

▶ ELEMENTY TEORII KINETYCZNEJ.

Rozważmy pojemnik zawierający N nieoddziałujących ze sobą cząstek gazu o objętości V , które poruszają się izotropowo z pewnym rozkładem prędkości $f(v)dv$, który jest unormowany do jedności, tzn.

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1. \quad (4.1.)$$

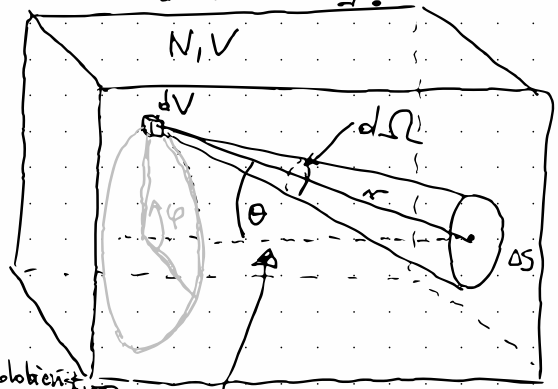
Cząsteczki są jednorodnie w pojemniku.

Chcemy znaleźć ilość cząstek, która uderzy w element powierzchni ΔS pojemnika w czasie Δt poruszających się z prędkością z zakresu $[v, v+dv]$.

Liczba cząstek gazu znajdujących się w objętości dV , która porusza się z prędkością z zakresu $[v, v+dv]$ wynosi:

$$N \underbrace{f(v)dv}_w \frac{dV}{V}$$

liczba wszystkich cząstek \leftarrow ta część z nich o prędkościach $[v, v+dv]$



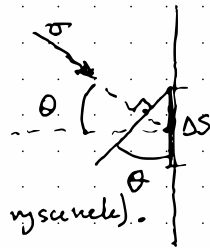
prawdopodobieństwo, że cząsteczki te znajdują się w objętości dV kierunku normalny do ΔS

Przyjmujemy, że $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$.

Tylko część cząstek znajdujących się w objętości dV posiada wektor prędkości skierowane w taki sposób, aby dotrzeć do elementu powierzchni ΔS . Ułamek cząstek o odpowiednio skierowanych prędkościach do wszystkich znajdujących się w elemencie objętości dV jest zadany

stosunkiem: $\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\Delta S \cos\theta}{4\pi r^2}$

gdzie $d\Omega$ jest kątem brylowym rozpiętym na powierzchni ΔS , a $\Delta S_{\perp} = \Delta S \cos\theta$ (patrz rysunek).



Aby cząsteczka mogła dotrzeć do powierzchni ΔS w czasie Δt musi znajdować się nie dalej niż w odległości $r = v\Delta t$. Pozwala nam to na wypisanie jak wiele cząsteczek o prędkościach od v do $v+dv$ padnie na powierzchnię ΔS w czasie Δt z zakresu kątów $[\theta, \theta+d\theta]$ (układ ma symetrię osiową, więc całkujemy po φ):

$$dN(v, \theta) = \frac{N}{V} \int_0^{v+dv} dr \int_0^{2\pi} d\varphi f(v) dv r^2 \sin\theta d\theta \frac{\Delta S \cos\theta}{4\pi r^2} = \frac{N}{2V} v f(v) dv \cos\theta \sin\theta d\theta \Delta S \Delta t$$

$$dN(v, \theta) = \frac{N}{2V} v f(v) dv \cos\theta \sin\theta d\theta \Delta S \Delta t \quad (4.2)$$

Gęstość strumienia cząsteczek padającego na ściankę w jednostce czasu na jednostkę powierzchni o prędkościach z przedziału $[v, v+dv]$ docierających z zakresu kątów $[\theta, \theta+d\theta]$ wynosi:

$$dj(v, \theta) = \frac{dN(v, \theta)}{\Delta S \Delta t} = \frac{N}{2V} v f(v) dv \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (4.3)$$

Rozkład prędkości cząsteczek w gazie $f(v)$ nazywa się rozkładem Maxwella-Boltzmann'a i wyprowadzimy go w drugiej połowie semestru.

