

## ლექცია # 13

### რეალური გაზები, სითხეები და მყარი სხეულები

#### მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალები და ენერგია

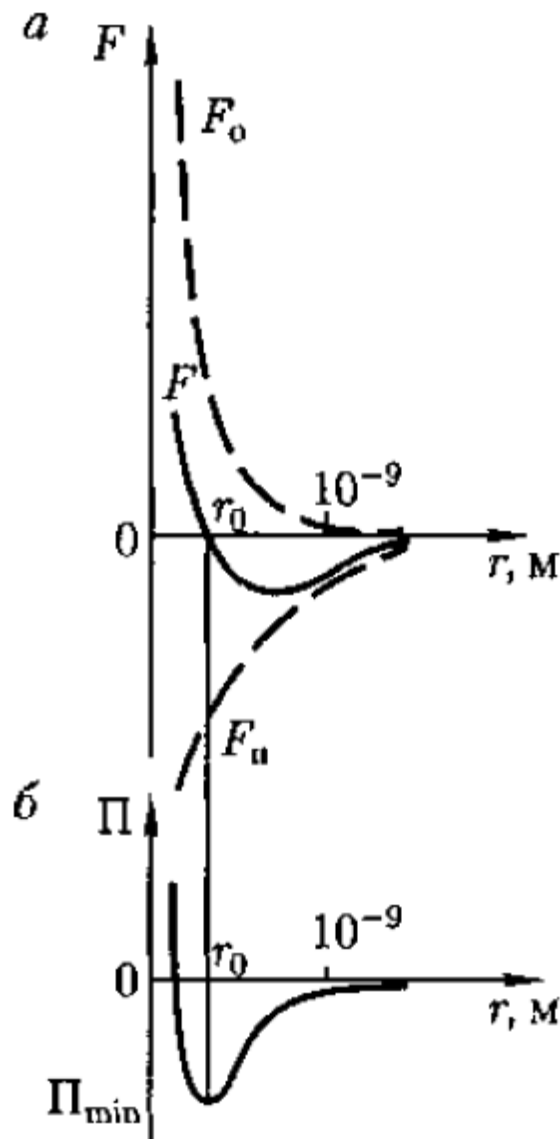
იდეალური გაზის მოდელი, რომელსაც ვიყენებთ გაზების მოლეკულურ-კინეტიკურ თეორიაში, საშუალებას იძლევა აღვწეროთ გაიშვიათებული რეალური გაზების ქცევა საკმარისად მაღალი ტემპერატურისა და დაბალი წნევებისას. იდეალური გაზის მდგომარეობის გამოყვანისას მოლეკულების ზომებსა და მათ ერთმანეთს შორის ურთიერთქმედებებს უგულვებელყოფენ. წნევის ზრდას მივყავართ მოლეკულებს შორის საშუალო მანძილის შემცირებასთან, ამიტომ აუცილებელია გავითვალისწინოთ მოლეკულების მოცულობა და მათ შორის ურთიერთქმედება. რადგანაც ნორმალურ პირობებში  $1 \text{ მ}^3$  გაზი შეიცავს  $2,68 \cdot 10^{25}$  მოლეკულას, რომელიც იკავებს  $\approx 10^{-4} \text{ მ}^3$  (მოლეკულის რადიუსი  $\approx 10^{-10} \text{ მ}$ ) მოცულობას, რომელიც  $1 \text{ მ}^3$  გაზის მოცულობასთან შედარებით შეიძლება უგულვებელყოფოთ. გაზის წნევისას 500 მპა ( $1 \text{ ატმ} = 101,3 \text{ კპა}$ ) გაზის მოლეკულების მოცულობა ( $1 \text{ მ}^3$ ) უკვე შეადგენს გაზის მთელი მოცულობის ნახევარს. ამრიგად მაღალი წნევისა და დაბალი ტემპერატურებისას აღნიშნული იდეალური გაზის მოდელი გამოუსადეგარია.

**რეალური გაზების განხილვისას - გაზების რომელთა თვისებები დამოკიდებულია მოლეკულების ურთიერთქმედებაზე, უნდა გავითვალისწინოთ მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალები.** ისინი მქდავანდებიან  $\leq 10^{-9} \text{ მ}$  მანძილებზე და სწრაფად მცირდებიან მოლეკულებს შორის მანძილის ზრდისას. ასეთ ძალებს უწოდებენ **მოკლექმედების ძალებს.**

XX-საუკუნეში, ატომის აღნაგობასა და ქვანტური მექანიკის შესახებ წარმოდგენების განვითარებასთან ერთად, იყო გარკვეული, რომ ნივთიერების მოლეკულებს შორის ერთდროულად მოქმედებენ **მიზიდვისა და განზიდვის ძალები**. სურ. 1-ზე მოყვანილია ხარისხობრივი დამოკიდებულება მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალების დამოკიდებულება მოლეკულებს შორის  $r$  მანძილისაგან, სადაც  $F_g$  და  $F_z$  შესაბამისად განზიდვისა და მიზიდვის ძალებია, ხოლო  $F$  - მათი ჯამი. განზიდვის ძალები ითვლებიან **დადებითად**, ხოლო მიზიდვის ძალები - **უარყოფითად**.

$r = r_0$  მანძილზე ჯამური ძალა  $F=0$ , ე.ი. მიზიდვის და განზიდვის ძალები ერთმანეთს აწონასწორებენ. ამრიგად მანძილი  $r_0$  შეესაბამება მოლეკულებს შორის წონასწორულ მანძილს რომლებზეც ისინი იქნებოდნენ სითხური მოძრაობის გარეშე.  $r < r_0$  ჭარბობს განზიდვის ძალები ( $F>0$ ), ხოლო  $r > r_0$  -ზე მიზიდვის ძალები  $F<0$ . მანძილებზე  $r > 10^{-9} \text{ მ}$ , მოლეკულათაშორის ძალები პრაქტიკულად არ არსებობენ ( $F \rightarrow 0$ ).

$F$  ძალის ელემენტარული მუშაობა  $\delta A$ , მოლეკულებს შორის მანძილის გაზრდისას  $dr$ , სრულდება მოლეკულების ურთიერთ პოტენციალური ენერგიის შემცირების ხარჯზე, ე.ი.



