

# ΕΞΙΣΩΣΗ VAN DER WAALS

## ΘΕΩΡΙΑ

### Περιεχόμενα

1. Η εξίσωση Van der Waals
2. Προσέγγιση απωστικού τμήματος
3. Υπολογισμός των ελκτικών δυνάμεων
4. Ισόθερμες Van der Waals
5. Μελέτη ισόθερμων Van der Waals με θερμοκρασία  $T$  μικρότερη της Κρίσιμης  $T_c$
6. Θερμοκρασία πίεση & όγκος στην Κρίσιμη Κατάσταση
7. Πειραματικός προσδιορισμός των σταθερών  $a$  και  $b$  της εξίσωσης VdW
8. Όρια εξίσωσης Van der Waals και αποκλίσεις
9. Ρευστά
10. Θεώρημα Virial
11. Καταστατική εξίσωση Virial
12. Η εξίσωση Van der Waals σε μορφή Virial

# 1. Η εξίσωση Van der Waals

Επειδή η καταστατική εξίσωση εξαρτάται από το είδος και την αλληλεπίδραση των μορίων οι καταστατική εξίσωση ενός πραγματικού αερίου θα είναι προσεγγιστική.

Ο Van der Waals προσέγγισε την απωστική αλληλεπίδραση των μορίων θεωρώντας τις ως σκληρές σφαίρες ενώ οι ελκτικές δυνάμεις έχουν ως αποτέλεσμα την ελάττωση της πίεσης των μορίων κοντά στα τοιχώματα του δοχείου.

Με τις παραδοχές αυτές κατάληξε στην **καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων** η οποία ονομάζεται και **εξίσωση Van der Waals**.

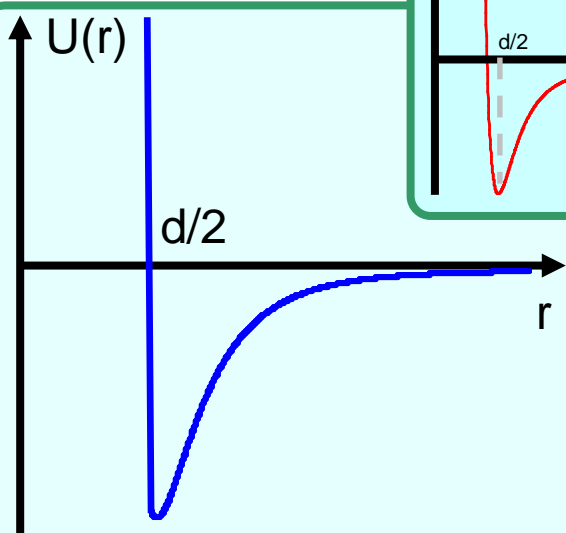
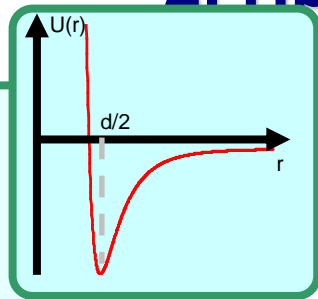
$$\left( P + v^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$$

Η σταθερά  $b$  παριστάνει προσεγγιστικά όγκο που καταλαμβάνουν  $N_A$  μόρια «αν το ένα είναι δίπλα στο άλλο».

Η σταθερά  $a$  εξαρτάται από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, οι οποίες συνεισφέρουν μία πρόσθετη ενεργό πίεση κοντά στα τοιχώματα του δοχείου.

## 2. Προσέγγιση απωστικού τμήματος

Ο Waan der Waals θεώρησε ότι τα μόρια ενός αερίου είναι σκληρές σφαίρες (διαμέτρου  $d$ ) κατά συνέπεια το δυναμικό αλληλεπίδρασης έχει την μορφή του διπλανού σχήματος.



Η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου προέκυψε θεωρώντας τα μόρια σημειακά ( $\nu = 1 \text{ mole}$ ):

$$PV = RT$$

Ο όγκος αυτό αντιπροσωπεύει τον **διαθέσιμο χώρο** που έχουν τα μόρια να κινηθούν και στην περίπτωση σημειακών μορίων ταυτίζεται με τον **όγκο του δοχείου**  $V$ .

Στην πραγματικότητα τα μόρια έχουν διαστάσεις και συνεπώς ο διαθέσιμος όγκος θα είναι ο όγκος του δοχείου που από αυτόν πρέπει να αφαιρέσουμε τον όγκο που δεν είναι προσιτός για την κίνηση των μορίων (λόγω των διαστάσεων τους)  $b$ .

Άρα αν τα μόρια έχουν διαστάσεις τότε η καταστατική εξίσωση πρέπει να τροποποιηθεί ως εξής:

$$P(V - b) = RT$$

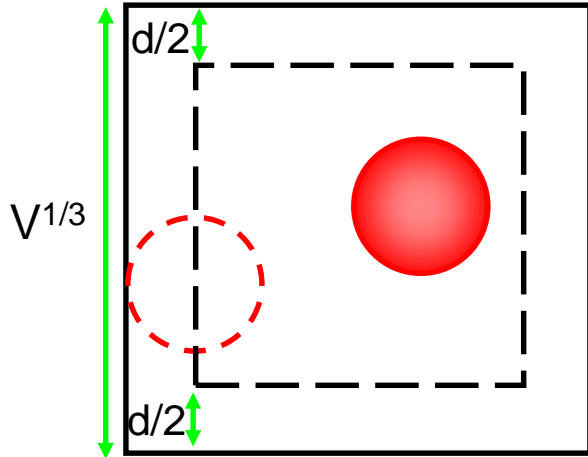
$$P = \frac{RT}{V - b} \quad \text{Όταν } P \rightarrow \infty \Rightarrow V = b$$

Δηλαδή η σταθερά  $b$  είναι ο οριακός όγκος του αερίου αν τα μόρια ήταν τοποθετημένα το ένα δίπλα στο άλλο.

## Προσδιορισμός της σταθεράς $b$

Έστω σε ένα κυβικό δοχείο όγκου  $V$  ακμής  $V^{1/3}$  υπάρχει μόνο 1 μόριο ακτίνας  $d/2$ .

Το μόριο (κέντρο του) μπορεί να κινηθεί σε όλο τον όγκο του δοχείου εκτός από ένα πάχος  $d/2$  που γειτονεύει με τα τοιχώματα του δοχείου.



