

Termodynamika – Część 2

Równanie stanu

Równanie stanu gazu doskonałego

Równania stanu gazów rzeczywistych

- rozwinięcie wirialne
- równanie van der Waalsa
- hipoteza odpowiedniości stanów
- inne równania stanu

Równanie stanu ciał stałych i cieczy

- rozszerzalność termiczna

Równania stanu dielektryków i paramagnetyków

Równanie stanu

Równanie stanu – zależność funkcyjna pomiędzy parametrami stanu układu będącego w równowadze termodynamicznej.

Jeśli jednorodna i izotropowa substancja w nieobecności pól zewnętrznych znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, to istnieje związek pomiędzy ciśnieniem p , temperaturą T oraz objętością V , czyli

$$f(p, V, T) = 0.$$

Równanie stanu tego rodzaju nazywane jest termicznym równaniem stanu.

Z faktu istnienia równania stanu $f(V, T, p) = 0$ wynikają następujące związki pomiędzy pochodnymi:

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

oraz

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

Definiujemy:

współczynnik objętościowej rozszerzalności termicznej: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

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

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

Korzystając z powyższych definicji oraz związków pomiędzy pochodnymi otrzymujemy:

$$\alpha = \beta \kappa p$$

(ćwiczenia)

Równanie stanu gazu doskonałego

Gaz doskonały (idealny) – abstrakcyjny układ złożony z punktowych cząstek materialnych, pomiędzy którymi nie ma oddziaływań na odległość i które zderzają się ze sobą doskonale sprężysto (tak jak sprężyste kule).

Zderzenia pomiędzy cząstkami są niezbędne do wytworzenia stanu równowagi termodynamicznej w układzie.

Własności zbliżone do gazu doskonałego mają gazy rozrzedzone, w których energia oddziaływania cząstek jest zanedbywalnie mała w porównaniu z ich energią kinetyczną.

Równanie stanu gazu doskonałego zostało sformułowane w 1834 roku przez francuskiego fizyka Émile Clapeyrona jako uogólnienie empirycznych praw:

prawa Boyle–Mariottea ($pV = \text{const}$, gdy $T = \text{const}$) oraz

prawa Gay–Lussaca ($V/T = \text{const}$, gdy $p = \text{const}$).

Zostało także wyprowadzone w ramach kinetycznej teorii gazów przez Augusta Kröniga w 1856 roku oraz niezależnie przez Rudolfa Clausiusa w 1857 r.

Równanie stanu gazu doskonałego

Równanie stanu gazu doskonałego
(równanie Clapeyrona):

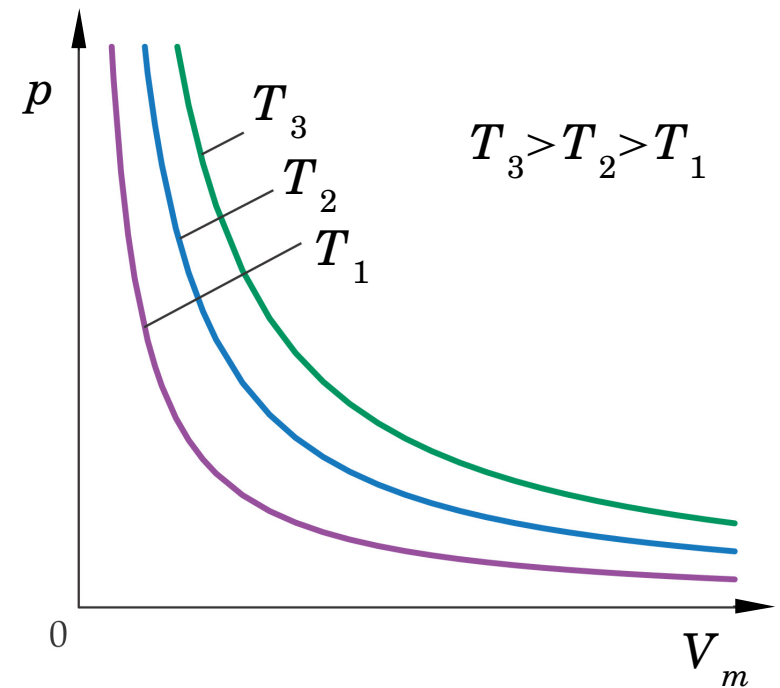
$$pV = nRT$$

lub

$$pV_m = RT$$

gdzie: n – liczba moli gazu
 p – ciśnienie
 V – objętość
 T – temperatura bezwzględna,
 $V_m = V/n$ – objętość molowa,
 R – uniwersalna stała gazowa.

$$R = 8.31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Izotermy gazu doskonałego:
hiperbole $pV_m = RT = \text{const}$
w płaszczyźnie p - V .

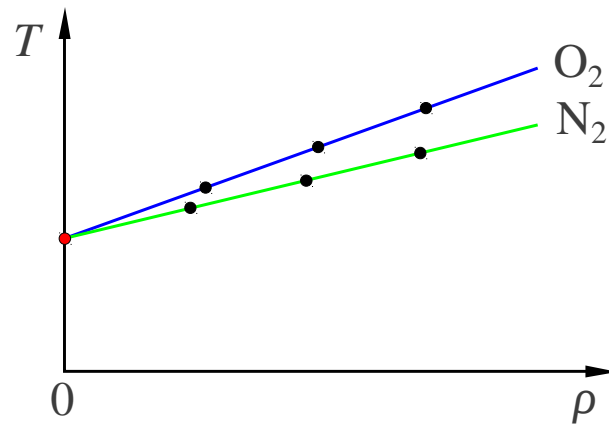
Termometr gazowy

Temperaturę termodynamiczną (w skali Kelvina) można wyznaczać przy pomocy termometru gazowego na podstawie równania stanu gazu doskonałego

$$T = \frac{1}{nR} \lim_{\rho \rightarrow 0} (pV)_T$$

gdzie ρ oznacza gęstość gazu.