სურ. 1

$$\delta A = Fdr = -dW_P. \quad (1)$$

მოლეკულების ურთიერთქმედების პოტენციური ენერგიის მათ შორის მანძილისაგან ხარისხობრივი დამოკიდებულების ანალიზიდან (სურ. 1ბ) გამოდის, რომ თუ მოლეკულები ერთმანეთისგან იმყოფებიან მანძილზე, რომელზეც მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალები არ მოქმედებენ, მაშინ  $W_P = 0$ . მოლეკულების თანდათანობით მიახლოებისას მათ შორის წარმოიქმნება მიზიდვის ძალები ( $F < 0$ ), რომლებიც ასრულებენ დადებით მუშაობას ( $\delta A = Fdr > 0$ ). მაშინ, თანახმად (1)-სა ურთიერთქმედების პოტენციალური ენერგია მცირდება, აღწევს რა მინიმუმს  $r=r_0$ -ზე. ( $r < r_0$ )-ზე  $r$ -ს შემცირებით განზიდვის ძალები ( $F > 0$ ) მკვეთრად იზრდება და მათ წინააღმდეგ შესრულებული მუშაობა უარყოფითია ( $\delta A = Fdr < 0$ ).

პოტენციალური ენერგიაც იწყებს ასევე მკვეთრად ზრდას და ხდება დადებითი. მოცემული პოტენციალური მრუდიდან გამოდის, რომ ორი ურთიერთქმედი მოლეკულისგან შემდგარი სისტემას, მდგრადი წონასწორობის მდგომარეობაში ( $r=r_0$ ), გააჩნია მინიმალური პოტენციალური ენერგია.

ნივთიერების სხვადასხვა აგრეგატული მდგომარეობების კრიტერიუმს წარმოადგენს  $W_{\text{მოწ}}$  და  $kT$ -ს შორის თანაფარდობები.  $W_{\text{მოწ}}$  - მოლეკულების ურთიერთქმედების უმცირესი პოტენციალური ენერგია - განსაზღვრავს მუშაობას, რომელიც უნდა შესრულდეს მიზიდულობის ძალების საწინააღმდეგოდ, რომ დავაშოროთ ერთმანეთს, წონასწორობაში მყოფი მოლეკულები ( $r=r_0$ );  $kT$  განსაზღვრავს გაორმაგებულ საშუალო ენერგიას, რომელიც მოდის მოლეკულების ქაოტურ (სითბურ) მოძრაობის თითოეულ თავისუფლების ხარისხზე.

თუ  $W_{\text{მოწ}} \ll kT$ , მაშინ ნივთიერება იმყოფება გაზურ მდგომარეობაში, რადგან მოლეკულების ინტენსიური სითბური მოძრაობა ეწინააღმდეგება  $r_0$  მანძილამდე მიახლოებული მოლეკულების შეერთებას, ე.ი. ალბათობა მოლეკულებისგან აგრეგატის შექმნისა საკმარისად მცირეა. თუ  $W_{\text{მოწ}} \gg kT$ , მაშინ ნივთიერება იმყოფება მყარ მდგომარეობაში, რადგან მოლეკულები იზიდავენ რა ერთმანეთს, არ შეუძლიათ დაშორება დიდ მანძილებზე და ირხევნიან წონასწორობის მდგომარეობის მახლობლად, რომელიც განისაზღვრება  $r_0$  მანძილით. თუ  $W_{\text{მოწ}} \approx kT$ , მაშინ ნივთიერება იმყოფება თხევად მდგომარეობაში, რადგან სითბური მოძრაობის გამო მოლეკულები გადაადგილდებიან სივრცეში ადგილების გაცვლით, მაგრამ არ შორდებიან ერთმანეთს  $r_0$ -ზე მეტი მანძილით.

ამრიგად, ნებისმიერი ნივთიერება ტემპერატურისგან დამოკიდებით შეიძლება იმყოფებოდეს გაზურ თხევად და მყარ აგრეგატულ მდგომარეობაში, თანაც ერთი აგრეგატული მდგომარეობიდან მეორეში დამოკიდებულია  $W_{\text{მოწ}}$  მნიშვნელობაზე მოცემული ნივთიერებისათვის. მაგ. ინერტული გაზების  $W_{\text{მოწ}}$  მცირეა, ხოლო მეტალებისთვის დიდია, ამიტომ ჩვეულებრივ (ოთახის) ტემპერატურებზე ისინი იმყოფებიან შესაბამისად გაზურ და მყარ მდგომარეობებში.

## ვან-დერ-ვაალსის განტოლება

როგორც უკვე იყო აღნიშნული, რეალური გაზებისთვის აუცილებელია მოლეკულების ზომებისა მათი ერთმანეთთან ურთიერთქმედების გათვალისწინება, ამიტომ იდეალური გაზის მოდელი და მისი აღმწერი კლაპეირონ-მენდელეევის განტოლება  $pV_m = RT$  (გაზის მოლისთვის), რეალური გაზებისთვის მიუღებელია.

მოლეკულების საკუთარი მოცულობისა და მოლეკულათშორის ურთიერთქმედების გათვალისწინებით, ვან-დერ-ვაალსმა გამოიყვანა რეალური გაზის მდგომარეობის განტოლება, რომელმაც კლაპეირონ-მენდელეევის განტოლებაში შეიტანა ორი ცვლილება.

1. **მოლეკულების საკუთარი მოცულობის გათვალისწინება.** განზიდვის ძალების არსებობა, რომლებიც ეწინააღმდეგებიან მოლეკულის მიერ დაკავებულ მოცულობაში სხვა მოლეკულების შეღწევას, დაიყვანება იმაზე, რომ ფაქტიური თავისუფალი მოცულობა, რომელშიც შეუძლიათ რეალური გაზის, მოლეკულებს მოძრაობა იქნება არა  $V_m$ , არამედ  $V_m - b$ , სადაც  $b$  არის მოცულობა, რომელიც უკავიათ თვითონ მოლეკულებს.  $b$  მოცულობა ტოლია გათხზავნებულ საკუთრივ მოლეკულის მოცულობის. თუ, მაგალითად ჭურჭელში იმყოფება ორი მოლეკულა, მაშინ ნებისმიერი მათგანის ცენტრი არ შეიძლება მიუახლოვდეს მეორე მოლეკულის ცენტრს მანძილზე, რომელიც იქნება მოლეკულის  $d$  დიამეტრზე ნაკლები. ეს ნიშნავს, რომ ორივე მოლეკულის ცენტრებისთვის მიუღწეველი აღმოჩნდება სფერული მოცულობა  $d$  რადიუსით, ე.ი. მოცულობა ტოლი რვა მოლეკულის მოცულობის ან გათხზავნებული მოლეკულის მოცულობის, თითოეულ მოლეკულაზე გათვლით.

