Výpočet 2. viriálního koeficientu a tlaku

Lukáš Michalec

Katedra fyziky, Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně v Ústí n.L.
ročník, specializace

Abstract

Seminární práce se zabývá výpočtem 2. viriálního koeficientu v závislosti na teplotě a naleznutí takzvané Boylerovy teploty a kritické teploty. Dále se práce zabývá výpočtem tlaku jednoho molu argonu v závislosti na objemu.

1 Zadání

Předpokládejte, že mezičásticovou potenciální energii u mezi dvěma atomy argonu lze vyjádřit ve tvaru Lennard-Jonesova potenciálu jako funkci vzájemné vzdálenosti atomů r:
$u(r) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^{6}]$
kde:
$\epsilon = 119.8\ k_B$ (k_B je Boltzmannova konstanta)
$\sigma = 0.341$ nm
Vypočtěte a vyneste do grafu 2. viriální koeficent B_2 (T) tohoto modelu argonu jako funkci teploty na intervalu od 0 K do 2500 K. Nepůjde-li výsledek vyjádřit analyticky, můžete integrál spočítat numericky.

Vyneste do grafu tlak jako funci objemu jednoho molu tohoto modelu argonu pro tři různé teploty: 100 K, 150 K a 300 K. Ve viriálním rozvoji v

hustotě částic zanedbejte příspěvky k tlaku od členů obsahujících 3. a vyšší viriální koeficienty.
Výsledné grafy porovnejte se závislostí tlaku na objemu jednoho molu ideálního plynu.

2 Teorie

Potenciál mezi dvěmi částicemi nám zde vytváří Lennard-Jonesův potenciál, který má následující tvar:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] \tag{1}$$

, kde ϵ je výška potenciálového minima a σ je velikost částice.

který působí na tělesa tak, že ve velmi blízké vzdálenosti je odpuzuju a ve větší vzdálenosti zase přitahuje. Výraz pro 2. viriální koeficient vypadá následovně:

$$B_2 = -2\pi \int_0^\infty \left[e^{-\beta u(r)} - 1 \right] r^2 dr \tag{2}$$

kde u(r) je potenciál mezi částicemi, v našem případě je to Lennad-Jonesův potenciál, takže výsledný vztah bude vypadat následovně:

$$B_2 = -2\pi \int_0^\infty \left[e^{-\beta 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]} - 1 \right] r^2 dr \tag{3}$$

Analytické řešení pro tento integrál neexistuje, pouze jen přibližné aproximace řešení. Mohli bychom tento integrál počítat například lichoběžníkovým pravidlem nebo simpsonovým pravidlem.

Pozn. Autora:
Tento integrál jsem se snažil vyřešit pomocí lichoběžníkova pravidla, dále pro jistotu jsem udělal i simpsonový pravidlo a daný interval rozdělil na $1 * 10^6$ *částí, ale i přes to mi výsledný integrál vyšel o 24 řádů mimo od správné hodnoty.*

Zjistil jsem, že ta Mayerova funkce je nenulová jen intervalu od $1 * 10^{-10}$ *do* $1 * 10^{-9}$*, tak jsme i podle toho upravil lichoběžníkové pravidlo a stejně to počítalo špatně.*