ZADANIA

1) Energia wewnętrzna gazu doskonałego

Oblicz ciśnienie wywierane na ścianki naczynia przez gaz jednoatomowy składający się z N cząsteczek o masie m . Zastanówmy, że cząsteczki nie oddziałują

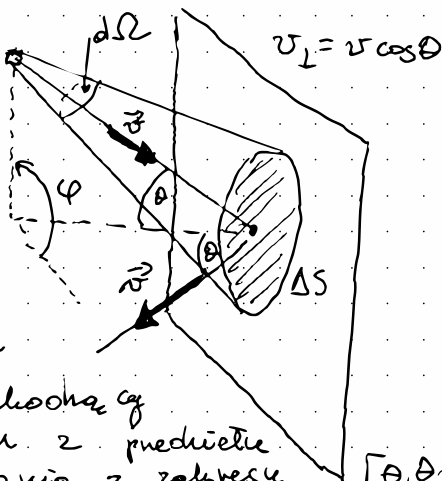
Ze sobą (sa niezerowe), ale zderają się doskonale sprężyste ze ściankami naczynia. cząsteczki poruszają się izotropowo z momentem pędu $f(v)dv$, który jest unormowany do jedności. Porównaj uzyskany wynik z empirycznym równaniem stanu gazu doskonałego ($pV = nRT$). Jaka jest średnia energia kinetyczna cząsteczek gazu?

Rozwiązanie

W zderzeniu jednej cząsteczki ze ścianką następuje przekaz pędu:

$$\Delta(mv)_\perp = 2mv \cos\theta$$

symbol p reprezentuje w tym miejscu dla ciśnienia



Cathowity przekaz pędu podchodzi od cząsteczek o prędkościach z przedziale $[v, v+dv]$ oraz kątach padania z zakresu $[\theta, \theta+d\theta]$ na element powierzchni ΔS w czasie Δt wynosi:

$$\Delta(mv)_\perp = dN(v, \theta) 2mv \cos\theta = d_j(v, \theta) 2mv \cos\theta \Delta S \Delta t$$

przy czym $d(mv)_\perp / \Delta t$ to siła działająca na ściankę, czyli przyrost do ciśnienia pochodzący od zderzeń z tymi cząsteczkami wynosi:

$$dp(v, \theta) = \frac{\Delta(mv)_\perp}{\Delta t \Delta S} = 2mv \cos\theta d_j(\theta, v) = m \frac{N}{V} f(v) v^2 dv \cos^2\theta \sin\theta d\theta$$

$$p = \int_0^{\pi/2} \cos^2\theta \sin\theta \int_0^\infty dv f(v) v^2 m \frac{N}{V} = \left\{ \begin{array}{l} x = \cos\theta \\ dx = -\sin\theta d\theta \\ \cos(\pi/2) = 0 \\ \cos(0) = 1 \end{array} \right\} =$$

$$= m \frac{N}{V} \int_0^\infty v^2 f(v) dv \int_0^1 x^2 dx = \frac{2}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \langle E_{kin} \rangle$$

$\langle v^2 \rangle$ - średni kwadrat prędkości

ponieważ cząsteczki gazu są niezależne, więc energia wewnętrzna tego gazu wynosi: $U = N \langle E_{kin} \rangle$,
czyli

$$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad (4.4)$$

Porównując z równaniem stanu gazu doskonałego dostajemy:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \Rightarrow U = \frac{3}{2} nRT \quad (4.5)$$

a także dostajemy wyrażenie na średnią energię kinetyczną cząsteczki:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT = \left. \begin{array}{l} n = N/N_A \\ k_B = R/N_A \\ N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ cząstek/mol} \\ \text{liczba Avogadro} \end{array} \right\} = \frac{3}{2} k_B T$$

Wynik ten jest związany z tzw. zasadą ekwipartycji energii, która pojawi się na ćwiczeniach przy okazji omawiania fizyki statystycznej.