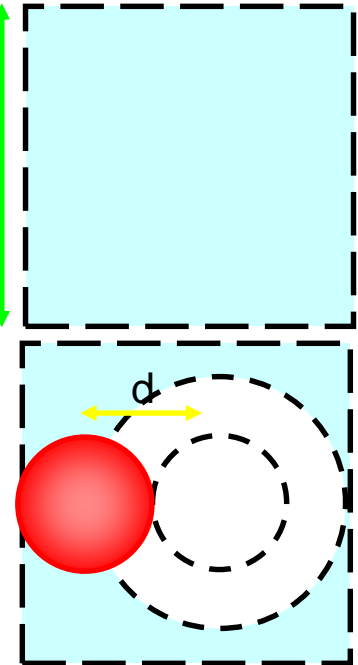
Άρα ο διαθέσιμος όγκος όπου μπορεί να κινηθεί ένα μόριο είναι:

$$(V^{1/3} - d)^3$$

$$V^{1/3} - 2\frac{d}{2}$$

Αν στο δοχείο υπάρχουν δύο μόρια τότε ο διαθέσιμος χώρος που έχει το κάθε μόριο να κινηθεί γίνεται μικρότερος λόγω της παρουσίας του δευτέρου μορίου:

$$(V^{1/3} - d)^3 - \frac{4}{3}\pi d^3$$



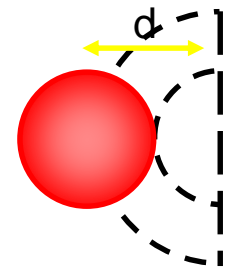
Επομένως για 3 μόρια θα έχουμε:

$$(V^{1/3} - d)^3 - 2\frac{4}{3}\pi d^3$$

Επομένως για  $N_A$  μόρια θα έχουμε:

$$(V^{1/3} - d)^3 - (N_A - 1)\frac{4}{3}\pi d^3 \approx (V^{1/3} - d)^3 - N_A \frac{4}{3}\pi d^3 \quad 4$$

Επειδή σε κάθε κρούση συμμετέχουν 2 μόρια η περιοχή όπου δεν μπορεί να πλησιάσει το ένα στο άλλο δεν είναι όλη η σφαιρική περιοχή αλλά η μισή.



Άρα ο διαθέσιμος όγκος στον οποίο μπορούν να κινηθούν  $N_A$  μόρια θα είναι τελικά ( $N_A \rightarrow N_A/2$ )

$$\left(V^{1/3} - d\right)^3 - N_A \frac{4}{3} \pi d^3 \rightarrow \left(V^{1/3} - d\right)^3 - \frac{1}{2} N_A \frac{4}{3} \pi d^3$$

Ο διαθέσιμος όγκος που προέκυψε έχει πολύπλοκη μορφή με αποτέλεσμα ο Van der Waals να κάνει ακόμη μία προσέγγιση επειδή  $V^{1/3}$  πολύ μεγαλύτερο ( $\sim 10^{-1}$  m) από το  $d$  ( $\sim 10^{-10}$  m) θα έχουμε:

$$\left(V^{1/3} - d\right)^3 - \frac{1}{2} N_A \frac{4}{3} \pi d^3 \approx V - \frac{1}{2} N_A \frac{4}{3} \pi d^3 = V - \frac{1}{2} N_A \frac{4}{3} \pi \frac{2^3}{2^3} d^3 = V - \underbrace{4 N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}_b$$

Άρα, ο διορθωτικός όρος  $b$  είναι ο τετραπλάσιος όρος του όγκου όπου καταλαμβάνουν  $N_A$  μόρια.

$$b = 4 N_A \left[ \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \right]$$

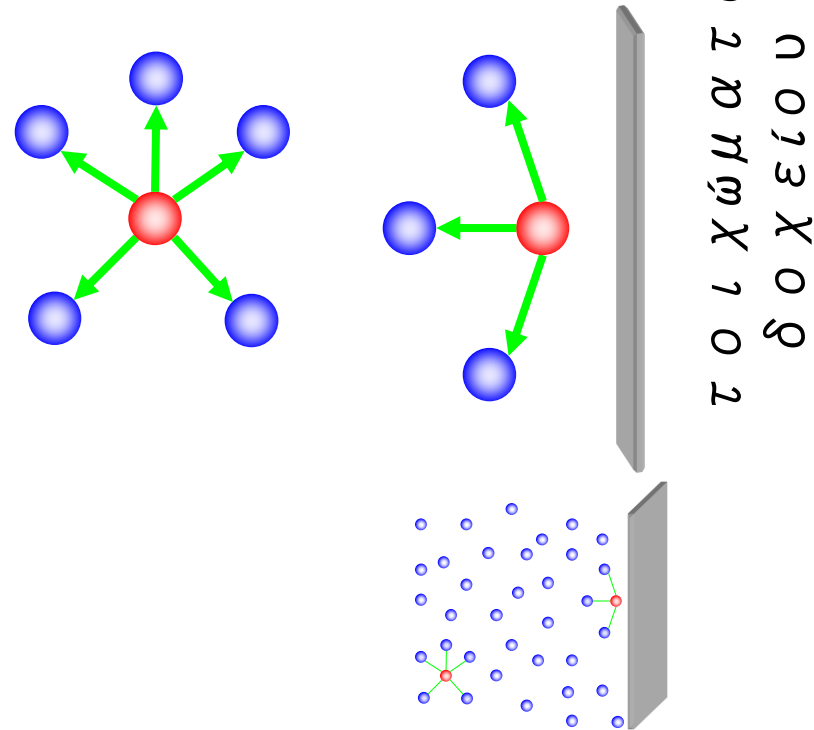
Όταν  $P \rightarrow \infty \Rightarrow V = b$  θα έπρεπε τα μόρια να κολλήσουν το ένα δίπλα στο άλλο, ο όγκος που καταλαμβάνουν είναι μεγαλύτερος από τον συνολικό τους όγκο, λόγω των κενών που υπάρχουν ανάμεσα τους, που προκύπτει  $1.35 < 4$  αλλά δεν έχουμε αποκλίσεις όταν η πίεση δεν είναι πάλι μεγάλη

### 3. Υπολογισμός των ελκτικών δυνάμεων

Επειδή υπάρχουν ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, έχει ως αποτέλεσμα η πίεση στα τοιχώματα του δοχείου να είναι μικρότερη από ότι ένα ιδανικό αέριο.

Αν ένα μόριο βρίσκεται μακριά από τα τοιχώματα του δοχείου, τότε οι ελκτικές δυνάμεις που του ασκούν τα άλλα μόρια αλληλοαναιρούνται.

Αν ένα μόριο βρίσκεται κοντά στα τοιχώματα του δοχείου, υπάρχει μία συνιστώσα ελκτικών δυνάμεων προς το εσωτερικό του δοχείου. Η δύναμη αυτή τείνει να μειώσει την ορμή του μορίου και επομένως η μεταδιδόμενη ορμή στα τοιχώματα του δοχείου, όπως και η πίεση θα είναι μικρότερη (σε σχέση με ένα μόριο που δεν αλληλεπιδράει με τα γειτονικά του (ιδανικό αέριο)).