2. **მოლეკულების მიზიდულობის გათვალისწინება.** გაზზე მიზიდულობის ძალების მოქმედებას მივყავართ, გაზზე დამატებითი წნევის წარმოქმნასთან, რომელსაც უწოდებენ შინაგან წნევას. ვან-დერ-ვაალსის გათვლებით, შინაგანი წნევა უკუპროპორციულია მოლარული მოცულობის კვადრატის, ე.ი.

$$p' = a/V_m^2, \quad (2)$$

სადაც  $a$ -ვან-დერ-ვაალსის მუდმივაა, რომელიც ახასიათებს მოლეკულათაშორის მიზიდულობის ძალებს,  $V_m$  - მოლარულ მოცულობას.

ამ შესწორებების შეტანით, მივიღებთ ვან-დერ-ვაალსის განტოლებას გაზის მოლისთვის, (რეალური გაზების მდგომარეობის განტოლება):

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT. \quad (3)$$

გაზის ნებისმიერი  $v$  ნივთიერების რაოდენობისთვის ( $v=m/\mu$ ), თუ გავითვალისწინებთ, რომ  $V=vV_m$ , ვან-დერ-ვაალსის განტოლება მიიღებს სახეს

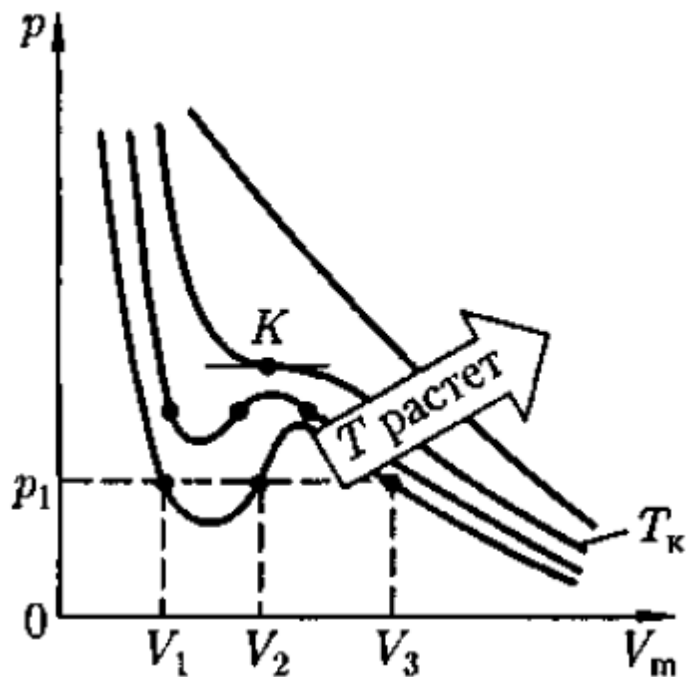
$$(p + (v^2a/V_m^2)(V/v - b) = RT, \text{ ან } (p + (v^2a/V^2)(V - vb) = vRT,$$

სადაც  $a$  და  $b$  შესწორებები, მუდმივი სიდიდეებია თითოეული გაზისთვის, რომლებიც განისაზღვრება ცდების გზით. ამ განტოლების გამოყვანისას გაკეთებულია მთელი რიგი გამარტივებები, ამიტომ ისიც ძალზე მიახლოებითია, ტუმცა კი უკეთესად (განსაკუთრებით არაძლიერად შეკუმშული გაზებისთვის), ეთანხმება ცდის მონაცემებს ვიდრე იდეალური გაზის მდგომარეობის განტოლება.

ვან-დერ-ვაალსის განტოლება არ არის ერთადერთი, რეალური გაზების აღმწერი განტოლება, მაგრამ ისინი მათი სირთულის გამო არ განიხილება მოცემულ კურსში.

## ვან-დერ-ვაალსის იზოთერმები და მათი ანალიზი

რეალური გაზის ქცევის გამოსაკვლევად განვიხილოთ ვან-დერ-ვაალსის იზოთერმები - მოცემულ  $T$  ტემპერატურაზე  $p$ -ს  $V_m$ -სგან დამოკიდებულების მრუდები, რომლებიც განისაზღვრება ვან-დერ-ვაალსის განტოლებებით გაზის ერთი მოლისთვის. ამ მრუდებს (რომლებიც განიხილებიან ოთხი სხვადასხვა ტემპერატურისთვის) გააჩნიათ საკმარისად თავისებური ხასიათი (სურ. 2). მაღალი ტემპერატურებისას ( $T > T_k$ ) რეალური გაზის იზოთერმა



სურ. 2

იდეალური გაზის იზოთერმიდან განსხვავდება მისი ფორმების მხოლოდ გარკვეული დამახინჯებებით, რჩება რა მონოტონურად კლებად მრუდად. რომელიღაც  $T_k$  ტემპერატურაზე იზოთერმაზე გვაქვს მხოლოდ ერთი ღუნვის წერტილი  $K$ , რომელსაც უწოდებენ **კრიტიკულ წერტილს**, მის შესაბამის ტემპერატურას  $T_k$  - **კრიტიკულ ტემპერატურას**; გადაღუნვის წერტილს  $K$  - **იწოდება კრიტიკულ წერტილად**; ამ წერტილში მისდამი მხები აბსცისთა ღერძის პარალელურია. ამ წერტილის შესაბამისი მოცულობა  $V_k$  და წნევა  $p_k$  ასევე იწოდებიან კრიტიკულებად. მდგომარეობას, კრიტიკული პარამეტრებით ( $p_k$ ,  $V_k$ ,  $T_k$ ), ეწოდება **კრიტიკული მდგომარეობა**. დაბალი ტემპერატურებისას ( $T < T_k$ ) იზოთერმებს გააჩნიათ ტალღისებური უბანი, რომელიც თავიდან მონოტონურად ეშვება ქვემოთ, შემდეგ მონოტონურად ადის ზევით და კვლავ მონოტონურად ეშვება.