2 Ciśnienie gazu fotonowego

Rozważmy gaz fotonowy we wnęcie o temperaturze T . Fotony to cząstki poruszające się niezależnie ze stałą prędkością c , przy czym energia fotonu jest proporcjonalna do jego częstości $E_\nu = h\nu$. Załóżmy, że gęstość energii u zależy tylko od T (i częstości ν), gdyż rozważamy fotony z przedziału częstości $[\nu, \nu+d\nu]$. Znajdź ciśnienie gazu fotonowego.

Rozwiązanie:

W przypadku fotonów mamy do czynienia z cząstkami, których prędkość jest stała, ale ich energia jest zależna pewnym rozkładem, co prowadzi do modyfikacji równania (4.3): w równaniu (4.3)

$$\frac{N}{V} f(\nu) d\nu \text{ zastępujemy przez } n(\nu, T) d\nu = \frac{u(\nu, T)}{h\nu} d\nu,$$

gdzie $u(\nu, T)$ - to gęstość energii przypadająca na $[\nu, \nu+d\nu]$.

Gęstość strumienia fotonów padających na ściankę o powierzchni ΔS w czasie Δt na jednostkę powierzchni $[D, D+dD]$ na jednostkę czasu o częstotliwościach padających pod kątem $[\theta, \theta+d\theta]$ wynosi:

$$dj_{\text{fot}}(\nu, \theta) = \frac{1}{2} n(\nu, T) c \cos \theta \sin \theta d\theta d\nu \quad (4.6.)$$

Pryz zderzeniach fotonów ze ścianką przekaz pędu wysokości:

$$\Delta(p_{\text{rad}})_\perp = 2 \frac{h\nu}{c} \cos \theta,$$

czyli przyzrynek do ciśnienia wynosi:

$$dp(\nu, T) = dj_{\text{fot}}(\nu, \theta) 2 \frac{h\nu}{c} \cos \theta =$$

$$= n(\nu, T) h\nu \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\nu$$

Całkujemy po ν i θ dostajemy, że

$$p = \int_0^\infty d\nu n(\nu, T) h\nu \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} u(T),$$

$$\underbrace{\int_0^\infty u(\nu, T) d\nu}_{\text{gęstość energii}} = u(T) \quad \underbrace{\int_0^{\pi/2} x^2 dx}_{= \frac{1}{3}}$$

ponieważ $u = \frac{U}{V}$, gdzie U - energia wewnętrzna gazu fotonowego, więc

$$p = \frac{1}{3} \frac{U}{V} \quad (4.7.)$$

Zwróćmy uwagę, że dla gazu fotonów dostaliśmy inną zależność ciśnienia od gęstości energii w porównaniu z gazem doskonałym [patrz (4.4.)].

3) Energia wewnętrzna gazu fotonowego

Wiedząc, że gęstość energii gazu fotonowego zależy tylko od temperatury T i że ciśnienie tego gazu wynosi $p = \frac{1}{3} u(T)$ [patrz poprzednie zadanie] wyznacz energię wewnętrzną gazu fotonowego. Skorzystać z zależności

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p, \quad (4.8.)$$

która zostanie udowodniona na późniejszych ćwiczeniach.

Rozwiązanie:

Wiemy, że $U(T, V) = u(T)V$ i $p = \frac{1}{3}u(T)$.
Konstancy z tożsamości

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \Rightarrow u(T) = T \frac{1}{3} \frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u(T),$$

a stąd dostajemy:

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T} \Rightarrow \ln u = 4 \ln T + \ln a \Rightarrow u = aT^4,$$

\uparrow const

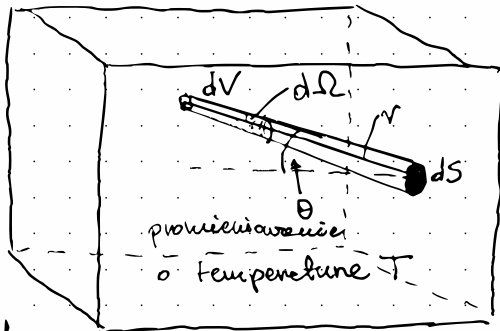
czyli $p(T) = \frac{1}{3}aT^4$ i $U(T, V) = aT^4V$,
gdzie a jest pewną stałą, którą wyznaczamy
w następnym zadaniu.

