5.62 Fizikokimya II
2008 Bahar

5.62 Ders #20: Virial Hal Eşitliği

Amaç: Virial Hal Eşitliğini türetmek

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}$$

basınç

$$Q = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} Z(N,V,T) = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}} V^N \exp\left[\frac{N\beta}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\right]$$

$$\ln Q = \ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N!h^{3N}}\right] + N\ln V + \frac{N\beta}{2}\left(\frac{N}{V}\right)$$

p eşitliğine ln Q'yu koyarak ...

$$p = kT\left[\frac{\partial(\text{ sabitler })}{\partial V} + \frac{N\partial \ln V}{\partial V} + \frac{\partial\left(N^2\beta/2V\right)}{\partial V}\right]$$

$$= kT\left[0 + \frac{N}{V} - \frac{\beta N^2}{2V^2}\right] = \frac{NkT}{V} - \frac{N^2kT\beta}{2V^2}$$

$$Nk = nR,\ nN_a = N$$

$$pV = nRT - \frac{N_a n\beta}{2}\left(\frac{nRT}{V}\right) \qquad \frac{pV}{n} \equiv p\overline{V} = RT - \frac{N_a\beta}{2}\left(\frac{RT}{\overline{V}}\right) \equiv RT + B_2(T)\left(\frac{RT}{\overline{V}}\right)$$

birimler Hacım/mol

$$p\overline{V} = RT + B_2(T)\left(\frac{RT}{\overline{V}}\right)$$ Virial Hal Eşitliği

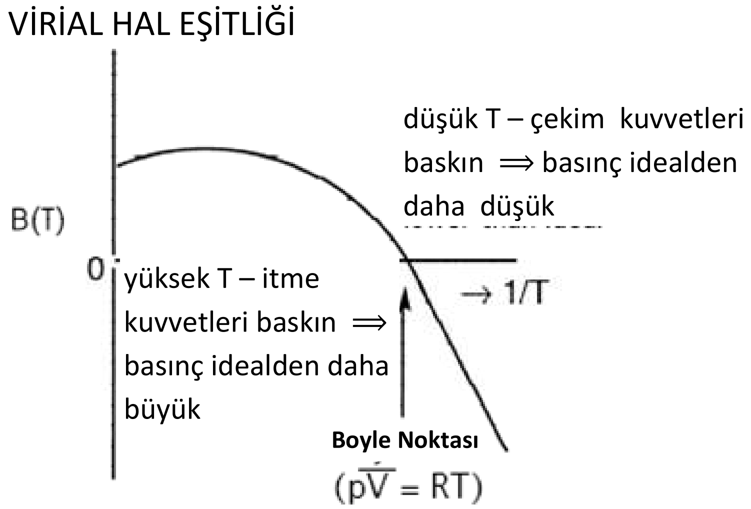
$$B_2(T) = -\frac{N_a\beta}{2} = -2\pi N_a \int_0^\infty dr\, r^2 [e^{-u(r)/kT} - 1]$$ 2'nci VİRİAL KATSAYI

[1'nci VİRİAL KATSAYI, $B_1(T)$ 1!'dir]

$T \rightarrow \infty$ iken, $B_2(T) \rightarrow 0$ zira $\left[e^{-u(r)/kT} - 1\right] \rightarrow 0$

Sonlu yüksek T'de, $B_2(T) > 0$

Düşük T'de, $B_2(T) < 0$



B_2(T)'nin $cm^3\ mol^{-1}$ cinsinden tipik değerleri...

	500K	400K	300K	200K
Ar	+7	–1.0	–15.5	–47.4
C_2H_6	–52	–96	–182	–410

$\rho = \frac{n}{V} = 4.46\text{x}10^{-5}$ mol cm^{-3} için

T(K)	P_{ideal} (atm)	Ar $p_{gerçek}$	Ar % fark	C_2H_6 $p_{gerçek}$	C_2H_6 % fark
500	1.8299	1.83047	+0.03	1.8258	-0.2
400	1.4639	1.4638	-0.003	1.4576	-0.4
300	1.0979	1.0971	-0.07	1.0889	-0.8
200	0.7320	0.7304	-0.2	0.7186	-1.82

$$\frac{\varepsilon}{k} = 124K$$

[ε kuyu derinliğidir. Bunu daha sonra göreceğiz]

$$\frac{\varepsilon}{k} \cong 200\ K$$

Eğilim, düşük T'de çok düşük p ve yüksek T'de çok yüksek p'a doğrudur. Benzenin daima çok düşük p'ye sahip olması anlamında Ar ve benzen arasında fark vardır. Eğer Z'ye daha fazla terim dahil edersek ...

$$p\overline{V} = RT + \underbrace{B_2(T)}_{\text{2'nci VİRİAL KATSAYI}}\left(\frac{RT}{\overline{V}}\right) + \underbrace{B_3(T)}_{\text{3'ncü VİRİAL KATSAYI}}\left(\frac{RT}{\overline{V}^2}\right) + \cdots = \sum_{n=1} B_n(T)RT\overline{V}^{1-n} \qquad [B_1(\mathbf{T}) \equiv 1]$$

