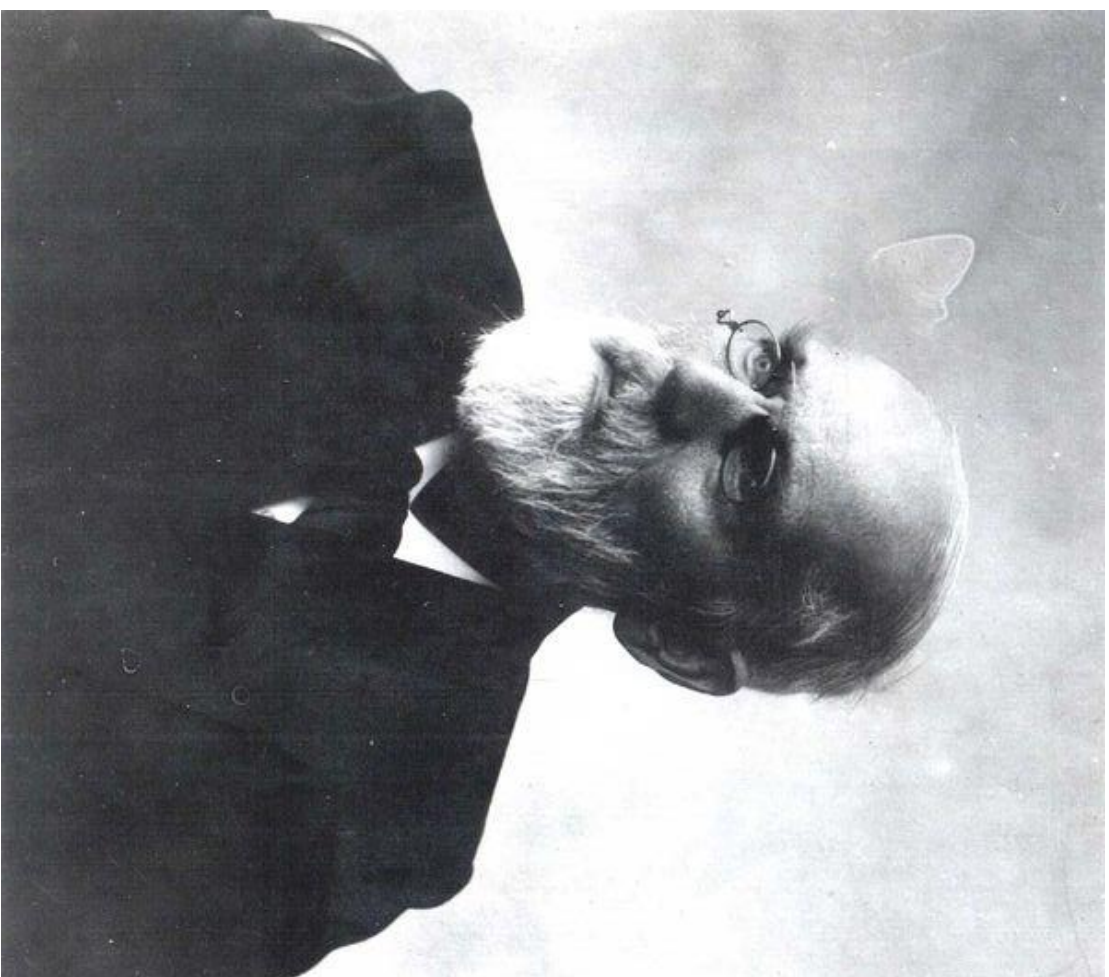
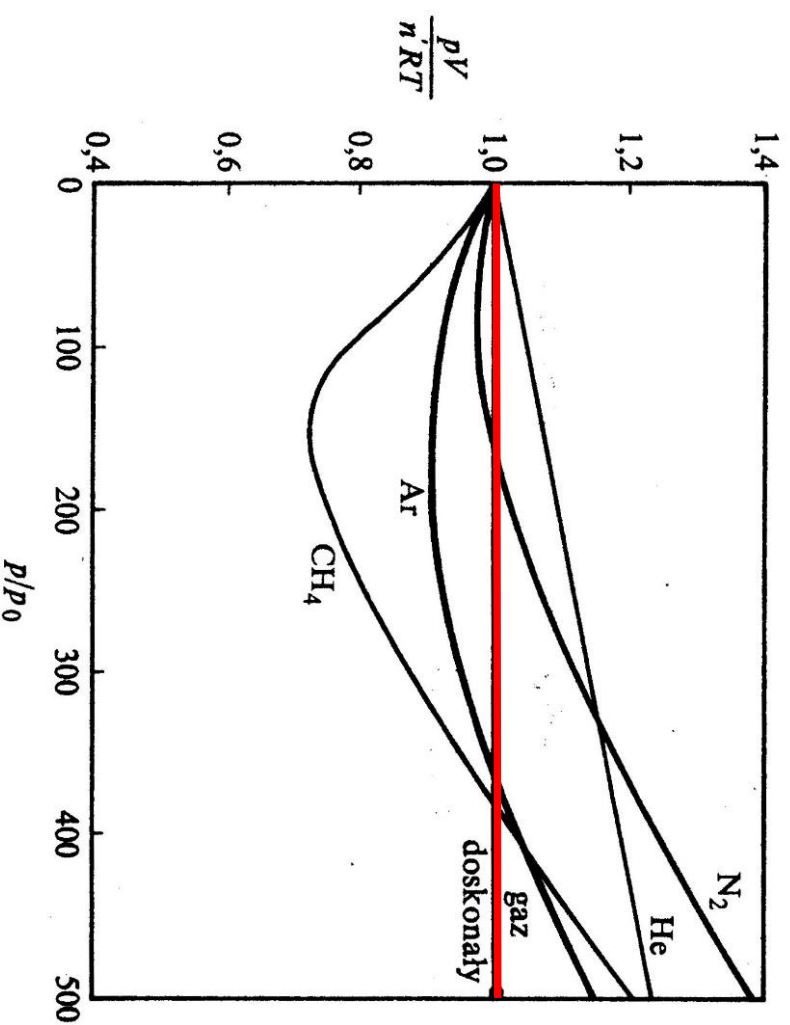




Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)

Gazy rzeczywiste

W temperaturze bliskiej pokojowej i przy ciśnieniu normalnym przybliżenie gazu doskonałego jest bardzo dobre. Odstępstwa pojawiają się przy niskich temperaturach i dużych ciśnieniach.