W granicy $\rho \rightarrow 0$ gazy rzeczywiste stają się gazami doskonałymi.



Pomiary termometrem gazowym można wykonywać przy stałym ciśnieniu lub przy stałej objętości.

Jeśli $p = const$ to parametrem termometrycznym jest objętość gazu i dla gazu rozrzedzonego $V \propto T$.

Gdy $V = const$ parametrem termometrycznym jest ciśnienie $p \propto T$.

Mieszanina gazów doskonałych

Prawo ciśnień cząstkowych – Prawo Daltona (1801)

Ciśnienie mieszaniny gazów doskonałych nie reagujących ze sobą jest równe sumie ciśnień wywieranych przez poszczególne składniki mieszaniny (ciśnienie cząstkowych):

$$p = \sum_i p_i$$

gdzie p_i jest ciśnieniem składnika i – ciśnienie takie wywierałby ten składnik gdyby został umieszczony osobno w tych samych warunkach objętości i temperatury:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT$$

gdzie n_i jest liczbą moli składnika i .

Ponieważ liczba moli mieszaniny $n = \sum_i n_i$ otrzymujemy:

$$\sum_i p_i = \sum_i \frac{n_i}{V} RT = \frac{1}{V} RT \sum_i n_i = \frac{n}{V} RT = p$$

$$p_i = \frac{n_i}{n} p$$

Równania stanu gazów rzeczywistych

W gazach rzeczywistych występuje oddziaływanie pomiędzy cząstkami (siły van der Waalsa). Obserwujemy odstępstwa od równania Clapeyrona:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1,$$

które można opisać w postaci tzw. **rozwinęcia wirialnego** równania stanu gazów rzeczywistych:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots$$

lub

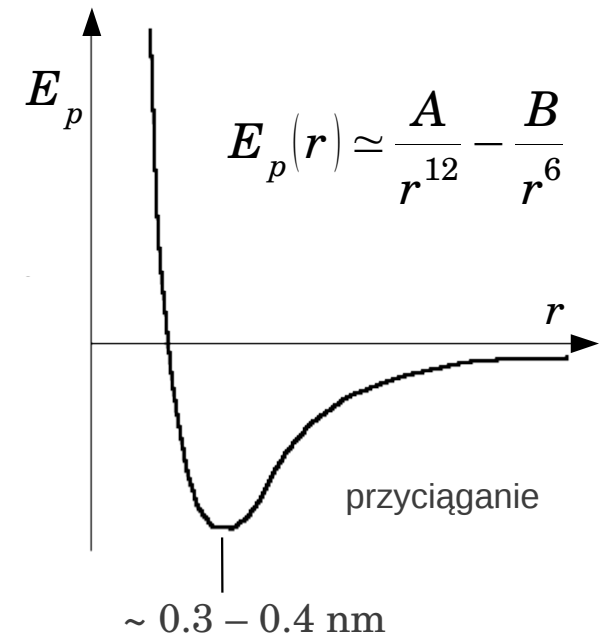
$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + D'(T)p^3 + \dots$$

gdzie $B(T)$, $C(T)$, ... $B'(T)$, $C'(T)$, ... są współczynnikami wirialnymi będącymi funkcją temperatury.

Współczynniki te można wyznaczać doświadczalnie lub obliczać metodami fizyki statystycznej na podstawie założeń o oddziaływaniach pomiędzy cząstkami gazu.

