Лекция № 15_ОФРГЖ

Второй вириальный коэффициент для простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия

Второй вириальный коэффициент для простейших потенциалов межмолекулярного взаимодействия

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty (e^{-\varphi/kT} - 1) r^2 dr$$

на основе метода статистической суммы

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT} \int_0^\infty e^{-\varphi/kT} \frac{d\varphi}{dr} r^3 dr$$

на основе теоремы вириала

Модель твердой сферы

$$\varphi(r)=\infty \qquad r<\sigma$$

$$\varphi(r)=0 \qquad r>\sigma$$

$$r=\sigma$$

$$B(T)=-2\pi N\left[\int_0^{\sigma}(e^{-\infty}-1)r^2dr+\int_{\sigma}^{\infty}(e^{-0}-1)r^2dr\right]=\frac{2\pi Nr^3}{3}\Bigg|_0^{\sigma}=$$

$$=\frac{2\pi N\sigma^3}{3}=\frac{2\pi N8r_0^3}{3}=4b_0=b.$$

Модель твердой сферы

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{V}$$

$$C(T) = \frac{5}{8}b^2,$$

$$D(T) = 0.2869b^3,$$

$$E(T) = (0.115 \pm 0.005)b^4$$

Точечный центр отталкивания

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{\nu}} = Ar^{-\nu}$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = -A\nu r^{-\nu-1}$$

$$B(T) = -\frac{2\pi N}{3kT}\int_0^{\infty} r^3\left(-A\nu r^{-\nu-1}\right)\exp\left(-\frac{A}{kTr^{\nu}}\right)dr =$$

$$= \frac{2\pi N}{3}\left(\frac{A}{kT}\right)^{3/\nu}\Gamma\left(\frac{\nu-3}{\nu}\right).$$

Потенциал Сюзерленда

$$\varphi(r) = \infty \quad при\ r < \sigma, \quad \varphi(r) = -\frac{B}{r^{\gamma}} \quad при\ r > \sigma.$$

$$B(T) = -2\pi N\left\{\int_0^{\sigma}\left(e^{-\infty}-1\right)r^2 dr + \int_{\sigma}^{\infty}\left[\exp\left(\frac{Br^{-\gamma}}{kT}\right)-1\right]r^2 dr\right\} =$$

$$= \frac{2\pi N\sigma^3}{3}\left[1-\sum_{j=1}^{\infty}\frac{(-1)^j}{j!}\cdot\frac{3}{j^{\gamma}-3}\left(\frac{B}{\sigma^{\gamma}kT}\right)^j\right]$$

Потенциал Сюзерленда

$$B(T) = \frac{2\pi N\sigma^3}{3}\left[1 - \frac{(-1)^1}{1!}\,\frac{3}{1^\gamma - 3}\left(\frac{B}{\sigma^\gamma kT}\right)^1\right] =$$

$$= \frac{2\pi N\sigma^3}{3}\left[1 - \frac{3}{2}\frac{B}{\sigma^\gamma kT}\right] = b - \frac{a}{RT},$$

$$\frac{2\pi N\sigma^3}{3}\,\frac{3}{2}\,\frac{BN}{\sigma^\gamma} = a$$

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V}$$

$$pV = RT\left(1 + \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{V},$$

$$\left(pV + \frac{a}{V}\right)\frac{1}{1 + \frac{b}{V}} = RT$$

$$\frac{1}{1 + \frac{b}{V}} \approx 1 - \frac{b}{V}$$

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

Потенциал (6 – 12) Леннарда–Джонса

$$\varphi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$$

$$r^* = \frac{r}{\sigma} \qquad T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \qquad B^* = \frac{B(T)}{b} \qquad C^* = \frac{C(T)}{b^2} \qquad b = \frac{2}{3}\pi N\sigma^3$$

$$\frac{\varphi(r)}{kT} = \frac{4}{T^*}\left[\left(\frac{1}{r^*}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r^*}\right)^{6}\right],$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = 4\varepsilon\left[-12\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}\frac{1}{r} + 6\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\frac{1}{r}\right] = \frac{4\varepsilon}{r}\left[\frac{6}{r^{*6}} - \frac{12}{r^{*12}}\right].$$