$T = 0^\circ\text{C},$

p_0 – ciśnienie normalne

Wartości parametrów *a* i *b* w r-niu van der Waalsa dla wybranych substancji

Sub- stancja	<i>a</i> [J·m ³ /mol ²]	<i>b</i> [cm ³ /mol]
He	0.00346	23.7
H ₂	0.0248	26.6
N ₂	0.141	39.1
O ₂	0.138	31.8
CO ₂	0.364	42.7
Xe	0.425	51.0

łatwo pokazać, że parametry krytyczne dla r-nia van der Waalsa spełniają związek:

$$z_k \equiv \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0.375$$

(współczynnik krytyczny)

Parametry krytyczne wybranych substancji

Sub- stancja	<i>p_k</i> [atm]	<i>V_k</i> [cm ³ /mol]	<i>T_k</i> [K]	<i>z_k</i>
He	2.26	57.8	5.20	0.306
H ₂	12.8	61.8	33	0.292
N ₂	33.5	90.1	126.3	0.291
O ₂	50.14	78	154.8	0.308
CO ₂	72.85	94	304.2	0.274
H ₂ O	218.4	56	647.3	0.230
Hg	1640	48	1460	0.657
Li	680	66	3200	0.171

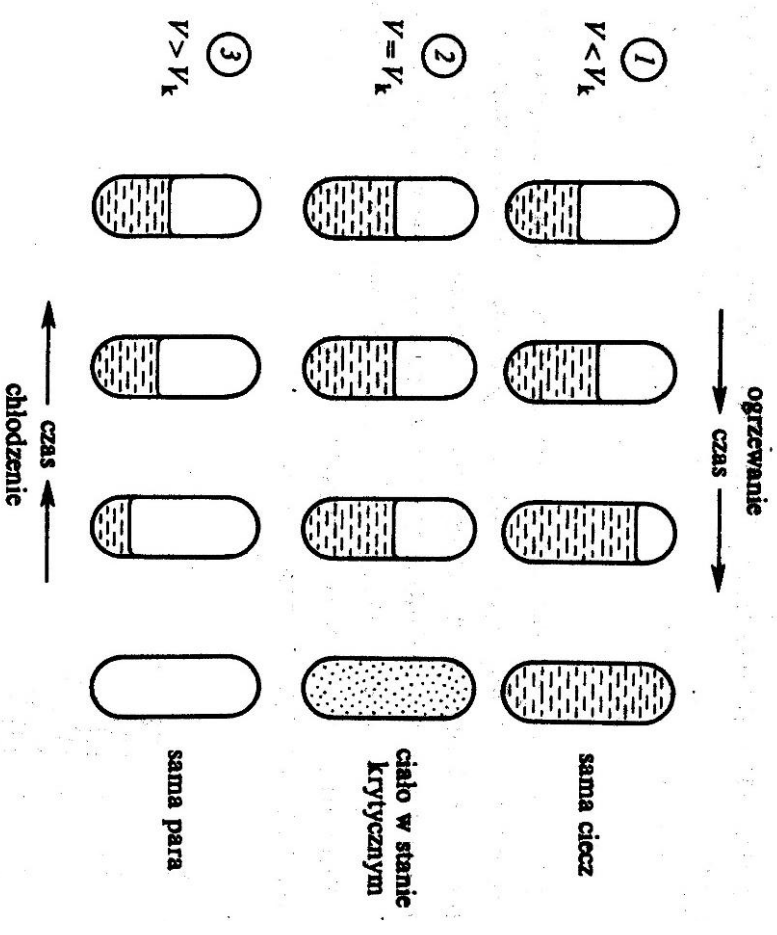
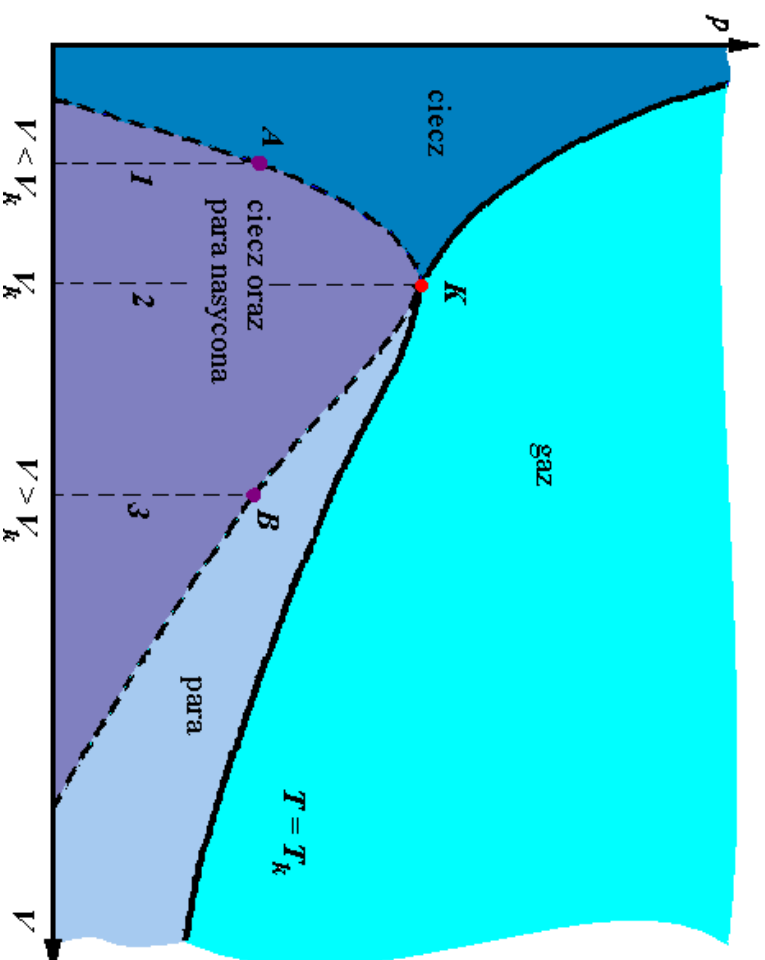
Punkt krytyczny eteru

