

Профессор
Бекман Игорь Николаевич

МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

Лекция 4. СВОЙСТВА ГАЗОВ

В настоящее время для некоторых систем газ-полимер установлены корреляционные зависимости между такими параметрами газа, как молекулярная масса, размер молекулы, форма молекулы, потенциал газ-газ взаимодействия и др., с одной стороны, и коэффициентом диффузии и другими параметрами, описывающими миграцию газа в полимере, с другой стороны. Точность предсказания значений транспортных параметров зависит от способа выбора потенциала межатомного взаимодействия, метода определения размера молекулы и т.п. Основу оптимального выбора требуемого физического параметра газа дают газовые законы.

1. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

1.1 Уравнение состояния

Уравнение состояния - уравнение, связывающее между собой термодинамические (макроскопические) параметры системы, такие, как температура, давление, объём, химический потенциал и др. Уравнение состояния базируется на термодинамическом описании явления. Однако уравнение состояния системы не содержится в постулатах термодинамики и не может быть выведено из неё. Оно должно быть взято со стороны (из опыта или из модели, созданной в рамках статистической физики) поскольку термодинамика не рассматривает вопросы внутреннего устройства вещества. Соотношения, задаваемые уравнением состояния, справедливы только для состояний термодинамического равновесия.

Уравнение состояния и явления переноса в газах тесно связаны с силами, действующими между молекулами. Измерение макроскопических свойств позволяет определить закон, по которому действуют силы между молекулами. Более того, если вид взаимодействия определен, то становится возможным получить уравнение состояния или коэффициенты переноса.

Объединенный газовый закон для любой постоянной массы газа (а значит, и для одного моля газа) имеет вид:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1)$$

или $pV/T = \text{const}$, где p – давление, V – объём, T – абсолютная температура.

Если рассматриваемый газ состоит из частиц, не имеющих собственного объема, между которыми не действуют никакие силы, то можно сформулировать основной газовый закон. После того, как было установлено экспериментально, что 1 моль любого газа при нормальных условиях ($p = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$; $T = 0^\circ\text{C}$ или $T = 273 \text{ К}$) занимает объём 22,4 л, объединенный газовый закон для одного моля любого (но идеального!) газа стали записывать так:

$$pV = RT, \quad (2)$$

где R - универсальная газовая постоянная, равная работе расширения 1 моля идеального газа при нагревании на 1 К при постоянном давлении. В системе СИ $R = 8,31431 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Уравнение Клайперона-Менделеева (уравнение состояния идеального газа), устанавливающее связь между его объемом, V , давлением, p , и абсолютной температурой в градусах Кельвина, T , имеет вид:

$$pV = nRT = NkT = \frac{m}{M} RT = \nu RT \quad (3)$$

где $n = N/N_A$ - число молей газа, N - число частиц в объёме V , $\nu = m/M$, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ - число Авогадро, - универсальная газовая постоянная, $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ - постоянная Больцмана ($R = kN_A$), m - масса газа, M - его молекулярная масса.

Для данной массы конкретного газа отношение m/M постоянно, поэтому из уравнения Клайперона-Менделеева получается объединенный газовый закон (1).

Из уравнения Клапейрона-Менделеева можно вывести ряд простых, но важных следствий.

1) Многие газовые реакции происходят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях

$$V = (RT/p) \nu = \text{const} \cdot \nu. \quad (4)$$

Уравнение (4) есть не что иное, как закон Авогадро, который утверждает, что в равных объемах газов при постоянных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

2) Другое интересное следствие касается плотности газов. Из уравнения (3) следует, что

$$\rho = m/V = (p/RT) \cdot M = \text{const} \cdot M \quad (5)$$

при постоянных давлении и температуре. Это означает, что при этих условиях плотность газа определяется только его молярной массой. Такой результат позволяет ввести понятие относительной плотности одного газа по другому:

$$\rho_1/\rho_2 = M_1/M_2 \quad (6)$$

Эта величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее второго при одинаковых условиях.

3) Если реакция происходит в замкнутом сосуде ($V = \text{const}$) при постоянной температуре, то

$$p = (RT/V) \cdot \nu = \text{const} \cdot \nu \quad (7)$$

Это соотношение означает, что в замкнутом сосуде при заданных условиях давление зависит только от общего числа молекул газов.

1.2 Уравнение Ван-дер-Ваальса

Соотношение Клайперона-Менделеева совершенно точно в том случае, когда газ весьма разрежен (высокие температуры и низкие давления, т.е. газ находится далеко от условий конденсации). Однако для реального газа это не всегда выполняется и тогда приходится учитывать потенциальную энергию взаимодействия молекул газа между собой. Простейшим уравнением состояния, описывающим неидеальный газ, является уравнение, предложенное в 1873 голландским физиком Иоханнесом Дидериком Ван-дер-Ваальсом:

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad (8)$$

где \bar{V} - объём одного моля вещества, a и b - константы, учитывающие отклонение свойств реального газа от свойств идеального (учитывают, что молекулы газа - не точки, а имеют реальные размеры).

Модель газа Ван-дер-Ваальса даёт более точное соотношение, чем Клайперона-Менделеева. Она описывает поведение реальных газов при низких температурах. Здесь вводится поправка на конечный диаметр молекулы и учитывается взаимодействие молекул.

Входящие в (8) константы a и b имеют своё значение для каждого газа и определяются из опыта для наилучшего согласия с ним. Константа (параметр) a характеризует взаимодействие между молекулами на больших расстояниях - дальное действие сил, параметр b характеризует взаимодействия на малых расстояниях - ближее действие взаимодействия. При этом имеем следующую размерность этих констант:

$$[a] = \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^6}{(\text{Кмоль})^2}, \quad [b] = \frac{\text{м}^3}{\text{Кмоль}}$$

Параметр $\frac{a}{\bar{V}^2}$, имеющий размерность давления, учитывает притяжение между молекулами газа за счёт ван-дер-ваальсовых сил (при постоянных T и V увеличение a приводит к уменьшению p - притяжение молекул уменьшает давление на стенки сосуда). Необходимость введения поправки на притяжение для согласования уравнения состояния с экспериментальными данными свидетельствует о наличии сил притяжения между молекулами. Параметр b является поправкой на собственный объём молекул газа и учитывает отталкивание молекул на близких расстояниях (увеличение b приводит к увеличению давления при постоянных T и V). Константы a и b обычно определяются из экспериментальных данных. При больших \bar{V} можно пренебречь обеими поправками и уравнение Ван-дер-ваальса переходит в уравнение состояния идеального газа Клайперона-Менделеева.

Для ν молей газа Ван-дер-Ваальса уравнение состояния реального газа выглядит так:

$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{\nu} - b \right) = RT \quad (9)$$

Член $\nu^2 a/V^2$ называют внутренним давлением. Постоянная b равна учетверённому объёму молекулы газа, если в качестве модели молекулы принять слабо притягивающиеся упругие сферы (по экспериментально измеренному параметру b находят газокинетический диаметр молекул, см. ниже).