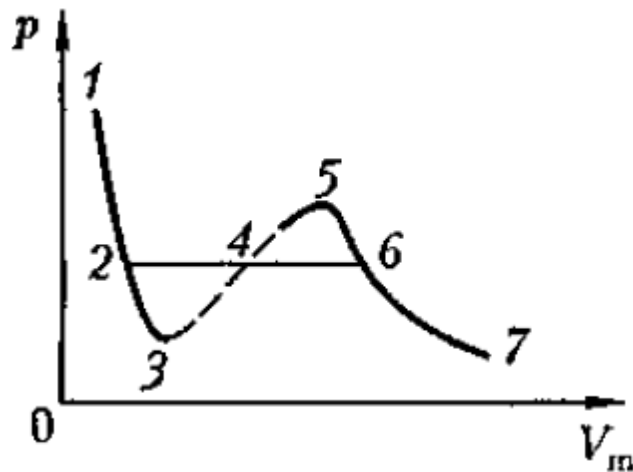
იზოთერმის ხასიათის ასახსნელად ვან-დერ-ვაალსის განტოლება გარდავქმნათ სახით

$$pV_m^3 - (RT + pb)V_m^2 + aV_m - ab = 0 \quad (4)$$

მოცემული  $p$  და  $T$ -სთვის ეს განტოლება წარმოადგენს მესამე ხარისხის განტოლებას  $V_m$ -ს მიმართ; შესაბამისად, მას შეიძლება ქონდეს ან სამი ნამდვილი ფესვი, ან ერთი ნამდვილი და

ორი წარმოსახვითი, თანაც ფიზიკური აზრი გააჩნიათ მხოლოდ ნამდვილ დადებით ფესვებს. ამიტომ პირველ შემთხვევას შეესაბამებიან იზოთერმები დაბალ ტემპერატურებზე (გაზის მოცულობის სამ მნიშვნელობა  $V_1$ ,  $V_2$  და  $V_3$  შეესაბამება წნევის ერთ  $p_1$  მნიშვნელობას), მეორე შემთხვევას - იზოთერმები მაღალ ტემპერატურაზე.

განვიხილოთ იზოთერმის სხვადასხვა უბნები  $T_k$  -ზე დაბალ ტემპერატურებზე (სურ. 3), ვხედავთ, რომ უბნებზე 1-3 და 5-7  $V_m$ -მოცულობის შემცირებისას წნევა იზრდება, რაც ბუნებრივია. უბანზე 3-5 ნივთიერების შეკუმშვას მივყავართ წნევის შემცირებასთან; პრაქტიკა



სურ. 3

კი უჩვენებს, რომ ასეთი მდგომარეობები ბუნებაში არ ხორციელდებიან. 3-5 უბნის არსებობა ნიშნავს, რომ მოცულობის თანდათანობით ცვლილებისას, ნივთიერება არ შეიძლება რჩებოდეს ერთგვაროვანი გარემოს სახით; რომელიღაც მომენტში უნდა მოხდეს მდგომარეობის ნახტომისებური ცვლილება და ნივთიერების დაშლა ორ ფაზად. ამრიგად ჭეშმარიტ იზოთერმას ექნება 7-6-2-1 ტეხილი ხაზის სახე. ნაწილი 6-7 პასუხობს გაზური მდგომარეობის მსგავს მდგომარეობას, ხოლო ნაწილი 2-1 - თხევადს. მდგომარეობებში, რომლებიც შეესაბამება იზოთერმის ჰორიზონტალური უბანს 6-2, დაიკვირვება ნივთიერების თხევადი და გაზისებრი ფაზების წონასწორობა. ნივთიერებას გაზისებრ მდგომარეობაში, კრიტიკულ ტემპერატურაზე ქვემოთ, ეწოდება **ორთქლი**, ხოლო ორთქლს, რომელიც წონასწორობაშია თავისსავე სითხესთან ეწოდება **გაჯერებული ორთქლი**.

ვან-დერ-ვაალსის განტოლებიდან გამომავალი მოცემული დასკვნები, დადასტურებულ იქნა ირლანდიელი მეცნიერის ტ. ენდრიუსის ცდებით, რომელიც შეისწავლიდა ნახშირორჟანგის გაზის შეკუმშვას. ექსპერიმენტალურ და თეორიულ იზოთერმებს შორის სხვაობა მდგომარეობდა იმაში, რომ გაზის გარდაქმნას სითხედ პირველ შემთხვევაში შეესაბამებოდა ჰორიზონტალური უბნები, ხოლო მეორეში ტალღისებური.

კრიტიკული პარამეტრების საპოვნელად მათი მნიშვნელობები შევიტანოთ (4)-ში და ჩავწეროთ

$$p_k V^3 - (RT_k + p_k b)V^2 + aV - ab = 0 \quad (5)$$

( $m$  სიმბოლო სიმარტივისათვის ჩამოცილებულია). რადგან კრიტიკულ წერტილში სამივე თანხვედრილია და ტოლია  $V_k$ -სი, განტოლება დაიყვანება სახემდე