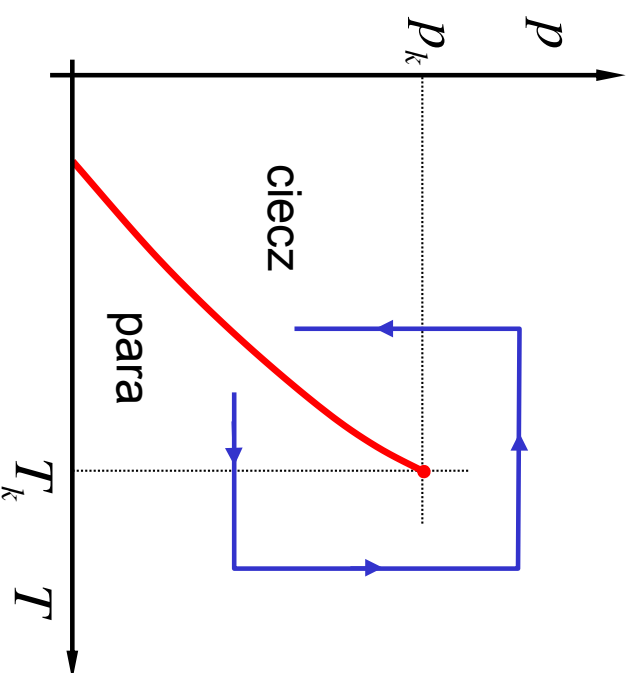
Ciecz, ciało stałe i gaz (tj. woda, lód i para wodna) są w równowadze

467 K (194 °C), 3.6 MPa (35 atm)

<https://www.youtube.com/watch?v=Juz9pVsmQQ>

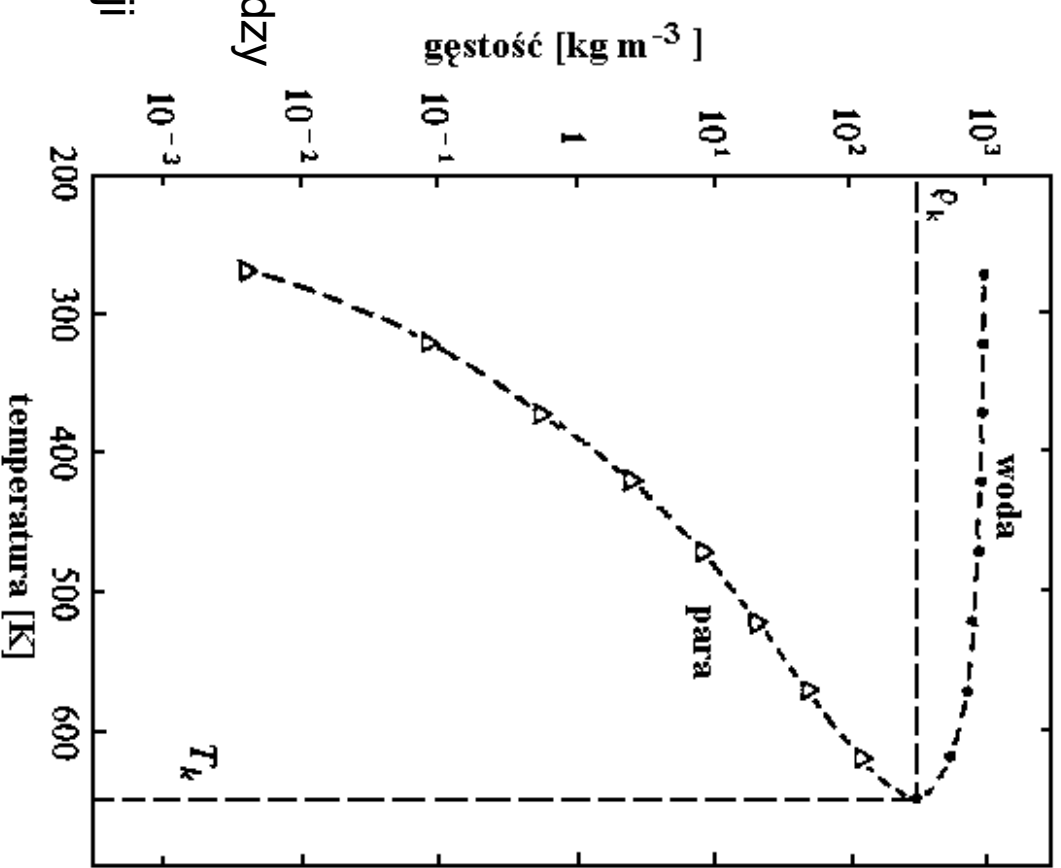
🌟 obserwacja stanu krytycznego w ampułce z eterem