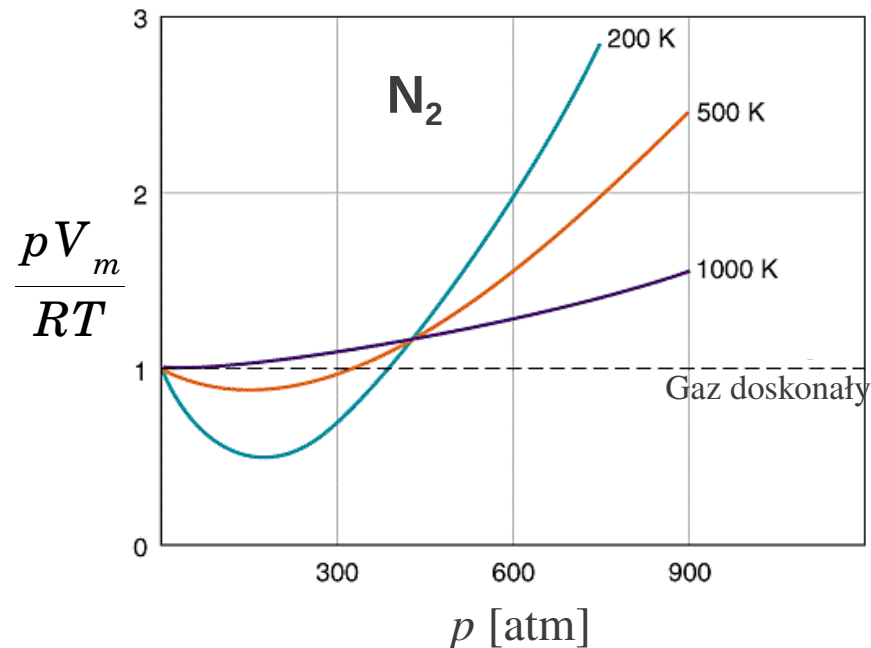
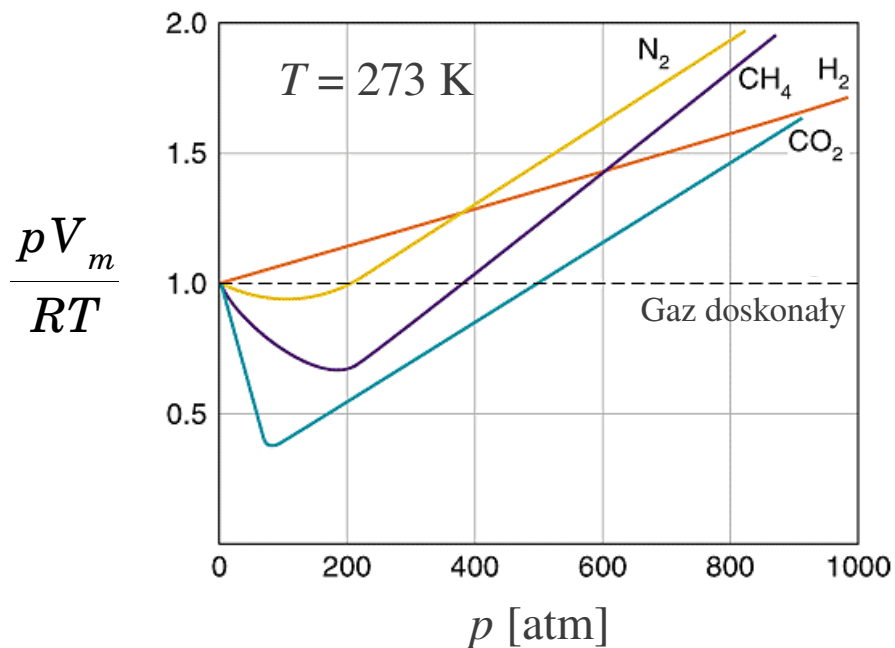
Rozwinięcie wirialne stanowi najogólniejszą postać równania stanu gazów rzeczywistych.

Siły van der Waalsa



Energia potencjalna oddziaływania dwóch cząstek w funkcji ich wzajemnej odległości.

Odchylenia własności gazów rzeczywistych od gazu doskonałego



Gazy takie jak np. wodór, tlen, azot oraz gazy szlachetne w warunkach normalnych mogą być traktowane z dostatecznie dużą dokładnością jako gazy doskonałe.

Na przykład, dla powietrza przy ciśnieniu atmosferycznym, wartości pV_m/RT wynoszą: 0.9809 dla $T = 100$ K oraz 1.00034 dla $T = 500$ K.

Równanie van der Waalsa

W 1873 roku van der Waals zaproponował równanie stanu gazów rzeczywistych w postaci:

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

lub

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

gdzie a i b są parametrami empirycznymi, wyznaczanymi dla danego gazu.



Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)
fizyk holenderski

Nagroda Nobla z fizyki w 1910 za badania równania stanu gazów i cieczy rzeczywistych.

Substancja	a [$\text{Nm}^4 \text{mol}^{-2}$]	b [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$]
He	$0.34 \cdot 10^{-2}$	$23.4 \cdot 10^{-6}$
H ₂	$2.48 \cdot 10^{-2}$	$26.6 \cdot 10^{-6}$
Ar	$13.2 \cdot 10^{-2}$	$30.3 \cdot 10^{-6}$
O ₂	$13.8 \cdot 10^{-2}$	$32.6 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$13.6 \cdot 10^{-2}$	$38.5 \cdot 10^{-6}$
CO ₂	$40.1 \cdot 10^{-2}$	$42.7 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O	$54.8 \cdot 10^{-2}$	$30.5 \cdot 10^{-6}$

Równanie van der Waalsa

Równanie van der Waalsa wprowadza dwie poprawki do równania stanu gazu doskonałego:

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

Poprawka do objętości związana jest ze skończonymi rozmiarami cząstek gazu (silnym odpychaniem na małych odległościach). Stałą b interpretujemy jako efektywną objętość molową zajmowaną przez same cząstki. Jest to objętość niedostępna dla ruchu cząstek. Można pokazać, że jeżeli potraktujemy cząstki gazu jako twarde kulki, każda o objętości Ω , to całkowita objętość niedostępna dla ich ruchu w jednym molu gazu wynosi $b = 4\Omega N_A$.

Poprawka do ciśnienia jest związana z siłami przyciągania działającymi pomiędzy cząstkami na większych odległościach. Odpowiada ona dodatkowemu ciśnieniu wewnętrznemu, które jest proporcjonalne do kwadratu gęstości gazu, czyli odwrotnie proporcjonalne do kwadratu objętości V_m . Współczynnik proporcjonalności $a > 0$ określa efektywną wielkość oddziaływań przyciągających.

Dla gazów silnie rozrzedzonych objętość V_m przyjmuje duże wartości i poprawki stają się mało znaczące – możemy stosować z dobrym przybliżeniem równanie stanu gazu doskonałego.

Wirialna postać równania van der Waalsa

Przekształcając równanie van der Waalsa

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

otrzymujemy kolejno:

$$pV_m - pb + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT$$

$$\frac{pV_m}{RT} = \left(1 - \frac{a}{V_m RT} + \frac{ab}{V_m^2 RT}\right) \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^{-1}.$$

Rozwijając w szereg

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

a następnie mnożąc wyrażenia w nawiasach i grupując wyrazy zawierające te same potęgi objętości otrzymamy ostatecznie:

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

Pierwsze trzy współczynniki wirialne wynoszą:

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

Izotermy van der Waalsa

Dla pewnej temperatury, nazywanej **temperaturą krytyczną**, izoterma w płaszczyźnie p - V posiada punkt przegięcia spełniający warunki:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = 0.$$

Punkt ten jest nazywany **punktem krytycznym**.

