# Физическая химия.
# Домашнее задание №1.

Финенко Артем

2016/07/09

## 1 Задание №1.

Сначала оценим значение $p$ по уравнению идеального газа:

$$p = \frac{nRT}{V} = 495.51\ kPa$$

Для оценки значения $p$ по уравнению Ван-дер-Ваальса необходимо расчитать значения констант $a$, $b$, исходя из критических параметров.

$$T_c = 633.4\ K$$
$$p_c = 4.52\ MPa$$
$$a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^2}{p_c} = 25.88 \cdot 10^5\ \frac{Pa \cdot l^2}{mol^2}$$
$$b = \frac{RT_c}{8p_c} = 1.456 \cdot 10^{-1}\ \frac{l}{mol}$$

Подставляя полученные значения в уравнение Ван-дер-Ваальса, получаем:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} = 406.86\ kPa$$

Итак, разница в значении давления при расчете по уравнениям идеального газа и Ван-дер-Ваальса:

$$p_{id.} - p_{real} = 495.51\ kPa - 406.86 kPa = 88.65\ kPa$$

## 2 Задание №2.

| $p$ | 0.25 | 0.50 | 0.75 | 1.00 |
|---|---|---|---|---|
| $pV$ | 0.700292 | 0.700133 | 0.699972 | 0.699810 |

$$T = 273K$$
$$m(\mathrm{O_2}) = 1g$$

Найдем методом МНК уравнение прямой на диаграмме $pV - p$, затем используем первый коэффициент в вириальном разложении по $p$ для нахождения $R$:

$$k = n\ (b - \frac{a}{RT}) = -0.0006428l$$
$$R = \frac{an}{(bn - x)T} = 0.0963293\frac{atm \cdot l}{mol \cdot K}$$

# 3 Задание №3.

# 4 Задание №4.

Найдем коэффициенты вириального разложения по $p$:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B'(T)\ p + C'(T)\ p^2 + \cdots$$

Находим уравнения, связывающие их коэффициенты, путем подстановки одного вириального разложения в другое:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B(T)\frac{1}{V} + C(T)\frac{1}{V^2} + \cdots = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \cdots$$

$$p = \frac{RT}{V}\left(1 + B(T)\frac{1}{V} + C(T)\frac{1}{V^2} + \cdots\right)$$

$$1 + B\frac{1}{V} + C\frac{1}{V^2} + \cdots = 1 + B'\frac{RT}{V}\left(1 + B\frac{1}{V} + C\frac{1}{V^2} + \cdots\right) + C'\left(\frac{RT}{V}\right)^2\left(1 + B\frac{1}{V} + C\frac{1}{V^2} + \cdots\right) =$$

$$= 1 + \frac{1}{V}RTB' + \frac{1}{V^2}\left(B'RTB + C'R^2T^2\right) + \cdots$$

Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $\frac{1}{V}$:

$$B = RTB' \quad\Longrightarrow\quad B' = \frac{B}{RT} = \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2}$$

$$C = BB'RT + C'(RT)^2 \quad\Longrightarrow\quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} = \frac{2ab}{(RT)^3} - \frac{a^2}{(RT)^4}$$

Итак:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2}\right)\ p + \left(\frac{2ab}{(RT)^3} - \frac{a^2}{(RT)^4}\right)\ p^2 + \cdots \tag{1}$$

Ограничиваясь квадратичным членом в вириальном разложении определим точки минимума кривых на $pV$-диаграмме (очевидно, меньшим количеством членов ограничиться нельзя):

$$\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_{p_{min}} = RT\left[\left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2}\right) + 2p_{min}\left(\frac{2ab}{(RT)^3} - \frac{a^2}{(RT)^4}\right)\right] = 0$$

$$p_{min} = \frac{(RT)^2}{2}\frac{a - bRT}{2abRT - a^2} \tag{2}$$

Т.к. точки, описывающие кривую Бойля, одновременно являются точками кривых на $pV$-диаграмме и являются точками минимума этих самых кривых, то для получения уравнения кривой Бойля разумно выразить из соотношения (2) $T = T(p)$ и использовать его в вириальном разложении (1). В таком случае мы получим уравнение вида:

$$pV = f(p)$$

Разумно из выражения (2) выражать не $T = T(p)$, а произведение $RT$ как функцию $p$. Однако, даже ограничиваясь квадратным членом в вириальном разложении (1), получаем кубическое уравнение относительно $RT$:

$$b(RT)^3 - a(RT)^2 + 4abp(RT) - 2pa^2 = 0$$

## 5 Задание №5.

$$pV = RT + ApT - Bp$$

Если критическая точка $(p_c, V_c, T_c)$ существует для такого газа, то она должна удовлетворять следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} f(p_c, V_c, T_c) = 0 \\ \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \\ \left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} p_c V_c = RT_c + Ap_c T_c - Bp_c \\ RT_c + Ap_c T_c - Bp_c = 0 \\ RT_c + Ap_c T_c - Bp_c = 0 \end{cases} \implies \begin{cases} RT_c + Ap_c T_c - Bp_c = 0 \\ p_c V_c = 0 \end{cases}$$

Физически разумного решения у этой системы уравнений не имеется, следовательно газ, имеющий такое уравнение состояния, не обладает критической точкой.