1 0 1 3 Χ 0 δ  
2 2 0 π ώ Χ 1 0 2

$$\text{Άρα: } P = \frac{RT}{V-b} \rightarrow P = \frac{RT}{V-b} - \Delta P$$

Η δύναμη που ασκείται στα μόρια κοντά στα τοιχώματα του δοχείου είναι ανάλογη της συγκέντρωσης τους  $n$

Ο αριθμός των μορίων που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα του δοχείου είναι και αυτός ανάλογος της συγκέντρωσης τους  $n$

$$\Delta P \propto n^2 \propto \frac{1}{V^2} = \frac{\alpha}{V^2}$$

Η τιμή της σταθερά αναλογίας  $\alpha$  εξαρτάται από το χαρακτήρα των ελκτικών δυνάμεων ανάμεσα στα μόρια.

Η καταστατική εξίσωση των αερίων ή εξίσωση Van der Waals δίνεται από τη σχέση:

$$\left( P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \text{για 1 mole}$$

$$\left( P + v^2 \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - vb) = vRT \quad \text{για n moles}$$

Η σταθερά  $\alpha$  εξαρτάται από το χαρακτήρα των ελκτικών δυνάμεων ανάμεσα στα μόρια.

Η σταθερά  $b$  παριστάνει τον όγκος ενός mole αερίου, δηλαδή τον όγκο όπου δεν μπορούν να κινηθούν τα μόρια.

Οι σταθερές  $\alpha$  και  $b$  είναι διαφορετικές για κάθε υλικό.



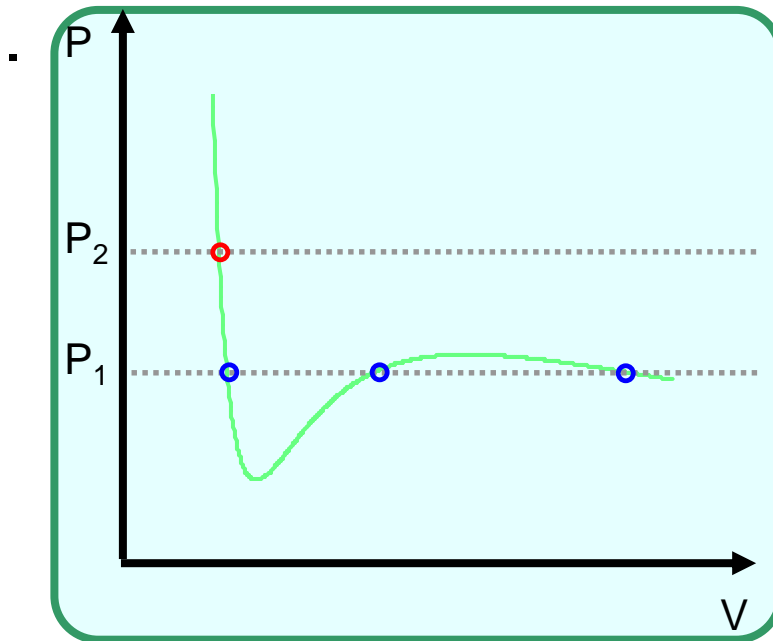
## 4. Ισόθερμες Van der Waals

Η εξίσωση Van der Waals για 1 mole είναι:

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

και μπορεί να γραφεί στη μορφή πολυώνυμου τρίτου βαθμού ως προς τον όγκο  $V$ .

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \frac{\alpha}{P}V - \frac{\alpha b}{P} = 0$$



Για δεδομένη θερμοκρασία  $T$ , ο όγκος  $V$  για τις διάφορες τιμές τις πίεσης μπορεί να έχει μία ή τρεις πραγματικές ρίζες. Με άλλα λόγια οι ισόθερμες Van der Waals θα τέμνουν την ευθεία  $P = \text{const}$  σε **ένα** ή **τρία** σημεία.

Η μορφή των ισόθερμων που προκύπτουν από την εξίσωση Van der Waals φαίνεται στο σχήμα

Περίπτωση 1  $T > T_c$  π.χ.  $T_4$

Σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Έχουν μόνο 1 σημείο τομής με τις ευθείες  $P = \text{const}$ . Το αέριο είναι μη υγροτοποιούμενο (ακόρεστο)

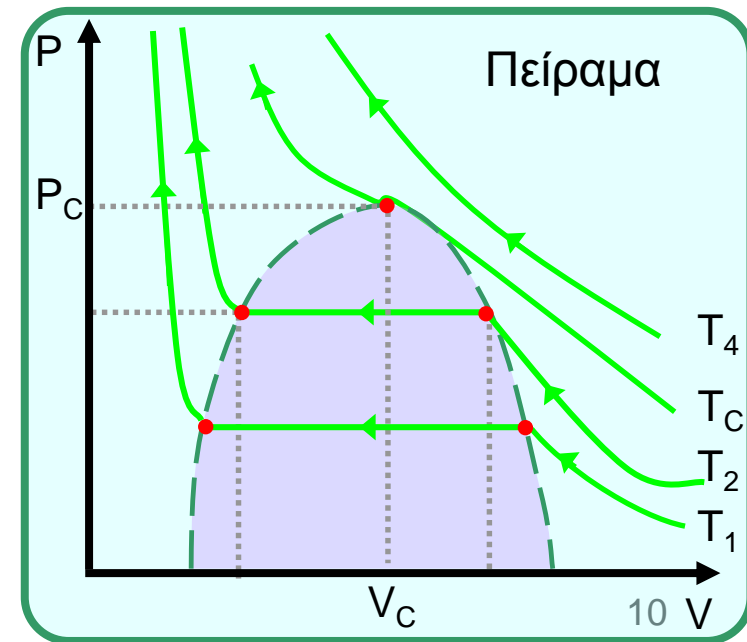
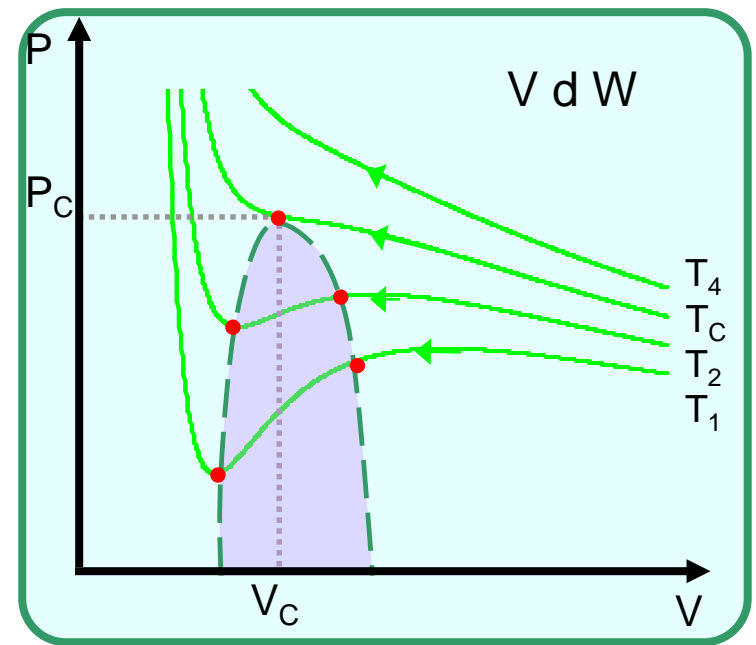
Περίπτωση 2  $T = T_c$

Η ισόθερμη με την κρίσιμη θερμοκρασία χωρίζει τις ισόθερμες που τέμνουν σε κάποια περιοχή τις ευθείες  $P = \text{const}$  σε 3 σημεία από αυτές που τις τέμνουν μόνο σε ένα σημείο.