Wartości parametrów w punkcie krytycznym można obliczyć korzystając z równania stanu i powyższych warunków.

Dla równania stanu van der Waalsa parametry krytyczne wynoszą:

temperatura krytyczna –
$$T_k = \frac{8a}{27bR}$$

ciśnienie krytyczne –
$$p_k = \frac{a}{27b^2}$$

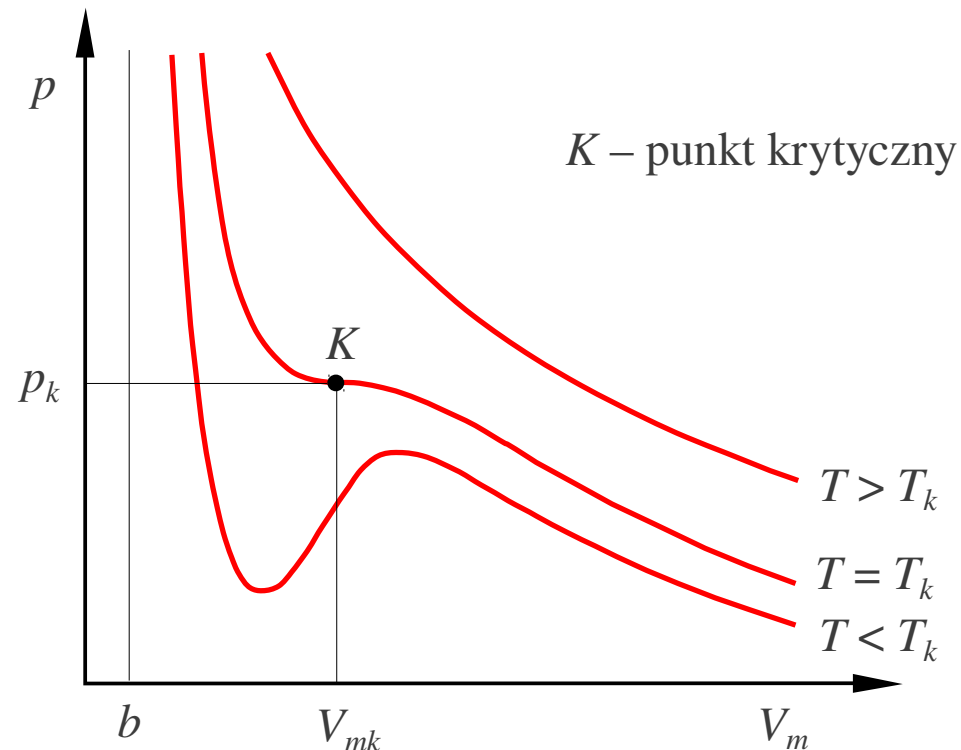
molowa objętość krytyczna –
$$V_{mk} = 3b$$

Stałe a , b , R wyrażone przez parametry krytyczne:

$$b = V_{mk}/3, \quad a = 3p_k V_{mk}^2, \quad R = \frac{8p_k V_{mk}}{3T_k}.$$

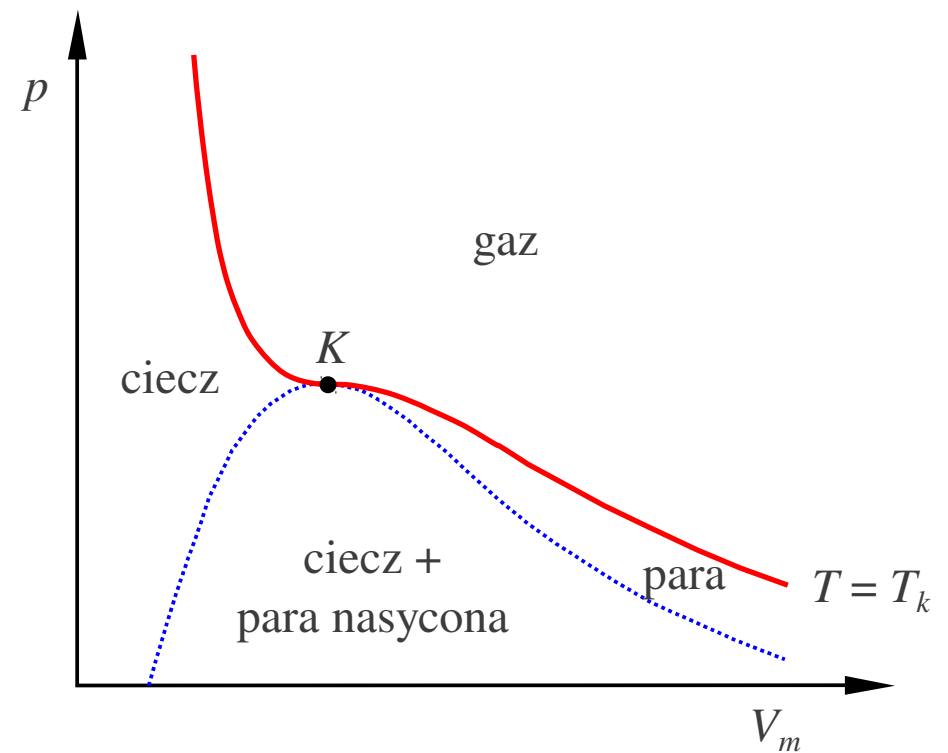
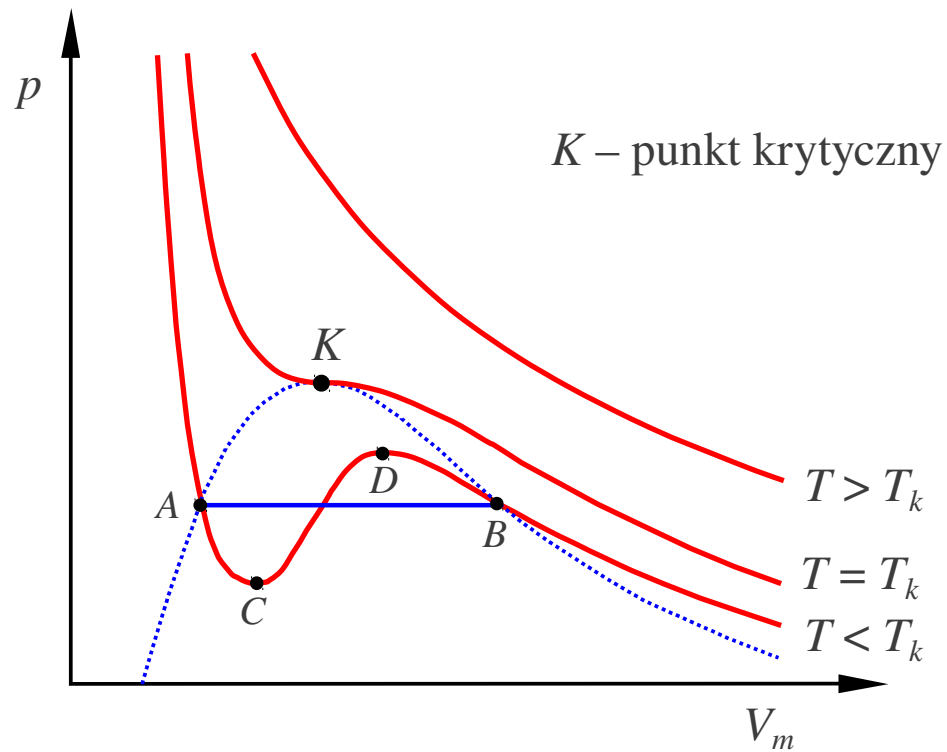
Wielkość $\frac{p_k V_{mk}}{RT_k}$ nazywamy współczynnikiem krytycznym.

Jego wartość wynosi $3/8 = 0.375$ (dla wszystkich substancji).



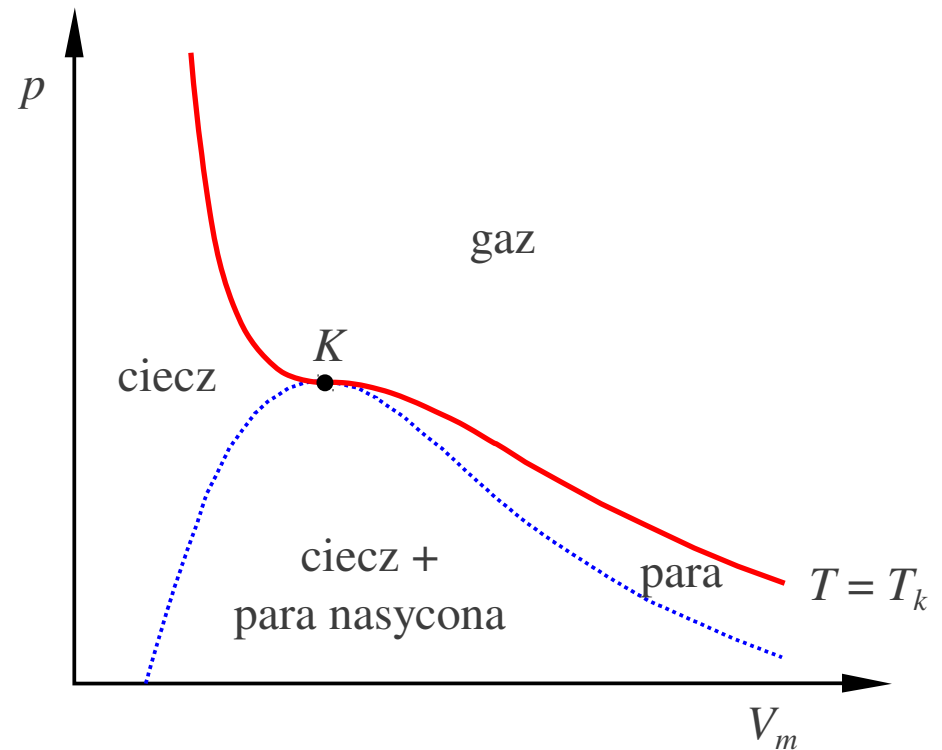
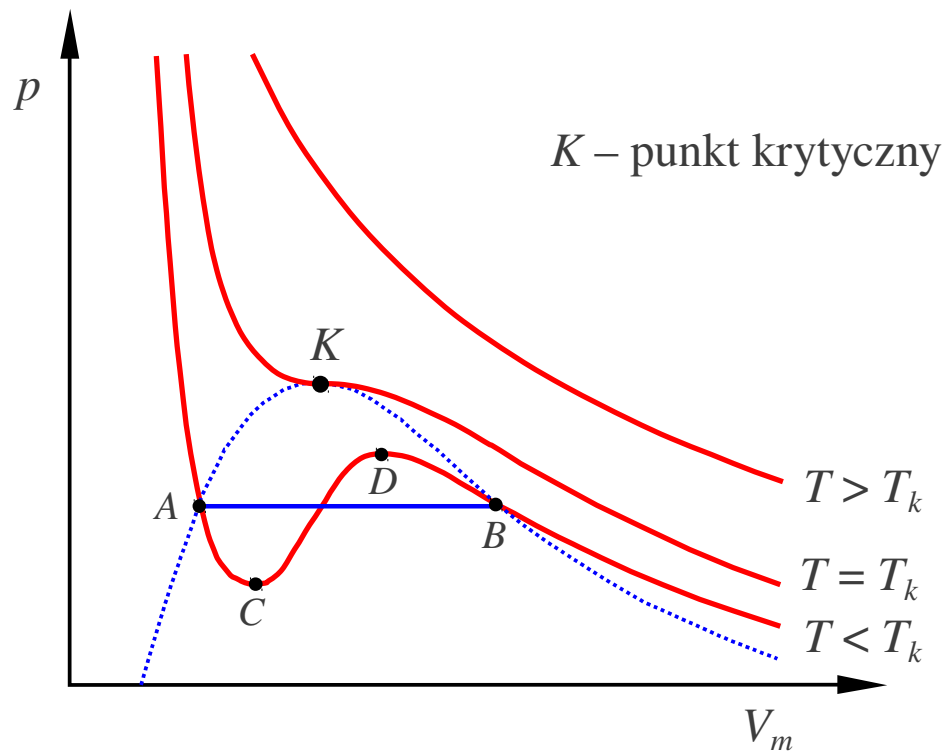
Równanie izotermy:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad T = const$$



