

Gaz van der Waalsa

Eksperymentując z różnymi gazami Johannes Diderik van der Waals (1837 - 1923) zaproponował pewną bardzo użyteczną postać równania stanu, która pozwala przeanalizować niektóre aspekty przejścia fazowego ciecz-gaz. To jest właśnie temat wykładu.

Postać równania stanu

- Jak pamiętamy, gaz idealny to taki, w którym energia oddziaływania molekuł lub atomów tworzących gaz, jest dużo mniejsza niż ich średnia energia kinetyczna czyli $\frac{3}{2}k_B T$, gdzie T jest temperaturą mierzoną w skali bezwzględnej, zaś $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ jest stałą Boltzmanna, która pozwala przeliczyć temperaturę w stopniach na jednostki energii, w tym wypadku $k_B T$ jest wyrażone Joule'ach.
- Równanie stanu gazu idealnego ma postać

$$pV = Nk_B T, \quad (1)$$

gdzie p jest ciśnieniem, V objętością, a N jest liczbą atomów lub molekuł, zależnie od tego czy cząstki gazu są atomami czy molekułami.

- Van der Waals zmodyfikował równanie stanu gazu idealnego następująco

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T, \quad (2)$$

gdzie parametry a i b charakteryzują określony gaz. Wyjaśnijmy fizyczne pochodzenie modyfikacji wprowadzonych przez van der Waalsa.

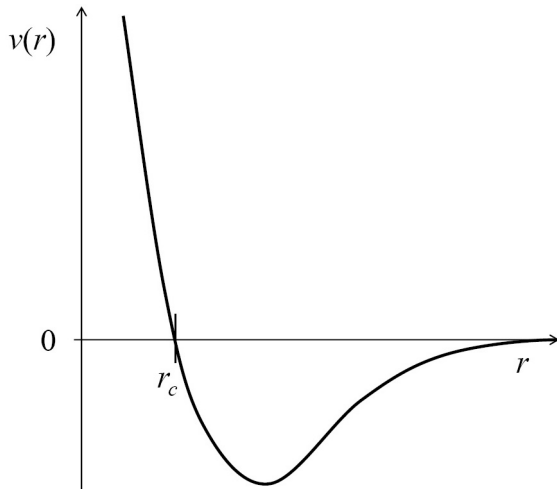
- Rysunek 1 przedstawia typowy kształt energii potencjalnej oddziaływania międzycząsteczkowego. Na małych odległościach występuje silne odpychanie. Mówi się nieraz, że molekuły mają nieprzenikalny twardy rdzeń. Na większych odległościach występuje dosyć słabe przyciąganie, a przy dalszym zwiększaniu odległości oddziaływanie zupełnie wygasa.
- Ze względu na silne krótkozasięgowe odpychanie, molekuły gazu nie mogą poruszać się w całej objętości V zajmowanej przez gaz, lecz tylko w pewnej efektywnej objętości V_{ef} pomniejszonej o łączną objętość twardych rdzeni. Tak zatem

$$V_{\text{ef}} = V - N \frac{4}{3} \pi r_0^3, \quad (3)$$

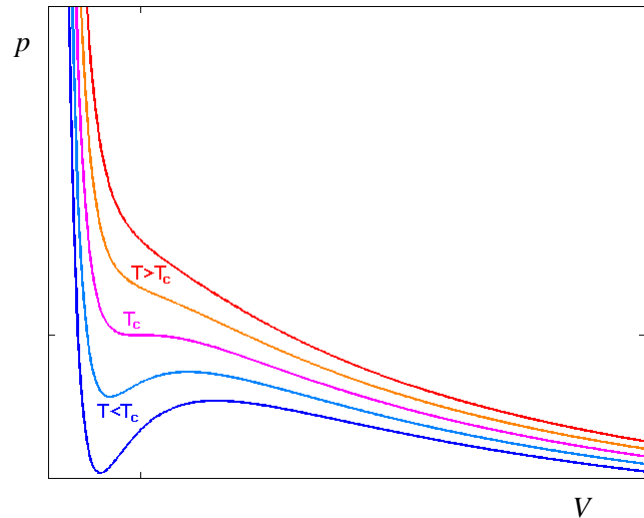
przy czym $r_0 = \frac{1}{2}r_c$. Należy zauważyć, że r z rysunku 1 jest odległością między środkami dwóch oddziaływających molekuł, więc promień twardego rdzenia r_0 jest połową r_c . Parametr b z równania (2) identyfikujemy więc jako $\frac{4}{3}\pi r_0^3$,

- Przyciągająca część oddziaływania międzycząsteczkowego sprawia, że ciśnienie p wywierane przez molekuły na ścianki naczynia jest ciśnieniem kinetycznym p_{kin} – ciśnieniem wynikającym z ruchu cieplnego – pomniejszonym o przyciąganie wzajemne cząsteczek. Poprawka jest proporcjonalna do liczby par przyciągających się molekuł, czyli kwadratu gęstości. Tak zatem piszemy

$$p = p_{\text{kin}} - a \frac{N^2}{V^2}. \quad (4)$$



Rysunek 1: Typowa zależność energii potencjalnej oddziaływania dwóch cząsteczek od odległości między cząsteczkami.