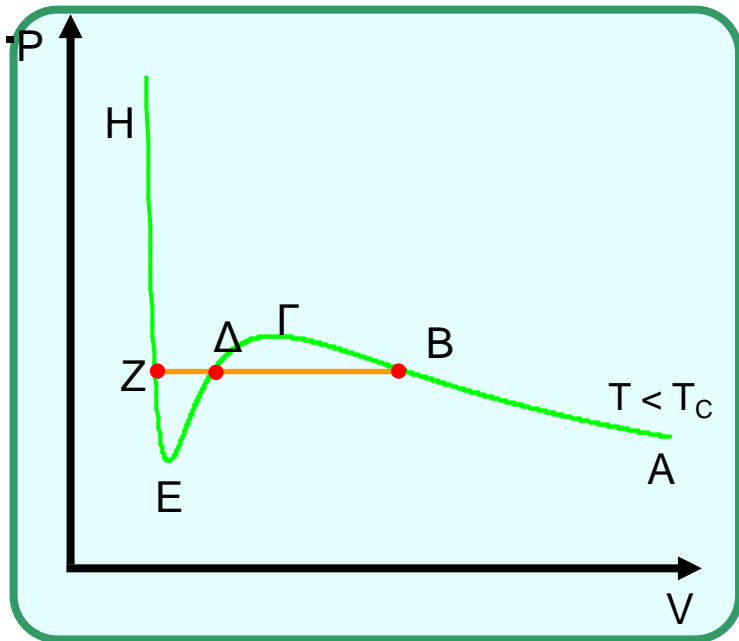
Περίπτωση 3  $T < T_c$  π.χ.  $T_1$

Αυτές τέμνουν σε κάποια περιοχή τις ευθείες  $P = \text{const}$  σε 3 σημεία και διαφέρουν με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Το αέριο μπορεί να υγροποιηθεί (να γίνει κορεσμένο)



## 5. Μελέτη ισόθερμων Van der Waals με θερμοκρασία $T$ μικρότερη της Κρίσιμης $T_c$



Οι ισόθερμες με  $T < T_c$  είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα στις περιοχές AB (αέριο) και ZE (υγρό) διαφέρουν όμως στην περιοχή όπου συνυπάρχουν οι δύο φάσεις ΒΓΔΕΖ.

Στην περιοχή ΕΔΓ η κλίση της καμπύλης είναι θετική, δηλαδή ισχύει:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T > 0$$

Αυτό σημαίνει, ότι με την αύξηση του όγκου του συστήματος αυξάνει και η πίεση. Κατά συνέπεια στην περιοχή ΕΔΓ το σύστημα **ΔΕΝ** μπορεί να βρεθεί σε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας.

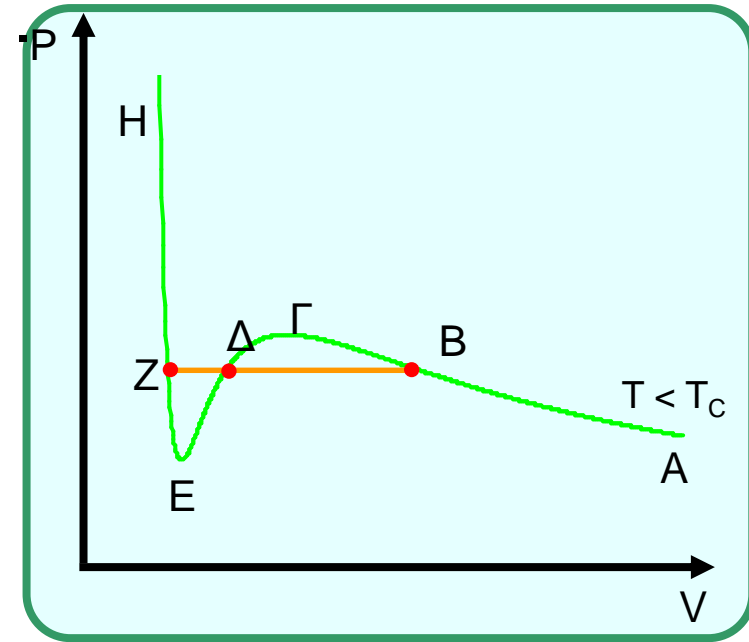
Αν βρισκόμαστε στην περιοχή αυτή και αυξήσουμε ελάχιστα την πίεση τότε θα αυξηθεί ο όγκος και το σύστημα θα φτάσει μέχρι την κατάσταση Β όπου εκεί η κλίση είναι αρνητική (ευσταθής ισορροπίας).

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0$$

Αντίθετα αν ελαττώσουμε ελάχιστα την πίεση τότε θα μειωθεί ο όγκος και το σύστημα θα φτάσει μέχρι την κατάσταση Ε όπου και εκεί έχουμε ευσταθής ισορροπίας.

**Πειραματικά** όμως η ισόθερμη στην περίπτωση όπου περνάει από την κατάσταση των δύο φάσεων είναι οριζόντια γραμμή, άρα η μετάβαση του συστήματος από την περιοχή ΑΒΓ (ευσταθής ισορροπία σε κάθε σημείο) στην περιοχή ΕΖΗ θα γίνεται μόνο όταν η γραμμή είναι οριζόντια (γιατί ΕΔΓ έχει αρνητική κλίση).

Το ύψος όμως όπου θα επιλέξουμε να βρίσκεται η γραμμή αυτή η οποία θα επιτρέπει την μετάβαση και θα συμφωνεί τελικά με τα πειραματικά αποτελέσματα πρέπει να ικανοποιεί μία συνθήκη.