Gazy rzeczywiste przy odpowiednio niskiej temperaturze i wysokim ciśnieniu ulegają skraplaniu przechodząc do fazy ciekłej. Równanie van der Waalsa obejmuje swym opisem nie tylko fazę gazową substancji ale także jej fazę ciekłą. Dla temperatur większych od temperatury krytycznej substancja może znajdować się wyłącznie w fazie gazowej. Izotermy dla $T > T_k$ są monotoniczne, a ze wzrostem temperatury zbliżają się do postaci hiperbolicznej.

Dla $T < T_k$ fragment izotermy ($C-D$) posiada dodatnie nachylenie (ujemny współczynnik ściśliwości izotermicznej). Odpowiadające mu stany układu są niestabilne mechanicznie – fluktuacje gęstości ulegają samorzutnemu nasileniu. Układ taki ulegnie rozpadowi na dwie fazy o różnych gęstościach: ciecz oraz parę. Układy jednorodne (jednofazowe) stabilne mechanicznie mogą istnieć w stanach odpowiadających opadającym fragmentom izotermy: na lewo od punktu C w fazie o dużej gęstości i małej ściśliwości (ciecz) oraz na prawo od punktu D w fazie o małej gęstości i dużej ściśliwości (para). Stabilność mechaniczna nie jest warunkiem wystarczającym dla równowagi trwałej.