Rysunek 2: Izotermy równania van der Waalsa, czyli ciśnienie jako funkcje objętości przy stałej temperaturze.

- Przyjmując, że p_{kin} i V_{ef} spełniają równanie gazu idealnego (1), otrzymujemy równanie van der Waalsa (2).

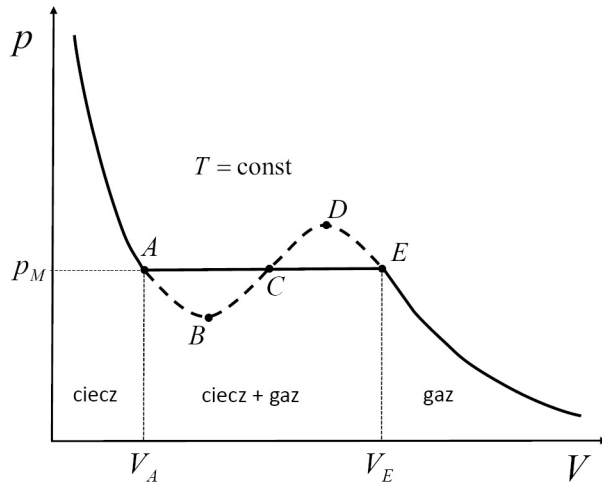
Sprężanie gazu van der Waalsa

- Rysunek 2 przedstawia izotermy równania van der Waalsa (2), czyli wykresy ciśnienia jako funkcje objętości przy stałej temperaturze. Widzimy, że powyżej temperatury krytycznej T_c , ciśnienie monotonicznie spada ze wzrostem objętości. Natomiast dla $T < T_c$ występuje obszar, w którym ciśnienie rośnie przy wzroście objętości, czyli gaz wykazuje ujemną ściśliwość, co zdaje się niefizyczne. Dodajmy, że izotermiczną ściśliwość definiuje się jako

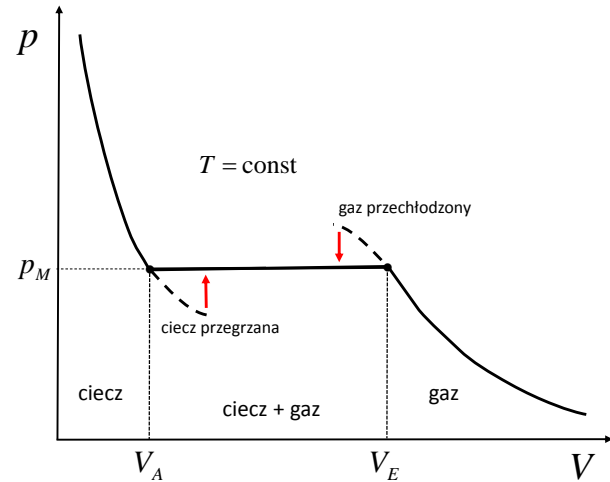
$$\beta_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}. \quad (5)$$

- Obszar ujemnej ściśliwości pojawia się dlatego, że zastosowanie równania van der Waalsa do pewnej ilości substancji milcząco zakłada, że cała ilość substancji jest w jednej fazie: gazowej albo ciekłej. Wiemy już jednak, że w przypadku substancji doświadczających przejść fazowych pierwszego rodzaju możliwa jest koegzystencja faz. Wówczas część substancji występuje w postaci ciekłej, a część w gazowej.
- James Clerk Maxwell zaproponował, aby izotermę wynikającą z równania van der Waalsa zawierającą obszar o ujemnej ściśliwości między punktami B i C pokazanymi na rysunku 3 zastąpić odcinkiem stałego ciśnienia p_M mieszaniny cieczy i gazu, rozciągającym się między punktami A i B .
- Zachodzi pytanie: jak wybrać punkty A i B ? Otóż Maxwell doszedł do wniosku, że należy je wybrać w taki sposób, aby praca wykonywana przy sprężaniu substancji od objętości V_E do V_A była taka sama wtedy, gdy mamy do czynienia z izotermą van der Waalsa, czyli po drodze E, D, C, B, A , jak i wtedy, gdy ciśnienie jest stałe i wynosi p_M , czyli po drodze E, A . Tak zatem ma zachodzić równość

$$\int_{V_E}^{V_A} dV p(V) = p_M (V_E - V_A). \quad (6)$$



Rysunek 3: Konstrukcja Maxwella



Rysunek 4: Izoterma uwzględniająca efekt przegrzania cieczy i przechłodzenia gazu

