 1 mól anyagmennyiség által elfoglalt felület), T_k a korrigált kritikus hőmérséklet (általában $T_k = 6$) és T a mérési hőmérséklet.

Eötvös Loránd (1848–1919) több mint 20 évig foglalkozott a folyadékok felületi feszültségének mérésével, és ez volt a fő tudományos témája a gravitációs vizsgálatainak megkezdéséig. A témát Franz Neumanntól (1798–1895) kapta a Königsbergi Egyetemen. (Kirchhoff küldte 1869-ben egy szemeszterre Heidelbergből egykori tanárához elméleti fizikát tanulni.) Ezt a törvényt 1885-ban állapította meg [6, 7, 8]. Ez volt az 1889-es akadémiai elnöki

székfoglalójának témája is, amelyet „A folyadékok felületi feszültségeinek összefüggése a kritikai (sic!) hőmérséklettel” [9] tartott. Eötvös Loránd életét és tevékenységét nem fogjuk e helyütt tárgyalni, mert bőséges magyar nyelvű irodalom áll rendelkezésre. De hogy miért vettük be van der Waals-ról szóló írásunkba ezt a törvényt, az alábbiakban megmagyarázzuk. Sőt, át is adom a szót Eötvösnek [7, 8]:

„Körülbelül tíz évvel ezelőtt egy módszert gondoltam ki a kapillaritási állandó megfigyelésére, mely lehetővé tette a nyugvó folyadékok felületének teljes kiterjedésükben való vizsgálatát, és mely nekem ezért a kapillaritás-elmélet eredményeinek vizsgálatára különösen alkalmasnak látszott. Az utóbbi volt tulajdonképpen a cél, amire eredetileg törekedtem, de nemsokára vizsgálódásaim területe kibővült: az elektrokapillaritás jelensége, az úgynevezett hatósugar kérdése merültek fel akaratlanul, és részben meg is oldódtak.

Közben sikerült a folyadékok felületi feszültségét tetszés szerinti időtartamon át változtatlanul tartanom, úgyhogy valódi értékeit biztosan meg tudtam állapítani. Ennek a legfőbb akadályának az eltávolítása után, kiváltképpen *Van der Waals úr kutatásai által ösztönözve*, neki tudtam merészkedni e terület legfon-



Eötvös Loránd legújabb szobrát (Rieger Tibor munkája) 2021-ben avatták fel a budapesti Gesztenyés-kertben

tosabb kérdésének, nevezetesen annak, hogy tanulmányozzam a felületi feszültség összefüggését a folyadék vegyi összetételével.” Az elméleti tárgyalásnál is hivatkozott a van der Waals-féle megfelelő állapotok tételére és méréseire. Van der Waals is megállapított egy lineáris hőmérsékletfüggést, de az állandót nem tudta meghatározni. Eötvös és idővel fiatal munkatársai – Klupathy Jenő (1861–1931), Pekár Dezső (1873–1953) és a későbbi kiváló szerves kémikus, Zemplén Géza (1883–1956) (doktori értekezés: „Vizes oldatok felületi feszültségéről”, 1904) – mérései sokkal pontosabbak voltak. Az Eötvös által kifejlesztett reflexiós módszer is jól bevált, de főleg az, hogy zárt rendszerben mért, ahol a folyadék csak saját gőzével érintkezett. Ez nem volt kockázatmentes eljárás, mert időnként az üveggömb felrobbant a hőmérséklet-emeléssel bekövetkező nyomásnövekedés miatt. Volt, hogy Eötvös meg is sérült [10]. Eötvös fontos eredményt ért el, a törvényt leíró egyenlet az egyesített gáztörvény eleganciáját hordozza.

IRODALOM

- [1] Johannes Diderik van der Waals – Facts. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1910/waals/facts/>
- [2] Johannes D. van der Waals's notes in Nobel Lecture, The equation of state for gases and liquids (1910. december 12.).
- [3] R. Clausius, „Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen”. Annalen der Physik (1857) 176 (3), 353–380.
- [4] Th. Andrews, „The Bakerian Lecture: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States of Matter”. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (1869) 159, 575–590.
- [5] J. C. Maxwell, „Van der Waals on the Continuity of Gaseous and Liquid States”. Nature (1874) 10 (259), 477–480.
- [6] Eötvös Loránd tudományos és művelődéspolitikai írásából. Válogatta Bodó Barna, Kriterion Könykiadó, Bukarest, 1980., 72–88.
- [7] Eötvös L., Matematikai és Természettudományi Értesítő (1885) 54–61.
- [8] Eötvös L., Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn (1886) 33–44.
- [9] Eötvös L., Elnöki székfoglaló beszéd. A Magyar Tudományos Akadémia Értesítője (1889) 23(4), 145–149.
- [10] Lengyel B., Egy robbanás története, Természettudományi Közlöny (1888) 20, 3. pót-füzet, 133.