Уравнение Ван-дер-Ваальса количественно определяет свойства реальных газов лишь в небольшом интервале T и p - в области относительно высоких T и низких p , так как a , и b являются функциями

температуры. Но оно качественно правильно описывает поведение газа и жидкости и при высоких p , а также особенности фазового перехода между ними. При низких давлениях и относительно высоких температурах оно переходит в уравнение состояния идеального газа (уравнение Клайперона)), а при высоких давлениях и низких температурах учитывает малую сжимаемость жидкости. Уравнение Ван-дер-Ваальса описывает, кроме того, критическое и метастабильное состояния системы жидкость-пар.

Ван-дер-Ваальс получил своё уравнение эмпирическим путём. Однако оно имеет и молекулярно-кинетическое обоснование. Остановимся на этом подробнее.

Пусть на молекулы газа действуют силы притяжения и отталкивания. И те, и другие силы действуют на небольших расстояниях, но силы притяжения убывают медленнее сил отталкивания. Силы притяжения относятся к взаимодействию молекулы с её ближайшим окружением, а сила отталкивания - проявляется в момент столкновения двух молекул.

Силы притяжения внутри газа в среднем скомпенсированы для каждой отдельной молекулы. На молекулы, расположенные в тонком слое вблизи стенки сосуда, действует сила притяжения со стороны других молекул, направленная внутрь газа, которая создает давление, добавочное к создаваемому самой стенкой. Это давление иногда называют внутренним давлением.

Суммарная сила внутреннего давления, действующая на элемент поверхностного слоя газа должна быть пропорциональна числу молекул газа в этом элементе и также числу молекул в слое газа, непосредственно примыкающему к рассматриваемому элементу поверхностного слоя. Толщина этих слоёв определяется радиусом действия сил притяжения и имеет тот же порядок величины. При увеличении концентрации молекул газа в n раз, сила притяжения, приходящаяся на единицу площади приповерхностного слоя, возрастёт в n^2 раз. Поэтому величина внутреннего давления растёт пропорционально квадрату концентрации молекул газа. Тогда для суммарного давления внутри газа p' можно записать:

$$p' = p + \frac{a_0 N_m^2}{V^2} \quad (10)$$

где: p - давление газа, которое действует на стенку сосуда (по третьему закону Ньютона стенка действует на газ с тем же давлением), a_0 - постоянная, определяемая физико-химическими характеристиками молекул газа, N_m - число молекул газа в объеме V . Отношение N_m/V представляет собой концентрацию молекул газа. Величина p' - это давление, которое создавал бы идеальный газ при тех же условиях.

Вводя обозначение:

$$a = a_0 N_A^2, \text{ где: } N_A - \text{ постоянная Авогадро, имеем } p' = p + \frac{aN_m^2}{V^2} \quad (10a)$$

Нами получена поправка к давлению, необходимая для учёта слабых сил притяжения в реальном газе, отличающих его от идеального. При этом в формуле для нахождения суммарного давления внутри газа p' появилась новая постоянная a , зависящая от свойств газа.

Рассмотрим теперь поправку, связанную с действием сил отталкивания. Поскольку нами будут учитываться только парные взаимодействия между молекулами, то эта сила, в отличие от силы притяжения, не будет зависеть от концентрации молекул. По этой же причине сила отталкивания проявляется во всём объёме газа, а не только в приповерхностном слое. Зависимость этой силы от расстояния между молекулами определяет эффективное сечение взаимодействия молекул, т. е. их размеры.

Таким образом, в случае проявления короткодействующих сил отталкивания, невозможно аппроксимировать молекулы материальными точками и пренебречь их размерами. Поэтому необходимо ввести поправку, учитывающую объём, занимаемый молекулами. Её величина будет пропорциональна общему числу молекул N_m , а также зависеть от их физико-химических свойств. Тогда свободный от молекул объём V' можно определить следующим образом:

$$V' = V - b_0 N_m, \quad (11)$$

где: b_0 - коэффициент, определяемый свойствами молекул. Введя обозначение $b = b_0 N_A$ получим

$$V' = V - bN \quad (12)$$

ФИЗИКА 95

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Уравнение Ван-дер-Ваальса

1. Учет сил отталкивания между молекулами

b - поправка на объем, занимаемый молекулами

$$b = \frac{16}{3} \pi r^3 N$$

N - число молекул
 d и R - радиус и диаметр молекулы

V - объем идеального газа $(V-b)$ - доступный объем для центра молекулы
 $(V-b)$ - объем реального газа b - недоступный объем

2. Учет сил притяжения между молекулами

Давление идеального газа Давление реального газа

$P \sim n \sim \frac{N}{V}$ $(P - P')$ - давление реального газа

$P' \sim n^2 \sim \frac{N^2}{V^2}$

P' - поправка на внутреннее давление

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = \frac{m}{M} RT$$

$a = a_m n^2$ $b = b_m n$

V - число молей
 a_m, b_m - константы Ван-дер-Ваальса для одного моля

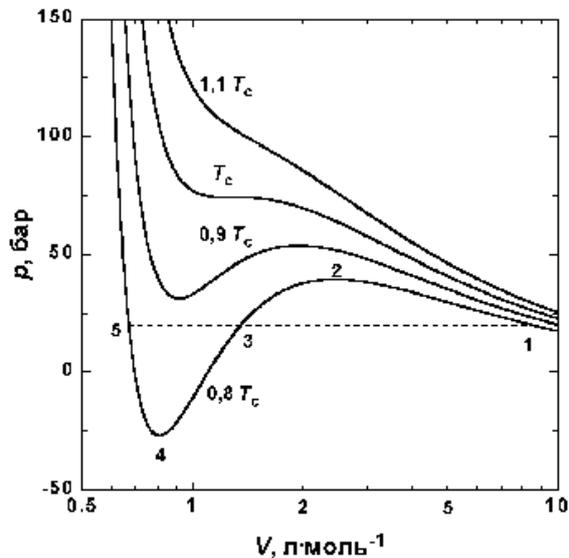
$P' = \frac{a}{V^2}$

РНИО Рязань
Самарский государственный университет
45400, Челябинск, пр. Лавина, 70, КИЭП, тел. (357) 05 09 58, E-mail: info@skk.ssu.ru, internet: www.skk.ssu.ru

Величину bn и величину эффективного объёма, занимаемого молекулами, нельзя получить из простых механических моделей, т. к. сами размеры молекул определяются характером сил отталкивания. Поскольку уравнение Ван-дер-Ваальса является эмпирическим, коэффициент b , так же как и коэффициент a должны определяться в первую очередь экспериментально.

