

**21. Izotermy gazu rzeczywistego. Model gazu van der Waals'a.**

$$pV = \mu RT \quad \text{równanie stanu gazu doskonałego}$$

Zakres stosowania (zakres zmian parametrów makroskopowych  $p$ ,  $V$ ,  $T$ ) równania stanu gazu doskonałego do gazów rzeczywistych jest w konkretnych przypadkach mniej lub bardziej ograniczony.

Najwyraźniej odstępstwa są widoczne w warunkach:

- dużych koncentracji, gdy objętość samych cząsteczek nie jest do pominięcia przy objętości układu,
- niskich temperatur, kiedy średnia energia  $kT$  jest porównywalna z energią oddziaływań międzycząsteczkowych.

$$v = \frac{V}{\mu} \text{ - objętość molowa} \qquad \frac{v}{N_A} \text{ - objętość przypadająca na 1 cząsteczkę}$$

$$pv = RT \quad \text{r. s. g. d.}$$

$$p(v - b) = RT \quad \text{modyfikacja równania stanu uwzględniająca objętość własną cząsteczek: } b \text{ na 1 mol}$$

Siły oddziaływania między cząsteczkami, które są przyciągające dla większych odległości (rzędu  $10^{-11}$  N lub  $10^{-2}$  eV/Å) i odpychające dla odległości porównywalnych z rozmiarami cząsteczek (cząsteczki nie przenikają się) efektywnie zwiększają ciśnienie jakiemu jest poddany gaz – działają skupiająco na cząsteczki.