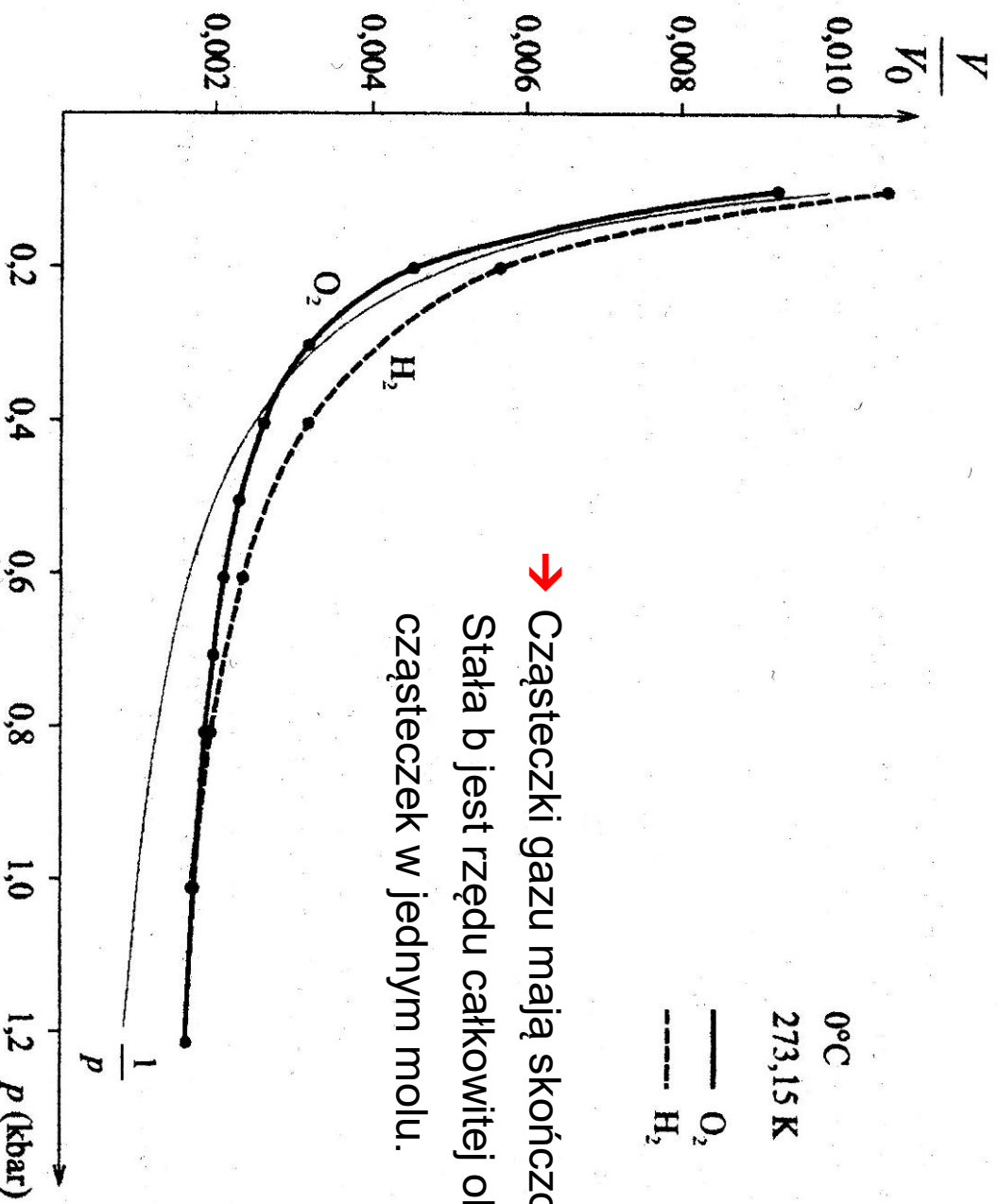


Okrążając punkt krytyczny możemy w sposób ciągły przekształcić parę w ciecz.

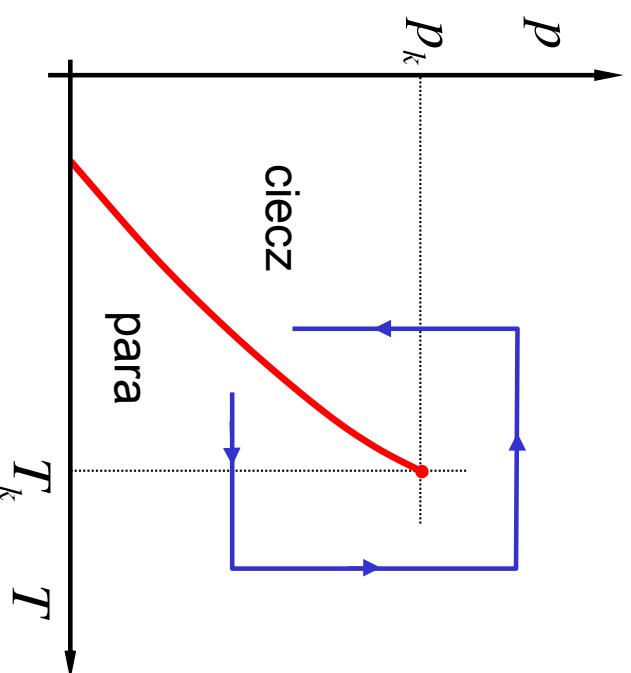
W punkcie krytycznym znika różnica pomiędzy fazą ciekłą a gazową. Występują znaczne fluktuacje gęstości – przyczyna opalescencji krytycznej.



Przy rosnącym ciśnieniu ($p \rightarrow \infty$) objętość rzeczywistego gazu dąży do pewnej stałej wielkości.

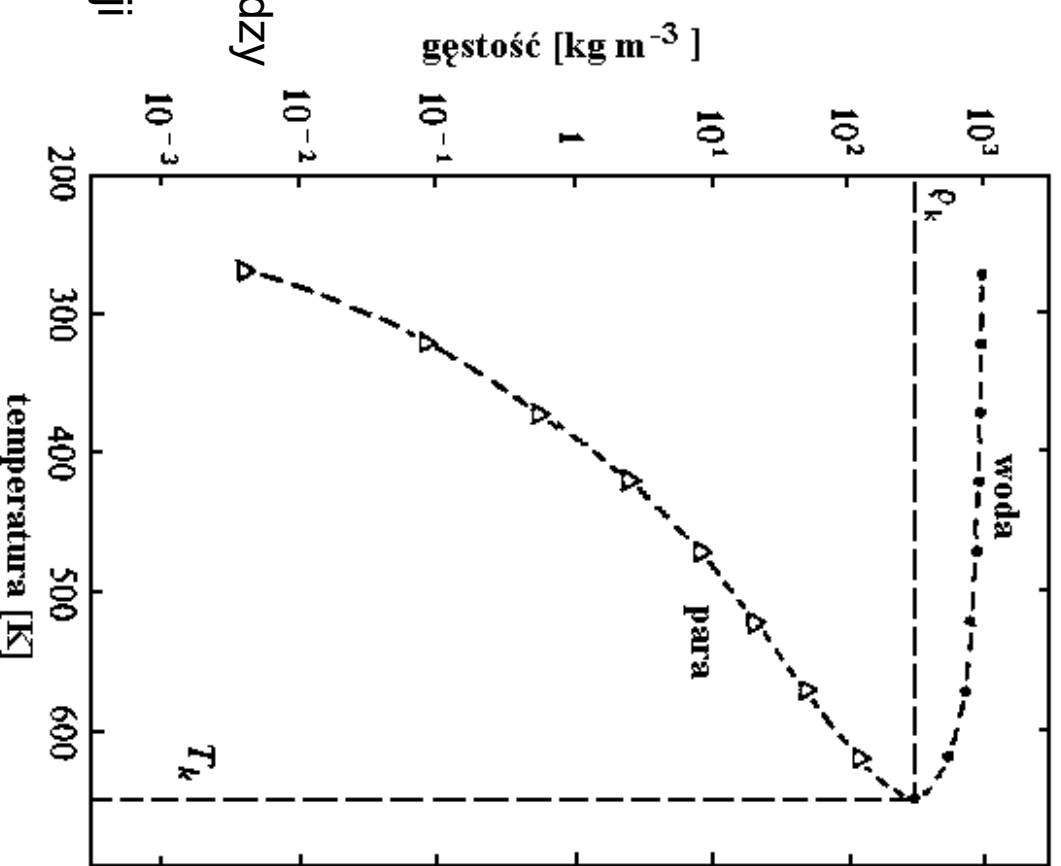


→ Cząsteczki gazu mają skończone objętości!
Stała b jest rzędu całkowitej objętości
cząsteczek w jednym molu.