Табл. 1. Постоянные Ван-дер-Ваальса для различных газов

Газ	$a, \text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	Газ	$a, \text{л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
He	0,03457	23,70	NO	1,358	27,89
Ne	0,2135	17,09	NO ₂	5,354	44,24
Ar	1,363	32,19	H ₂ O	5,536	30,49
Kr	2,349	39,78	H ₂ S	4,490	42,87
Xe	4,250	51,05	NH ₃	4,225	37,07
H ₂	0,2476	26,61	SO ₂	6,803	56,36
N ₂	1,408	39,13	CH ₄	2,283	42,78
O ₂	1,378	31,83	C ₂ H ₄	4,530	5,714
Cl ₂	6,579	56,22	C ₂ H ₆	5,562	63,80
CO	1,505	39,85	C ₃ H ₈	8,779	84,45
CO ₂	3,640	42,67	C ₆ H ₆	18,24	115,4



Если теперь в левой части уравнения Клайперона-Менделеева $pV=nRT$ произвести замену произведения pV на произведение $p'V' = \left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn)$, то получится уравнение Ван-дер-Ваальса.

Рис.1. Изотермы Ван-дер-Ваальса для CO₂

Пример. Для азота и кислорода $a=0,14 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{моль}^2$. Коэффициент b для азота и кислорода соответственно имеет значения: $39 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$ и $32 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / \text{моль}$.

Задача. Оценить коэффициент b газа Ван-дер-Ваальса, если эффективный размер молекул газа d , а объём, занимаемый ν молями газа, равен V . Длина свободного пробега молекул идеального газа при тех же условиях равна l .

Так как длина свободного пробега обратно пропорциональна концентрации: $l \sim 1/n$, а в соответствии с основным уравнением молекулярно-кинетической теории $p \sim n$, имеем: $p \sim 1/l$. Обратная пропорциональная зависимость связана с тем, что количество ударов молекул газа о стенку, а, следовательно, и давление газа возрастают с уменьшением длины свободного пробега. Длину свободного пробега l' для молекул газа Ван-дер-Ваальса можно оценить как $l' = l - d$. Тогда из установленной выше зависимости давления газа от длины свободного пробега запишем следующее соотношение: $p' = p(l/l')$, где: p' - давление газа Ван-дер-Ваальса, p - давление идеального газа при том же объеме и той же температуре. Считая, что $pV = p'V'$, где $V' = V - b\nu$, имеем: $pV = \frac{l}{l'} p(V - b\nu)$ или $V = \frac{l}{l-d} (V - b\nu)$. Отсюда следует:

$$b = \frac{Vd}{\nu l}. \text{ Так как величина } d \text{ для газов обычно много меньше } l, \text{ то коэффициент } b \text{ достаточно мал.}$$

Уравнение (9) можно переписать так, чтобы выразить в явном виде давление

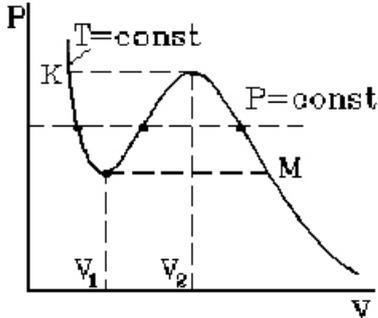
$$p = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (13)$$

или объем

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)\bar{V}^2 - \frac{ab}{p} = 0 \quad (14)$$

При постоянной температуре газа, уравнение изотермы:

$$pV^3 - pbV^2 - RTV^2 + aV + ab = 0 \quad (15)$$



Уравнение (15) содержит объем в третьей степени и, следовательно, имеет или три действительных корня, или один действительный и два мнимых. При высоких температурах уравнение (15) имеет один действительный корень, и по мере повышения температуры кривые, вычисленные по уравнению Ван-дер-Ваальса, приближаются к гиперболам, соответствующим уравнению состояния идеального газа.

Рис. 2. P-V диаграмма.

Анализ этого уравнения показывает, что оно имеет три действительных корня при достаточно низких температурах (при высоких же температурах при всех давлениях имеет место один корень). Рассмотрим этот случай. Существование трех действительных корней для объема при фиксированных температуре и давлении означает, что изотерма в некоторой области давлений пересекает изобару в трех местах. Такая ситуация может возникнуть, если изотерма имеет вид, изображенный на **Рис. 2**.

В области "извилины" (участок КМ) изотерма трижды пересекает изобару. На участке $[V_1, V_2]$ давление растет с увеличением объема. Такая зависимость совершенно нереальна. Это может означать, что в данной области с веществом происходит что-то необычное. Что именно это, к сожалению, невозможно увидеть из приближенного уравнения Ван-дер-Ваальса. Опыт показывает, что в области "извилины" на изотерме в состоянии равновесия вещество расслаивается на две фазы: на жидкую и газообразную. Обе фазы сосуществуют одновременно и находятся в фазовом равновесии.

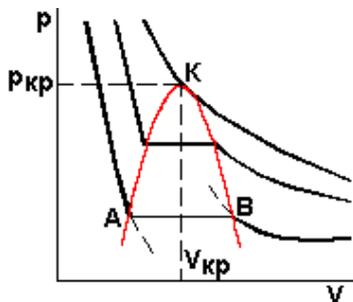


Рис. 3. Изотермы Ван-дер-Ваальса.

В фазовом равновесии протекают процессы испарения жидкости и конденсации газа. Они идут с такой интенсивностью, что полностью компенсируют друг друга: количество жидкости и газа с течением времени остается неизменным. Газ, находящийся в фазовом равновесии со своей жидкостью, называется насыщенным паром. Если фазового равновесия нет, нет компенсации испарения и конденсации, то газ называется ненасыщенным паром.

Опыт показывает, что в области двухфазного состояния вещества (в области "извилины" изотермы Ван-дер-Ваальса) при изменении объема давление остается постоянным. График изотермы идет параллельно оси V (**Рис. 3**).

С уменьшением объема системы идет увеличение количества жидкости и уменьшение количества пара, пока весь пар не превратится в жидкость. После наступления такого состояния (полного исчезновения пара) изотерма идет круто вверх, в соответствии с плохой сжимаемостью жидкости (даже для слабого уменьшения объема жидкости необходимо весьма большое увеличение давления.) Участок изотермы левее точки А соответствует жидкости, участок правее точки В - газу, а участок АВ - двухфазному состоянию жидкость - газ. Проследим еще раз процесс превращения жидкости в газ и газа в жидкость при равновесном изотермическом процессе. Начиная с состояния А, в жидкости на инородностях, как на центрах испарения, появляются пузырьки пара. По мере увеличения объема системы пузырьки растут и под действием силы Архимеда поднимаются вверх, образуя над жидкостью сплошную область пара. В состоянии В вся жидкость превратится в пар. Если процесс вести в обратном направлении - от газа к жидкости - то, начиная с состояния В, в газовой среде на инородностях, как на центрах конденсации, образуются мелкие капли жидкости, выпадает туман. С уменьшением объема системы туман "сгущается" и появляются капли, они седиментируют вниз, образуя в нижней части сосуда сплошную область жидкости. В состоянии А весь пар превращается в жидкость. На начальных стадиях того и другого процесса (испарения и конденсации) существенно наличие неоднородностей (пылинок, ионов). Если вещество тщательно очистить от них, то

начало процессов испарения и конденсации можно несколько сместить. Однофазная область системы будет растянута. При этом изотерма пройдет через метастабильные состояния (на **Рис. 2** они изображены пунктиром). Это - состояния неустойчивого равновесия: перегретая жидкость (жидкость должна бы закипеть, но не закипает) и переохлажденный пар (должен был бы выпасть туман, но из-за отсутствия центров конденсации он не выпадает).