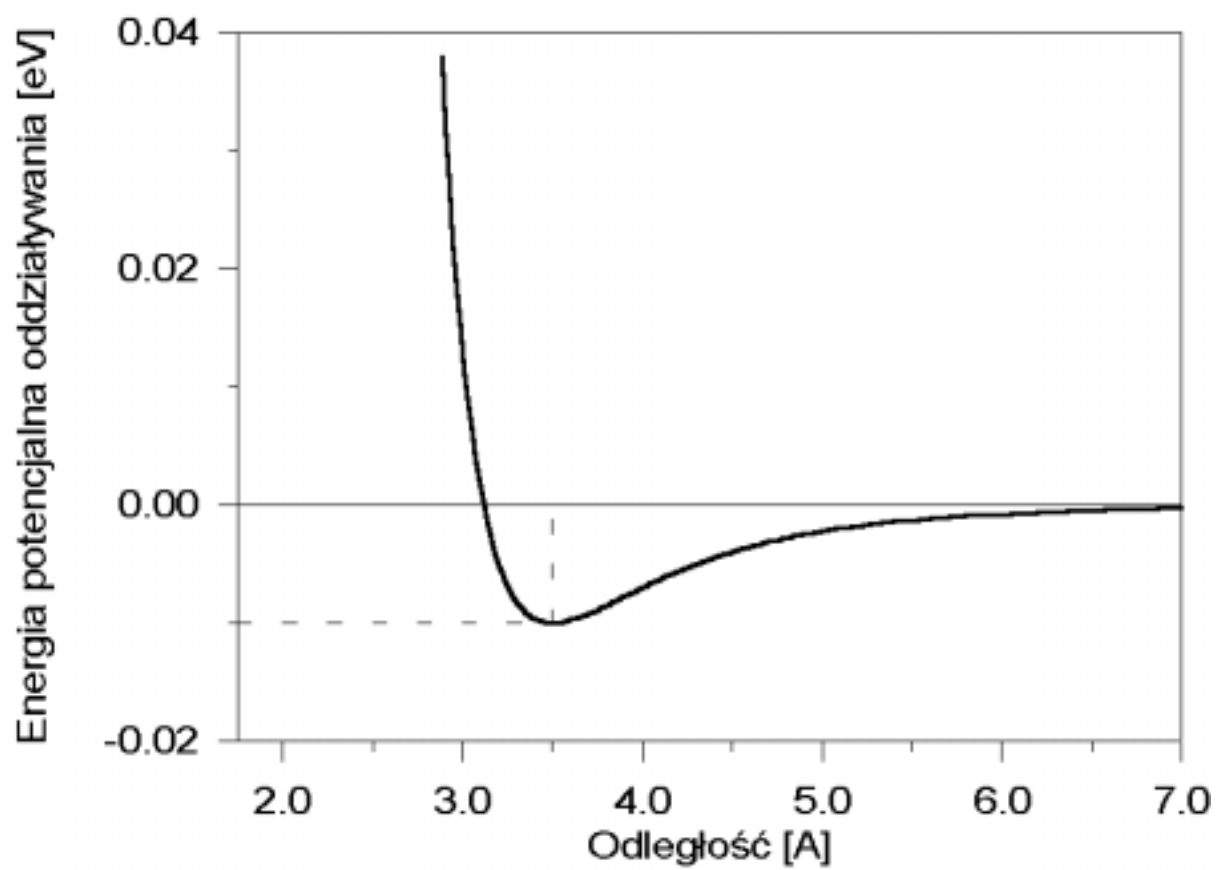
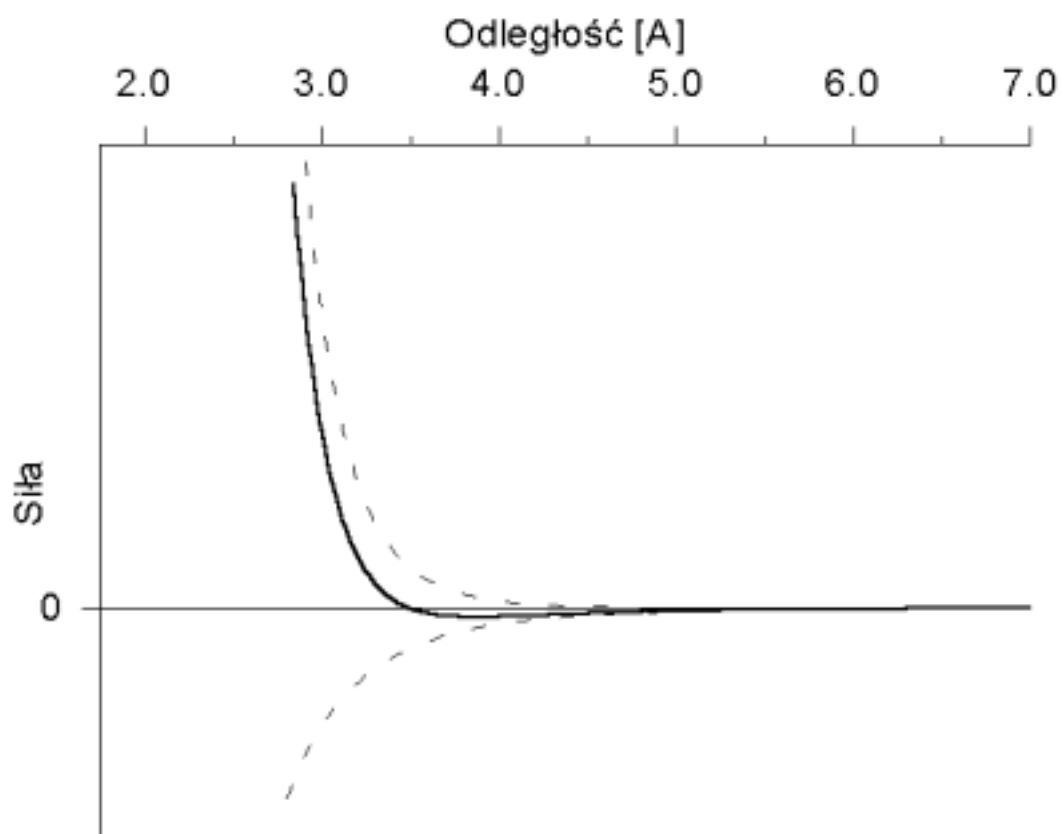
Oddziaływanie między cząsteczkami zależy od koncentracji cząsteczek – rośnie ze wzrostem koncentracji, bo maleją średnie odległości między cząsteczkami.

Wypadkowe oddziaływanie rośnie przy tym z kwadratem koncentracji, bo cząsteczki oddziałują ze sobą wzajemnie (każdy z każdym).

Zatem dodatkowe ciśnienie powinno być proporcjonalne do  $n^2$

$$\Delta p \sim n^2 \sim \frac{1}{v^2} \qquad v = \frac{V}{\mu} = \frac{V}{N} N_A = \frac{N_A}{n}$$

czyli do  $\frac{1}{v^2}$  - odwrotności kwadratu objętości molowej.



Ostatecznie otrzymujemy zmodyfikowane równanie stanu

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

nazywane równaniem stanu gazu van der Waals'a.