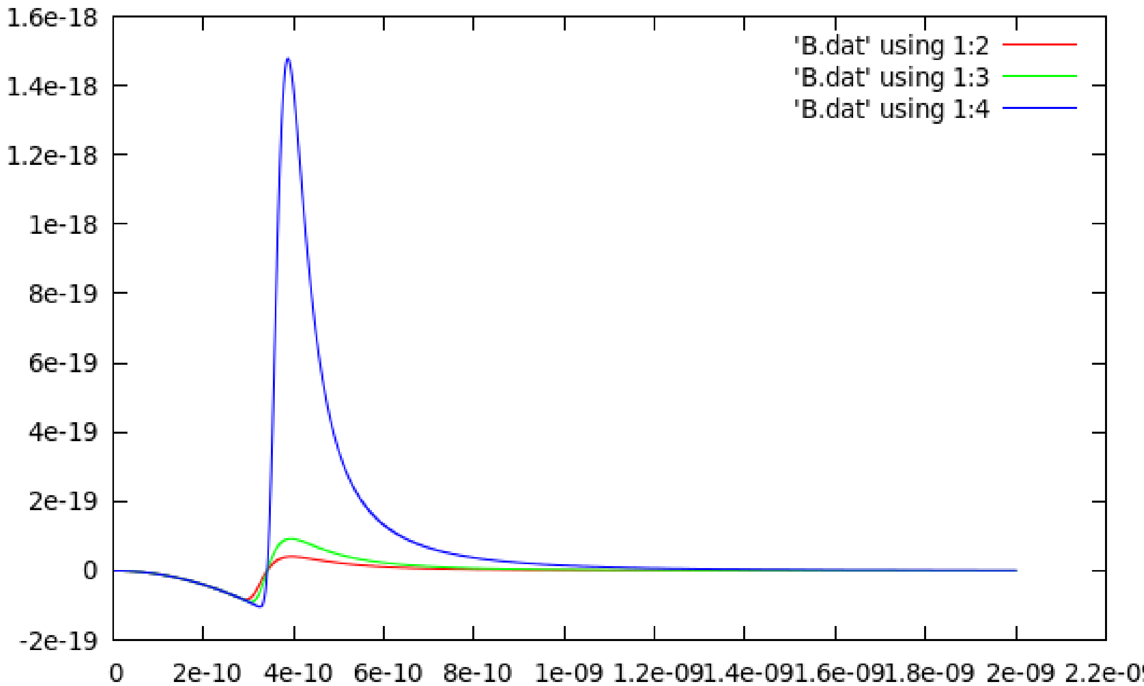

Figure 1: Mayerova funkce pro (500K, 150K, 100K)

Na konec jsem zkusil i počítat integrál pomocí metody Monte Carlo, ale s tím jsem už vůbec nepochodil. Proto věnuji následující podkapitolu tomu, jak jsem došel k výsledkům jinou cestou.

2.1 Výpočet 2. viriálního koeficintu

Celý integrál můžeme rozšířit a převést na sumu:

$$B_2 = -\frac{2\pi}{3} N_a \sigma^3 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{n+\frac{1}{2}}}{4n!} \Gamma\left(\frac{2n-1}{4}\right)\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)^{\frac{2n+1}{4}} \tag{4}$$

Převzato z `http://demonstrations.wolfram.com/SecondVirialCoefficientsUsingTheLenn`
kde Γ je funkce Gamma a N_a je avogardova konstanta.

V tomto případě nám stačí spočítat první pár členů (*v mém případě 10 prvních členů*), protože ve jmenovateli se nám objevuje faktoriál, který roste strašně rychle.

Nakonec nám stačí převést na viriální koeficinet na jednotky cm^3.

2.2 Výpočet tlaku

Pro výpočet tlaku jednoho molu argonu budeme vycházet ze vztahu:

$$\frac{PV}{Nk_BT} = 1 + B_2(T)\rho + ... \tag{5}$$

V tomto případě zanedbáme viriální koeficienty 3 a více, takže nám tam zbyde jen ten druhý viriální koeficient. A pokud si vyjádříme tlak:

$$P = (1 + B_2(T)\rho)\frac{Nk_BT}{V} \tag{6}$$

kde ρ je hustota částic plynu:

$$\rho = \frac{N}{V} \tag{7}$$

3 Výsledky a diskuze

Výsledná závislost 2. viriálního koeficinetu na teplotě vypadá následovně:

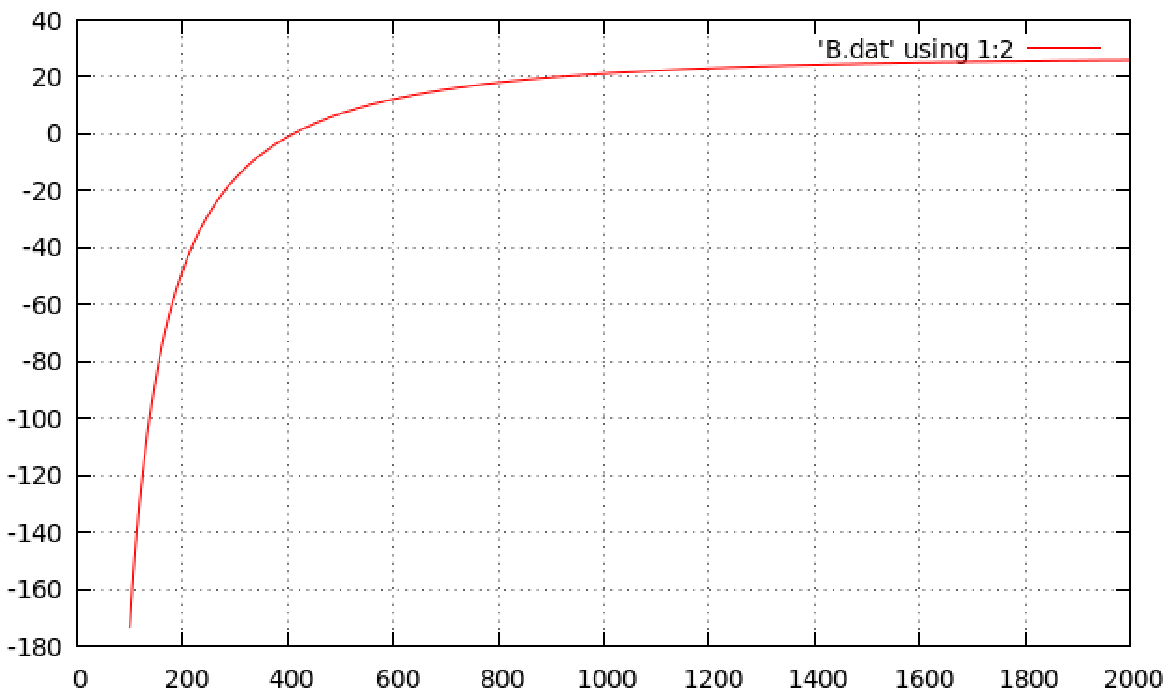

Figure 2: Závislost 2. viriálního koeficientu na teplotě

V grafu 2 si můžeme všimnout, že 2. viriální koeficient nabývá nulové hodnot v bodě 410 K. Této teplotě se říká Boylova teplota (T_B). Díky této teplotě můžeme spočítat T_c kritickou teplotu, která je přibližně pro nepolární látky:

$$T_c \approx \frac{T_B}{3} \qquad (8)$$
$$T_c \approx 136.6K$$

Závislost tlaku na objemu vypadá následovně, pro tři různé hodnoty (následující graf je v logaritmické škále):