Το πέρασμα από το σημείο Z στο σημεία B μπορεί να γίνει θεωρητικά με 2 τρόπους:

Είτε να ακολουθήσουμε την ευθεία γραμμή ZΔB

Είτε να ακολουθήσουμε την καμπύλη ZΕΔΓΒ που δεν είναι ευσταθείς, όμως σε κάθε σημείο θα γνωρίζουμε την πίεση τον όγκο την εντροπία κ.λ.π.

Υποθέτουμε ότι και οι δύο διαδρομές που θα ακολουθήσουμε μπορεί να γίνουν με αντιστρεπτό τρόπο.

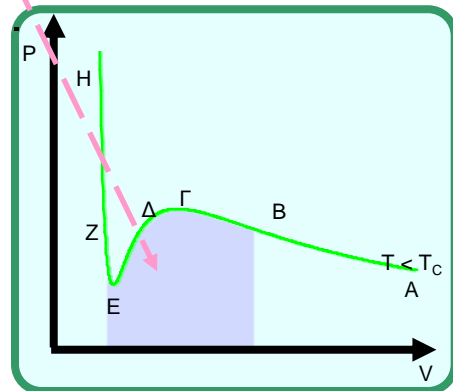
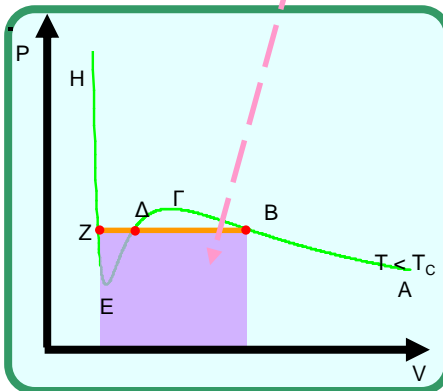
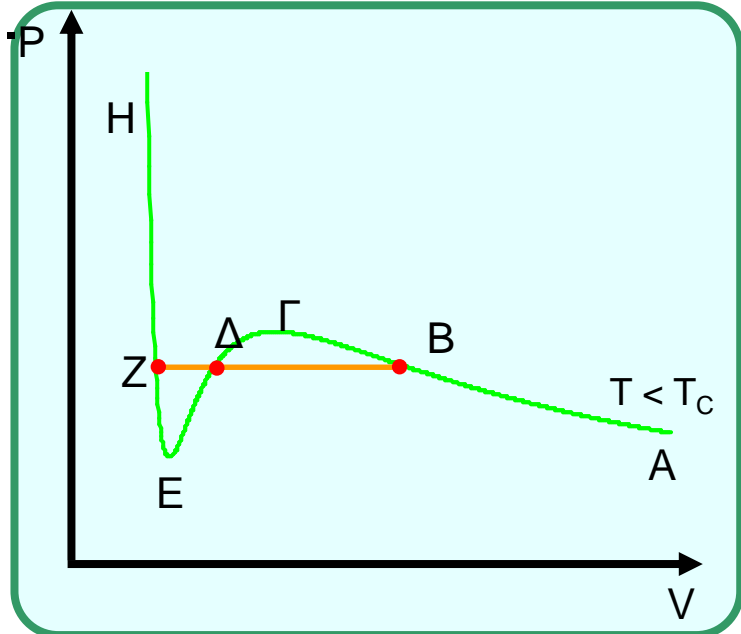
Η εντροπία είναι καταστατικός μέγεθος και δεν εξαρτάται από την διαδρομή, άρα θα ισχύει (εφόσον οι διαδικασίες είναι αντιστρεπτές):

$$\Delta S_{ZAB} = \underbrace{\Delta S_{ZE\Delta\Gamma B}}_{S_B - S_Z} \Rightarrow \int_{ZAB} \frac{\delta Q}{T} = \int_{ZE\Delta\Gamma B} \frac{\delta Q}{T} \quad T = \text{const} \Rightarrow$$

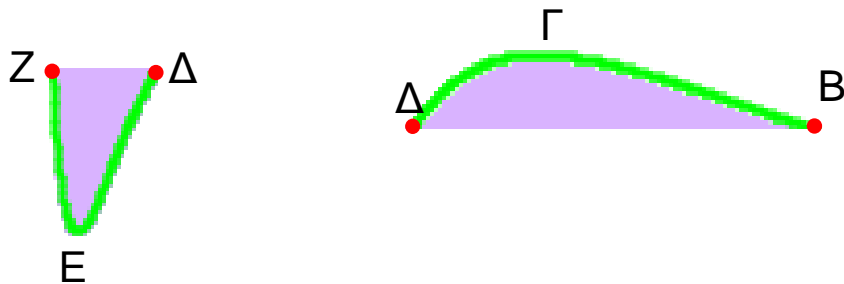
$$\int_{ZAB} \delta Q = \int_{ZE\Delta\Gamma B} \delta Q \quad \delta Q = dU + PdV \Rightarrow$$

$$\Delta U_{U_B - U_Z} + \int_{ZAB} PdV = \Delta U_{U_B - U_Z} + \int_{ZE\Delta\Gamma B} PdV \Rightarrow \int_{ZAB} PdV = \int_{ZE\Delta\Gamma B} PdV$$

Δηλαδή τα επόμενα εμβαδά να είναι ίσα



Και για να συμβαίνει αυτό πρέπει η ευθεία γραμμή να επιλέγεται στο ύψος όπου τα εμβαδά του σχήματος είναι ίσα.

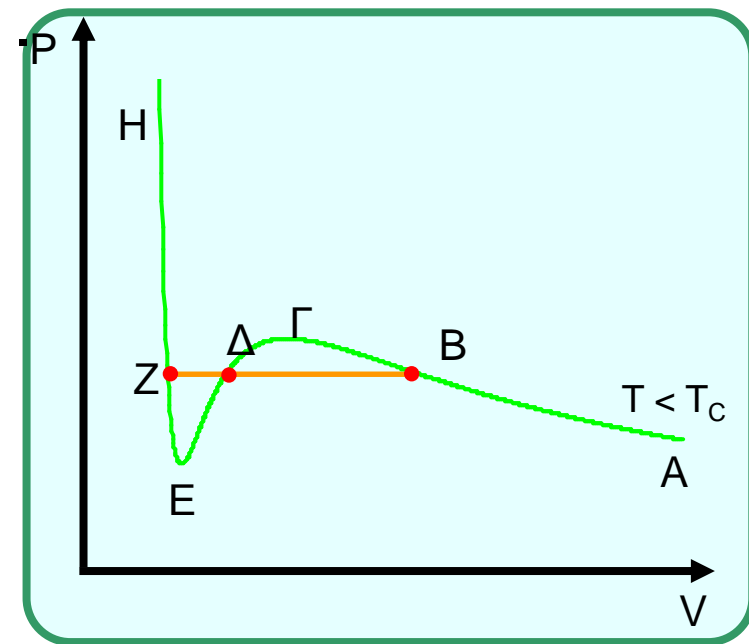


$$\int_{Z\Delta B} PdV = \int_{ZE\Delta\Gamma B} PdV \Rightarrow \int_{ZE\Delta} PdV = \int_{\Delta\Gamma B} PdV$$

