

7. Twierdzenie o wiriale w zastosowaniu do gazu doskonałego. Gazy rzeczywiste.

Twierdzenie o wiriale.

Powtórka dla pola grawitacyjnego:

$$E_p = -\frac{c}{r}; \quad \mathbf{F} = -\frac{c}{r^2} \mathbf{r} = m \cdot \mathbf{a}$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = m \cdot \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}}$$

$$E_p = m \cdot \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}}$$

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) = \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}} \Rightarrow \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{v}} = \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - \dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} = \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - v^2$$

$$E_p = M \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}) - \underbrace{M \cdot v^2}_{2E_k}$$

$\bar{E}_p + 2\bar{E}_k = M \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{V})$ dla układów ograniczonych ta średnia wartość jest równa zeru (np. dla ruchu po okręgu iloczyn skalarny równy zero).

Zatem: $\bar{E}_p = -2\bar{E}_k$ (dla stanów związanych energia potencjalna jest ujemna)

Twierdzenie o wiriale dla gazu doskonałego.

Rozpatrujemy cząsteczki jednoatomowe jednoatomowego gazu doskonałego.

$$\bar{E}_k = -\frac{1}{2} \overline{\mathbf{r} \cdot \mathbf{F}}$$

Na cząsteczkę działają tylko siły ze strony ścianek IV, V, VI, które znajdują się naprzeciwko punktu 0.

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = 0 \text{ dla I, II, III}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{r}_{\perp} \text{ dla IV, V, VI}$$

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{F} = \mathbf{r}_{\parallel} \mathbf{F} + \underbrace{\mathbf{r}_{\perp} \mathbf{F}}_0 = \mathbf{r}_{\parallel} \cdot \mathbf{F} = -l \cdot F$$

dla trzech ścianek dostajemy wartość $-3l \cdot F$

$$E_k = -\frac{1}{2}(-3lF) = \frac{3}{2}lF$$

$$F = pS = pl^2$$

$$E_k = \frac{3}{2}lpl^2 = \frac{3}{2}pl^3 = \frac{3}{2}pV$$

$$U = E_k = \frac{3}{2}pV$$

Gazy rzeczywiste.

Równanie stanu van der Waalsa jest wynikiem próby uwzględnienia w prosty jakościowy sposób wpływu oddziaływań cząsteczek w równaniu stanu gazu doskonałego.

Występowanie twardego rdzenia w cząsteczce nie pozwala przeniknąć do pewnej objętości wokół niej innej cząsteczce. Jeśli V jest całkowitą objętością substancji, to efektywna objętość dostępna dla jej cząsteczek będzie mniejsza niż V o sumę objętości, do której cząsteczki nie mogą przeniknąć, czyli $V_{\text{ef}} = V - Nb$, gdzie b jest stałą charakterystyczną dla rozważanej substancji, zależną od średnicy cząsteczek.

Część przyciągająca energii potencjalnej przejawia się jakościowo w dążeniu do tworzenia stanu związanego. Przy dostatecznie silnym przyciąganiu układ byłby stanem związanym N ciał i niepotrzebne byłyby zewnętrzne ścianki do utrzymywania go. Dlatego możemy założyć, że przyciąganie prowadzi do zmniejszenia się ciśnienia, jakie układ wywiera na zewnętrzne ścianki. Zmniejszenie się ciśnienia jest proporcjonalne do liczby par cząsteczek znajdujących się przy ściankach w warstewce o grubości rzędu zasięgu oddziaływania. Liczba ta jest proporcjonalna do N^2/V^2 . Ponieważ N i zasięg oddziaływania są stałe, to właściwe ciśnienie wynosi: $p = p_{\text{kin}} - a \frac{N^2}{V^2}$, gdzie a jest kolejną stałą charakterystyczną układu, a p_{kin} ciśnieniem określonym przez równanie stanu.

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

Równanie van der Waalsa ma postać:

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = Nk_B T$$

Na rysunku przedstawiono kilka izoterm opisywanych tym równaniem stanu. W pewnej temperaturze T_{kr} , zwanej **temperaturą krytyczną**, znika wygięcie izotermy.

Punkt przegięcia kr nazywa się punktem krytycznym.

Dla danego T i p równanie van der Waalsa ma na ogół trzy pierwiastki zmiennej V . Ze wzrostem T pierwiastki te zbliżają się do siebie i dla $T=T_{kr}$ zlewają się w punkcie V_{kr} . Stąd w otoczeniu punktu krytycznego równanie stanu musi mieć postać:

$$(V - V_{kr})^3 = 0 \Rightarrow V^3 - 3V_{kr}V^2 + 3V_{kr}^2V - V_{kr}^3 = 0$$

porównując z $(V - Nb) \left[p_{kr} + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] = NkT_{kr}$ otrzymujemy układ trzech równań, z

których możemy wyznaczyć wielkości a i b : $a = 27 \frac{T_{kr}^2}{(9 - p_{kr})^2}$ $b = \frac{T_{kr}}{9 - p_{kr}}$

Gdyby mierzyć ciśnienie p w jednostkach p_{kr} , T w jednostkach T_{kr} , V w jednostkach V_{kr} ($\bar{p} = \frac{p}{p_{kr}}$, $\bar{T} = \frac{T}{T_{kr}}$, $\bar{V} = \frac{V}{V_{kr}}$), to równanie van der Waalsa:

$$\left(\bar{V} - \frac{N}{8} \right) \left[\bar{p} + \frac{27N^2}{64\bar{V}^2} \right] = Nk\bar{T}$$

Równanie to wyróżnia się tym, że nie zawiera żadnej stałej charakterystycznej substancji. Gdyby założenie van der Waalsa było poprawne, to powyższe równanie byłoby słuszne dla wszystkich substancji.

Twierdzenie, że równanie stanu wyrażone przez $\bar{p}, \bar{T}, \bar{V}$ jest równaniem uniwersalnym dla wszystkich substancji, nazywa się prawem stanów odpowiadających sobie.

Rozwinięcie wirialne

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2$$

$$p = \frac{NkT}{V} \left[1 + \frac{Nb}{V} + \frac{N^2 b^2}{V^2} + \dots \right] - \frac{NkT}{V} \cdot \frac{aN}{kTV} =$$

$$\frac{NkT}{V} \left[1 + \underbrace{\left(b - \frac{a}{kT} \right)}_{A(T)} \frac{N}{V} + \underbrace{b^2}_{B(T)} \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]$$

współczynniki wirialne charakterystyczne dla każdego gazu.

$$A(T) = 0 \Rightarrow b - \frac{a}{kT} = 0 \Rightarrow T = \frac{a}{kb}$$

$$\text{temperatura Boyle'a: } T_B = \frac{a}{kb}$$

W temperaturze Boyle'a gaz rzeczywisty najbardziej przypomina gaz doskonały

He: $T_B = 17,5 \text{ K}$

Ar: $T_B = 505,4 \text{ K}$

O₂: $T_B = 520,9 \text{ K}$

H₂O: $T_B = 2185 \text{ K}$