<u>Katı Küre Potansiyeli için B_2(T)'yi hesaplayın</u>

σ ≡ iki atom yarıçapı toplamı olmak üzere

Katı küre potansiyeli: $u(r) = \begin{cases} \infty\ r < \sigma \\ 0\ r \geq \sigma \end{cases}$

$$B_2(T) = \frac{-N_a}{2}\beta \qquad \beta = 4\pi\int_0^\infty dr\, r^2 \left[e^{-u(r)/kT} - 1\right]$$

$$\beta = 4\pi\int_0^\sigma dr\, r^2 \left(e^{-\infty} - 1\right) + 4\pi\int_\sigma^\infty dr\, r^2 \left(e^{-0} - 1\right)$$

$$\beta = -4\pi \int_0^{\sigma} r^2 dr + 4\pi \cdot 0$$

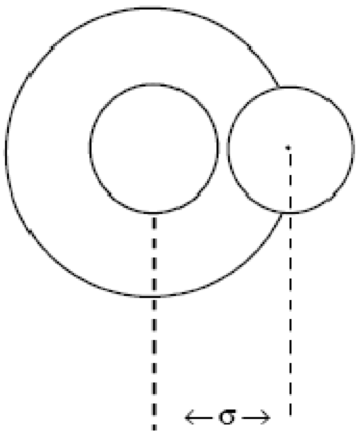
$$\beta = \frac{-4\pi}{3}\sigma^3 \Rightarrow \qquad B_2(T) = \frac{2\pi}{3}\sigma^3 N_a$$

SICAKLIKTAN
BAĞIMSIZ

Katı küre potansiyeli için B_2'nin fiziksel önemi nedir?

BASTIRILAMAYAN HACIMDIR

İstatistiksel mekanik'ten bağımsız basit geometrik sav:



$\frac{4\pi}{3}\sigma^3$lik bir hacım

$$\frac{N_a}{2}\frac{4\pi}{3}\sigma^3 = N_a\frac{2\pi\sigma^3}{3}$$

her bir "hacım" 2 atom içerir

ist. mek.'den hesaplanan B_2 ile aynı

Katı-küre hal eşitliği, $B_2(T)$ ile doğru

$$p\overline{V} = RT + B_2\frac{RT}{\overline{V}} \approx RT + B_2 p \qquad \text{çünkü} \qquad \left[\frac{RT}{\overline{V}} = p - \underbrace{B_2\frac{RT}{\overline{V}^2}}_{\text{küçük}} \approx p\right]$$

$$p\left(\overline{V} - B_2\right) = RT$$

$$p\left(\overline{V} - \underbrace{N_a\frac{2\pi\sigma^3}{3}}_{\text{bastırılamayan hacım}}\right) = RT$$

van der Waals hal eşt. ile kıyaslayın:

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

bastırılamayan
hacım

$$\left(\begin{array}{c}\text{Gerçek molar hacım } \overline{V}, \quad \text{b kadar azalmıştır. İdeal gaz kanunu ile uyuşan p, R, T} \\ \text{değerlerini vermesi için } \overline{V}+\ \text{b hacmı gereklidir.}\end{array}\right)$$

Şu ana kadar potansiyelin sadece itme kısmı ile ilgilendik.

Şimdi çekimleri dahil edin: örneğin, kare kuyu, Sutherland, veya Lennard-Jones.

Kare kuyu potansiyeli: $u(r) = \begin{cases} \infty\ r < \sigma \\ -\varepsilon_b\ \sigma \le r < \lambda\sigma \\ 0\ r > \lambda\sigma \end{cases}$

Ders-Dışı notlara bakın: Sonuç, bastırılamayan hacım + zıt işaretli terim'dir.

Sutherland potansiyeli: $□(□) = \begin{cases} \infty & □ < □ \\ -□\left(\frac{□}{□}\right)^6 & □ \ge □ \end{cases}$ [amaç β'yı σ, ε cinsinden ifade etmektir]

$$\beta = 4\pi\int_0^\infty dr\, r^2\left[e^{-u(r)/kT}-1\right]$$

$$= 4\pi\int_0^\sigma dr\, r^2\left(e^{-\infty}-1\right)+4\pi\int_\sigma^\infty dr\, r^2\left(\underbrace{e^{\varepsilon\sigma^6/r^6kT}}_{\text{açın}}-1\right)$$

$$-\frac{4}{3}\pi\sigma^3 \qquad 4\pi\int_\sigma^\infty dr\, r^2\left(1+\varepsilon\sigma^6/r^6kT-1\right)$$

Orta (yani, çok küçük olmasa bile) kT için (zayıf çekim)

$$4\pi\varepsilon\sigma^6/kT\int_\sigma^\infty dr\, r^{-4}=\frac{4}{3}\pi\sigma^3\frac{\varepsilon}{kT}$$

T çok küçük ise, açılımda daha fazla terim tutulmalıdır

$\beta = \frac{4}{3}\pi\sigma^3\left(\frac{\varepsilon}{kT}-1\right)$ β, T-bağımlıdır ve düşük-T'de pozitif yüksek-T'de negatif olabilir

$$B_2(T) = -\frac{N_a}{2}\beta(T) = \underbrace{\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a}_{\text{sert küre}} - \underbrace{\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a\,\varepsilon/kT}_{\text{u(r)'nin çekim kısmından}}$$

Yüksek T: T-bağımsız, sıkıştırılamayan hacım itmesi baskındır.

