ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 9 **Η καταστατική εξίσωση virial**

Στην ενότητα αυτή δείχνουμε πώς η καταστατική εξίσωση για ένα αραιό ρευστό στο οποίο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων είναι ισότροπες και ανά ζεύγη (Ενότητα 14Γ),

$$p = \frac{nRT}{V} - \frac{2\pi}{3}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \int_0^\infty \upsilon_2(r) g(r) r^2 \, \mathrm{d}r \qquad (1α)$$

με τον όρο virial $\upsilon_2(r)$ να δίνεται από την

$$\upsilon_2(r) = r\frac{\mathrm{d}V_2}{\mathrm{d}r} \qquad (1β)$$

καταλήγει σε μια καταστατική εξίσωση virial από την οποία μπορούν να προσδιοριστούν οι παράμετροι van der Waals.

Βήμα 1 *Γράφουμε μια έκφραση για τη δυναμική ενέργεια*

Έστω μια δυναμική ενέργεια με σκληρό πυρήνα και ρηχή ορθογώνια κοιλάδα (Σχ. 1):

$$V_2(r) = \begin{cases} \infty \text{ για } r < R_1 \\ -\varepsilon \text{ για } R_1 \le r < R_2 \\ 0 \text{ για } r > R_2 \end{cases} \qquad (2)$$

Βήμα 2 *Υπολογίζουμε τη συνεισφορά του όρου virial*

Η δυναμική ενέργεια εμφανίζει απότομα βήματα στα οποία ο όρος virial δεν ορίζεται. Για να συνεχίσουμε, χρησιμοποιούμε τη φυσική ερμηνεία ότι το $\upsilon_2(r)$ είναι το έργο που εκτελείται για τη μετακίνηση ενός μορίου από το r στο άπειρο. Σε αυτή την περίπτωση, το εκτελούμενο έργο, η ερμηνεία δηλαδή του $r\mathrm{d}V_2/\mathrm{d}r$ όπως εξηγείται στο βιβλίο, είναι ίσο με ε εάν η αρχική απόσταση βρίσκεται μεταξύ των R_1 και R_2, και με μηδέν πέρα από το R_2. Η εξίσωση 1α γίνεται τότε

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{2\pi\varepsilon}{3}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \int_{R_1}^{R_2} g(r) r^2 \, \mathrm{d}r \qquad (3α)$$

Ο παρονομαστής του πρώτου όρου στο δεξιό μέλος έχει αλλαχθεί από V σε $V - nb$ ώστε να ληφθεί υπόψη ο σκληρός πυρήνας, ο οποίος ελαττώνει τον όγκο που είναι διαθέσιμος στα μόρια. Υπό την προϋπόθεση ότι το ρευστό είναι αραιό, υπό την έννοια ότι $nb << V$, ο όρος αυτός μπορεί να αναπτυχθεί ως εξής:

$$\frac{nRT}{V - nb} = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nb}{V} + \cdots\right\}$$

και η εξ. 3α γίνεται

$$p = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nb}{V} + \cdots\right\} - \frac{2\pi\varepsilon}{3}\left(\frac{N}{V}\right)^2 \int_{R_1}^{R_2} g(r) r^2 \, \mathrm{d}r \qquad (3β)$$

Βήμα 3 *Υπολογίζουμε το ολοκλήρωμα*

Αν το πηγάδι είναι τόσο ρηχό ώστε η κατανομή των σωματιδίων να είναι ομοιόμορφη, τότε $g(r) = 1$ και

$$\int_{R_1}^{R_2} \overbrace{g(r)}^{1} r^2 \, \mathrm{d}r = \tfrac{1}{3}(R_2^3 - R_1^3) \qquad (4)$$

Έπεται ότι

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nb}{V} + \cdots\right\} - \frac{2\pi\varepsilon}{9}\left(\frac{N}{V}\right)^2 (R_2^3 - R_1^3) \\ &= \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{n}{V}\left[b - \frac{2\pi N_A^2 \varepsilon}{9RT}(R_2^3 - R_1^3)\right] + \cdots\right\} \end{aligned} \qquad (5)$$

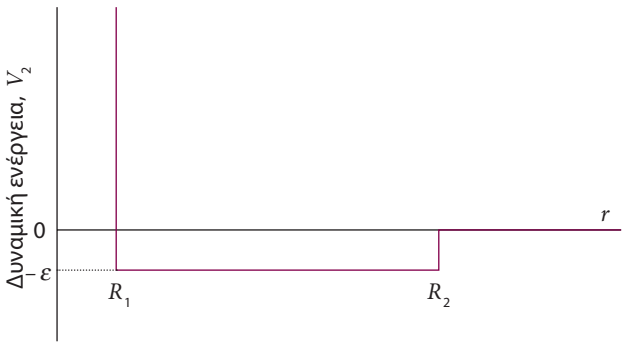
Βήμα 4 *Συγκρίνουμε την εξίσωση αυτή με την καταστατική εξίσωση virial και αναγνωρίζουμε τον δεύτερο συντελεστή virial*