Потенциал (6 – 12) Леннарда–Джонса

$$B(T) = \frac{2\pi N}{3kT}\int_0^\infty r^3 \frac{4\varepsilon}{r}\left(\frac{12}{r*^{12}} - \frac{6}{r*^6}\right)\exp\left[-\frac{4\varepsilon}{kT}\left(\frac{12}{r*^{12}} - \frac{6}{r*^6}\right)\right]dr =$$

$$= \left|\text{умножим} \quad \text{и} \quad \text{разделим} \quad \text{на} \quad \sigma^3\right| =$$

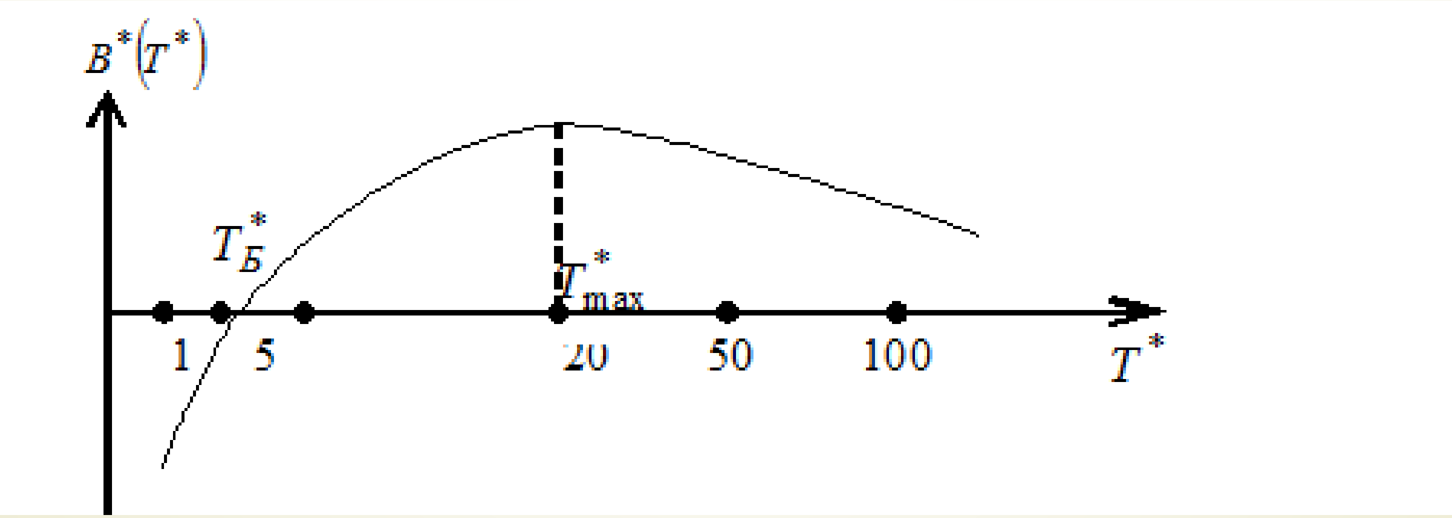
$$= \frac{2}{3}\pi N\sigma^3 \frac{4}{kT/\varepsilon}\int_0^\infty r*^2\left(\frac{12}{r*^{12}} - \frac{6}{r*^6}\right)\exp\left[-\frac{4}{kT/\varepsilon}\left(\frac{1}{r*^{12}} - \frac{1}{r*^6}\right)\right]dr* =$$

$$= \frac{4b}{T*}\int_0^\infty \left(\frac{12}{r*^{12}} - \frac{6}{r*^6}\right)\exp\left[-\frac{4}{T^*}\left(\frac{1}{r*^{12}} - \frac{1}{r*^6}\right)\right]r*^2\, dr*.$$

Потенциал (6 – 12) Леннарда–Джонса

$$B(T) = bB^*\left(T^*\right) = b\sum_{i=0}^{\infty} b^{(j)}\left(T^*\right)^{-\frac{2j+1}{4}}$$

$$b^{(j)} = -\frac{2^{j+\frac{1}{2}}}{4j!}\Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right)$$



Потенциал (6 – 12) Леннарда–Джонса

Газ	ε/k, K	σ, 10^{-10} м	b, см^3/моль
Ar	119.8	3.405	49.80
N_2	95.05	3.698	63.78
CO_2	189	4.486	113,9