4) Eferja fotonów

Wyznaczyć energię wypromieniowaną w jednostce czasu
w przedziale częstości $[\nu, \nu + d\nu]$ przez mały otworek
o powierzchni ΔS wydrążony w ścianie narynia
w którym znajduje się promieniowanie w stanie
równowagi o temperaturze T .

Rozwiązanie:

Rozpatrzmy element objętości
 dV znajdujący się wewnątrz
narynia w odległości r
od otworu. Fotony z tejże
objętości wylecą przez otwór
w pewnym czasie Δt , jeżeli
 $r \leq c\Delta t$, a kierunku ich
ruchu znajdują się w kącie brytowym $d\Omega = \frac{\cos\theta}{r^2} \Delta S$.
W stanie równowagi rozkład fotonów wychodzący z dV
jest izotropowy. W przeciwnym przypadku następowaloby
„gromadzenie się” fotonów w pewnych elementach
przestrzeni i temperatura nie byłaby jednako



W całym naczynie. W takim razie szukana energia wypromieniowana w jednostce czasu w przedziale częstości $[\nu, \nu+d\nu]$ jest równa:

$$e(\nu, T) d\nu dS = \frac{1}{\Delta t} \int_{r < r_{\text{scat}}} dV \underbrace{u(\nu, T)}_{\substack{\text{energia} \\ \text{wypromieniowana} \\ \text{z elementu } dV}} \underbrace{\frac{d\Omega}{4\pi}}_{\substack{\text{ułamek fotona} \\ \text{docierający} \\ \text{do wnelki}}}$$

gdzie $u(\nu, T)$ jest gęstością energii gazu fotonowego przypadającą na częstości $[\nu, \nu+d\nu]$. $\theta = \pi/2$

Wykonujemy całkowanie:

$$e(\nu, T) = \frac{u(\nu, T)}{4\pi \Delta t} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{r_{\text{scat}}} dr \frac{\cos\theta}{r^2} r^2 \sin\theta =$$

$$= \left\{ \cos\theta = x \right\} =$$

$$= u(\nu, T) \frac{1}{4\pi \Delta t} 2\pi c \Delta t \int_0^1 x dx = \frac{c}{4} u(\nu, T)$$

czyli

$$u(\nu, T) = \frac{4}{c} e(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Plancka z definicji dJ . (patrz ćwiczenia #2)

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

(4.9.)

Odcałkowując c to wyrażenie po ν dostajemy

$$u(T) = \int_0^{\infty} u(\nu, T) d\nu = \frac{4}{c} \int_0^{\infty} e(\nu, T) d\nu = \frac{4}{c} \sigma T^4$$

$J = \sigma T^4$ (patrz ćwiczenia #2)

Ostatecznie dostajemy, że energia wewnętrzna gazu fotonowego oraz jego ciśnienie wynosi:

$$u = \frac{4\sigma}{c} T^4 V$$

(4.10.)

$$p = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

(4.11.)

Więcej informacji na temat gazu fotonowego można znaleźć w artykule: Leff, Am. J. Phys. 70 (2002) 792 który znajduje się na stronie ćwiczeń.

▶ RÓWNANIA STANU I GAZY RZECZYWISTE

Do opisu stanu termodynamicznego wykorzystujemy makroskopowe parametry stanu takie jak temperatura T , ciśnienie p , objętość V , etc.

Parametry stanu są związane ze sobą przy pomocy równania stanu o postaci, np.

$$f(T, p, V) = 0$$

Równanie to wyznacza pewną powierzchnię w układzie kartezjańskim (T, p, V) , którą nazywamy płaszczyzną stanu. Równanie stanu opisuje układ tylko w stanie równowagi.

Ustalenie $T = \text{const}$ wyznacza krzywą zwaną izotermą, gdy ustalimy $p = \text{const}$ wyznaczone jest krzywa zwana izobarą, a gdy ustalimy $V = \text{const}$ dostajemy izochorę.