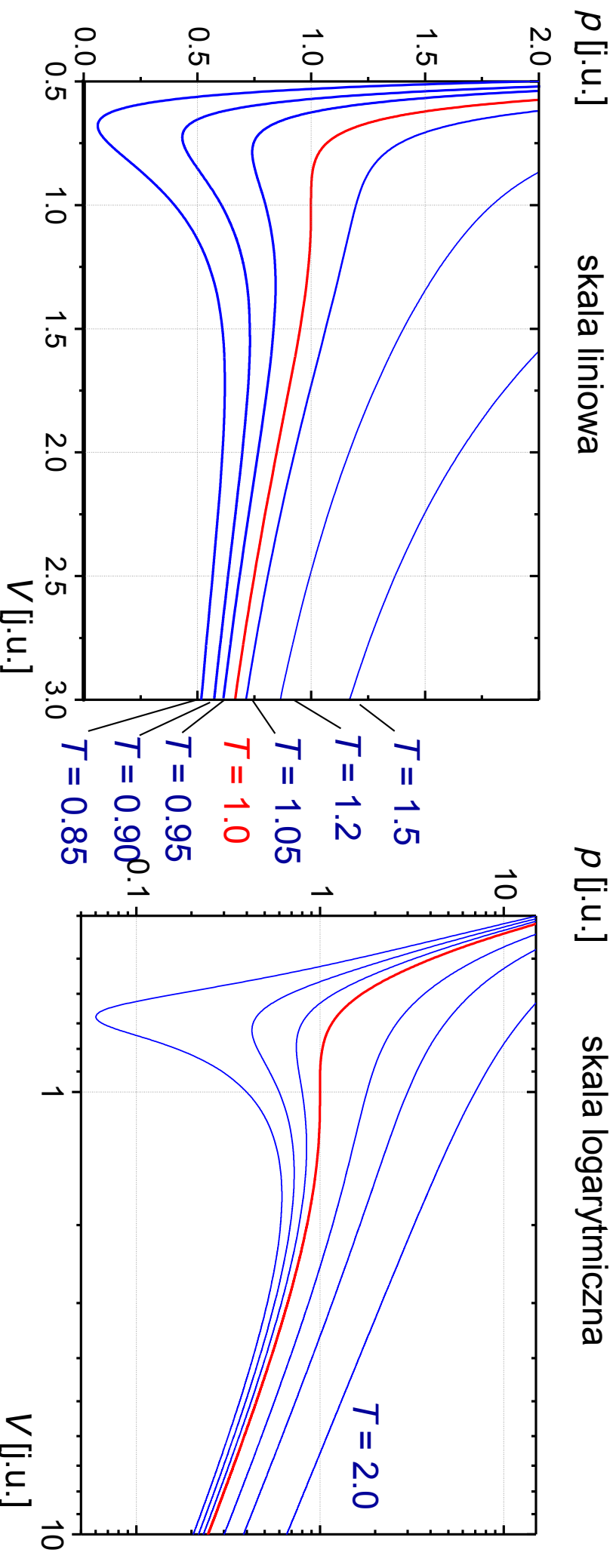
Okrążając punkt krytyczny możemy w sposób ciągły przekształcić parę w ciecz.

W punkcie krytycznym znika różnica pomiędzy fazą ciekłą a gazową. Występują znaczne fluktuacje gęstości – przyczyna opalescencji krytycznej.



Izotermy van der Waalsa

Kładziemy $n = 1$ i rozważamy izotermy, czyli linie $T = \text{const.}$



Dla dużych wartości T izotermy są takie jak dla gazu doskonałego.

Powierzchnia stanów wg równania van der Waalsa

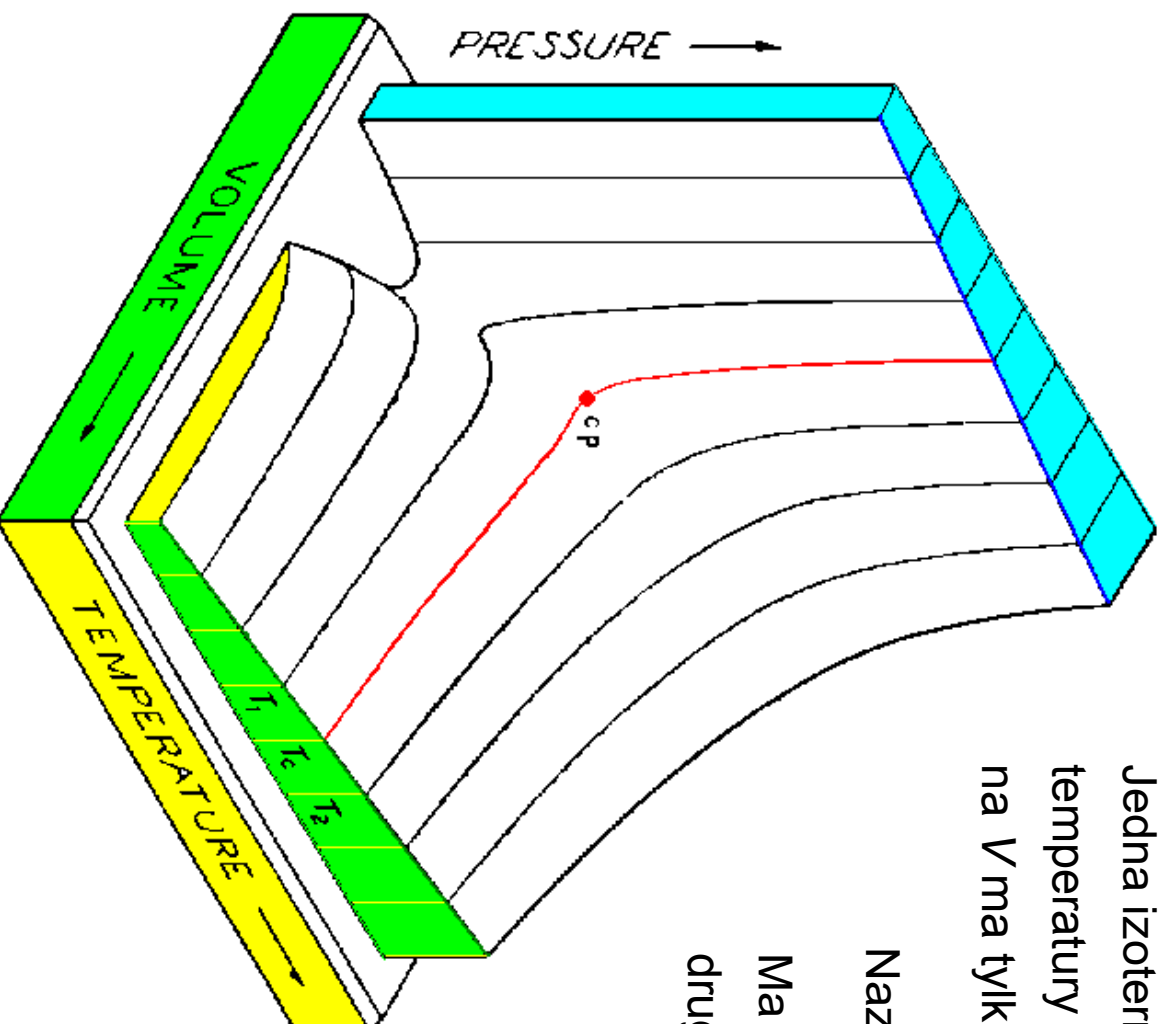
Jedna izoterma jest wyróżniona. Jest to linia dla takiej temperatury T_k , że dla każdej wartości $T \geq T_k$ równanie na V ma tylko jeden pierwiastek rzeczywisty.

