

Gaz van der Waalsa

Równanie van der Waalsa zostało wyprowadzone przez holenderskiego chemika Diderika van der Waalsa w roku 1878. Równanie van der Waalsa uwzględnia oddziaływania przyciągające między cząsteczkami gazów oraz objętość własną cząsteczek gazów i stanowi uogólnioną postać równania Clapeyrona.

Zauważmy, że w przemianie izotermicznej prawa strona **równania Clapeyrona** jest stała

$$PV = nRT$$

Gdy uwzględnimy objętość własną n moli gazu to aby zachować stałą wartość iloczynu nRT ciśnienie musi wzrosnąć, tzn.

$$P \uparrow (V - nb) \downarrow = nRT$$

Przyjmijmy, że wzrost (\uparrow) ciśnienia jest proporcjonalny do kwadratu gęstości ρ gazu:

$$(P + \text{constans}\rho^2)(V - nb) = nRT$$

$$\rho = \frac{N}{V}$$

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = nN_A$$

↓

$$\rho = \frac{nN_A}{V}$$

A więc

$$\left(P + \text{constans} \frac{n^2 N_A^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Iloczyn $\text{constans}N_A^2$ to kolejna stała: $\text{constans}N_A^2 = a$. **Równanie van der Waalsa** ma więc następującą postać

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

Stałe a i b są nazywane **stałymi van der Waalsa**. Wyznaczmy ciśnienie jako funkcję objętości

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Uwaga! Równanie van der Waalsa jest równaniem dwuparametrowym i może być zapisane w postaci kubicznej względem objętości gazu V .

Wirialne równanie stanu gazu van der Waalsa

Pomnóżmy obustronnie równanie gazu van der Waalsa

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

przez objętość V jaką zajmuje gaz:

$$PV = \frac{nRTV}{V - nb} - \frac{an^2}{V} = \frac{nRTV}{V \left(1 - \frac{nb}{V}\right)} - \frac{an^2}{V} = \frac{nRT}{1 - \frac{nb}{V}} - \frac{an^2}{V}$$

$$PV = nRT \left(\frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} \right) - \frac{an^2}{V}$$

Przyjmijmy, że

$$x = \frac{nb}{V}$$

$$PV = nRT \left(\frac{1}{1 - x} \right) - \frac{an^2}{V}$$

$$\frac{1}{1 - x} = f(x)$$

Zakładamy, że funkcję $f(x)$ możemy aproksymować (przybliżyć) za pomocą np. wielomianu stopnia drugiego (funkcja kwadratowa):

$$\frac{1}{1 - x} \approx \alpha + \beta x + \gamma x^2$$

Zakładamy, że funkcje występujące po lewej i prawej stronie równania są sobie równe ($x \neq 1$).

W związku z tym ich kolejne pochodne również powinny spełniać ten warunek:

a) pierwsza pochodna

$$\frac{1}{(1-x)^2} \approx \beta + 2\gamma x$$

b) druga pochodna

$$\frac{2}{(1-x)^3} \approx 2\gamma \rightarrow \frac{1}{(1-x)^3} \approx \gamma$$

Obliczmy wartość funkcji $f(x)$ oraz jej pochodnych w punkcie $x = 0$. Otrzymujemy prosty układ trzech równań:

$$1 \approx \alpha$$

$$1 \approx \beta$$

$$2 \approx 2\gamma \rightarrow \gamma \approx 1$$

Otrzymane wartości podstawiamy do równania wyjściowego

$$\frac{1}{1-x} \approx \alpha + \beta x + \gamma x^2 \approx 1 + x + x^2$$

Zakładając, że funkcję $f(x)$ możemy aproksymować (przybliżyć) za pomocą wielomianu stopnia $n = \infty$, otrzymamy

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$$

Wiemy jednak, że

$$x = \frac{nb}{V}$$

↓

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

Stąd równanie gazu van der Waalsa

$$PV = nRT \left(\frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} \right) - \frac{n^2a}{V}$$

może być zapisane w postaci nieskończonej sumy

$$PV = nRT \left(1 + \frac{nb}{V} + \frac{n^2b^2}{V^2} + \frac{n^3b^3}{V^3} + \dots \right) - \frac{n^2a}{V}$$

Opuszczamy nawias okrągły i szukamy wyrażen o wspólnym mianowniku (kolor zielony):

$$PV = nRT + \frac{n^2RTb}{V} + \frac{n^3RTb^2}{V^2} + \frac{n^4RTb^3}{V^3} + \dots - \frac{n^2a}{V}$$

$$PV = nRT + \frac{n^2RTb - n^2a}{V} + \frac{n^3RTb^2}{V^2} + \frac{n^4RTb^3}{V^3} + \dots$$

$$PV = nRT + \frac{n^2(RTb - a)}{V} + \frac{n^3RTb^2}{V^2} + \frac{n^4RTb^3}{V^3} + \dots$$

Powyższe równanie mnożymy obustronnie przez odwrotność liczby moli n

$$\frac{PV}{n} = RT + \frac{n(RTb - a)}{V} + \frac{n^2RTb^2}{V^2} + \frac{n^3RTb^3}{V^3} + \dots$$

↓

$$P \left(\frac{V}{n} \right) = RT + \left(\frac{n}{V} \right) (RTb - a) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 RTb^2 + \left(\frac{n}{V} \right)^3 RTb^3 + \dots$$

Po uwzględnieniu definicji objętości molowej V_n

$$V_n = \frac{V}{n} \rightarrow \frac{n}{V} = \frac{1}{V_n}$$

$$PV_n = RT + \frac{RTb - a}{V_n} + \frac{RTb^2}{V_n^2} + \frac{RTb^3}{V_n^3} + \dots$$

Powyższe równanie możemy zapisać wprowadzając tak zwane **współczynniki wirialne**: A, B, C, D (każdy ze współczynników zależy od temperatury!)

$$A = RT$$

$$B = RTb - a$$

$$C = RTb^2$$

$$D = RTb^3$$

...

$$PV_n = A + \frac{B}{V_n} + \frac{C}{V_n^2} + \frac{D}{V_n^3} + \dots = \frac{A}{V_n^0} + \frac{B}{V_n^1} + \frac{C}{V_n^2} + \frac{D}{V_n^3} + \dots$$

Równanie wirialne gazu van der Waalsa ma postać szeregu potęgowego, w którym współczynniki A, B, C, D, \dots nazywane są **współczynnikami wirialnymi**. W powyższym równaniu najważniejsze są współczynniki wirialne: $A = RT$ oraz $B = RTb - a$. Pozostałe współczynniki mają niewielki wpływ na ogólną postać równania gazu i mogą być zaniedbane (mianowniki kolejnych wyrażeń gwałtownie rosną):

$$PV_n = A + \frac{B}{V_n} + \frac{C}{V_n^2} + \frac{D}{V_n^3} + \dots \approx A + \frac{B}{V_n}$$

W jakiej temperaturze gaz rzeczywisty najbardziej przypomina gaz doskonały? Powinien być spełniony warunek (tylko wtedy otrzymamy klasyczne równanie Clapeyrona):

$$B = 0 \rightarrow RTb - a = 0$$

↓

$$T = \frac{a}{bR} = T_B$$

Temperatura Boyle'a T_B - temperatura, w której gaz rzeczywisty najbardziej przypomina gaz doskonały.