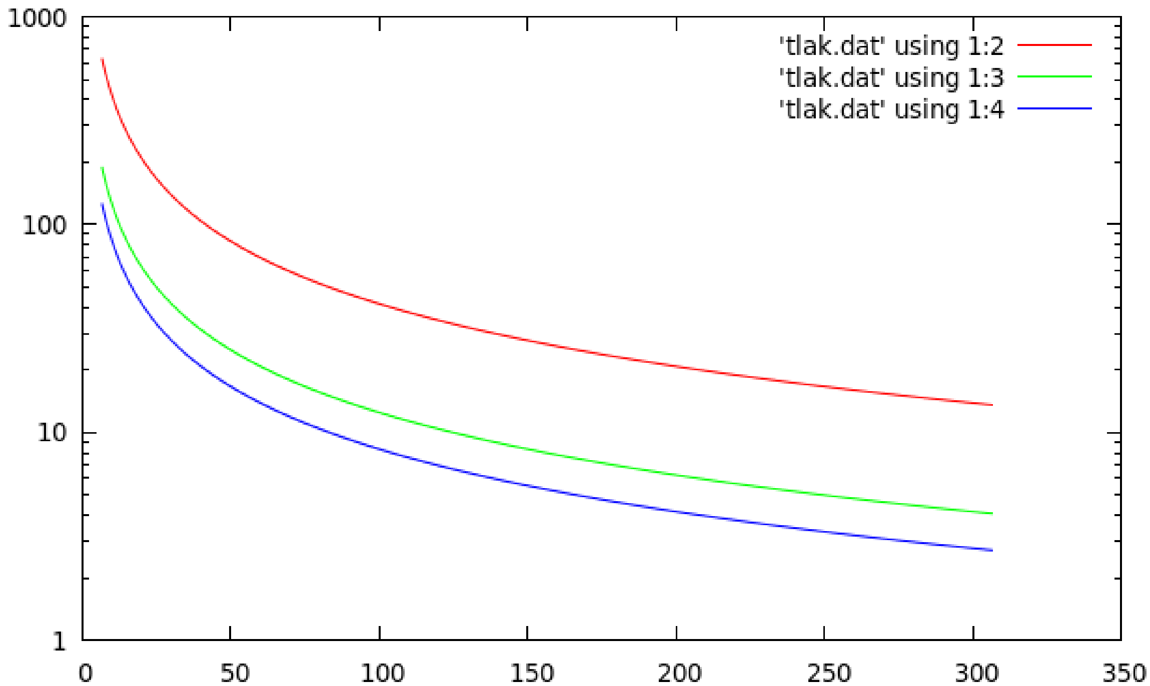

Figure 3: Závislost tlaku na objemu

kde:
červená... odpovídá 500°K
zelená... odpovídá 150°K
modrá... odpovídá 100°K

V grafu 6 si můžeme všimnout, že nám teplota pouze snižuje tlak o pár řádů. Pokud se podíváme do oblastni strašně malých objemů, zjistíme, že pro teploty, které jsou menší než Boylova teplota, nám začne vycházet záporný tlak, protože pro tak malé teploty je tato rovnice nepoužitelná:

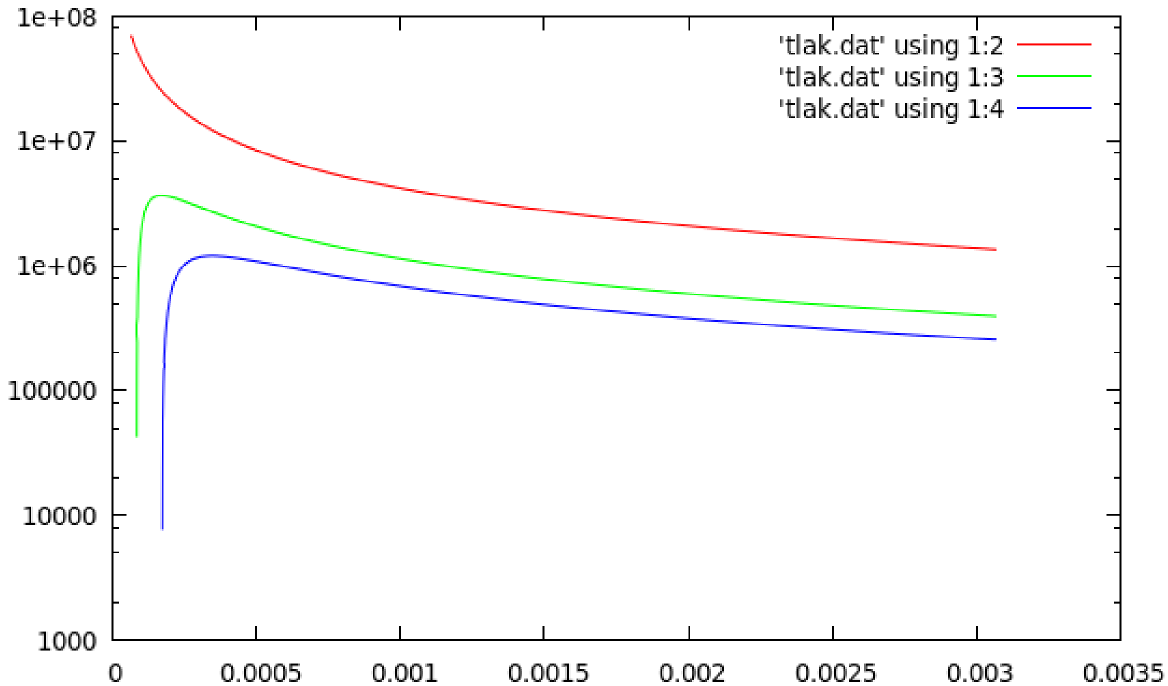

Figure 4: Závislost tlaku na objemu

kde:
červená... odpovídá 500°K
zelená... odpovídá 150°K
modrá... odpovídá 100°K

Je to způsobeno tím, že pro teploty menší, než je Boylova teplota, nám vychází druhý viriální koeficient záporný a v rovnici tlaku:

$$P = (1 + B_2(T)\frac{N}{V})\frac{Nk_BT}{V} \tag{9}$$

nám ten záporný člen B_2 roste s $\frac{1}{V^2}$, kdež to ta kladná jednička jen s $\frac{1}{V}$. Proto pro hodně malé objemy zvítězí ten záporný člen.

3.1 Porovnání s ideálním plynem

Získaný model můžeme porovnat s ideálním plynem a dostaneme tyto výsledky:
Pro teplotu 100 K