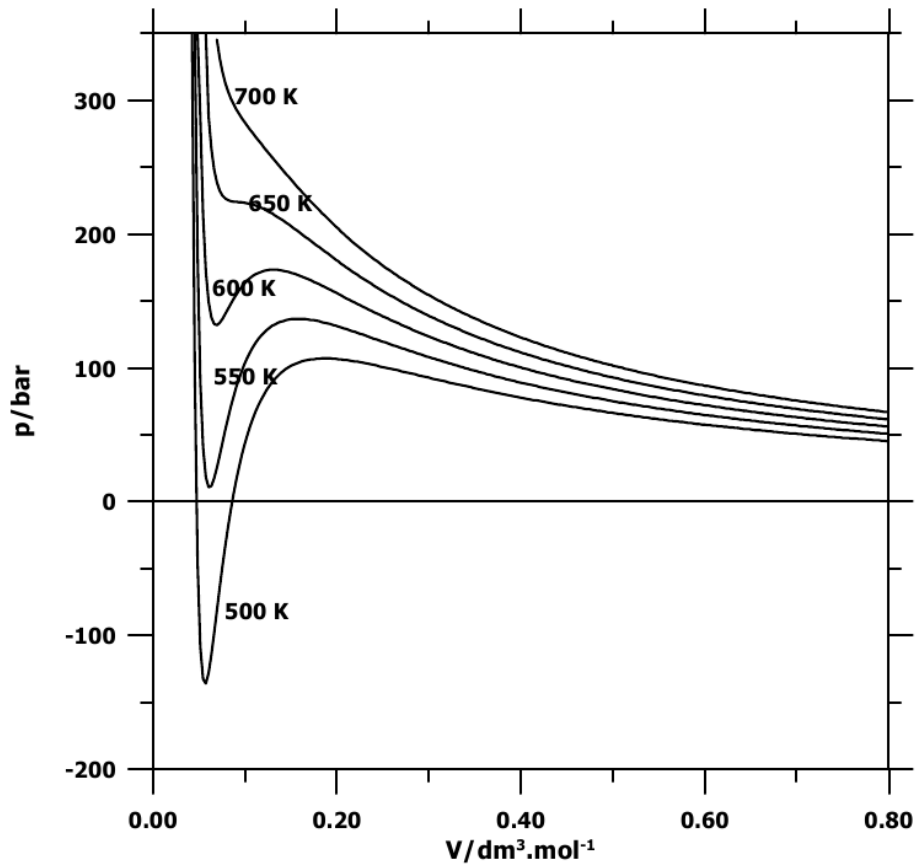


Z obserwacji doświadczalnych wynika, że sprężając izotermicznie parę ($T < T_k$), po przekroczeniu pewnego ciśnienia (punkt B) następuje stopniowa zamiana pary w ciecz przy niezmiennym się ciśnieniu. Układ przechodzi przez stany dwufazowe ilustrowane poziomym odcinkiem $B-A$. W punkcie A kończy się przejście fazowe, cała para zostaje zamieniona w ciecz. W celu uzyskania rzeczywistej izotermy, fragment $A-B$ izotermy van der Waalsa należy zastąpić odcinkiem poziomym. Wartość ciśnienia w czasie przejścia ciecz-gaz, a tym samym lokalizację punktów A i B na izotermie, można wyznaczyć stosując tzw. konstrukcję Maxwella. Zbiór punktów A i B wszystkich izoterm $T < T_k$ wyznacza linię stanowiącą granicę obszaru współistnienia faz. W szczególnych warunkach możliwe jest osiągnięcie przez parę stanów odpowiadających odcinkowi $B-D$, a przez ciecz stanów z zakresu $A-C$. Stany te są stanami metastabilnymi.

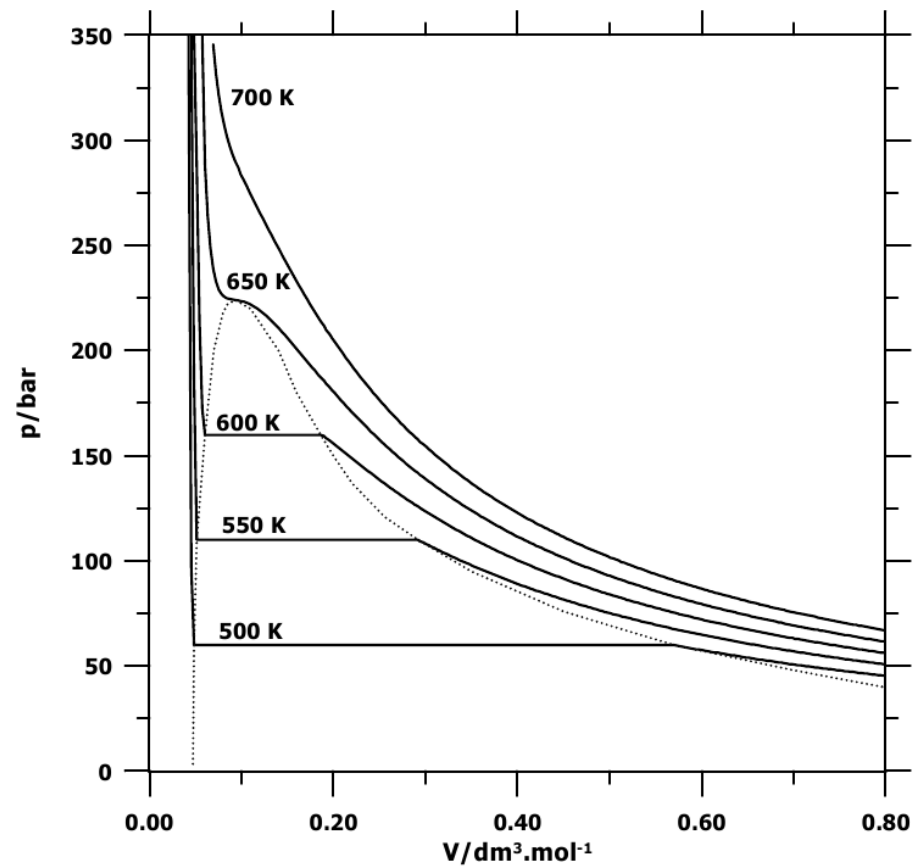
Szczegółowy opis przejść fazowych zostanie przedstawiony na dalszych wykładach.

Izotermy van der Waalsa dla H₂O

Postać matematyczna



Izotermy skorygowane na obecność równowagi cieczi–para.



Hipoteza odpowiedniości stanów

Jeżeli wprowadzimy zamiast zmiennych V_m, p, T następujące **parametry zredukowane**:

$$\omega = V_m / V_{mk} \quad \pi = p / p_k \quad \tau = T / T_k$$

to równanie van der Waalsa przyjmie postać:

$$\left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = 8\tau$$

Równanie to nie zawiera żadnych wielkości charakteryzujących substancję.

Wynika stąd, że:

Jeśli dwie różne substancje mają jednakowe wartości dwóch parametrów zredukowanych, to wartości trzeciego parametru zredukowanego też będą jednakowe.

Stwierdzenie to jest nazywane **zasadą stanów odpowiadających sobie** lub też **hipotezą odpowiedniości stanów**. Ma ono charakter ogólny i oznacza, że równanie stanu wyrażone przez parametry zredukowane $f(\pi, \omega, \tau) = 0$ jest równaniem stanu dla wszystkich substancji.

Każde równanie stanu, które zawiera tylko dwa współczynniki charakteryzujące substancję spełnia tę zasadę.

W rzeczywistości zasada stanów odpowiadających sobie spełniona jest tylko w przybliżeniu dla grupy gazów złożonych z cząsteczek niepolarnych.