$$p_k (V - V_k)^3 = 0,$$

ან

$$p_k V^3 - 3p_k V_k V^2 + 3p_k V_k^2 V - p_k V_k^3 = 0. \quad (6)$$

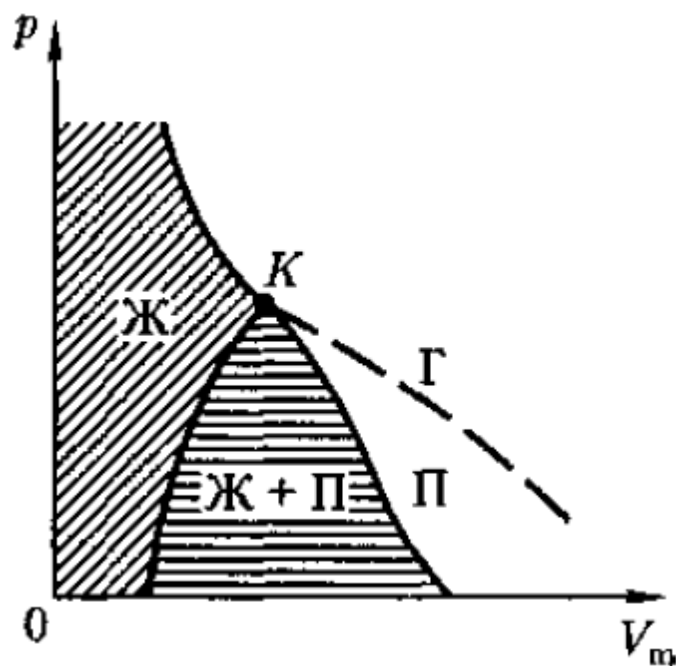
რადგან (5) და (6) განტოლებები იგივერები არიან, მაშინ მათში ტოლი უნდა იყვნენ შესაბამის ხარისხის უცნობების კოეფიციენტებიც. ამიტომ შეიძლება ჩაიწეროს

$$p_k V_k^3 = ab, \quad 3p_k V_k^2 = a, \quad 3p_k V_k = RT_k + p_k b.$$

მიღებული განტოლებების ამოხსნით, ვიპოვიოთ

$$V_k = 3b, \quad p_k = a/(27b^2), \quad T_k = 8a/(27Rb). \quad (7)$$

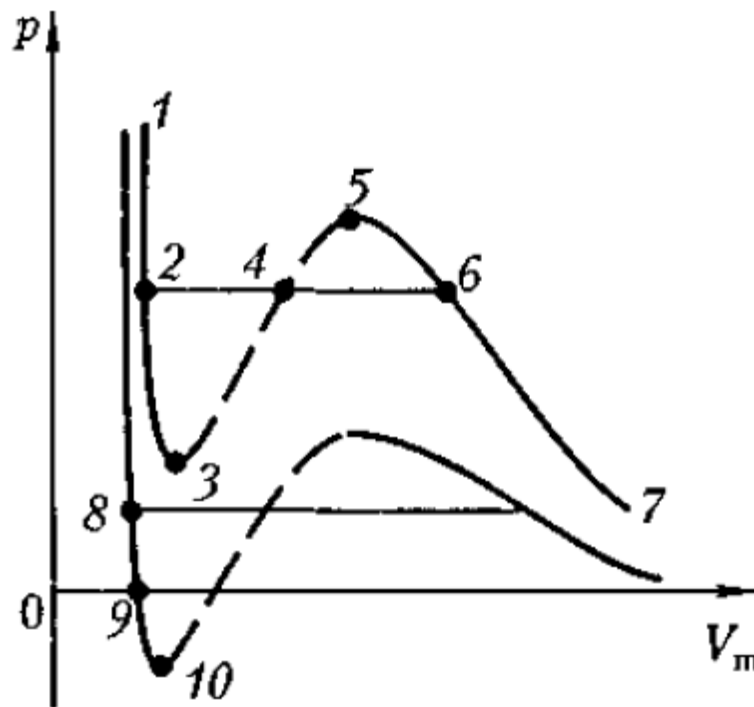
თუ კი, იზოთერმების ოჯახის ჰორიზონტალური მონაკვეთების უკიდურეს წერტილებზე გავატარებთ ხაზებს, მივიღებთ ზარისებურ მრუდს (სურ. 4), რომელიც შემოფარგლავს ნივთიერების ორფაზიან მდგომარეობებს. ეს მრუდი და კრიტიკული იზოთერმა ყოფენ  $p$ - $V_m$



სურ. 4

დიაგრამას იზოთერმის ქვეშ, სამ არედ: ზარისებრი მრუდის ქვეშ მდებარეობს ორფაზური მდგომარეობის (სითხე და გაჯერებული ორთქლი) არე, მის მარცხნივ იმყოფება თხევადი მდგომარეობის არე, ხოლო მარჯვნივ ორთქლის არე. ორთქლი სხვა გაზური მდგომარეობებიდან განსხვავდება იმით, რომ იზოთერმული შეკუმშვის დროს განიცდის გათხევადების პროცესს. გაზი კი კრიტიკული ტემპერატურის ზემოთ არ შეიძლება გარდაიქმნას სითხედ არანაირი წნევისას.

ვან-დერ-ვაალსის იზოთერმის შედარებით ენდრიუსის იზოთერმასთან (ზედა მრუდი სურ. 5-ზე), ვხედავთ, რომ უკანასკნელს გააჩნია სწორხაზოვანი უბანი 2-6, შესაბამისი ნივთიერების ორფაზიანი მდგომარეობის. თუმცა, გარკვეულ პირობებში შეიძლება რეალიზებულ იყვნენ მდგომარეობები, გამოსახულნი ვან-დერ-ვაალსის იზოთერმაზე უბნებით 5-6 და 2-3-ით. ეს არამდგრადი მდგომარეობები იწოდებიან **მეტასტაბილურებად**. უბანი 2-3 გამოსახავს გადახურებულ სითხეს, 5-6 **გადაჯერებულ ორთქლს**. ორივე მდგომარეობა შეზღუდულად მდგრადია.



სურ. 5

საკმარისად დაბალი ტემპერატურებისას იზოთერმა კვეთს  $V_m$  ღერძს, გადადის რა უარყოფითი წნევევის არეში (ქვედა მრუდი სურ. 5-ზე). ნივთიერება უარყოფითი წნევის ქვეშ იმყოფება გაჭიმვის მდგომარეობაში. ზოგიერთ პირობებში ასეთი მდგომარეობების რეალიზებაც კი ხდება. ქვედა იზოთერმაზე უბანი 8-9 შეესაბამება **გადახურებულ სითხეს**, ხოლო უბანი 9-10 **გაჭიმულ სითხეს**.

