

## WYKŁAD 2

### Równanie stanu.

Jest to zależność pomiędzy  $n$ ,  $p$ ,  $V$  i  $T$  dana przez pewną funkcję:  
 $f(n,p,V,T)=0$

### Wnioski wynikające z istnienia równania stanu (bez znajomości jego postaci).

Przykład: zależność między współczynnikami rozszerzalności.

1)

$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  - współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej określa względną zmianę objętości ciała przy ogrzaniu go o  $1^0\text{K}$

Jeżeli temperaturę wyrazić w stopniach Celsjusza to  $t[\text{C}] = T[\text{K}] - 273^0$ . Oczywiście  $dT = dt$ .

$$\alpha_0 = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p, \quad V_0 - \text{objętość w temperaturze } 0^0\text{C}$$

Jeżeli przyjąć, że w pewnym zakresie temperatur  $\alpha_0 = \text{const}$  to

$$\alpha_0 V_0 = \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right)_p = \text{const} \Rightarrow V = V_0 (1 + \alpha_0 t)$$

---

2)

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \text{współczynnik temperaturowy ciśnienia}$$

---

3)

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \text{współczynnik ściśliwości izotermicznej.}$$

Znak minus został wybrany aby współczynnik  $\kappa > 0$  gdy  $p \uparrow, V \downarrow$

Można pokazać, że z samego istnienia równania stanu wynika

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

Wstawiając do tego równania definicję współczynników  $\alpha, \beta, \kappa$  dostajemy

$$(\alpha V) \frac{1}{\beta p} \left( -\frac{1}{\kappa V} \right) = -1 \Rightarrow \alpha = \beta \kappa p$$

## Równanie stanu gazu doskonałego (r. Clapeyrona).

$$pV=nRT$$

gdzie:

$n$  – liczba moli gazu,

$R = (8,314510 \pm 0,00007) \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$  - stała gazowa,

$p$  – ciśnienie w [Pa],  $V$  – objętość w [ $m^3$ ],  $T$  – temperatura w [K].

Dla jednego mola gazu mamy:

$$pV=RT$$

Możemy równanie gazu doskonałego wyznaczyć z rozważań fizyki statystycznej.

Rozważmy gaz w stanie równowagi. Niech  $f(\vec{v})$  będzie rozkładem prędkości cząstek, tj.

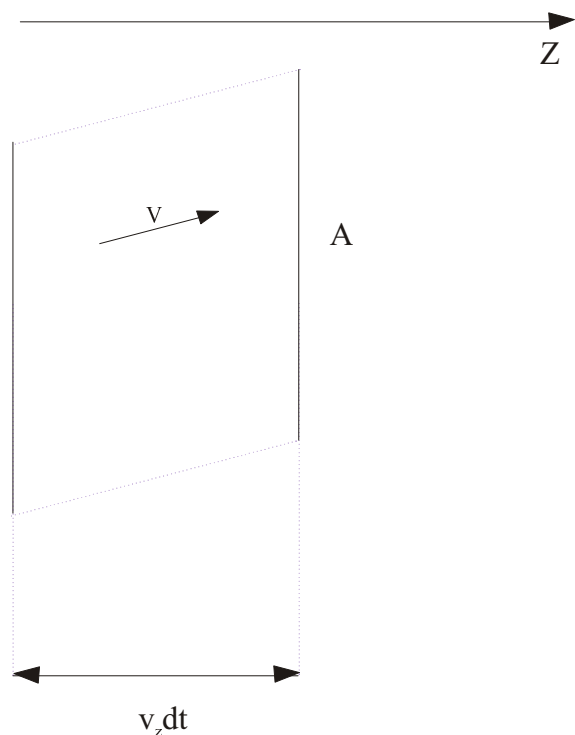
$f(\vec{v})$  jest liczbowo równe stosunkowi liczby cząstek posiadających prędkości w przedziale  $[v_x, v_x + dv_x] \times [v_y, v_y + dv_y] \times [v_z, v_z + dv_z] \equiv U$  do ogólnej liczby cząstek podzielonej przez „objętość” tego przedziału:

$$f(\vec{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN(\vec{v})}{dv_x dv_y dv_z}, \quad dN(\vec{v}) = Nf(\vec{v})dv_x dv_y dv_z$$