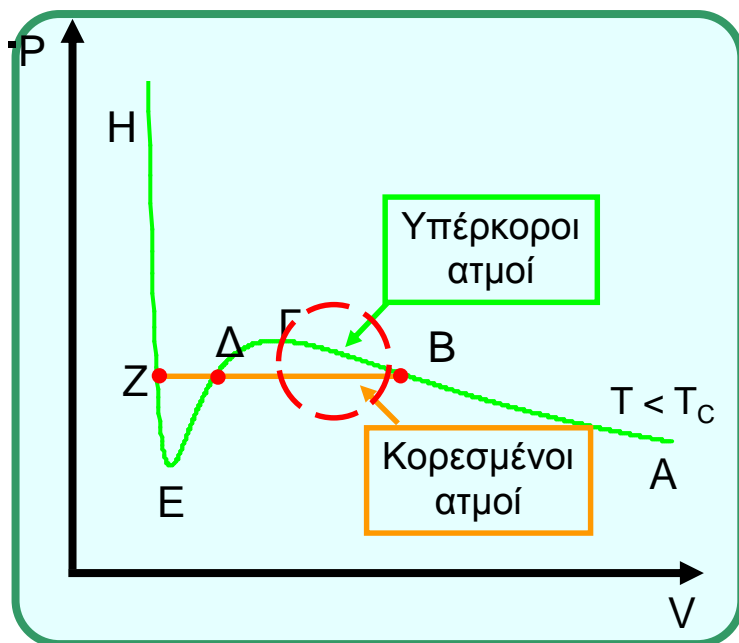
## Παρατηρήσεις

Το τμήμα AB θα περιγράψει την αέρια κατάσταση ενώ το ZH την υγρή

Η Περιοχή ΓΔΕ αποτελείται από καταστάσεις μη ευσταθούς ισορροπίας και για να αποφευχθεί αυτό θα συνδέουμε με μία ευθεία γραμμή τα σημεία B, Z με την προϋπόθεση ότι τα εμβαδά BΓΔ με ΔZE είναι ίσα.



Αντίθετα η περιοχή ΒΓ και ΕΖ περιγράφονται από ευσταθείς καταστάσεις διότι η κλίση είναι αρνητική.  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$



Αν στους υπέρκορους ατμούς προσθέσουμε ιόντα τότε παρατηρείται το φαινόμενο της υγροποίησης

Αυτό σημαίνει ότι και πειραματικά θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν οι καταστάσεις που βρίσκονται στα σημεία ΒΓ και ΕΖ .

Για να επιτευχθεί μία κατάσταση στην περιοχή ΒΓ όπου η ουσία θα βρίσκεται στην αέρια κατάσταση δίχως να έχει υγροποιηθεί θα πρέπει να είναι απόλυτα καθαρή (π.χ. υδρατμοί). Αυτή πρέπει να ψυχθεί και να φτάσει σε συνθήκες που περιμένουμε υγροποίηση αλλά αυτή δεν παρατηρείται. Αν συνεχίσουμε να ψύχουμε ακόμα το αέριο αυτό θα παραμένει ακόμα στην αέρια κατάσταση. Η πίεση όμως των ατμών σε αυτήν την κατάσταση θα είναι μεγαλύτερη από την πίεση των κορεσμένων ατμών με την ίδια θερμοκρασία και για αυτό το λόγο ονομάζονται **υπέρκοροι ατμοί**.





## 6. Θερμοκρασία πίεση & όγκος στην Κρίσιμη Κατάσταση

Για  $T > T_c$  οι ισόθερμες έχουν 1 σημείο τομής με τις ευθείες  $P = \text{const}$ .

Όταν  $T < T_c$  οι ισόθερμες τέμνουν σε κάποια περιοχή τις ευθείες  $P = \text{const}$  σε 3 σημεία. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας τα τρία αυτά σημεία πλησιάζουν μέχρι να ταυτιστούν όπου εκεί είναι και η κρίσιμη θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει μία τριπλή πραγματική ρίζα.

$$V^3 - \left( b + \frac{RT_c}{P_c} \right) V^2 + \frac{\alpha}{P_c} V - \frac{\alpha b}{P_c} = 0$$

Για την κρίσιμη θερμοκρασία εφόσον έχουμε τριπλή ρίζα η εξίσωση Van der Waals θα είναι τέλειο τετράγωνο:

$$(V - V_c)^3 = V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0$$

Εξισώνοντας τους συντελεστές θα έχουμε:

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c}$$

$$3V_c^2 = \frac{\alpha}{P_c}$$

$$V_c^3 = \frac{\alpha b}{P_c}$$

⇒

$$V_c = 3b$$

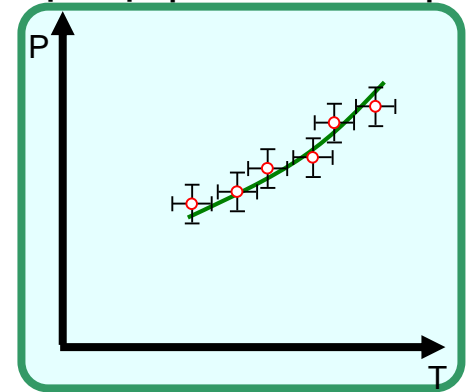
$$P_c = \frac{\alpha}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8\alpha}{27Rb}$$

## 7. Πειραματικός προσδιορισμός των σταθερών α και b της εξίσωσης VdW

Οι σταθερές α και b θα μπορούσαν να προσδιοριστούν από τις προηγούμενες σχέσεις γνωρίζοντας τις παραμέτρους που περιγράφουν την κρίσιμη κατάσταση αλλά δεν προσδιορίζονται με αυτόν τον τρόπο με καλή ακρίβεια.

Τοποθετούμε ένα mole αέριο σε δοχείο όγκου V, όπου μεταβάλλουμε την θερμοκρασία μετρώντας την πίεση (οι πιέσεις πρέπει να είναι πολύ υψηλές ώστε το b να είναι συγκρίσιμο με τον όγκο V). Έτσι μπορεί να σχεδιαστεί το διάγραμμα P – T από τα πειραματικά δεδομένα.



