

משוואת ואן דר ואלס

משוואת ו.ד.ו. אולי פחות מדויקת מהפיתוח הויריאלי כי היא כוללת רק שני פרמטרים (בעוד הפיתוח הויריאלי כולל אינסוף), אבל הרבה יותר נוח לעבוד איתה והיא מספקת קירוב לא רע במקרים רבים.

ו.ד.ו. טען שיש להכניס למשוואת הגזים האידיאליים תיקונים בגלל שהמולקולות תופסות חלק מנפח הכלי ובגלל שיש אינטראקציות בין המולקולות, (כך שבנוסף ללחץ המופעל עליהם ומצמיד אותן יש גם כוחות משיכה המצמידות אותן) וכך המשוואה נראית:

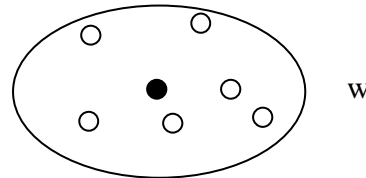
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$$

כאשר b זהו התיקון לנפח ו- a/V^2 זה התיקון ללחץ.

נראה איך אפשר לקבל אותה באופן אינטואיטיבי עם קצת נפנופי ידיים את משוואת ו.ד.ו., ונקבל על הדרך קצת אינטואיציה לגבי המקדמים a ו- b .

אמרנו שהתיקון ללחץ קשור לאינטראקציות בין החלקיקים. נסתכל על חלקיק 1 ונניח שהוא מרגיש את כל שכניו כל עוד הם בנפח כלשהו w . נניח שהאנרגיה הממוצעת של החלקיקי עם כל שכן היא ϵ . מה תהיה האנרגיה שהחלקיק ירגיש?

$$U_1 \sim \epsilon \cdot w \cdot \frac{N}{V}$$



בכלי יש N חלקיקים כך שאנרגיית האינטראקציה הכוללת תהיה: $U_N \sim \epsilon \cdot w \cdot \frac{N^2}{V}$ (בעיקרון)

צריך לחלק ב-2 כדי לא לספור אינטראקציה של חלקיק עם עצמו, אבל גם ככה זה סתם הערכות).

אנחנו רוצים את התיקון ללחץ ולא לאנרגיה אז נחלק ב- V (אנרגיה זה כוח כפול דרך, ולחץ זה כוח חלקי שטח, לכן לחץ זה אנרגיה חלקי נפח)

$$P \sim \epsilon \cdot w \cdot \frac{N^2}{V^2} = \epsilon \cdot w \cdot N a^2 \frac{n^2}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

$$a \sim \epsilon \cdot w \cdot N a^2$$

כך שאם מתחשבים באינטראקציות בין חלקיקים מקבלים תיקון למשוואת הגזים האידיאליים מהצורה:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)V = nRT \Rightarrow \left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)\bar{V} = RT$$

כעת נרצה למצוא את התיקון בנפח. התיקון הזה נובע מהנפח האסור, הנפח שהחלקיקים לא יכולים לתפוס בגלל שחלקיקים אחרים תופסים מקום. מהו נפח זה? נניח שיש לנו חלקיק 1 בנפח R. חלקיק שני לא יוכל להיות בכל מקום עד למרחק 2R מחלקיק זה כך ש (בהנחה שהחלקיקים כדוריים)-

$$b_1 \sim \frac{4}{3}\pi(2R)^3$$

$$b \sim \frac{4}{3}\pi(2R)^3 \frac{1}{2}Na$$

בגדול, יכול להיות שהמקדמים ישתנו (אם למשל זה לא חלקיק כדורי), אבל אנחנו יודעים שסדר הגודל של b הוא $b \sim R^3Na$

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - Nb) = nRT \Rightarrow \left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad \text{סה"כ נקבל:}$$

בואו ננסה לראות אם קיבלנו גדלים הגיוניים.

הערכה ל-b: גודל של חלקיק? נניח ננומטרים בודדים? ניקח 3nm, נקבל

$$b_1 \sim \frac{4}{3}\pi(2R)^3 \frac{Na}{2} \sim \frac{2}{3}3.14 (6 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \sim 0.17$$

ומוויקיפדיה, נניח עבור בוטאן $b=0.12L/mol$, טולואן $b=0.15L/mol$ כך שזהו ערך הגיוני. נעבור להערכת a, מה יכולה להיות אנרגיה אופיינית בין מולקולות בגז? אלקטרון וולט זה

גבוה מדי אז ניקח עשירית אלקטרון וולט. $\epsilon \sim 0.1eV = 0.1 \cdot 10^{-21}L \cdot bar$, ניקח מרחק

$$w \sim (100nm)^3 = 10^{-21}m^3 = 10^{-24}L \quad \text{כך ש- } 100nm \text{ של נניח } 100nm$$

נציב הכל בנוסחה ל-a:

$$a \sim \epsilon \cdot w \cdot Na^2 \sim 10^{-22} \cdot 10^{-24} \cdot (6.02 \cdot 10^{23})^2 \sim 36 \left[\frac{L^2 bar}{mol^2} \right]$$

$$a=24 \left[\frac{L^2 bar}{mol^2} \right] \quad \text{עבור בוטאן } a=15 \left[\frac{L^2 bar}{mol^2} \right] \quad \text{עבור טולואן}$$

כך ששוב קיבלנו ערכים הגיוניים, וכל זה רק בהערכות ונפופי ידיים.