### რეალური გაზის შინაგანი ენერგია



რეალური გაზის შინაგანი ენერგია შედგება მისი მოლეკულების სითბური მოძრაობის კინეტიკური ენერგიისა (განსაზღვრავს იდეალური გაზის შინაგან ენერგიას, რომელიც ტოლია  $C_vT$ -სი) და მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების პოტენციალური ენერგიისგან. რეალური გაზის პოტენციალური ენერგია გაპირობებულია მხოლოდ მოლეკულებს შორის მიზიდულობის ძალებით. მიზიდულობის ძალების არსებობას მივყავართ გაზზე შინაგანი წნევის წარმოქმნამდე

$$p' = p' a/V_m^2.$$

როგორც მექანიკიდან ცნობილია, მუშაობა, რომელიც იხარჯება მოლეკულებს შორის მიზიდულობის ძალების გადასალახავად მიდის სისტემის პოტენციალური ენერგიის გაზრდაზე, ე.ი.  $\delta A = p' dV_m = \delta W_3$ , ან  $\delta W_3 = (a/V_m^2) dV$ , საიდანაც

$$W_3 = - p' a/V_m$$

(ინტეგრირების მუდმივა მიღებულია ნულის ტოლად). ნიშანი „-“ ნიშნავს, რომ შინაგანი  $p'$  წნევის შემქმნელი მოლეკულარული ძალები არიან მიზიდვის. ორივე შესაკრების გათვალისწინებით ვიღებთ, რომ რეალური გაზის მოლის შინაგანი ენერგია

$$U_m = C_v T - a/V_m \quad (8)$$

იზრდება ტემპერატურის მატებით და მოცულობის ზრდით.

თუ კი გაზი ფართოვდება გარემომცველ გარემოსთან სითბოსცვლის გარეშე (ადიაბატური პროცესი, ანუ  $\delta Q = 0$ ) და არ ასრულებს გარეშე მუშაობას (გაზის გაფართოება ვაკუუმში, ანუ  $\delta A = 0$ ), მაშინ თერმოდინამიკის პირველი საწყისის თანახმად ( $\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$ ), მივიღებთ, რომ

$$U_1 = U_2. \quad (9)$$

შესაბამისად, ადიაბატური გაფართოებისას, გარე მუშაობის შესრულების გარეშე, გაზის შინაგანი ენერგია არ იცვლება.

ბოლო განტოლება ფორმალურად სამართლიანია, როგორც იდეალური, ასევე რეალური გაზებისთვის, მაგრამ მისი ფიზიკური აზრი ორივე შემთხვევისთვის სრულიად განსხვავებულია. იდეალური გაზისთვის ტოლობა (9) ნიშნავს ტემპერატურათა ტოლობას ( $T_1 = T_2$ ), ანუ, იდეალური გაზის ადიაბატური გაფართოებისას ვაკუუმში მისი ტემპერატურა არ იცვლება. რეალური გაზისთვის (9) ტოლობიდან, იმის გათვალისწინებით, რომ

$$U_1 = C_v T_1 - a/V_1, \text{ და } U_2 = C_v T_2 - a/V_2, \quad (10)$$

მივიღებთ

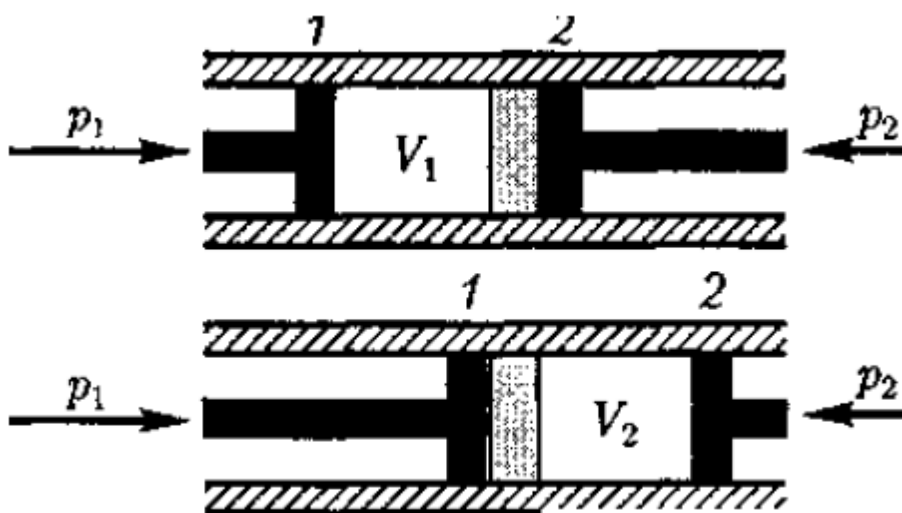
$$T_1 - T_2 = (a/C_v)(1/V_1 - 1/V_2)$$

რადგან  $V_2 > V_1$ , ამიტომ  $T_1 > T_2$ , ე.ი. რეალური გაზი ადიაბატური გაფართოებისას ვაკუუმში ცივდება. ადიაბატური შეკუმშვისას კი ვაკუუმში რეალური გაზი გაზი ხურდება.

### ჯოულ-ტომსონის ეფექტი

თუ იდეალური გაზი ადიაბატურად ფართოვდება და ამავე დროს ასრულებს მუშაობას, მაშინ იგი ცივდება, რადგან ამ დროს მუშაობა სრულდება შინაგანი ენერგიის ხარჯზე. მსგავსი პროცესი, ოღონდ რეალური გაზისთვის განახორციელეს ინგლისელმა მეცნიერებმა ჯ.ჯოულმა და უ.ტომსონმა (ლორდმა კელვინმა).

განვიხილოთ მათი ეფექტი. სურ. 6-ზე მოცემულია მათი ცდის სქემა. სითბოიზოლირებულ



სურ. 6

მილში ფორიანი ტიხარით, მოთავსებულია ორი დგუმი, რომელთაც შეუძლიათ ხახუნის გარეშე გადაადგილება. ვთქვათ, თავიდან ტიხარიდან მარცხნივ, გაზი დგუმ 1-ის ქვეშ იმყოფება  $p_1$  წნევის ქვეშ და უკავია  $V_1$  მოცულობა  $T_1$  ტემპერატურისას, ხოლო მარჯვნივ გაზი არ არის (დგუმი 2 მიბჯენილია ტიხართან). გაზის ფორიანი ტიხარის გავლის შემდეგ, მარჯვენა მხარეს გაზი ხასიათდება პარამეტრებით  $p_2$ ,  $V_2$ ,  $T_2$ . წნევები  $p_1$  და  $p_2$  ნარჩუნდება მუდმივად ( $p_1 > p_2$ ).