Прямоугольная потенциальная яма

$$\varphi(r) = \infty \qquad 0 < r < \sigma$$

$$\varphi(r) = -\varepsilon \qquad \sigma < r < R\sigma$$

$$\varphi(r) = 0 \qquad r > R\sigma$$

$$B(T) = -2\pi N \int_0^\infty \left(e^{-\frac{\varphi}{kT}} - 1 \right) r^2 dr =$$

$$= -2\pi N \left[\int_0^\sigma \left(e^{-\infty} - 1 \right) r^2 dr + \int_\sigma^{R\sigma} \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right) r^2 dr + \int_{R\sigma}^\infty \left(e^{-0} - 1 \right) r^2 dr \right] =$$

$$= -2\pi N \left[-\int_0^\sigma r^2 dr + \left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1 \right) \int_\sigma^{R\sigma} r^2 dr + 0 \right] =$$

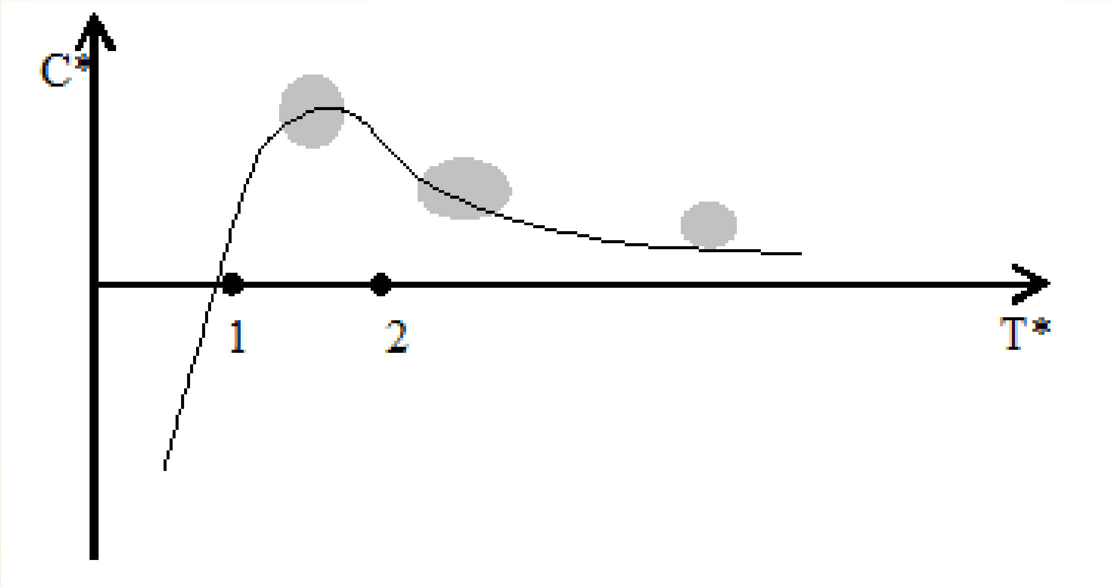
Прямоугольная потенциальная яма

$$= \frac{2\pi N\sigma^3}{3} - \left[\frac{2\pi n R^3\sigma^3}{3} - \frac{2\pi N\sigma^3}{3}\right]\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right) =$$