Równanie van der Waalsa a dane doświadczalne

Przewidywania ilościowe równania van der Waalsa różnią się istotnie od danych doświadczalnych:

- Dla danej substancji współczynniki a i b w równaniu van der Waalsa są stałe, niezależne od temperatury. Aby uzyskać poprawny opis przebiegu rzeczywistych izoterm, należy dobierać różne wartości tych współczynników w zależności od temperatury.
- Wartość współczynnika krytycznego van der Waalsa jest stała dla wszystkich substancji i wynosi 0.375. W rzeczywistości wielkość ta zależy od rodzaju substancji i jest na ogół mniejsza.

Substancja	T_k [K]	p_k [atm]	V_{mk} [cm ³ mol ⁻¹]	$\frac{p_k V_{mk}}{RT_k}$	← współczynnik krytyczny
Hel	5.2	2.26	57.8	0.306	
Wodór	33.24	12.8	65	0.305	
Azot	126.25	33.54	90.1	0.292	
Tlen	154.78	50.14	78	0.308	
CO ₂	304.19	72.85	94.04	0.274	
H ₂ O	647.3	218.39	56	0.230	
Rtęć	1460 ± 30	1640 ± 50	48	~ 0.65	
Lit	3200 ± 600	680	66	~ 0.17	

- Molowa objętość krytyczna gazu van der Waalsa wynosi $V_{mk} = 3b$. Dla gazów rzeczywistych wielkość ta jest zbliżona do $\sim 2b$.

Inne równania stanu gazów rzeczywistych

Równanie Berthelota:

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

W równaniu Berthelota ciśnienie wewnętrzne zależy od temperatury. Wartość współczynnika krytycznego jest taka sama jak dla równania van der Waalsa i wynosi 0.375, co nie jest zgodne z doświadczeniem. Równanie to nieco lepiej opisuje własności gazów rzeczywistych przy niskich ciśnieniach i temperaturach $T > T_k$.

Równanie Dietericiego:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right)$$

Wartość współczynnika krytycznego wynosi 0.271 i jest bliższa danym doświadczalnym. Równanie Dietericiego lepiej niż równanie van der Waalsa opisuje gazy przy umiarkowanych wartościach ciśnienia.

Inne równania stanu gazów rzeczywistych

Równanie Clausiusa:

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

gdzie:

$$a = \frac{27R^2T_k^3}{64p_k}$$

$$b = V_{mk} - \frac{RT_k}{4p_k}$$

$$c = \frac{3RT_k}{8p_k} - V_{mk}$$

Jest to proste trójparametryczne równanie stanu. Równania tego nie można przedstawić w postaci zredukowanej, niezależnej od wartości parametrów a , b , c . Nie jest zatem zgodne z hipotezą odpowiadających stanów.

Równanie stanu ciał stałych i cieczy

Zmiana objętości ciał stałych i cieczy w pierwszym przybliżeniu zależy liniowo od zmian temperatury i ciśnienia.

Rozwijając funkcję $V = V(T, p)$ w szereg Taylora wokół punktu $T = T_0$ i $p = p_0$ z dokładnością do wyrazów liniowych otrzymujemy:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=p_0} (T - T_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T=T_0} (p - p_0)$$

gdzie $V_0 = V(T_0, p_0)$.

Uwzględniając definicję współczynnika objętościowej rozszerzalności termicznej α oraz współczynnika ściśliwości izotermicznej κ :

$$V = V_0 [1 + \alpha_0 (T - T_0) - \kappa_0 (p - p_0)]$$

Wartości V_0 , α_0 , κ_0 wyznacza się doświadczalnie dla wybranego stanu referencyjnego T_0, p_0 np. dla warunków normalnych.

W praktyce obserwacje rozszerzalności ciał prowadzone są zazwyczaj przy stałym ciśnieniu p_0 (ciśnieniu atmosferycznym), wówczas:

$$V = V_0 \left[1 + \alpha_0 (T - T_0) \right].$$

W przypadku ciał stałych interesować nas może rozszerzalność liniowa.

Zmiany długości następujące przy zmianie temperatury opisujemy w analogiczny sposób:

$$L = L_0 \left[1 + \alpha_{L0} (T - T_0) \right]$$

gdzie α_L jest współczynnikiem rozszerzalności liniowej.

Jeżeli ciało jest jednorodne i izotropowe to $V \sim L^3$, a zatem $\alpha \simeq 3\alpha_L$.

Substancja	α [$10^{-6}/\text{K}$]
woda	210
etanol	1101
rtęć	182
parafina	760
grafit	6.0
diament	3.9
aluminium	69
złoto	42.6
porcelana	9.0

Wartości współczynnika rozszerzalności objętościowej w temperaturze 20°C dla wybranych substancji.

Innego rodzaju równania stanu

Dielektryki

Dla wielu materiałów polaryzacja elektryczna \vec{P} (elektryczny moment dipolowy na jednostkę objętości) jest proporcjonalna do natężenia zewnętrznego pola elektrycznego \vec{E} , gdy nie jest ono zbyt silne. Typowe równanie stanu dielektryka liniowego ma postać:

$$\vec{P} = \left(a + \frac{b}{T} \right) \vec{E}$$

gdzie a , b są parametrami doświadczalnymi.

Paramagnetyki

W substancjach paramagnetycznych polaryzacja magnetyczna \vec{M} (magnetyczny moment dipolowy na jednostkę objętości) jest wynikiem działania zewnętrznego pola magnetycznego \vec{H} .

W ośrodkach paramagnetycznych liniowych, polaryzacja magnetyczna jest proporcjonalna do natężenia pola magnetycznego i odwrotnie proporcjonalna do temperatury bezwzględnej (prawo Curie):

$$\vec{M} = \frac{c}{T} \vec{H}$$

gdzie c jest stałą empiryczną.