Przykładami równań stanu są:

- równanie stanu gazu doskonałego (Clapeyrona): $pV = RT$ ($n = 1 \text{ mol}$)
- równanie van der Waalsa: $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$
- równanie Dieteriego: $p = \frac{RT}{V - b} \exp\left[-\frac{a}{RTV}\right]$
- równanie Berthelota: $p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{TV^2}$
- równanie Clausiusa: $(p + \frac{a}{(V+c)^2 T})(V - b) = RT$,

przy czym cztery ostatnie równania opisują własności gazów rzeczywistych. Konystajac

Z fizyki statystycznej, przy znajomości potencjału oddziaływania między cząsteczkami, możliwe jest wyznaczenie równania stanu w postaci rozwinięcia wirałnego:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (4.12)$$

Temperaturę Boyle'a T_0 nazywamy temperaturę w której obciążenie współczynnika wirałnego $B(T)$ jest równy zero. W temperaturze Boyle'a gaz rzeczywisty najbardziej przypomina gaz doskonały.

Sily przyciągające pomiędzy cząsteczkami gazu rzeczywistego powinny zmniejszać ciśnienie gazu dając tym samym ujemną wartość $B(T)$.

Sily odpychające powinny zwiększać ciśnienie gazu dając dodatnią wartość $B(T)$.

Zmiana znaku z ujemnego na dodatni przy rosnącej temperaturze oznacza, że w niskich temperaturach dominują sily przyciągające, a w wysokich sily odpychające.

ZADANIA

5) Rozwinięcie wirałne

Znajdź pierwsze dwa wyrazy rozwinięcia wirałnego:

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

dla:

a) równania stanu van der Waalsa: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

b) równania stanu Dieteriego: $p = \frac{RT}{V-b} \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$

Uwaga: oba równania są zapisane dla 1 mola gazu. Aby zapisać je dla n moli trzeba podstawić $V \rightarrow \frac{V}{n}$.

Rozwiązanie

a) Zapisujemy równanie van der Waalsa w postaci:

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

Konstanty z rozwinięcia w szereg Taylora:

$$\frac{1}{1 - \frac{b}{V}} = 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots$$

czyli $\frac{pV}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2}$,

zatem $B(T) = b - \frac{a}{RT}$, $C(T) = b^2$

Temperatura Boyle'a dla gazu van der Waalsa

wynosi: $B(T) = 0 \Rightarrow T_B = \frac{a}{Rb}$,

gdy $T > T_B$, wtedy $B(T) > 0$ i oddziaływanie

w gazie są odpychające,

a gdy $T < T_B$, wtedy $B(T) < 0$, czyli oddziaływanie w gazie
są przyciągające.

b) Podobnie postępujemy dla równania Dieteriego:

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

Oba czynniki rozwijamy w szereg Taylora z osobna:

$$\frac{pV}{RT} = \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots\right) \left(1 - \frac{a}{RTV} + \frac{a^2}{2R^2V^2T^2} + \dots\right) =$$

$$= 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \left(b^2 - \frac{ab}{RT} + \frac{a^2}{2R^2T^2}\right) \frac{1}{V^2} + \dots$$

czyli $B(T) = b - \frac{a}{RT}$, $C(T) = b^2 - \frac{ab}{RT} + \frac{a^2}{2R^2T^2}$,

temperatura Boyle'a w tym przypadku jest taka
sama jak dla gazu van der Waalsa.

6 Punkt krytyczny

Znaleźć współrzędne p_k , V_k i T_k punktu krytycznego
gazu van der Waalsa oraz tzw. krytycznego
współczynnika kompresji $\gamma = \frac{p_k V_k}{RT_k}$, a następnie
przedstawić równanie van der Waalsa w zmiennych

zredukowany $\pi = \frac{p}{p_k}$, $\omega = \frac{V}{V_k}$ oraz $\tau = \frac{T}{T_k}$.

Rozwiązanie:

Najpierw znajdujemy równanie izotermy ($T = \text{const}$) dla równania van der Waalsa (przyjmuje $n=1 \text{ mol}$):

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

$$\Rightarrow V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (*)$$

Jest to wielomian trzeciego stopnia.

Na rysunku obok maszkicowany jest przebieg izoterm dla tej gazy.