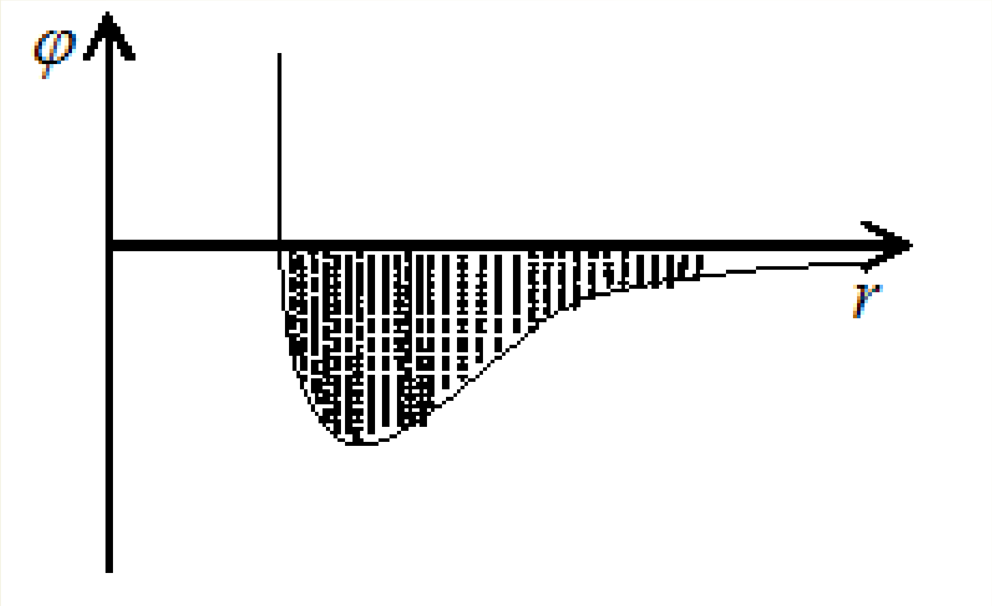
$$= b\left[1 - \left(R^3 - 1\right)\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)\right].$$

Третий вириальный коэффициент

$$C(T) = b^2 C^*(T^*), \qquad C^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} c^{(j)} T^{*^{-\frac{j+1}{2}}};$$



Экспериментальное определение второго вириального коэффициента

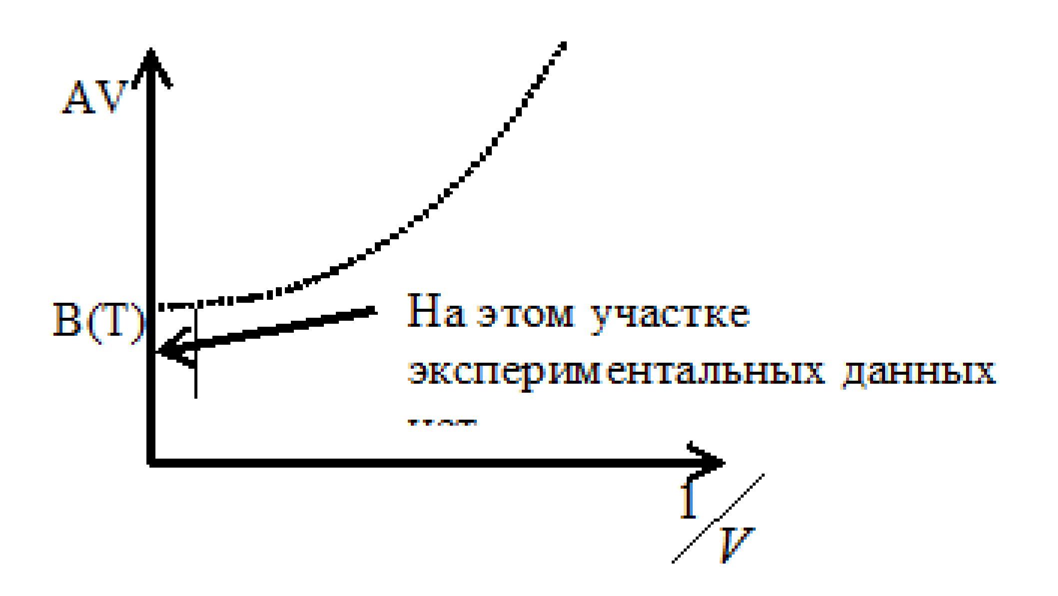


$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \ldots$$

$$\frac{pV}{RT} - 1 = A$$

$$\lim_{V \to \infty} (AV) = \lim_{V \to \infty} \left[\left(\frac{pV}{RT} - 1 \right) V \right] = \lim_{\substack{V \to \infty \\ P \to 0}} \left[B(T) + \frac{C(T)}{V} + \ldots \right] = B(T)$$

Экспериментальное определение второго вириального коэффициента



$$\lim_{V \to \infty}\left[\left(\frac{pV}{RT}-1\right)V - B(T)\right]V = \lim_{p \to \infty}(AV - B)V = C(T)$$

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{A_1(T)}{V} + \frac{A_2(T)}{V^2} + \frac{A_3(T)}{V^3} + \dots$$