- Postulat Maxwella oznacza, że pole pod krzywą A, B, C, D, E ma być takie samo jak pole pod odcinkiem prostoliniowym A, B . To z kolei jest równoważne żądaniu, aby pola *włębienia* A, B, C oraz *górkę* C, D, E (widoczne na rysunku 3) były sobie równe.
- Konstrukcję Maxwella uzasadnia się następująco. Zauważamy, że

$$\int_{V_E}^{V_A} dV p(V) = - \int_{F_E}^{F_A} dF = F(T, V_E) - F(T, V_A), \quad (7)$$

gdyż

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (8)$$

gdzie F jest energią swobodną. A ponieważ F jest funkcją stanu, więc całka (7) nie może zależeć od drogi, czyli, w szczególności, wyniki całkowania po drodze E, D, C, B, A oraz drodze E, A powinny być takie same.

Ciecz przegrzana i gaz przechłodzony

- Chociaż fragment izotermy przewidywanej przez równanie van der Waalsa uznaliśmy za nie-fizyczny i zastosowaliśmy konstrukcję Maxwella, aby izotermę zmodyfikować, ów fragment izotermy zdaje sprawę z pewnych rzeczywistych fizycznych efektów.
- Jak już wspomnieliśmy, obszar ujemnej ściśliwości wystąpił dlatego, że stosowanie równania van der Waalsa milcząco zakłada, że cała rozpatrywana substancja występuje zawsze w jednej fazie, nie zaś w mieszaninie faz. Otóż w przyrodzie obserwujemy podobną tendencję.
- Jeśli rozprężamy ciecz i dochodzimy do punktu, w którym powinna pojawić się para, to jej wystąpienie ulega opóźnieniu i przy dalszym rozprężaniu wciąż spada ciśnienie i mamy do czynienia z samą cieczą, którą określamy jako ciecz przegrzana. Jest to stan niestabilny lub, co najwyżej, metastabilny i wystarcza niewielkie zaburzenie, np. mechaniczny wstrząs, aby przegrzana ciecz zamieniła się w mieszaninę cieczy i gazu, czemu towarzyszy wzrost ciśnienia.

- Podobnie się dzieje, gdy sprężamy gaz. Mimo przekroczenia punktu, w którym powinno wystąpić skraplanie gazu zatrzymujące wzrost ciśnienia, to wciąż rośnie i w układzie jest nadal sam gaz tyle, że jest to gaz przechłodzony. Dalsze sprężanie powoduje gwałtowną zamianę przechłodzonego gazu w mieszaninę gazu i cieczy oraz raptowny spadek ciśnienia.
- Realna izoterma wygląda tak jak na rysunku 4, gdzie linią przerywanymi zaznaczono ciecz przegrzaną i gaz przechłodzony, a strzałki mówią o raptownym przejściu do równowagowego stanu koegzystencji faz.

Mikroskopowy obraz przejścia fazowego ciecz-gaz

- Analiza równania van der Waalsa pomaga zrozumieć jakościowo mechanizm przejścia ciecz-gaz. Z cieczą mamy do czynienia wtedy, gdy każda molekula znajduje się w zasięgu działania przyciągających sił wytwarzanych przez molekuly sąsiadujące. Molekuly więc trzymają się razem, lecz, w odróżnieniu od ciała stałego, przemieszczają się względem siebie. Dzięki temu ciecze przyjmują dowolne kształty, lecz wykazują się małą ściśliwością – zmniejszanie objętości powoduje gwałtowny wzrost ciśnienia.
- Z gazem mamy do czynienia wówczas, kiedy poza krótkimi momentami zderzeń molekuly nie oddziałują wzajemnie, bądź oddziaływanie jest znikomo małe.
- Przy przejściu fazowym ciecz-gaz następuje zmiana reżimu. Parowanie cieczy polega na odrywaniu się poszczególnych molekuł od większych ich zgrupowań. Podczas skraplania gazu natomiast, molekuly zbierają się w krople. Mieszanina faz występuje zaś dlatego, że zamiana pewnej porcji cieczy na gaz wymaga dostarczenia energii – w postaci ciepła utajonego – aby pokonać przyciągające oddziaływanie między molekulami.