По мере увеличения температуры участок двухфазных состояний на изотермах сужается, пока не превратится в точку (**Рис. 3**). Это особая точка К, в которой исчезает различие между жидкостью и паром. Она называется критической точкой. Параметры, соответствующие критическому состоянию, называются критическими (критическая температура, критическое давление, критическая плотность вещества). **Табл. 2** иллюстрирует критические параметры некоторых веществ. Наличие критической точки для двухфазных систем жидкость - газ является примечательным свойством вещества. Оно свидетельствует о том, что газ в жидкость (и наоборот, жидкость в газ) можно превратить двумя способами: через процессы испарения и конденсации (фазовый переход) и, минуя последние, непрерывно. При фазовом переходе вещество так или иначе попадает в область двухфазного состояния (на **Рис. 3** заштрихованная область). При непрерывном превращении газа в жидкость процесс идет в обход критической точки. Где-то вблизи критической изотермы газ постепенно приобретает свойства жидкости. Поэтому при давлениях выше критических границей раздела, несколько размытой, между газом и жидкостью можно считать критическую изотерму.

Табл. 2. Критические параметры некоторых веществ

Вещество	$T_{кр}, 0\text{ C}$	$p_{кр}$ атм.
Вода, H ₂ O	374	217
Углекислый газ, CO ₂	31	73
Криптон, Kr	-62,5	54
Кислород, O ₂	-118,8	50
Азот, N ₂	-147	33,5
Водород, H ₂	-240	12,85
Гелий, He	-267,9	2,2

Умеренные температуры для большинства газов являются сверхкритическими, а потому обычные газы нельзя превратить в жидкости путем простого сжатия. Газ необходимо охлаждать. На практике используются два способа для глубокого охлаждения газов с тем, чтобы их превратить в жидкости. Один основан на эффекте Джоуля-Томсона, а другой - на адиабатном охлаждении газа при его расширении. Эффект Джоуля-Томсона заключается в следующем. Если газ проходит через пробку так, что давление газа скачком изменяется на величину $\Delta p = p_1 - p_2 > 0$, то при этом изменяется и его температура. Если температура падает, то эффект Джоуля-Томсона называется положительным, если температура растет, - отрицательным. Аппарат для сжижения газов, основанный на эффекте Джоуля - Томсона, называется машиной Линде. В машине Линде газ многократно проходит один и тот же цикл, каждый раз просачиваясь через вентиль-пробку и постепенно охлаждаясь. Когда температура газа становится ниже критической, из вентиля капает жидкость и собирается в сосуд Дюара. У некоторых газов вблизи комнатных температур эффект Джоуля-Томсона отрицательный. Такие газы требуют предварительного частичного охлаждения. Например, водород предварительно охлаждают до -800°С жидким азотом. Дальнейшее глубокое охлаждение водорода осуществляется в машине Линде. В настоящее время все известные газы переведены не только в жидкое, но и в твердое состояние. Другой метод сжижения газов основан на адиабатном расширении газа. Аппараты, использующие этот метод, называются детандорами. В детандорах газ, расширяясь, совершает работу против внешних сил. Например, в турбодетандоре Капицы газ охлаждается, вращая турбину.

На **Рис. 1** приведены изотермы, вычисленные по уравнению Ван-дер-Ваальса для диоксида углерода (значения констант а и b взяты из **Табл. 1**). Из рисунка видно, что при температурах ниже критической (31,04°С) вместо горизонтальных прямых, соответствующих равновесию жидкости и пара, получаются волнообразные кривые 12345 с тремя действительными корнями, из которых только два, 1 и 5, физически осуществимы. Третий корень (точка 3) физически не реален, поскольку находится на участке кривой 234, противоречащем условию стабильности термодинамической системы $\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \right]$. Состояния на участках 12 и 54, которые соответствуют переохлажденному пару и перегретой жидкости, соответственно, являются неустойчивыми (метастабильными) и могут быть лишь частично реализуемы в специальных условиях. Так, осторожно сжимая пар выше точки 1 (**Рис. 1**), можно подняться по кривой 12. Для этого необходимо

отсутствие в паре центров конденсации, и в первую очередь пыли. В этом случае пар оказывается в пересыщенном, т.е. переохлажденном состоянии. И наоборот, образованию капелек жидкости в таком паре способствуют, например, попадающие в него ионы. Это свойство пересыщенного пара используется в известной камере Вильсона (1912), применяемой для регистрации заряженных частиц. Движущаяся заряженная частица, попадая в камеру, содержащую пересыщенный пар, и соударяясь с молекулами, образует на своем пути ионы, создающие туманный след – трек, который фиксируется фотографически.

Согласно *правилу Максвелла*, для того, чтобы расчетная кривая соответствовала экспериментальной равновесной изотерме, нужно вместо кривой 12345 провести горизонтальную прямую 15 так, чтобы площади 1231 и 3453 были равны. Тогда ордината прямой 15 будет равна давлению насыщенного пара, а абсциссы точек 1 и 5 – мольным объемам пара и жидкости при данной температуре.

По мере повышения температуры все три корня сближаются, и при критической температуре T_c все три корня становятся равными. Критические параметры $P_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$ можно найти из условия, что в критической точке изотерма Ван-дер-Ваальса имеет как экстремум, так и точку перегиба. В критической

точке изотерма Ван-дер-Ваальса имеет точку перегиба $\left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0 \right]$ с горизонтальной касательной

$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0 \right]$, то есть

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (16a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \quad (16б)$$

Совместное решение этих уравнений дает значение критических величин: $V_c=3b$, $p_c = \frac{a}{27b^2}$, $T_c = \frac{8a}{27Rb}$, что

позволяет определять константы уравнения Ван-дер-Ваальса из критических параметров газа. Из уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса следует существование у реальных газов критической точки с параметрами $P_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$, величина которых зависит от свойств газа. В критической точке К температура, давление и объём (T_c , p_c , \bar{V}_c) имеют значения, характерные для каждого вещества. Однако, если в уравнение Ван-дер-ваальса ввести относительные величины: T/T_c , p/p_c и \bar{V}/\bar{V}_c , то можно получить приведённое уравнение Ван-дер-ваальса, которое является универсальным, т. е. не зависит от индивидуальных свойств вещества.