Nazywamy ją **izotermą krytyczną**.

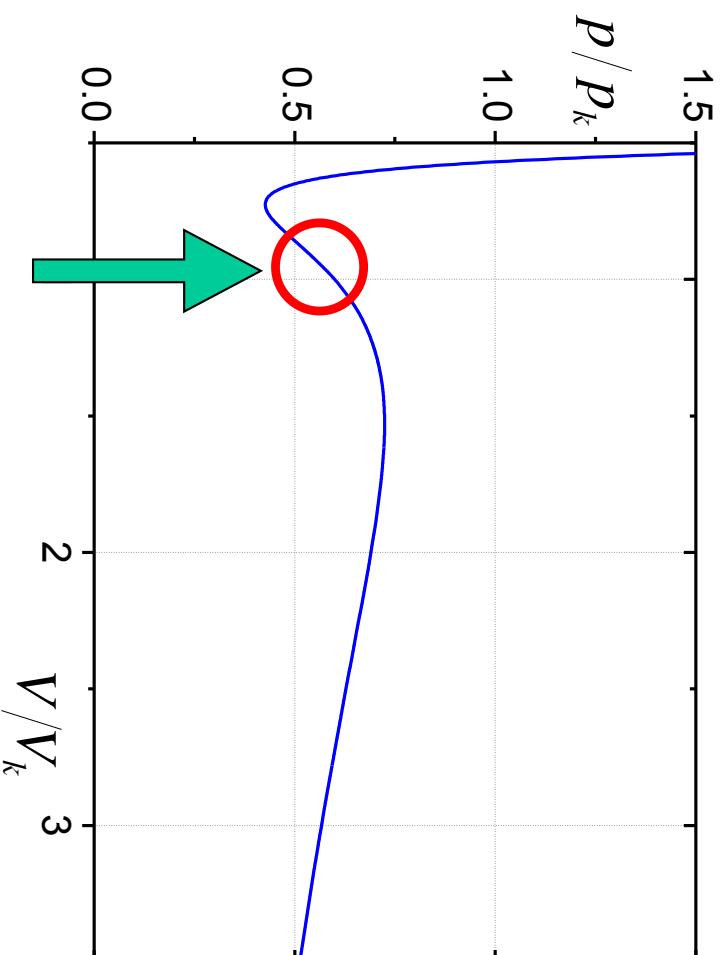
Ma ona punkt przegięcia (znika pierwsza i druga pochodna). Jest to **punkt krytyczny**.

Wartości T_k , V_k i p_k w punkcie krytycznym to **parametry krytyczne** substancji.

Można wykazać ($\Rightarrow$ **ćwiczenia**), że parametry krytyczne dla n -ia van der Waalsa (dla $n = 1$) wynoszą:

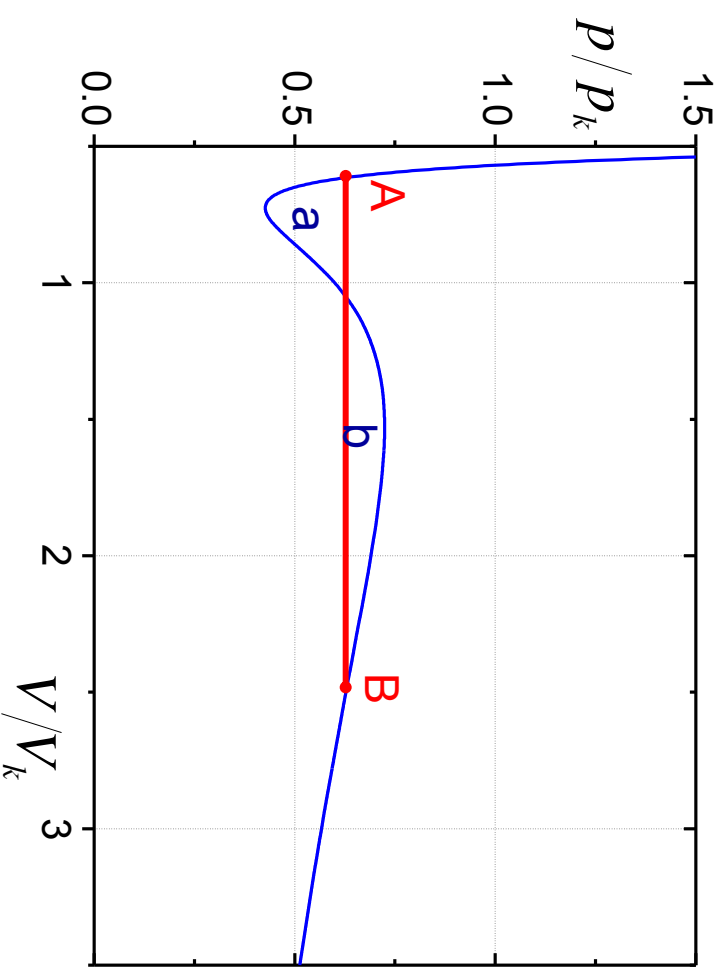


Rozważmy izotermę dla $T < T_k$



Przebieg izotermy w tym miejscu jest
niefizyczny ! Ciśnienie nie może maleć
przy izotermicznym sprężaniu!