Oznaczmy  $d^3\vec{v} \equiv dv_x dv_y dv_z$ . Oczywiście

$$\iiint f(\vec{v})d^3\vec{v} = 1$$

gdzie całkowanie odbywa się po wszystkich prędkościach.



Wyznamy, ile cząstek poruszających się z prędkością  $\vec{v}$  uderza w ścianę  $A$  w czasie czasu  $dt$ .

$dV = Av_z dt$  – objętość, w której wszystkie cząstki poruszające się z prędkością  $\vec{v}$  wewnątrz  $dV$  uderzą w powierzchnię  $A$ .

Liczba takich cząstek wyniesie (dla uproszczenia piszemy  $dN \equiv dN(\vec{v})$ ):

$$dN = N \frac{dV}{V} f(\vec{v}) d^3\vec{v}, \text{ gdzie } V - \text{całkowita objętość zajmowana przez układ.}$$

Każda cząstka odbita przekazuje ścianie pęd  $2mv_z$ . Zmiana pędu dla  $dN$  cząstek na jednostkę czasu i na przedział prędkości wynosi:

$$dp = 2mv_z dN = 2Nm v_z^2 f(\vec{v}) d^3\vec{v} \frac{Adt}{V} = dF_A dt$$

stąd siła pochodząca od cząstek o prędkościach z przedziału  $U$ :

$$dF_A = 2Nm v_z^2 f(\vec{v}) d^3\vec{v} \frac{A}{V}$$

zatem ciśnienie

$$p = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z f(\vec{v}) 2m v_z^2$$

Gaz jako całość jest w spoczynku, czyli rozkład prędkości jest izotropowy. Można więc zastąpić  $f(\vec{v})$  przez  $f(v)$ , gdzie  $v \equiv \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ .

Ponadto:

$$\int_0^{+\infty} dv_z = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z$$

Tak więc możemy, mnożąc powyższą całkę stronami przez  $V$ , napisać:

$$pV = mN \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z f(v) v_z^2 = mN \iiint_{\mathbf{v}} f(v) v_z^2 dv$$

a całka:

$$\iiint_{\mathbf{v}} f(v) v_z^2 dv = \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle$$

Ponieważ  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rightarrow \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$ , stąd otrzymujemy:

$$pV = mN \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle$$

gdzie  $\langle E_k \rangle$  - średnia energia kinetyczna cząstek

Porównując to równanie z fenomenologicznym równaniem Clapeyrona mamy:

$$pV = RT \rightarrow RT = \frac{2}{3} N_A \langle E_k \rangle$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

gdzie  $k$  – stała Boltzmana,  $N_A$  – liczba Avogadro =  $6,022137 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Dla warunków normalnych mamy:

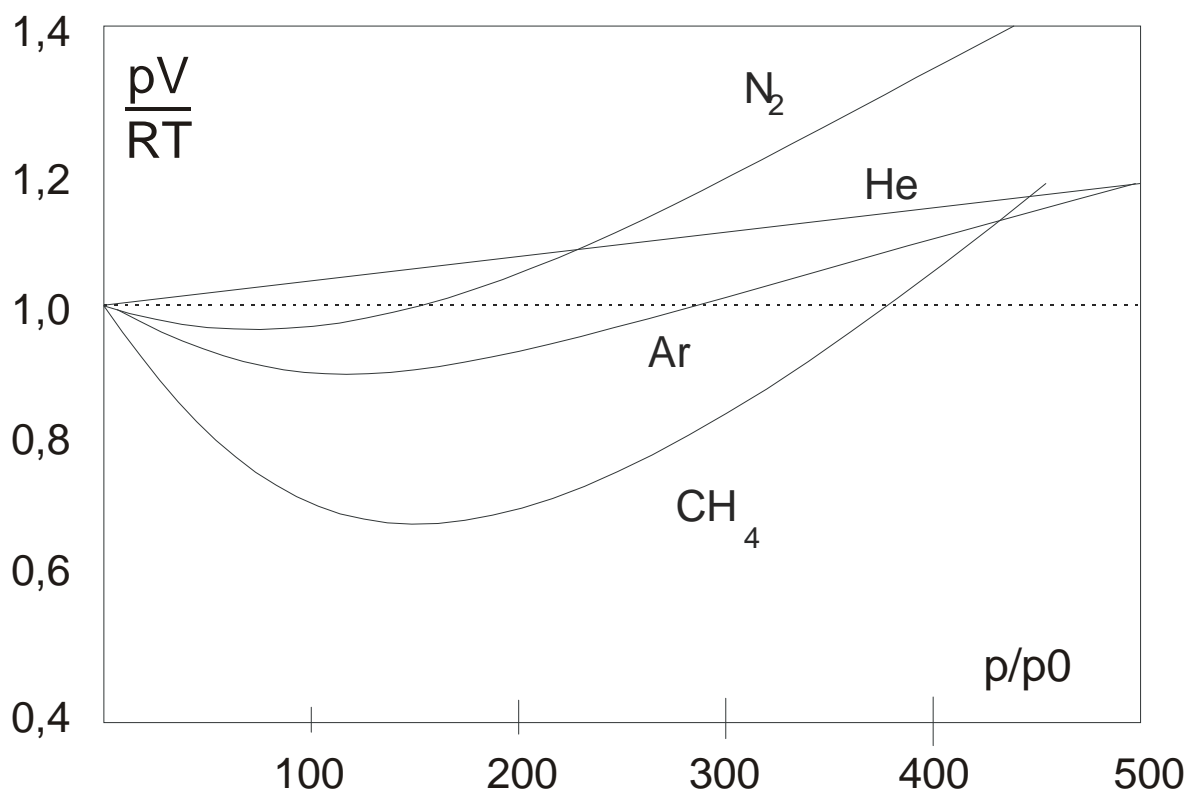
$$p_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \frac{N}{m^2} = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0,08206 \frac{\text{atm} \cdot m^3}{K \cdot \text{kmol}}$$

$$T = 273,15K = 0^\circ C$$

$$V_0 = 22,4138 \frac{m^3}{\text{kmol}} \text{ - objętość dla gazu doskonałego}$$

Dla gazów rzeczywistych nie jest to prawdą, można zrobić następujący wykres :



Rys.1

Równanie Clapeyrona nie opisuje dokładnie gazów rzeczywistych, zwłaszcza przy dużych ciśnieniach i niskich temperaturach.

## Równanie stanu gazów rzeczywistych

Równanie stanu dla 1 mola gazu doskonałego można zapisać następująco:

$$\frac{pV}{RT} = 1$$

Aby uwzględnić oddziaływania między cząsteczkami gazu, można zrobić następującą modyfikację:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (1)$$

lub

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots$$

↑

Są to tzw. rozwinięcia wirialne równania stanów rzeczywistych.

$B(T)$ , ...,  $B'(T)$  są to współczynniki wirialne – można je wyznaczyć z eksperymentu lub metodami fizyki statystycznej, czyniąc odpowiednie założenia dotyczące sposobu oddziaływania cząstek gazu.