Критический фактор сжимаемости Z_c для всех газов равен $Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375$. Хотя значение Z_c для

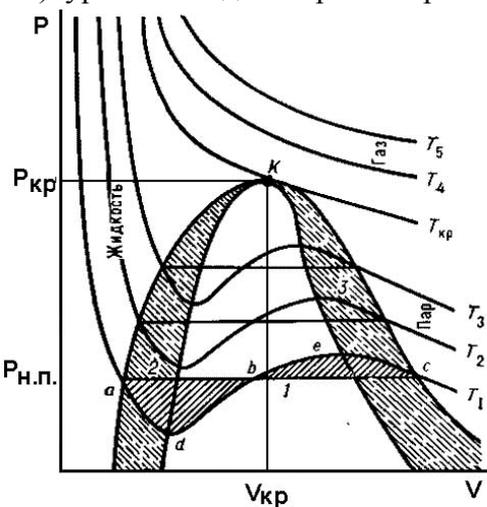
реальных газов приблизительно постоянно (0,27-0,30 для неполярных молекул), оно все же заметно меньше вытекающего из уравнения Ван-дер-Ваальса. Для полярных молекул наблюдается еще большее расхождение.

Принципиальное значение уравнения Ван-дер-Ваальса определяется следующими обстоятельствами:

- 1) уравнение было получено из модельных представлений о свойствах реальных газов и жидкостей, а не явилось результатом эмпирического подбора функции $f(p, V, T)$, описывающей свойства реальных газов;
- 2) уравнение долго рассматривалось как некоторый общий вид уравнения состояния реальных газов, на основе которого было построено много других уравнений состояния;

3) с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса впервые удалось описать явление перехода газа в жидкость и проанализировать критические явления. Потому уравнение Ван-дер-Ваальса имеет преимущество даже перед более точными уравнениями в вириальной форме.

Рис. 4. Диаграмма состояния вещества в координатах $p-V$.



Причиной недостаточной точности уравнения Ван-дер-Ваальс считал ассоциацию молекул в газовой фазе, которую не удастся описать, учитывая зависимость параметров a и b от объема и температуры, без использования дополнительных постоянных. После 1873 Ван-дер-Ваальс предложил еще шесть вариантов своего уравнения, последнее из которых относится к 1911 и содержит пять эмпирических постоянных. Две

модификации предложил Клаузиус, и обе они связаны с усложнением вида постоянной b . Больцман получил три уравнения этого типа, изменяя выражения для постоянной a . Всего известно более сотни подобных уравнений, отличающихся числом эмпирических постоянных, степенью точности и областью применимости. Выяснилось, что ни одно из уравнений состояния, содержащих менее 5 индивидуальных постоянных, не оказалось достаточно точным для описания реальных газов в широком диапазоне p, V, T , и все эти уравнения оказались непригодными в области конденсации газов. Из простых уравнений с двумя индивидуальными параметрами неплохие результаты дают уравнения Дитеричи и Бертло.

Итак, введение поправки, обусловленной действием сил притяжения, привело к тому, что уравнение состояния стало кубическим относительно объёма, а число постоянных, являющихся его параметрами, стало равным трем. Как известно, кубическое уравнение имеет три корня. Для уравнения Ван-дер-Ваальса имеют место два следующих случая: а) корни действительны; б) два корня мнимые и один корень действительный.

На **Рис. 4** схематически изображены изотермы газа Ван-дер-Ваальса для различных температур. p - V изотермы рассчитаны по уравнению Ван-дер-Ваальса, являющемуся кубическим относительно V . На этих изотермах хорошо просматривается участок, где давление растёт с ростом объёма. Этот участок не имеет физического смысла. В области, где изотерма делает зигзагообразный изгиб, изобара пересекает её три раза, т. е. имеется три значения объёма V при одинаковых значениях параметров P и T . Это соответствует существованию трёх действительных корней уравнения Ван-дер-Ваальса. При повышении температуры волнообразный участок уменьшается и превращается в точку (точка K на **Рис. 4**). Эта точка называется **критической**, а значения $p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$ в этой точке называются **критическими параметрами**. Критической точке соответствуют три совпадающих корня уравнения Ван-дер-Ваальса. При температурах, превышающих критическую, изотермы Ван-дер-Ваальса становятся монотонно убывающими функциями $p(V)$.

Возможны три случая решения уравнения Ван-дер-Ваальса: 1) все три корня действительные и равны между собой; этот случай соответствует критическому состоянию (изотерма $T_{кр}$); 2) все три корня действительные и различные - так называемое докритическое состояние (изотермы при $T < T_{кр}$); 3) два корня мнимые, не имеющие физического смысла, один корень действительный; этот случай соответствует сверхкритическому состоянию (изотермы при $T > T_{кр}$). Изотермы при $T \geq T_{кр}$ качественно описывают поведение реальных газов. При докритических температурах $T < T_{кр}$ поведение газа описывается изотермой-изобарой насыщенного пара - прямой на диаграмме p - V , например прямой ac ($p_{н.н.} = const$), а не S -образной кривой $adec$, соответствующей уравнению Ван-дер-Ваальса.

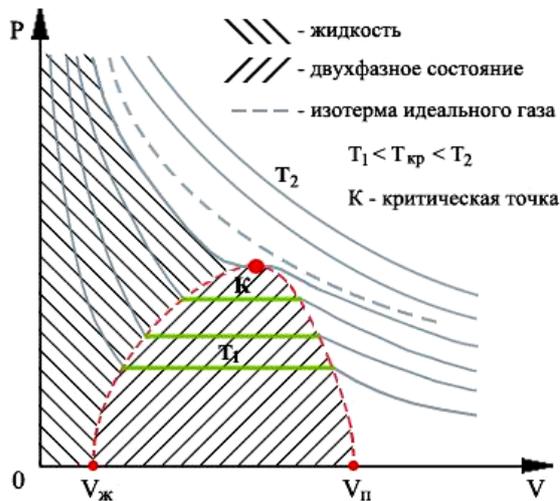


Рис. 5. Изотермы реального газа

Геометрическое место начальных и конечных точек "равновесия" a и c стабильной и метастабильной фаз (определяемое из условия равенства заштрихованных площадей) называется **бинодалью** (кривая aKc). Бинодаль очерчивает область совместного существования газа и жидкости. Кривая, соединяющая экстремальные точки типа d и e , называется **спинодалью** (кривая dKe). Область, заключенная между бинодалью и спинодалью, - область неустойчивого, метастабильного состояния системы. Участки изотерм типа ad и ec относятся к метастабильному равновесию соответственно перегретой жидкости и системы жидкость+газ, а также системы жидкость+газ и переохлаждённого газа. Участок dbe не имеет

физического смысла, так как на этом участке при росте p увеличивается и V , что невозможно. При достаточно низких температурах участок adb опускается ниже изобары $p=0$. В этом случае имеющий физический смысл участок ad попадет в область отрицательных давлений, что соответствует неустойчивому состоянию растянутой жидкости.

График изотермического процесса для идеального газа в координатах p, V представляет гиперболу. Для реального же газа экспериментальная изотерма имеет горизонтальный участок (**Рис. 5**).