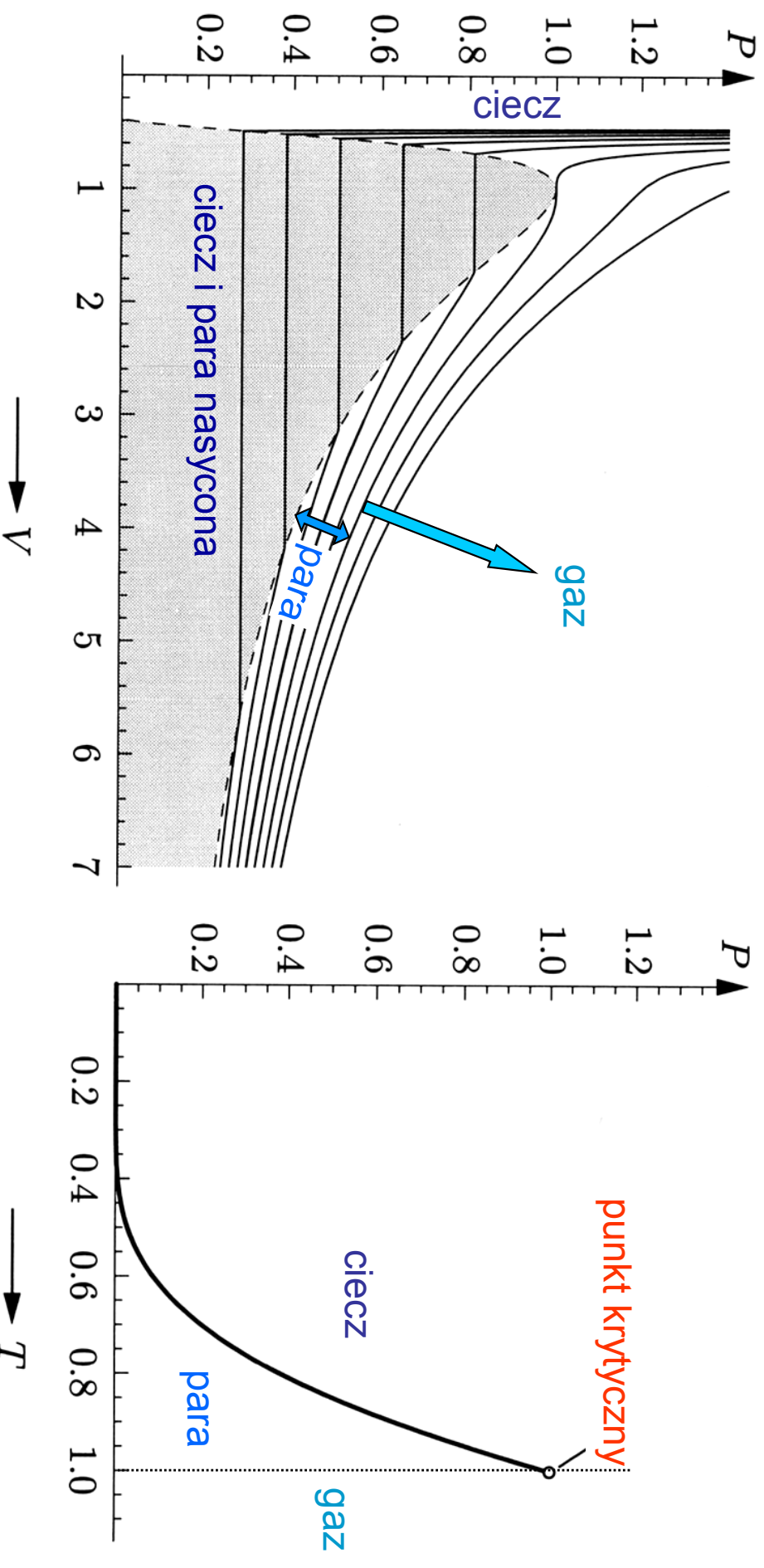
Konstrukcja Maxwella



Wprowadzamy odcinek **AB** tak, aby pole
części **a** było równe polu części **b**.

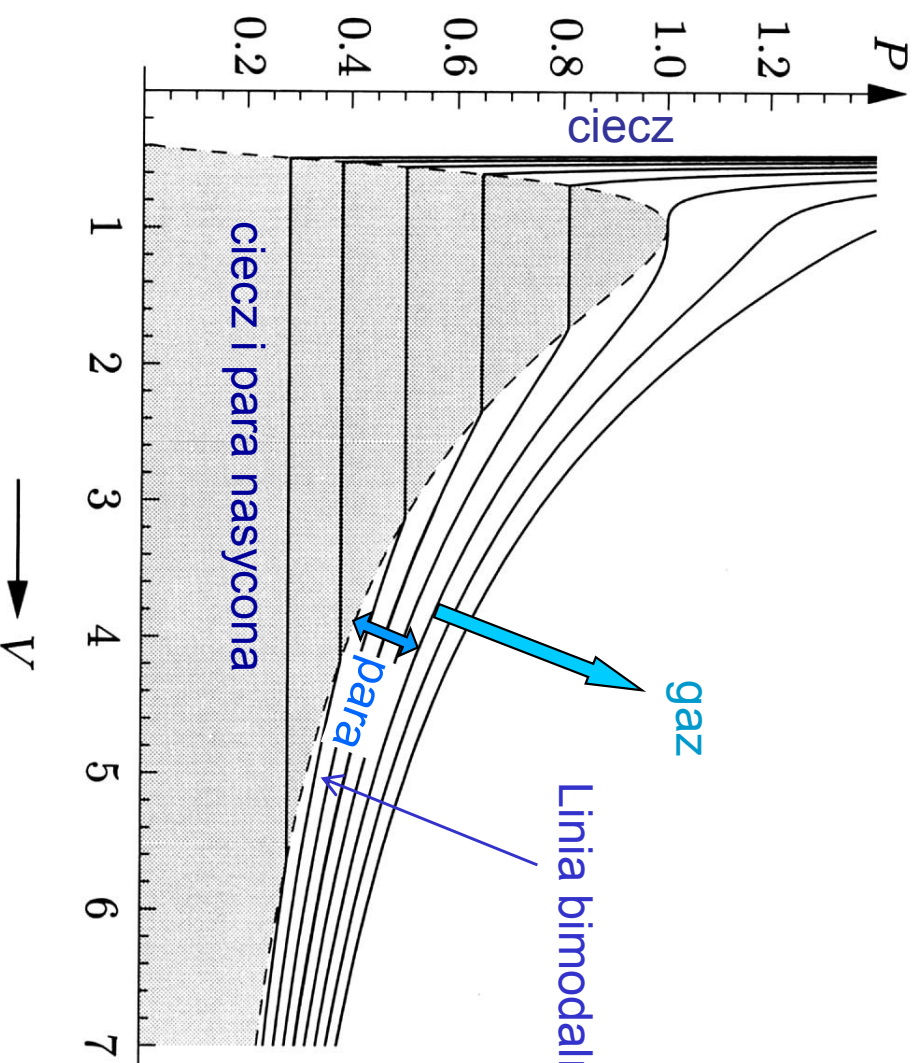
Twierdzimy, że odcinek ten reprezentuje
rzeczywisty przebieg izotermy między
punktami **A** i **B**.