Από την εξίσωση Van der Waals έχουμε:

$$(1) \quad \left( P + \frac{\alpha}{V^2} \right) (V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha}{V^2} \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - b}$$

Η κλίση όμως θα προσδιοριστεί από την γραφική παράσταση και συνεπώς:

$$b = V - \frac{R}{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}$$

ενώ λόγω της (1) θα έχουμε αντικαθιστώντας την τιμή b θα έχουμε:

$$\alpha = V^2 \left( T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right)$$

## 8. Όρια εξίσωσης Van der Waals και αποκλίσεις

### Παρατηρήσεις

α) Αν οι πιέσεις είναι χαμηλές  $V \gg b \Rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \approx \frac{R}{V} \Rightarrow$  Σχέση ιδανικού αέριου

β) Από τις σχέσεις:  $V_C = 3b$   $P_C = \frac{\alpha}{27b^2}$   $T_C = \frac{8\alpha}{27Rb}$  προκύπτει:

$$\frac{RT_C}{P_C V_C} = \frac{8}{3} = 2.67$$

Το αποτέλεσμα της εξίσωσης VdW είναι το ίδιο για κάθε υλικό, όμως, αποκλίνει από τα πειραματικά αποτελέσματα που οι τιμές του διπλανού μεγέθους βρίσκονται στην περιοχή 3.5 - 4

γ) Καλύτερη προσέγγιση για τον κρίσιμο όγκο είναι η σχέση:  $V_C \approx 2b$

δ) Στην περιοχή όπου συνυπάρχουν οι δύο φάσεις η εξίσωση Van der Waals διαφέρει σημαντικά από τα πειραματικά αποτελέσματα

### Συμπέρασμα

Η Van der Waals εξίσωση είναι προσεγγιστική και διαφέρει από υλικό σε υλικό, αλλά σε σχέση με άλλες εξισώσεις που έχουν καλύτερη ακρίβεια είναι πολύ πιο απλή γιατί περιέχει μόνο δύο παραμέτρους  $a$  και  $b$ .

## 9. Ρευστά

### Μερικές Βασικές ομοιότητες των υγρών και των πραγματικών αερίων

- Στην κρίσιμη κατάσταση δεν μπορούμε να ξεχωρίσουμε αν η ουσία είναι υγρό ή αέριο.
- Τόσο στα αέρια όσο στα υγρά τα μόρια κινούνται χαοτικά σε αντίθεση με τα στερεά.
- Δεν διατηρούν το σχήμα τους.



Επειδή τα αέρια και τα υγρά έχουν κοινές ομοιότητες ονομάζονται κοινός **ρευστά**

Τα ρευστά μπορούν να περιγραφούν με τη βοήθεια μίας κοινής καταστατικής εξίσωσης, δηλαδή θα έχει την ίδια μορφή αλλά με διαφορετικούς συντελεστές (καταστατική εξίσωση Virial)

## 10. Θεώρημα Virial

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα ρευστό, αν γνωρίζουμε το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων τότε θα μπορούμε να υπολογίσουμε την δύναμη που ασκεί το ένα μόριο στο άλλο. Το θεώρημα Virial είναι:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N E_{K,i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \vec{F}_{ji} \cdot \vec{r}_{ji} \right\rangle$$

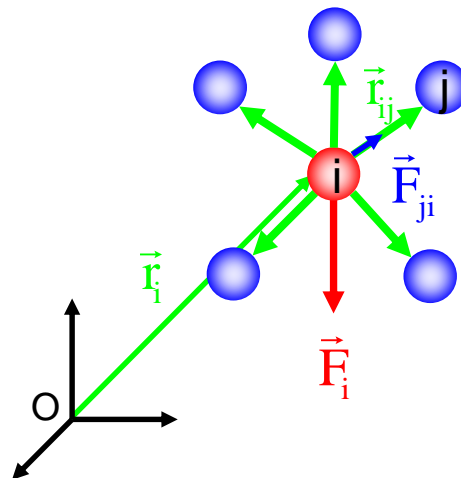
Κινητική Ενέργεια του  $i$  μορίου

Εξωτερική δύναμη που δέχεται το  $i$  μόριο

Το άνωσμα της θέσης του  $i$  μορίου

Η δύναμη που ασκεί το  $j$  μόριο στο  $i$

Η σχετική θέση του  $i$  μορίου με το  $j$  (έχει αρχή το  $i$  μόριο και τέλος το  $j$ )



## 11. Καταστατική εξίσωση Virial

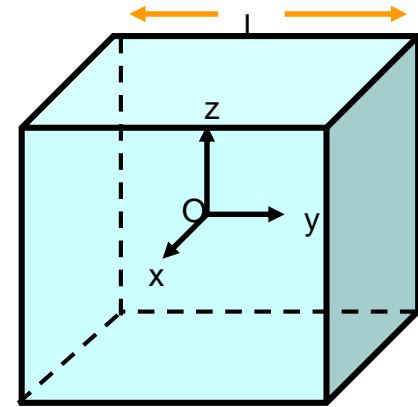
Αν η βαρύτητα αγνοηθεί τότε η μόνη εξωτερική δύναμη που θα ασκείται στα μόρια θα είναι μόνο κατά την αλληλεπίδραση τους με τα τοιχώματα του δοχείου κατά την στιγμή της κρούσης. Έστω ότι το δοχείο είναι κυβικό ακμής  $L$  και το σύστημα αναφοράς βρίσκεται στο κέντρο του με τους άξονες του κάθετους στις πλευρές του και περιέχεται ρευστό 1 mole.

Από το θεώρημα Virial ισχύει:

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N_A} E_{K,i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j}}^{N_A} \vec{F}_{ji} \cdot \vec{r}_{ji} \right\rangle$$

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N_A} \left\langle \frac{1}{2} m v_i^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{3}{2} kT = N_A \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} RT$$

Θεώρημα  
ισοκατανομής  
ενέργειας



$$\left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} F_{xi} x_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} F_{yi} y_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} F_{zi} z_i \right\rangle =$$

$$= 3 \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} F_{xi} x_i \right\rangle = 3 \left[ \frac{L}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} F_{xi} \right\rangle_{x=L/2} - \frac{L}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} F_{xi} \right\rangle_{x=-L/2} \right] =$$

Η δύναμη  
ασκείται μόνο  
στα τοιχώματα

−PS

PS

Η δύναμη προέρχεται από την πίεση που έχει φορά προς το εσωτερικό του δοχείου

$$= 3 \left[ -\frac{L}{2} PS - \frac{L}{2} PS \right] = -3PSL = -3PV$$

Η Εξίσωση Virial γίνεται:

$$\left\langle \sum_{i=1}^{N_A} E_{K,i} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j}}^{N_A} \vec{F}_{ji} \cdot \vec{r}_{ji} \right\rangle \Rightarrow \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} PV - \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j}}^{N_A} \vec{F}_{ji} \cdot \vec{r}_{ji} \right\rangle \Rightarrow$$

Καταστατική Εξίσωση Virial

$$PV = RT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{\substack{i \neq j \\ i,j}}^{N_A} \vec{F}_{ji} \cdot \vec{r}_{ji} \right\rangle$$

Ο όρος προκύπτει από την εκδήλωση της πίεσης στα τοιχώματα του δοχείου δηλαδή σαν να ήταν ιδανικό χωρίς αλληλεπιδράσεις.