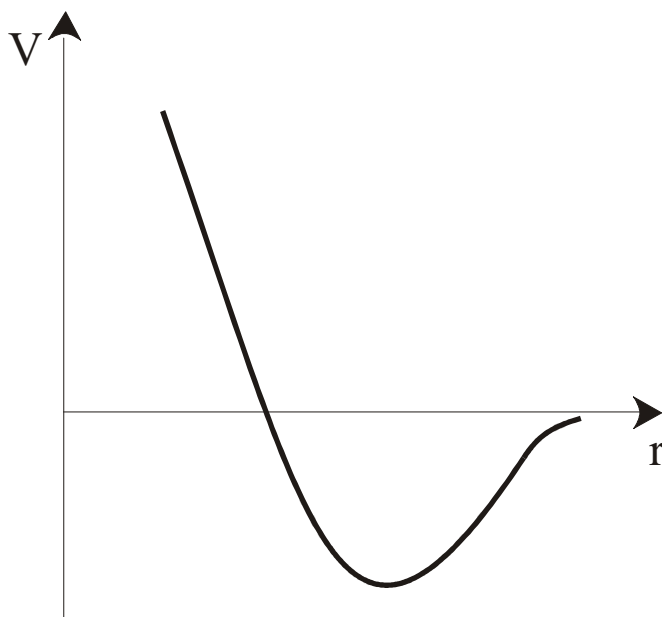
## Równanie van der Waalsa (1873 rok).

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

gdzie  $a$ ,  $b$  – parametry empiryczne, charakterystyczne dla danej substancji,  $n'$  jest liczbą moli,  $V$  – objętością a  $T$  – temperaturą. To samo równanie dla liczby moli  $n' = 1$ :

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

Równanie to uwzględnia charakter oddziaływania pomiędzy cząsteczkami:



Rys. 2. Oddziaływanie van der Waalsa

- ◆ Cząsteczkom przypisuje się skończone rozmiary. Objętość dostępna dla ich ruchu jest mniejsza od objętości  $V$  zbiornika. Można pokazać że :  $b = 4N_A\Omega$  , gdzie  $\Omega$  jest objętością cząsteczki przy założeniu że jest ona twardą kulką, [ćwiczenia]
- ◆ Na większych odległościach cząsteczki gazu oddziałują na siebie przyciągająco. W gazie pojawia się dodatkowe ciśnienie wewnętrzne  $p_w$ . Można pokazać, że :

$$p_w = \frac{a}{V^2} \quad [\text{ćwiczenia}]$$

### Wartości parametrów $a$ i $b$ dla kilku substancji.

substancja	$a \left[ \frac{Nm^4}{mol^2} \right] \cdot 10^{-2}$	$b \left[ \frac{m^3}{mol} \right] \cdot 10^{-6}$
He	0,34	23,41
H <sub>2</sub>	2,48	26,61
Ar	13,2	30,32
O <sub>2</sub>	13,8	32,58
N <sub>2</sub>	13,6	38,52
CO <sub>2</sub>	40,1	42,64
H <sub>2</sub> O	54,8	30,52

Po przekształceniach otrzymujemy równanie van der Waalsa w postaci wirialnej:

$$\frac{pV}{RT} = \left( 1 - \frac{a}{VRT} + \frac{ab}{V^2RT} \right) \left( 1 - \frac{b}{V} \right)^{-1}$$

gdzie:

$$\left( 1 - \frac{b}{V} \right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots$$

jest rozwinięciem w szereg Taylora. Po podstawieniu mamy:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \left( \frac{1}{V} \right) + b^2 \left( \frac{1}{V^2} \right) + b^3 \left( \frac{1}{V^3} \right) + \dots \quad (2)$$

Porównując rozwinięcie wirialne (1) z (2) otrzymujemy wzory na współczynniki wirialne:

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}, \quad C(T) = b^2, \quad D(T) = b^3$$

Równanie van der Waalsa jest równaniem 3-stopnia względem zmiennej  $V$ :

$$V^3 - \left( \frac{RT}{p} + b \right) V^2 + \frac{a}{p} V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (3)$$