Diagram fazowy w modelu van der Waalsa



Przy temperaturze $T > T_k$ nie da się skroplić gazu przez zwiększanie ciśnienia

Diagram fazowy w modelu van der Waalsa



Linia bimodalna: odgranicza obszar występowania pojedynczej fazy (para) lub (ciecz) od obszaru współistnienia mieszaniny dwóch faz (ciecz i para nasycona)

Gaz Van der Waals: obszary stabilne, metastabilne i niestabilne

Obszar niestabilny:
pojedyncza faza niemożliwa

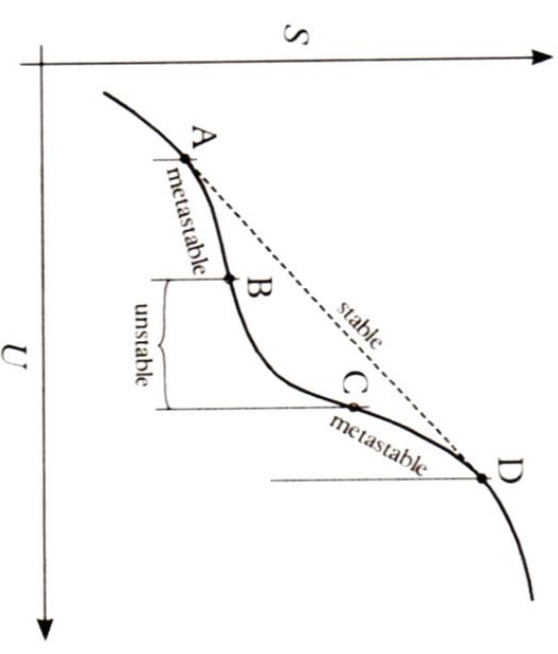
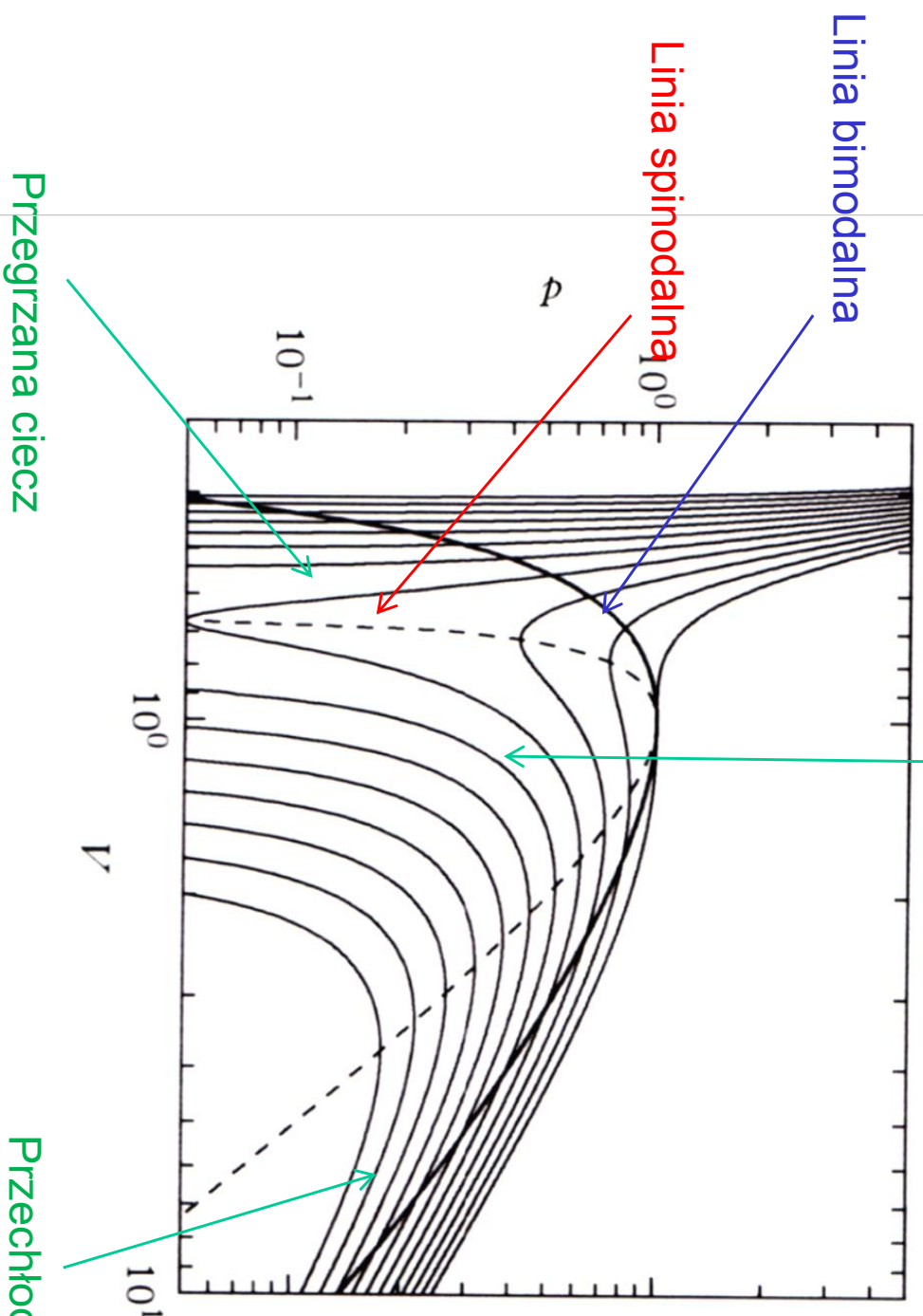


Fig. 24.2 Entropy as a function of internal energy for a closed system of fixed volume near a first-order phase transition.

Parowanie eteru dietylowego

<https://www.youtube.com/watch?v=ThbsNajAD1o>

CO₂ – tzw. 'suchy lód'

Punkt potrójny CO₂ oraz punkt krytyczny (filmik)

Ciecz, ciało stałe i gaz (tj. woda, lód i para wodna) są w równowadze

$T = -56.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5.11\text{ atm}$

https://www.youtube.com/watch?v=zu-S1GxmKCo&ab_channel=DanfossClimateSolutions

Phase Diagram of Carbon Dioxide (CO₂)

