

Физическая химия.

Домашнее задание №1.

Финенко Артем

2016/07/09

1 Задание №1.

Сначала оценим значение p по уравнению идеального газа:

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

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

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

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

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

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

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

2 Задание №2.

p	0.25	0.50	0.75	1.00
pV	0.700292	0.700133	0.699972	0.699810

$$T = 273 \text{ K}$$

$$m(\text{O}_2) = 1 \text{ g}$$

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

$$\begin{aligned} k &= n \left(b - \frac{a}{RT} \right) = -0.0006428 \text{ l} \\ R &= \frac{an}{(bn - x)T} = 0.0963293 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

3 Задание №3.

4 Задание №4.

Найдем коэффициенты вириального разложения по p :

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

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

$$\begin{aligned} \frac{pV}{RT} &= 1 + B(T) \frac{1}{V} + C(T) \frac{1}{V^2} + \dots = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots \\ p &= \frac{RT}{V} \left(1 + B(T) \frac{1}{V} + C(T) \frac{1}{V^2} + \dots \right) \\ 1 + B \frac{1}{V} + C \frac{1}{V^2} + \dots &= 1 + B' \frac{RT}{V} \left(1 + B \frac{1}{V} + C \frac{1}{V^2} + \dots \right) + C' \left(\frac{RT}{V} \right)^2 \left(1 + B \frac{1}{V} + C \frac{1}{V^2} + \dots \right) = \\ &= 1 + \frac{1}{V} RTB' + \frac{1}{V^2} (B'RTB + C'R^2T^2) + \dots \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} B &= RTB' \implies B' = \frac{B}{RT} = \frac{b}{RT} - \frac{a}{(RT)^2} \\ C &= BB'RT + C'(RT)^2 \implies C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} = \frac{2ab}{(RT)^3} - \frac{a^2}{(RT)^4} \end{aligned}$$

Итак:

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

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

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

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:

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

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