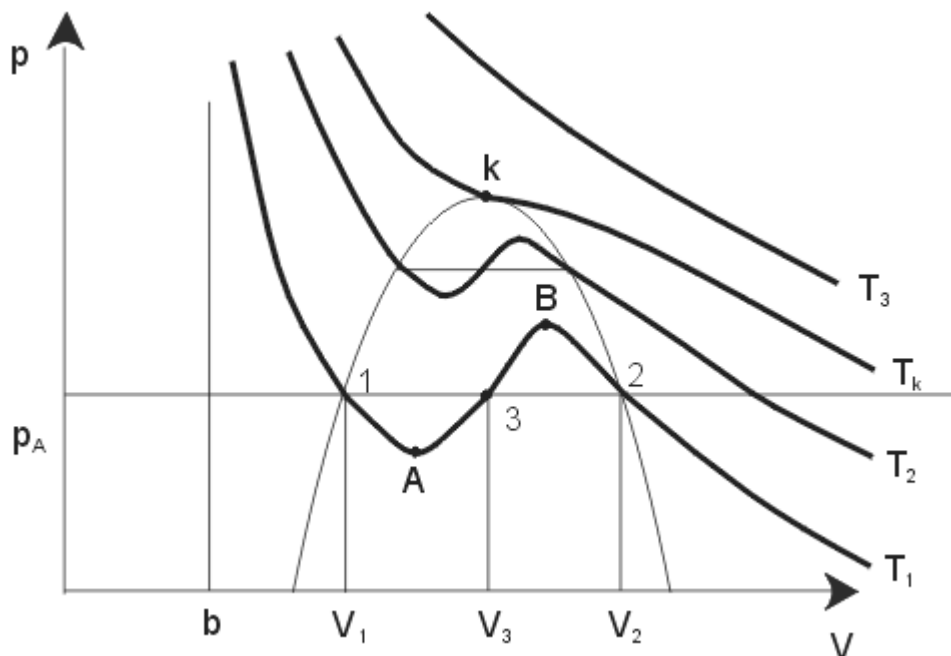
a zatem ma w ogólności trzy różne rozwiązania, w zależności od wartości współczynników:

- $V_1, V_2$  i  $V_3$  są rzeczywiste
- $V_1$  rzeczywiste,  $V_2, V_3$  zespolone

Dla przypadku (a) równanie (3) można zapisać następująco:

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0$$

Dla ustalonych wartości  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$  równanie posiada rozwiązanie dla 3 różnych objętości (patrz wykres poniżej). Czy mają one sens fizyczny?



Rys.3

Okazuje się, że tylko  $V_1$  i  $V_2$  mają sens fizyczny, przy czym:

- $V_1$  oznacza objętość 1 mola cieczonej przy danych  $p$  i  $T$
- $V_2$  objętość 1 mola pary nasyconej przy danych  $p$  i  $T$

Rozwiązanie  $V_3$  nie ma realnego znaczenia fizycznego.

Gdy temperatura gazu rośnie zbliżając się do pewnej wartości krytycznej  $T_k$ , rozwiązania  $V_1$  i  $V_2$  zbliżają się do siebie. Dla  $T_k$  mamy  $V_1 = V_2 = V_3 = V_k$ , wtedy równanie (3) można przepisać w postaci:

$$(V - V_k)^3 = 0 \rightarrow V^3 - 3V_k V^2 + 3V_k^2 V - V_k^3 = 0$$

Z porównania z (3) otrzymujemy

$$V_k = 3b, \quad T_k = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}, \quad p_k = \frac{a}{27b^2} \quad [\text{ćwiczenia}]$$

lub odwrotnie :

$$b = \frac{V_k}{3}, \quad a = 3p_k V_k^2, \quad R = \frac{8}{3} \frac{p_k V_k}{T_k}$$

Wielkości  $T_k$ ,  $p_k$  i  $V_k$  nazywamy odpowiednio temperaturą, ciśnieniem i objętością krytyczną.