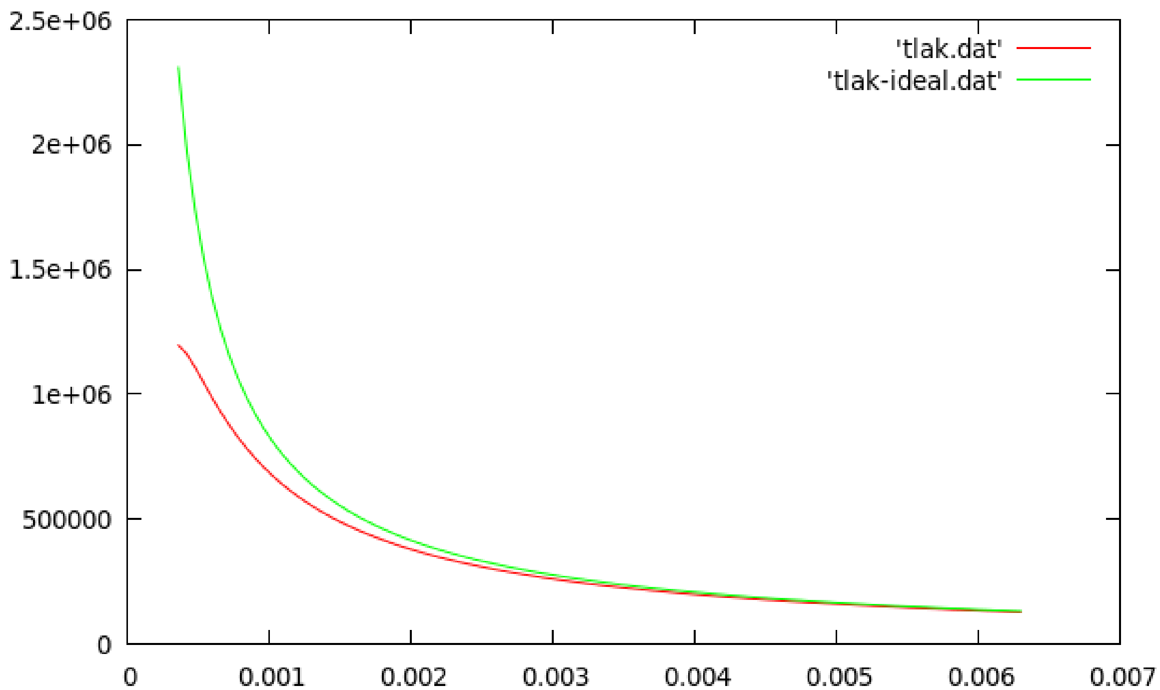

Figure 5: Porovnání s ideálním plynem při 100 K

a pro teplotu 500 K

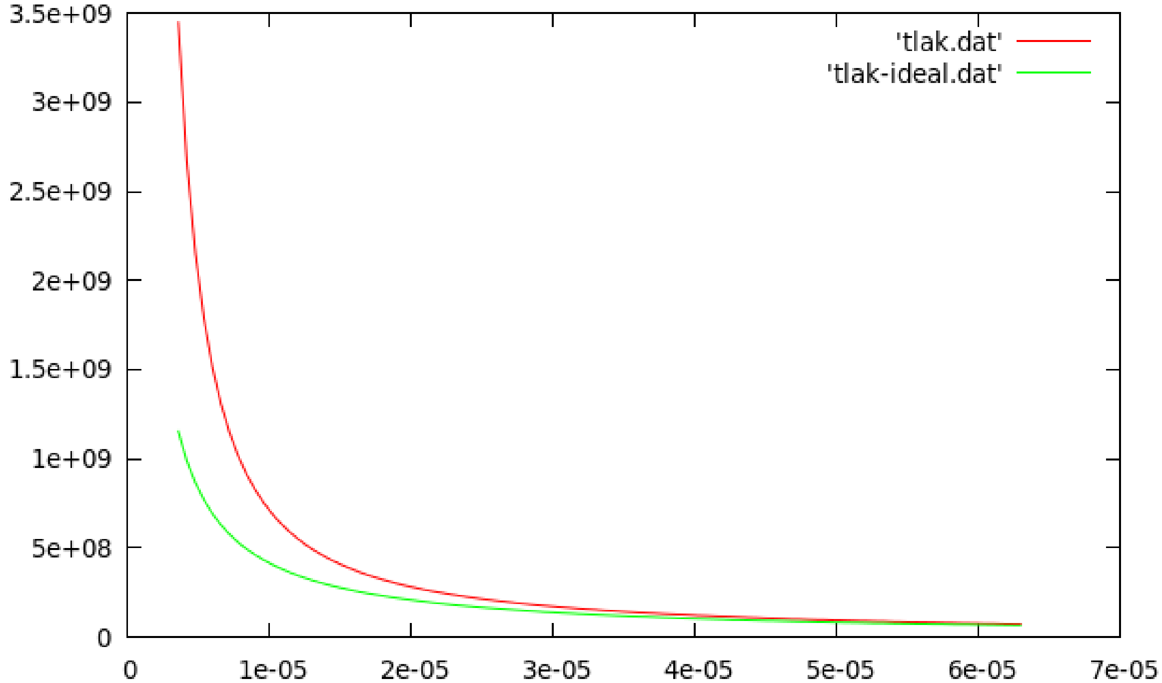

Figure 6: Porovnání s ideálním plynem při 500 K

Můžeme si všimnout, že nám chyba u 100 K vzniká už u objemu v řádu 10^{-3}, kdežto u větší teploty 500 K nám chyba vzniká až u řádu 10^{-5}. Takže pro vyšší teploty, je náš model podobá více modelu ideálnímu plynu.

4 Závěr

Díky závislosti druhého viriálního koeficientu na teplotě, jsme zjistili takzvanou Boylovu teplotu pro argon, která je rovna 410 K a také kritickou teplotu pro argon, která je 136.6 K. Došli jsme i také k překvapivému výsledku, že pro malé teploty a tlaky nám vychází záporné tlaky.