Ο όρος προκύπτει από την κινητική ενέργεια.

Όρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων

Η καταστατική εξίσωση μπορεί να γραφεί στη γενική μορφή (Virial):

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right]$$



## 12. Η εξίσωση Van der Waals σε μορφή Virial

Από την εξίσωση Van der Waals έχουμε:

$$\left(P + \frac{\alpha}{V^2}\right)(V - b) = RT \Rightarrow P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha}{V^2} \Rightarrow PV = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{\alpha}{V} \Rightarrow \frac{PV}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{\alpha}{RT} \frac{1}{V} \quad (1)$$

Επειδή  $b \ll V \Rightarrow b/V \ll 1$  και συνεπώς ο 1<sup>ος</sup> όρος του δεξιού μέλους μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Taylor:

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{V}\right)^n = 1 + \frac{b}{V} + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{b}{V}\right)^n$$

Αντικαθιστώντας στην (1) έχουμε:

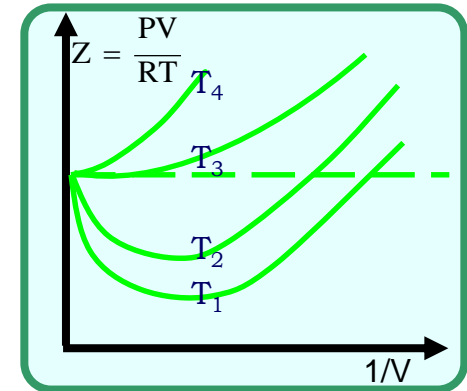
$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{b}{V}\right)^n - \frac{\alpha}{RT} \frac{1}{V} \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{\alpha}{RT}\right) \frac{1}{V} + \sum_{n=2}^{\infty} \left(\frac{b}{V}\right)^n$$

Αυτή είναι η εξίσωση Van der Waals σε μορφή Virial

## Μελέτη της προηγούμενης εξίσωσης και εξαγωγή Συμπερασμάτων

Ορίζουμε  
συντελεστής  
συμπιεστότητας

$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \left( b - \frac{\alpha}{RT} \right) \frac{1}{V} + \sum_{n=2}^{\infty} \left( \frac{b}{V} \right)^n$$



Στην περιοχή χαμηλών πιέσεων  $P \rightarrow 0$  η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου περιγράφει με καλή ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα, άρα μπορούμε να αντικαταστήσουμε τον όγκο  $V$  με  $RT/P$ , επομένως:

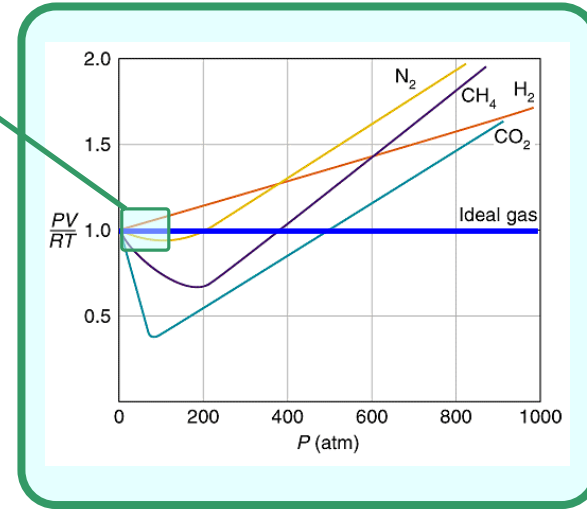
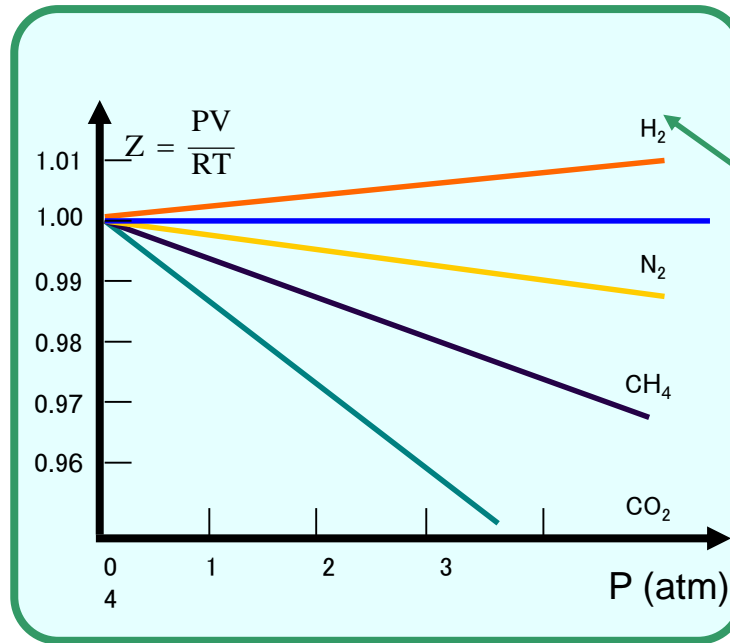
$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \left( b - \frac{\alpha}{RT} \right) \frac{P}{RT} + \sum_{n=2}^{\infty} \left( \frac{bP}{RT} \right)^n$$

Η κλίση του συντελεστή συμπιεστότητας στο διάγραμμα  $Z - P$  θα είναι:

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T \Big|_{P \rightarrow 0} = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{\alpha}{RT} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (n+1) \left( \frac{b}{RT} \right)^{n+1} P^n \Big|_{P \rightarrow 0} \Rightarrow$$

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T \Big|_{P \rightarrow 0} = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{\alpha}{RT} \right)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T \Big|_{P \rightarrow 0} = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{\alpha}{RT} \right)$$



Το πρόσημο της κλίσης θα εξαρτάται από το  $b$  (παράγοντας όπου χαρακτηρίζει τις διαστάσεις των μορίων) και το  $\alpha/RT$  (όπου το  $\alpha$  χαρακτηρίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων).

Όταν  $b > \alpha/RT$  κυρίαρχο ρόλο παίζουν οι διαστάσεις των μορίων και θα έχουμε θετική κλίση

Όταν  $b = \alpha/RT$  η κλίση είναι μηδενική και συνεπώς έχουμε συμπεριφορά ιδανικού αερίου

Όταν  $b < \alpha/RT$  κυρίαρχο ρόλο παίζουν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων και θα έχουμε αρνητική κλίση.



Θερμοκρασία Boyle  $T_B = \frac{\alpha}{RB} = \frac{27}{8} T_C = 3.4 T_C$