რადგან გაზის გაფართოება ხდება გარემოსთან სითბოს ცვლის გარეშე (ადიაბატურად), ამიტომ თერმოდინამიკის პირველი საწყისის სა ფუძველზე

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A = 0. \quad (11)$$

გაზის მიერ შესრულებული გარე მუშაობა შედგება დგუმი 2-ის მოძრაობისას დადებითი მუშაობისაგან ( $A_2 = p_2 V_2$ ) და უარყოფითი მუშაობისგან ( $A_1 = p_1 V_1$ ) დგუმი 1-ის მოძრაობისას. მუშაობის გამოსახულებების შეტანით (11)-ში, ვიღებთ

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 . \quad (12)$$

ამრიგად ჯოულ-ტომსონის ცდაში  $U + pV$  სიდიდე ინახება (რჩება უცვლელი). იგი წარმოადგენს მდგომარეობის ფუნქციას და ეწოდება **ენტალპია**.

სიმარტივისთვის განვიხილოთ ერთი მოლი გაზი. თუ მე-(12) ფორმულაში შევიტანთ (10)-ს და ვან-დერ-ვაალსის ფორმულიდან  $p_1 V_1$  და  $p_2 V_2$  მნიშვნელობებს და ჩავატარებთ ელემენტარულ გარდაქმნებს, მივიღებთ

$$T_2 - T_1 = \frac{2a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) - b(p_2 - p_1)}{C_V + R} - \frac{ab\left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2}\right)}{C_V + R} \quad (13)$$

გამოსახულება (13)-დან გამოდის, რომ  $(T_2 - T_1)$  სხვაობის ნიშანი დამოკიდებულია იმაზე, თუ ვან-დერ-ვაალსის შესწორებებიდან რომელი თამაშობს უფრო მეტ როლს. ამისთვის გავანალიზოთ მოცემული გამოსახულება დაშვებით, რომ  $p_2 \ll p_1$  და  $V_2 \gg V_1$ :

1.  $a \approx 0$  - არ ვითვალისწინებთ მოლეკულებს შორის მიზიდულობის ძალებს, და ვითვალისწინებთ მხოლოდ თვით მოლეკულების ზომებს, მაშინ

$$T_2 - T_1 = \frac{-b(p_2 - p_1)}{C_V + R} > 0$$

ე.ი. გაზი ამ შემთხვევაში თბება;

2.  $b \approx 0$  - არ ვითვალისწინებთ მოლეკულების ზომებს, და ვითვალისწინებთ, მხოლოდ მოლეკულებს შორის მიზიდვის ძალებს

$$T_2 - T_1 \approx \frac{2a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)}{C_V + R} < 0,$$

ე.ი. გაზი მოცემულ შემთხვევაში ცივდება;

3. ვითვალისწინებთ ორივე შესწორებას. ჩავსვათ გამოსახულება (13)-ში (3)-დან გამოთვლილი  $p_1$  მნიშვნელობა, გვექნება

$$T_2 - T_1 = \frac{\frac{2a}{V_1} + \frac{bRT_1}{V_1 - b}}{C_V + R} + \frac{\left(\frac{ba}{V_2^2} - \frac{ab}{V_1^2}\right)}{C_V + R} = \frac{bRT_1}{V_1 - b} \frac{2a}{V_1}, \quad (14)$$

ანუ, ტემპერატურათა სხვაობის ნიშანი დამოკიდებულია საწყის  $V_1$  მოცულობისა და საწყის ტემპერატურის  $T_1$  მნიშვნელობებზე.

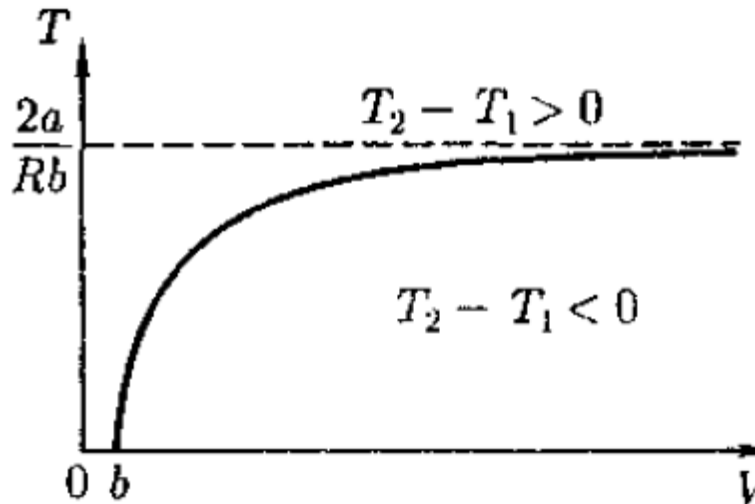
ადიაბატური გაფართოების შედეგად რეალური გაზის ტემპერატურის ცვლილებას უწოდებენ **ჯოულ-ტომსონის ეფექტს**. მიღებულია ამ ეფექტს ეწოდოს **დადებითი**, თუ გაზი გაფართოების შედეგად ცივდება ( $\Delta T < 0$ ), და **უარყოფითი**, თუ გაზი თბება ( $\Delta T > 0$ ).

გარე პირობებისგან დამოკიდებულებით, ერთი და იგივე გაზისთვის ჯოულ-ტომსონის ეფექტი შეიძლება იყოს, როგორც დადებითი ასევე უარყოფითი. ტემპერატურა, რომლის დროსაც (მოცემული წნევისთვის) ხდება ეფექტის ნიშნის ცვლა, უწოდებენ ინვერსიის ტემპერატურას, მის დამოკიდებულებას მოცულობისგან მივიღებთ, თუ (14)-ს გავუტოლებთ

ნულს:

$$T = (2a/Rb)(1-b/V). \quad (15)$$

მრუდი, რომელიც განისაზღვრება განტოლებით (15) და ეწოდება ინვერსიის მრუდი, მოყვანილია სურ. 7-ზე. ამ მრუდს ზემო არე შეესაბამება ჯოულ-ტომსონის უარყოფით ეფექტს,



სურ. 7

ხოლო ქვედა არე - დადებითს. უნდა აღინიშნოს, რომ წნევების დიდი სხვაობისას ტიხართან გაზის ტემპერატურა იცვლება მნიშვნელოვნად, მაგ. წნევის ცვლილებისას 20-დან 0,1 მპა-ამდე, და საწყისი ტემპერატურისას 17°C, აირი ცივდება 35°C-ით.