Несмотря на то, что постоянная b имеет подгоночный характер, размеры молекул, полученные с помощью выражения $V_{кр} = 3Nb$, хорошо согласуются с полученными другими методами. Уравнение Ван-дер-Ваальса в которое введены относительные величины $T/T_{кр}$, $p/p_{кр}$, $V/V_{кр}$, называется приведенным уравнением состояния; оно имеет более широкое применение, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Если в уравнении Ван-дер-Ваальса давление разложить по степеням плотности и сравнить с вириальным разложением, то постоянные a и b можно выразить через вириальные коэффициенты.

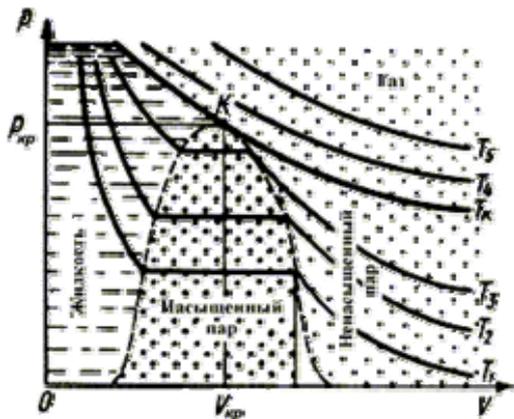


Рис. 6. Области жидкости, газа, насыщенного и ненасыщенного пара на диаграмме Ван-дер-Ваальса.

Обратимся теперь к экспериментально обоснованию уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса. На **Рис. 6** показан вид экспериментально полученных изотерм, характерный для многих веществ. На этих кривых виден горизонтальный участок, который заменяет немонотонный участок на изотермах газа Ван-дер-Ваальса. Справа от горизонтального участка экспериментальная изотерма монотонно растет с уменьшением объема, что соответствует сжатию реального газа при постоянной температуре. Горизонтальный участок соответствует сжижению газа, которое при заданной температуре происходит при постоянном давлении. При этом существует двухфазная система жидкость-газ. Наконец, слева от горизонтального участка, где изотерма вновь становится монотонно убывающей функцией $P(V)$, весь газ превращается в жидкость. При этом давление очень резко растет с уменьшением объема. Это связано с тем, что размеры молекул жидкостей становятся сравнимы с межмолекулярными расстояниями. Этот участок экспериментальных изотерм наиболее сильно отличается от предсказываемого уравнением для газа Ван-дер-Ваальса

Экспериментально изотермы могут быть получены при изотермическом сжатии газа в системе, состоящей из сосуда с поршнем, соединенного с манометром. Семейство изотерм для углекислого газа было построено Томасом Эндрюсом (1813 - 1885) во второй половине XIX века. Им было установлено, что при температуре выше $31,1^{\circ}\text{C}$ углекислота продолжает оставаться газообразной при любом давлении. При более низкой температуре углекислый газ при сильном сжатии переходил в жидкое состояние. В первой половине XIX века предполагали существование абсолютных газов, которые не могут быть сжижены ни при каких условиях. Однако опыт показал, что любое вещество может быть сжижено при достаточно высоком давлении и низкой температуре.

Совокупность участков изотерм реального газа, соответствующих двухфазным системам жидкость-газ, образуют колоколообразную фигуру, вершиной которой является критическая точка. При температурах выше критической вещество может существовать только в газообразном состоянии. При температуре ниже критической, вещество может быть сжижено. Критическая температура для гелия очень низкая - $5,2\text{K}$. Поэтому долгое время его считали абсолютным газом. В отличие от гелия, водорода, кислорода и азота, чьи критические температуры достаточно низкие, такие вещества как вода и ртуть (критические температуры 647K и 1820K соответственно) существуют как в жидком, так и в газообразном состояниях при комнатных температурах. Поэтому возникли такие термины как "водяной пар" и "пары ртути". Сегодня, с исчезновением понятия "абсолютный газ" исчезло различие понятий "газ" и "пар".

1.3 Критическое состояние вещества

Для нахождения параметров потенциала взаимодействия и эффективных размеров молекул газа часто используются критические значения температуры, давления, объёма и т.п., возникающие в так называемом критическом состоянии вещества.

Рассмотрим критические явления более подробно.

Критические явления характеризуют поведение веществ в окрестности точек фазовых переходов. К типичным критическим явлениям относятся: рост сжимаемости вещества с приближением к критической точке равновесия жидкость - пар; возрастание магнитной восприимчивости и диэлектрической проницаемости в окрестности точек Кюри ферромагнетиков и сегнетоэлектриков; аномалия теплоёмкости в точке перехода гелия в сверхтекучее состояние; замедление взаимной диффузии веществ вблизи критических точек расслаивающихся жидких смесей; аномалии в распространении ультразвука и др.

Фазовый переход, фазовое превращение, в широком смысле – переход вещества из одной фазы в другую при изменении внешних условий – температуры, давления, магнитного и электрического полей и т.д.; в узком смысле – скачкообразное изменение физических свойств при непрерывном изменении внешних параметров. Значение температуры, давления или какой-либо другой физической величины, при котором происходит фазовый переход, называют точкой перехода.

Фаза - термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по своим физическим свойствам от других равновесных состояний (других фаз) того же вещества. Иногда неравновесное метастабильное состояние вещества также называют фазой (метастабильной). Переход вещества из одной фазы в другую – фазовый переход – связан с качественным изменением свойств вещества. Например, газовое, жидкое и кристаллическое состояния (фаза) вещества

существенно различаются характером движения частиц (молекул) и наличием или отсутствием упорядоченной структуры.

К критическим явлениям в более узком смысле относят явления, обязанные своим происхождением росту флуктуаций термодинамических величин (плотности и др.) в окрестности точек фазовых переходов. Значительный рост флуктуаций приводит к тому, что в критической точке равновесия жидкость - пар плотность вещества от точки к точке заметно меняется. Возникающая флуктуационная неоднородность вещества существенно влияет на его физические свойства. Рост флуктуаций приводит к замедлению установления теплового равновесия (в критической точке оно устанавливается часами), изменению характера броуновского движения, аномалиям вязкости, теплопроводности и др. критическим явлениям в чистом веществе.

Критическое состояние - состояние двух равновесно сосуществующих фаз (например, газа и жидкости), при достижении которого фазы становятся тождественными по своим свойствам. Характеризуется критическими значениями температуры, давления, объёма и т.п.

На диаграммах состояния критическим состояниям соответствуют предельные точки на кривых равновесия фаз (**Рис. 7**) – критические точки. Согласно правилу фаз критическая точка изолирована в случае двухфазного равновесия чистого вещества, а, например, в случае бинарных растворов критические точки образуют критическую кривую в пространстве термодинамических переменных (параметров состояния).

Диаграмма состояния, диаграмма равновесия, фазовая диаграмма - графическое изображение соотношений между параметрами состояния физико-химической системы (температурой, давлением и др.) и её составом. Если система состоит только из одного компонента, диаграмма состояния представляет собой трёхмерную пространственную фигуру, построенную в трёх прямоугольных координатных осях, по которым откладывают температуру (T), давление (p) и мольный объём (v).