Düşük T: 1/T'ye karşı $B_2(T)$'nin lineer değişimi. Bunu ε'yi belirlemede kullanın.

Hal eşitliği:

$$\mathrm{p}\overline{\mathrm{V}} = \mathrm{RT} + \mathrm{B}_2 \frac{\mathrm{RT}}{\overline{\mathrm{V}}} \approx \mathrm{RT} + \mathrm{B}_2\mathrm{p}$$

$$\mathrm{p}\left(\overline{\mathrm{V}} - \mathrm{B}_2\right) = \mathrm{RT}$$

B₂(T)'nin 2 terimini yerleştirin

$$\mathrm{p}\left(\overline{\mathrm{V}} - \mathrm{N}_a \frac{2\pi\sigma^3}{3}\right) + \mathrm{p}\cdot\frac{2}{3}\pi\sigma^3\mathrm{N}_a\,\varepsilon/\mathrm{kT} = \mathrm{RT}$$

ikinci terimdeki p/kT'i değiştirin

$$\frac{p}{kT} = \frac{p}{pV/N} = \frac{nN_a}{V} = \frac{N_a}{\overline{V}}$$

$$p\left(\overline{V} - N_a \frac{2\pi\sigma^3}{3}\right) + \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a^2\,\varepsilon/\overline{V} = RT$$

Tanımlayın $b = N_a \dfrac{2\pi\sigma^3}{3}$, $a = \dfrac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a^2$

$$p\left(\overline{V} - b\right) + a/\overline{V} \approx \left(p + a/\overline{V}^2\right)\left(\overline{V} - b\right) = RT \qquad \left(ab/\overline{V}^2 \approx 0\right)$$

van der Waals Hal Eşt.!

Ders-Dışı

Kare kuyu potansiyeli: □(□) $= \begin{cases} \infty & □ < □ \\ -□_□ & □ \leq □ < □□ \\ 0 & □ > □□ \end{cases}$

$$\beta = 4\pi\int_0^\infty dr\, r^2\left[e^{-u(r)/kT} - 1\right]$$

$$= 4\pi\int_0^\sigma dr\, r^2\left(e^{-\infty} - 1\right) + 4\pi\int_\sigma^{\lambda\sigma} dr\, r^2\left(e^{\varepsilon_b/kT} - 1\right) + 4\pi\int_{\lambda\sigma}^\infty dr\, r^2\left(e^{-0} - 1\right)$$

$$= \quad -\frac{4}{3}\pi\sigma^3 \quad + \frac{4}{3}\pi\left[(\lambda\sigma)^3 - \sigma^3\right]\underbrace{\left(e^{\varepsilon_b/kT} - 1\right)}_{\text{bunu açın}} \quad + \quad 0$$

$\approx \left(1 + \varepsilon_b/kT - 1\right)$ orta $kT > \varepsilon_b$ için (zayıf çekim)

$$\beta = -\frac{4}{3}\pi\sigma^3 + \frac{4}{3}\pi\sigma^3\left(\lambda^3 - 1\right)\varepsilon_b/kT$$

yani, eğer T çok küçük değilse

$$B_2(T) = -\frac{N_a}{2}\beta(T) = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a - \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a\left(\lambda^3 - 1\right)\varepsilon_b/kT$$

bastırılamayan hacım + zıt işaretli terim!ı!

$$p\overline{V} = RT + B_2 \frac{RT}{\overline{V}} \approx RT + B_2 p$$

$$p\left(\overline{V} - B_2\right) = RT$$

$$p\left(\overline{V} - N_a \frac{2\pi\sigma^3}{3}\right) + p \cdot \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a \left(\lambda^3 - 1\right)\varepsilon_b / kT = RT$$

$$\frac{p}{kT} = \frac{p}{PV/N} = \frac{nN_a}{V} = \frac{N_a}{\overline{V}}$$

$$p\left(\overline{V} - N_a \frac{2\pi\sigma^3}{3}\right) + \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a^2 \left(\lambda^3 - 1\right)\varepsilon_b / \overline{V} = RT$$

$b = N_a \frac{2\pi\sigma^3}{3}$, $a = \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_a^2 \left(\lambda^3 - 1\right)\varepsilon_b$ Tanımlayın

$$p\left(\overline{V} - b\right) + a / \overline{V} \approx \left(p + a / \overline{V}^2\right)\left(\overline{V} - b\right) = RT \qquad (ab / \overline{V}^2 \approx 0)$$

van der Waals Hal Eşt.!