Gdy $T > T_k$ izotermy te przypominają izotermy gazy doskonałej. Dla

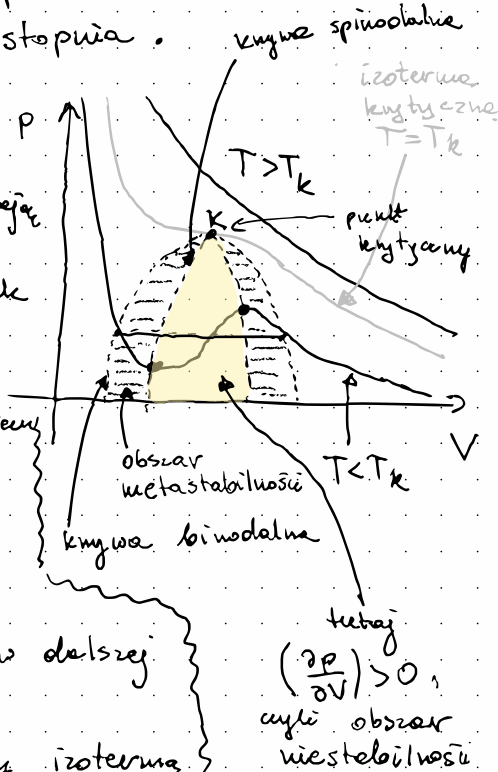
$T < T_k$ izoterma posiada odłamek w którym $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$, czyli ciśnienie gazu rośnie wraz z objętością, co jest zachowaniem

wiefozycznym i wskazuje na obszar niestabilności. Przebieg izoterm dla gazy van der Waalsa można „naprawić” korzystając z tzw. konstrukcji Maxwella o której opowiemy w dalszej części ćwiczeń.

Izoterma $T = T_k$ nazywamy izotermą krytyczną i punkt w którym izoterma ta ma punkt przegięcia nazywamy punktem krytycznym, czyli dla $T = T_k$, $p = p_k$ i $V = V_k$ spełnione są równania:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0,$$

a także równanie stanu. Jest to ogólny warunek istnienia punktu krytycznego także dla innych gazów.



W przypadku gazu van der Waalsa możemy ułatwić sobie obliczenia zauważając, że punkt krytyczny jest to punkt w którym równanie (*) ma pierwiastek potrójny, czyli

$$(V - V_k)^3 = V^3 - \left(b + \frac{RT_k}{P_k}\right) V^2 + \frac{a}{P_k} V - \frac{ab}{P_k} = 0$$

Porównując dostajemy:

$$\begin{cases} 3V_k = b + \frac{RT_k}{P_k} \\ 3V_k^2 = \frac{a}{P_k} \\ V_k^3 = \frac{ab}{P_k} \end{cases}$$

stąd mamy, że

$$V_k^3 = \frac{a}{P_k} b = 3V_k^2 b \Rightarrow V_k = 3b$$

$$27b^3 = \frac{ab}{P_k} \Rightarrow P_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

$$RT_k + bP_k = 3V_k P_k \Rightarrow T_k = \frac{1}{R} \left(\frac{9}{27} \frac{a}{b} - \frac{1}{27} \frac{a}{b} \right) = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

Stąd dostajemy krytyczny parametr kompresji:

$$\gamma = \frac{P_k V_k}{RT_k} = 3b \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} / \left(R \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \right) = \frac{3}{8}$$

Przepiszemy teraz równanie van der Waalsa w postaci zredukowanej:

$$\left(\pi P_k + \frac{a}{\omega^2 V_k^2} \right) b (3\omega - 1) = R T_k$$

$$\left(\pi \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} + \frac{3a}{\omega^2 27 b^2} \right) b (3\omega - 1) = R T_k \frac{8}{27} \frac{a}{bR}$$

$$\frac{a}{b^2} \frac{1}{27} \left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = \tau \frac{8}{27} \frac{a}{b} \Rightarrow \left(\pi + \frac{3}{\omega^2} \right) (3\omega - 1) = 8\tau$$

Jest to punkt odzw. praw. stanów odpowiadających, które mówi, że gazy w pobliżu punktu krytycznego zachowują się bardzo podobnie, jeżeli wyrzucimy ich równania stanu w zredukowanych.