ჯოულ-ტომსონის ეფექტი გაპირობებულია გაზის გადახრით იდეალურობიდან. სინამდვილეში, ერთი მოლი იდეალური გაზისთვის  $pV_m = RT$ , ამიტომ გამოსახულება (12) მიიღებს სახეს

$$C_v T_1 + RT_1 = C_v T_2 + RT_2$$

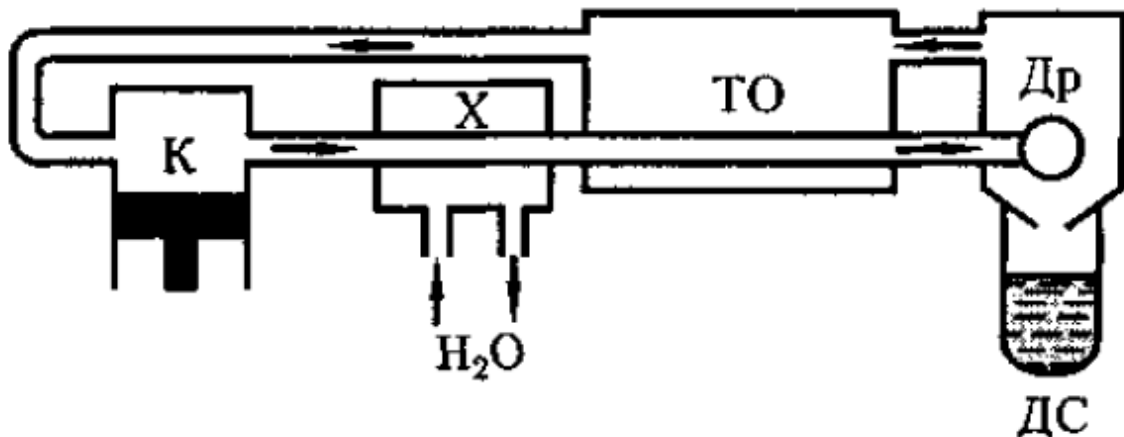
საიდანაც გამოდის, რომ  $T_1 = T_2$ .

### გაზების გათხევადება

ნებისმიერი გაზის სითხედ გარდაქმნა - გაზის გათხევადება - შესაძლებელია მხოლოდ კრიტიკულზე ნაკლებ ტემპერატურებზე. გაზის გათხევადების ადრეულ ცდებში, აღმოჩნდა, რომ ზოგიერთი გაზები ( $Cl_2, CO_2, NH_3$ ) ადვილად თხევადდებოდნენ იზოთერმული შეკუმშვით, ხოლო გაზების მთელი რიგი ( $O_2, N_2, H_2, He$ ) გათხევადებას არ ექვემდებარებოდნენ. ასეთი უშედეგო ცდები აიხსნებოდა იმით, რომ ამ გაზების გათხევადება ხდებოდა კრიტიკულზე მეტ ტემპერატურაზე, და ამიტომ თავიდანვე იყვნენ მარცხისთვის განწირულნი. მოგვიანებით შესაძლებელი შეიქმნა თხევადი ჟანგბადის, აზოტის და წყალბადის მიღება (მათი კრიტიკული ტემპერატურები შესაბამისად ტოლი იყვნენ 154,4, 126,1 და 33°K-ის), ხოლო 1908 წელს, ჰოლანდიელმა ფიზიკოსმა ჰ.კამერლინგ-ონესმა მიაღწია ჰელიუმის გათხევადებას, რომელსაც გააჩნდა ყველაზე დაბალი კრიტიკული ტემპერატურა (5,3°K).

გაზების გათხევადებისთვის უფრო ხშირად გამოიყენება ორი სამრეწველო მეთოდი, ან ჯოულ-ტომსონის ეფექტი, ან გაზის გაცივება მის მიერ მუშაობის შესრულებისას. ერთერთი

დანადგარის სქემა, რომელშიც გამოყენებულია ჯოულ-ტომსონის ეფექტი - ლინდეს მანქანა წარმოდგენილია სურ. 8-ზე. აირი კომპრესორში (K) იკუმშება ათეულ მეგა-პასკალ წნევამდე



სურ. 8

და ცივდება ინვერსიულზე დაბალ ტემპერატურამდე (X) მაცივარში, რის შედეგადაც გაზის შემდგომი გაფართოებისას დაიკვირვება ჯოულ-ტომსონის დადებითი ეფექტი (გაზის გაცივება მისი გაფართოებისას). შემდგომ შეკუმშული ჰაერი გადის სითბოგამცვლელის შიდა მილით (TO) და ტარდება დროსელის საშუალებით (ტიხარით), ამ დროს იგი ძლიერ ფართოვდება და ცივდება. გაფართოებული ჰაერი კვლავ შეისრუტება სითბოგამცვლელის გარე მილით, აცივებს რა შეკუმშული ჰაერის მეორე პორციას, რომელიც მიედინება შიდა მილში. 6-8 საათიანი ციკლის შემდეგ ჰაერის ნაწილი ( $\approx 5\%$ ) ცივდება კრიტიკულზე დაბალ ტემპერატურამდე, თხევადდება და შედის დიუარის (D) ჭურჭელში, ხოლო მისი დარჩენილი ნაწილი ბრუნდება სითბომცვლელში.

გაზების გათხევადების მეორე მეთოდი ემყარება გაზის გაცივებას მის მიერ მუშაობის შესრულების შედეგად. შეკუმშული გაზი შედის რა დგუშიან მანქანაში (დეტანდერი), ფართოვდება და ამ დროს ასრულებს მუშაობას დგუშის გადაადგილებაზე. რადგანაც მუშაობა სრულდება გაზის შინაგანი ენერგიის ხარჯზე, მისი ტემპერატურა ამ დროს მცირდება.