Stan określony przez  $V_k$ ,  $p_k$ ,  $T_k$  nosi nazwę stanu krytycznego.

Wartości parametrów krytycznych dla kilku substancji:

	$T_k [K]$	$\frac{p_k}{p_0}$	$V_k \left[ \frac{m^3}{mol} \right]$	$\frac{p_k V_k}{RT_k}$
He	5,2	2,26	57,8	0,306
H <sub>2</sub>	33,24	12,8	65	0,305
N <sub>2</sub>	126,25	33,54	90,1	0,292
O <sub>2</sub>	154,78	50,14	78	0,308
CO <sub>2</sub>	304,19	72,85	94,04	0,274
H <sub>2</sub> O	647,3	218,39	56	0,230
Hg	1460±30	1640±50	48	0,65
Li	3200±600	680	66	0,17

Dla  $T > T_k$  równanie (3) ma dla dowolnych wartości  $p$  dwa pierwiastki zespolone i tylko jeden rzeczywisty. Ponieważ rozwiązania zespolone  $V$  są niefizyczne, zatem dla  $p = \text{const}$  istnieje tylko jedna objętość jaką może zajmować 1 mol gazu w temperaturze  $T$ .

Rozpatrzmy temperaturę  $T_1 < T_k$  - dla ustalonego  $p_1$  mamy  $V_1 < V_3 < V_2$  (patrz rys.3). Niech teraz siła zewnętrzna spręża gaz (lub ciecz), zmniejszając dostępną objętość  $V$ :

- na lewo od (1) – sprężanie cieczy prowadzi do dużego wzrostu ciśnienia → mała ściśliwość cieczy
- na prawo od (2) – sprężanie pary nienasyconej wywołuje znacznie mniejszy wzrost ciśnienia
- pomiędzy (1)-(2) następuje zjawisko skraplania pary: przejście gaz → ciecz

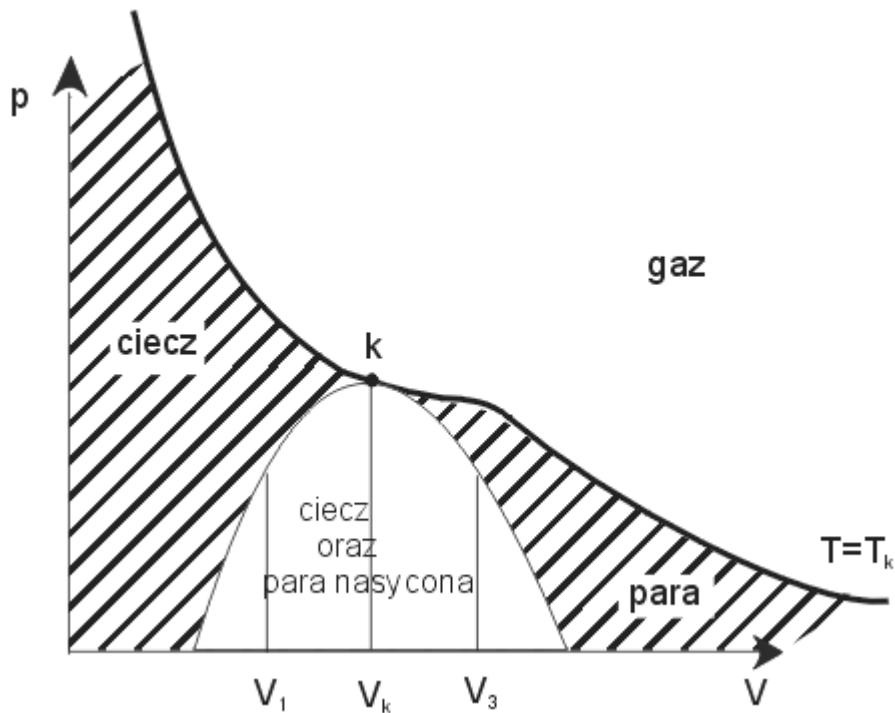
Czy można osiągnąć punkty (A) i (B) ? Otóż tak – ma to miejsce w następujących procesach:

- przejście (2) – (B) – izotermiczne sprężanie pary nie zawierającej ośrodków kondensacji (jony, pyłki) – powstaje para przesycona
- przejście (1) – (A) – izotermiczne rozprężanie cieczy pozbawionej zanieczyszczeń i w naczyniu o wypolerowanych ściankach – powstaje ciecz przegrzana

Oba te stany są nietrwałe i niewielkie zaburzenie może prowadzić do wrzenia w przypadku cieczy przegrzanej lub skraplania (para przesycona).

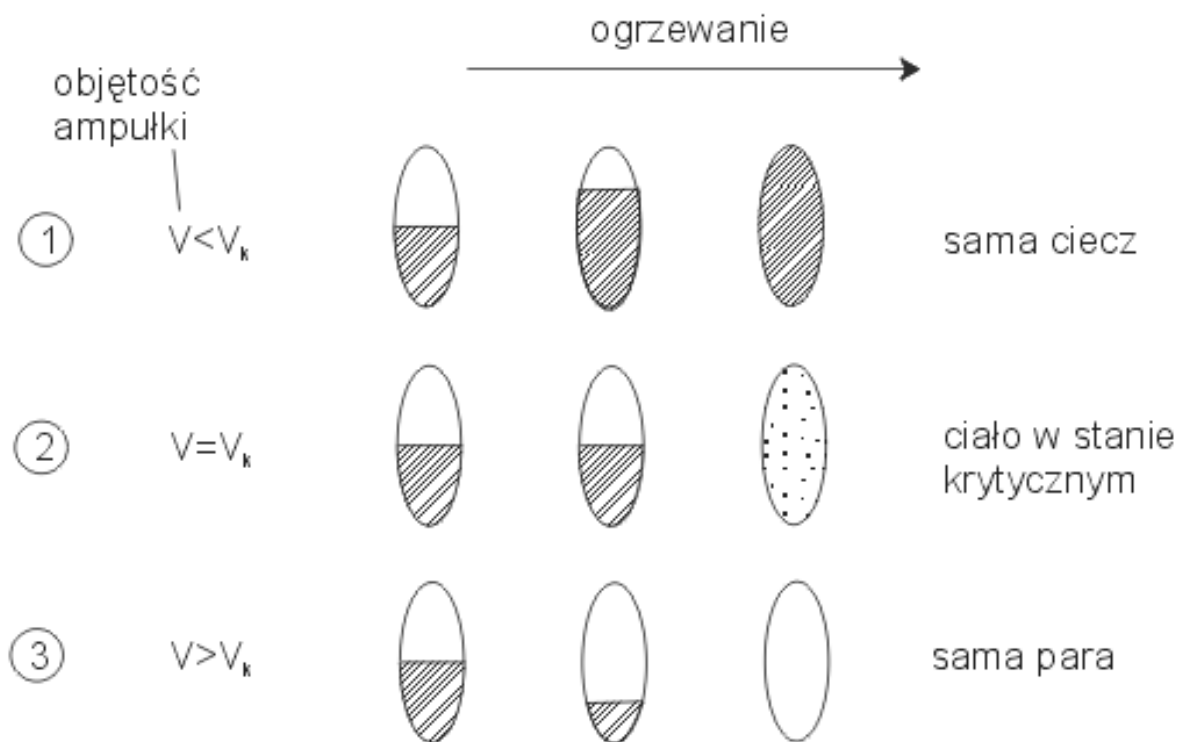


Można zrobić następujący wykres, obrazujący obszary (p,T) w których istnieje dany stan (faza):



Rys.4

Jeśli w ampulce o objętości  $V$  zamkniemy pewną ilość cieczy i zaczniemy ją ogrzewać, to możliwe są następujące przypadki:



Rys.5