Правило фаз, закон фаз, соотношение термодинамики, согласно которому для любой равновесной системы сумма числа фаз j и вариантности v равна числу компонентов k , увеличенному на число параметров n , определяющих равновесное состояние системы: $j+v=k+n$. При этом параметры состояния – температура T , давление p , напряжённости электрического и магнитного полей и др. – должны быть одинаковыми во всех фазах. Если состояние системы может изменяться лишь под действием T и p , причём размеры фаз таковы, что можно пренебречь величиной их поверхностной энергии, то правило фаз принимает вид: $v = k + 2-j$.

Значения параметров состояния, соответствующие критическому состоянию, называются критическими - критическое давление p_k , критическая температура T_k , критический объём V_k , критический состав x_k и т. д. С приближением к критическому состоянию различия в плотности, составе и др. свойствах сосуществующих фаз, а также теплота фазового перехода и межфазное поверхностное натяжение уменьшаются и в критической точке равны нулю. Если кривая сосуществования фаз заканчивается критической точкой, то принципиально возможен перевод вещества из одной фазы в другую, минуя область расслоения на две фазы (например, газ превратить в жидкость минуя область, где одновременно существуют газ и жидкость). Сжижение газа возможно осуществить лишь после их охлаждения до температур, меньших T_k .

Критическая точка - точка на диаграмме состояния, соответствующая критическому состоянию.

Критическая точка - сочетание значений температуры T_k и давления p_k (или, что эквивалентно, молярного объёма V_k), при которых исчезает различие в свойствах жидкой и газообразной фаз вещества. Критической точке на диаграмме состояния вещества соответствуют предельные точки на кривых равновесия фаз, в окрестностях точки фазовое равновесие нарушается, происходит потеря термодинамической устойчивости по плотности и составу вещества. По одну сторону от критической точки вещество однородно (обычно при $T > T_k$), а по другую - разделяется на жидкость и пар (расслаивается на фазы). Критическая точка двухфазного равновесия жидкость - пар является конечной точкой на кривой равновесия. Она представляет собой частный случай точки фазового. У смесей или растворов следует различать критические точки равновесия жидкость-пар и критические точки равновесия фаз различного состава, находящихся в одном агрегатном состоянии (жидкость-жидкость, газ-газ). Критические точки смесей (растворов) дополнительно характеризуется критической концентрацией x_k . В результате увеличения числа параметров, определяющих состояние системы, у смесей имеется не критические точки, а критическая кривая, точки которой различаются значениями T_k , p_k , V_k и x_k . В окрестности критической точки наблюдаются критические явления.

Тройная точка - точка на диаграмме состояния, соответствующая равновесному сосуществованию трёх фаз вещества. Из правила фаз следует, что у химически индивидуального вещества (однокомпонентная система) при равновесии не может быть больше трёх фаз. Эти три фазы (например, твёрдая, жидкая и газообразная) могут совместно сосуществовать только при определённых значениях температуры T и давления p , определяющих на диаграмме p - T координаты тройной точки.

Газы могут быть превращены в жидкость сжатием при условии, что температура не превышает определенного для каждого газа значения. С повышением температуры плотность насыщенного пара

увеличивается, а плотность жидкости в результате теплового расширения уменьшается. *Температура, при которой плотность жидкости и плотность ее насыщенного пара становятся одинаковыми, называется критической.*

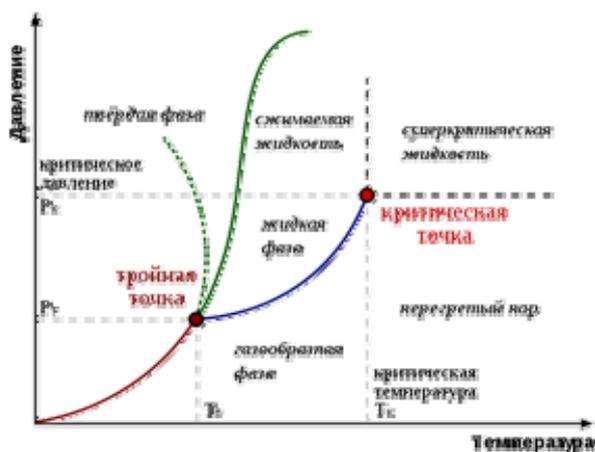
Температура, при которой и выше которой данный газ не может быть сжижен никаким повышением давления, называется критической $T_{кр}$. Давление, при котором и выше которого повышением температуры нельзя испарить жидкость, называется критическим $p_{кр}$. Объем газа, соответствующий критической температуре, называется критическим $V_{кр}$, а состояние газа, отвечающее критической температуре, критическому давлению и критическому объему, - критическим состоянием газа.

Табл. 3. Параметры критической точки жидкость - пар некоторых веществ

Вещество	$T_{к}, K$	$p_{к}, MPa$	$V_{к} \times 10^6, m^3/моль$
Гелий	5,19	0,227	57,4
Водород	33,24	1,30	65,0
Неон	44,4	2,654	41,7
Кислород	154,58	5,043	74,67
Азот	126,25	3,400	90,1
Аргон	150,65	4,86	74,67
Оксид углерода	132,93	3,499	93,0
Диоксид углерода	304,13	7,375	94,04
Криптон	209,39	5,49	91,9
Ксенон	289,74	5,83	118,29
Метан	190,66	4,626	99,38
Этан	305,33	4,871	147,1
Пропан	369,85	4,247	200,0
Диоксид серы	430,7	7,88	122
Вода	647		56

При критическом состоянии плотность пара становится равной плотности жидкости.

Критическая температура - температура вещества в его критическом состоянии. Для индивидуальных



веществ критическая температура определяется как температура, при которой исчезают различия в физических свойствах между жидкостью и паром, находящимися в равновесии. При этой температуре плотности насыщенного пара и жидкости становятся одинаковыми, граница между ними исчезает, и теплота парообразования обращается в нуль. Критическая температура - одна из неизменяющихся характеристик (констант) вещества. При критической температуре различия между жидкостью и паром стираются. Вещество при этом находится в критическом состоянии, и параметры этого состояния называются критическими. Для воды, например, $t_{кр} = 374 \text{ } ^\circ C$, $p_{кр} = 219 \text{ атм}$, $\rho_{кр} = 329 \text{ г/м}^3$.

Рис. 7. Диаграмма состояния.

На этой типичной фазовой диаграмме граница между жидкой и газообразной фазой изображена в виде кривой, начинающейся в тройной точке, и заканчивающейся в критической точке.

Критический объём - удельный объём вещества (или смеси веществ) в его критическом состоянии. Удельные объёмы жидкой и газообразной фаз в критическом состоянии становятся равными между собой

1.4 Вириальное уравнение состояния

Как уже говорилось, при низких температурах и высоких давлениях наблюдается существенное отклонение свойств реальных газов от идеальных. О величине отклонения состояния газа от идеального при различных температурах и давлениях можно судить по экспериментальным значениям фактора сжимаемости. Здесь весьма полезным оказывается использование вириального уравнения.