Η καταστατική εξίσωση virial είναι

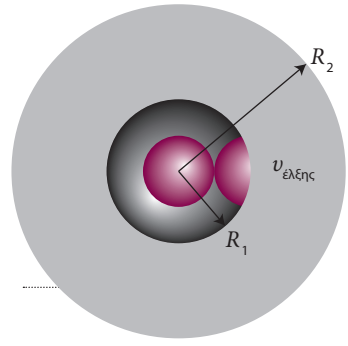
$$p = \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nB}{V} + \cdots\right\} \qquad (6)$$

Συγκρίνοντας την έκφραση αυτή με την εξ. 5, μπορούμε να αναγνωρίσουμε τον δεύτερο συντελεστή virial B ως

$$B = b - \frac{2\pi N_A^2 \varepsilon}{9RT}(R_2^3 - R_1^3) \qquad (7α)$$



Σχήμα 1 Η δυναμική ενέργεια που θεωρούμε στον υπολογισμό.



Σχήμα 2 Ο αποκλειόμενος όγκος (η κεντρική γκρι κοιλότητα) και ο όγκος όπου συμβαίνει έλξη (η ανοιχτού γκρι περιοχή).

Ο όγκος που περικλείεται μεταξύ των ακτίνων R_1 και R_2 (Σχ. 2) ισούται με $v_{\text{έλξης}} = (4\pi/3)(R_2^3 - R_1^3)$, και η γραμμομοριακή του τιμή είναι $v_{\text{έλξης,m}} = N_A v_{\text{έλξης}}$, οπότε

$$B = b - \frac{\varepsilon_m v_{\text{έλξης,m}}}{6RT} \tag{7β}$$

όπου $\varepsilon_m = N_A \varepsilon$.

Βήμα 5 *Προσδιορίζουμε τις παραμέτρους van der Waals*

Η καταστατική εξίσωση van der Waals είναι

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\frac{n^2}{V^2} \tag{8α}$$

Χρησιμοποιώντας το ίδιο ανάπτυγμα με παραπάνω όταν $nb << V$, η εξίσωση αυτή γίνεται

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{nb}{V} + \cdots\right\} - a\frac{n^2}{V^2} \\ &= \frac{nRT}{V}\left\{1 + \frac{n}{V}\left(b - \frac{a}{RT}\right) + \cdots\right\} \end{aligned} \tag{8β}$$

Τέλος, συγκρίνοντας το ανάπτυγμα αυτό με την εξ. 6, βρίσκουμε ότι ο δεύτερος συντελεστής virial συνδέεται με τις παραμέτρους van der Waals μέσω της σχέσης

$$B = b - \frac{a}{RT} \tag{9}$$

και η σύγκριση της σχέσης αυτής με την εξ. 7 δείχνει ότι η παράμετρος a είναι

$$a = \tfrac{1}{6}\varepsilon_m v_{\text{έλξης,m}} \tag{10α}$$

Η παράμετρος b συνδέεται με τον όγκο του κάθε μορίου, $v_{\text{μορίου}}$, καθώς και με τον αντίστοιχο γραμμομοριακό όγκο, $v_{\text{μορίου,m}} = N_A v_{\text{μορίου}}$. Η ακτίνα κάθε μορίου είναι $\frac{1}{2}R_1$, οπότε $v_{\text{μορίου}} = (4\pi/3)(R_1/2)^3 = \frac{1}{8}(4\pi/3)R_1^3$ και $v_{\text{μορίου,m}} = \frac{1}{8}(4\pi/3)N_A R_1^3$. Εφόσον η απόσταση της πλησιέστερης προσέγγισης είναι R_1, κάθε μόριο αποκλείει όγκο $\frac{1}{2}(4\pi/3)R_1^3$ (όπως φαίνεται στο Σχ. 2), έτσι $b = \frac{1}{2}(4\pi/3)N_A R_1^3$. Επομένως

$$b = 4v_{\text{μορίου,m}} \tag{10β}$$

Μια ακόμα ιδέα για το πώς η δυναμική ενέργεια του Σχ. 1 παίζει ρόλο στον σχηματισμό της εξίσωσης van der Waals, μπορείτε να δείτε στην *Εμβάθυνση 7*.