Współczynnik krytyczny kompresji dla gazu van der Waalsa wynosi $\gamma = \frac{3}{8} = 0,375$.

Współczynnik γ dla gazu vdW jest nie zależny od parametrów a i b , a więc od rodzaju gazu, jest on jednak wyraźnie wyższy od doświadczalnie wyznaczonych współczynników γ dla rzeczywistych gazów:

np. $\gamma(\text{He}) = 0,306$

$$\gamma(\text{H}_2) = 0,296$$

$$\gamma(\text{O}_2) = 0,308$$

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0,230$$

$$\gamma(\text{Li}) = 0,171$$

Wartość współczynnika krytycznego jest zależna od rodzaju wiązania chemicznego w danej substancji.

7. Wiadomo, że równanie van der Waalsa daje współczynnik krytyczny k (gdzie $k = 1/\gamma$), mniejszy od wartości doświadczalnej. Jaki współczynnik krytyczny dawałoby zmodyfikowane równanie o postaci: $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^n}$?

Ile powinien wynosić parametr n , aby otrzymać wartość $k = 3,8$? Ile razy objętość krytyczna V_k byłaby większa od parametru b ?

Uwaga: dla $n=2$ jest to równanie Berthelota.

Rozwiązanie:

Szukamy parametrów krytycznych:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T, \text{kryt.}} = \left(-\frac{RT_k}{(V_k-b)^2} + \frac{na}{T_k V_k^{n+1}}\right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T, \text{kryt.}} = \left(\frac{2RT_k}{(V_k-b)^3} - \frac{n(n+1)a}{T_k V_k^{n+2}}\right) = 0$$

wtedy
$$\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} = \frac{na}{T_k V_k^{n+1}} \quad (*)$$

$$\frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} = \frac{n(n+1)a}{T_k V_k^{n+2}} \quad (**)$$

Dzieląc te równania stronami:

$$\frac{2}{V_k - b} \cdot \frac{n+1}{V_k} \Rightarrow 2V_k = (n+1)(V_k - b) \Rightarrow \underline{\underline{V_k = \frac{n+1}{n-1} b}} \quad (\Delta)$$

Z równania (*) mamy:

$$T_k^2 = \frac{na(V_k - b)^2}{R V_k^{n+1}}$$

Z równania stanu mamy: $P_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{T_k V_k^n} \quad (***)$

znówu korzystając z (*) i wstawiając do (***) dostaję

$$P_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{RT_k}{(V_k - b)^2} \frac{V_k}{n}$$

Mnożąc przez V_k obustronnie dostaję:

$$P_k V_k = RT_k \left[\frac{V_k}{V_k - b} - \frac{V_k^2}{(V_k - b)^2} \frac{1}{n} \right]$$

ponadto z (Δ) wiemy, że $V_k - b = \frac{2b}{n-1}$, czyli

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{P_k V_k}{RT_k} &= \frac{n+1}{n-1} b \frac{n-1}{2b} - \left(\frac{n+1}{n-1} \right)^2 b^2 \left(\frac{n-1}{2b} \right)^2 \frac{1}{n} = \\ &= \frac{n+1}{2} - \left(\frac{n+1}{2} \right)^2 \frac{1}{n} = \frac{n+1}{2} \left(1 - \frac{n+1}{2n} \right) = \\ &= \frac{n+1}{2} \frac{2n - n - 1}{2n} = \frac{(n+1)(n-1)}{4n}, \end{aligned}$$

czyli
$$K = \frac{1}{\gamma} = \frac{4n}{(n+1)(n-1)}$$

Jeżeli $n=2$, wtedy dostajemy $k = \frac{8}{3}$ jak dla gazu vdW.

Szukamy wartości n przy której $k=3,8$:

$$k(n^2-1) = 4n \Rightarrow kn^2 - 4n - k = 0,$$

czyli $n_{1,2} = \frac{4 \pm \sqrt{16 + 4k^2}}{2k} \Rightarrow n = \underline{\underline{1,656}}$