Вириальное уравнение состояния - одно из уравнений состояния, раскрывающих влияние межмолекулярных взаимодействий на свойства реальных газов. Записывается в виде ряда членов, последовательно учитывающих влияние парных, тройных и т.д. соударений молекул газа.

Поведение реального газа можно описать с высокой точностью с помощью вириального уравнения (или уравнения с вириальными коэффициентами). Идея состоит в использовании бесконечных рядов - разложений по степеням $1/\bar{V}$:

$$p\bar{V} = RT \left(1 + \frac{B_2}{\bar{V}} + \frac{B_3}{\bar{V}^2} + \dots \right). \quad (17)$$

Для твёрдых сферических молекул, можно точно рассчитать численные значения B_i для второго, третьего и четвёртого вириальных коэффициентов. Тогда:

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{0,625b^2}{\bar{V}^2} + \frac{b^3}{\bar{V}^3} + \dots \quad (17a)$$

Классическое вириальное разложение выражает давление многочастичной системы находящейся в термодинамическом равновесии в виде степенного ряда по плотности. Вириальное разложение впервые использовано в 1901 Камерлинг-Оннесом как обобщение закона идеального газа. Он записал для газа состоящего из N атомов или молекул формулу

$$\frac{P}{kT} = n + B_2(T)n^2 + B_3(T)n^3 + \dots, \quad (18)$$

где $n=N/V$ - концентрация газа. Заметьте, что для газа содержащего νN_A молекул обрезание ряда вириального разложения после первого слагаемого ведёт к закону для идеального газа

$$pV = \nu N_A kT = \nu RT. \quad (19)$$

Вириальное разложение можно записать в замкнутой форме как

$$\frac{\beta p}{n} = 1 + \sum_{i=1} B_{i+1}(T)n^i, \quad (20)$$

где $\beta = kT - 1$.

Обычно под вириальном уравнением (от латинского *vires* - силы) понимают уравнение состояния реальных газов, представляющее собой разложение давления p или фактора сжимаемости pV/RT в ряд по отрицательным степеням молярного объема V :

$$p = \frac{RT}{V} \left[1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right], \quad (21)$$

где B_2, B_3, \dots - вириальные коэффициенты (B_2 -второй, B_3 -третий и т.д.).

Впервые вириальное уравнение было получено на основе теоремы вириала, откуда и название.

Вириальные коэффициенты $B_i(T)$ характеризуют взаимодействие между молекулами в системе. Коэффициенты B_2, B_3, \dots (которые зависят от температуры, природы рассматриваемого газа, состава газовой смеси, но не зависят от плотности и давления) называются соответственно вторым, третьим, ... вириальными коэффициентами. Первый вириальный коэффициент равен единице, поэтому для разреженных газов ($V \rightarrow \infty$), а также при $B_2 = B_3 = \dots = 0$ вириальное уравнение, ограниченное первым членом ряда, переходит в уравнение состояния идеального газа $pV=RT$. Второй вириальный коэффициент обычно более важен, чем последующие, поскольку для большинства случаев $B_2/V_1 \gg B_3/V_2 \gg \dots$. Вторым и третьим вириальными коэффициентами газа при низких температурах отрицательны, при высоких - положительны. Температура T_B , при которой $B_2 = 0$, называют точкой Бойля. В точке Бойля уравнение состояния идеального газа применимо даже для умеренно плотных газов.

Если подходить к вириальному уравнению только как к эмпирическому уравнению состояния, то оно имеет ряд недостатков. Например, сходимость ряда не очень хорошая, особенно в области высокой плотности. Кроме того, при высоких плотностях для удовлетворительного описания экспериментальных данных необходимо использовать большое число членов ряда, а для этого нужно экспериментально определять большое число вириальных коэффициентов. Часто тот же набор экспериментальных данных можно более точно описать с помощью других эмпирических уравнений с меньшим числом параметров. Важность вириального уравнения состояния заключается в том, что это единственное из известных уравнений состояния, имеющее строгую теоретическую основу. Каждый вириальный коэффициент можно выразить через силы межмолекулярного взаимодействия. Так, второй вириальный коэффициент отражает парные взаимодействия, третий - тройные и т.д. Таким образом, вириальное уравнение состояния позволяет объяснить свойства газа с позиции межмолекулярных взаимодействий.

Для некоторых целей вириальное уравнение удобнее записать в виде разложения по степеням p :

$$pV = RT (1 + B_2^* p + B_3^* p^2 + \dots) \quad (22)$$

Вириальное уравнение является примером того, когда простое выражение (в данном случае $pV = RT$) представляет собой только первый член ряда разложения по степеням переменной (в данном случае p или V).

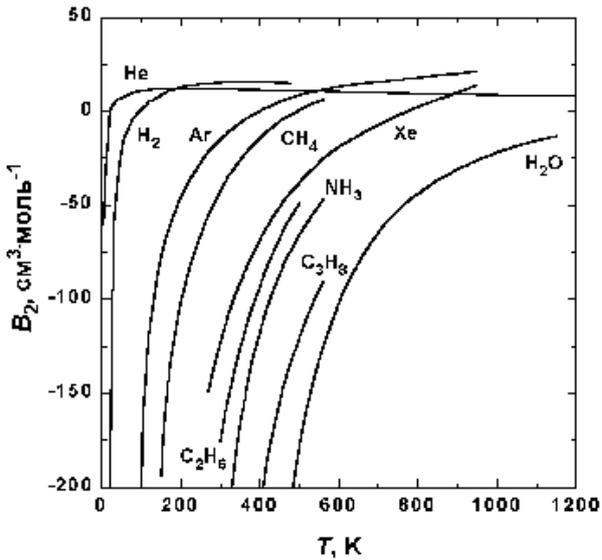


Рис. 8. Зависимость второго вириального коэффициента некоторых газов от температуры.

На **Рис. 8** представлена зависимость второго вириального коэффициента от температуры для некоторых газов. При низких температурах $B_2 < 0$, с ростом температуры его значение проходит через ноль, затем становится положительным, достигает максимума и далее очень медленно убывает. При высоких температурах B_2 и все последующие вириальные коэффициенты стремятся к нулю. Температура, при которой $B_2 = 0$, называется температурой Бойля T_B . Смысл этого названия объясняется следующим. Рассмотрим значение dZ/dp , т.е. наклон кривой зависимости фактора сжимаемости Z от p . Для идеального газа

$dZ/dp = 0$ (поскольку $Z = 1$ при всех давлениях), но для реального газа

$$\frac{dZ}{dp} = B_2^* + 2pB_3^* + \dots \rightarrow B_2^* \text{ при } p \rightarrow 0. \quad (23)$$

Табл. 4. Критические константы и температуры Бойля

Газ	T_c , К	p_c , бар	V_c , мл* моль ⁻¹	Z_c	T_B , К	T_B/T_c
He	5,21	2,27	57,76	0,305	22,64	4,35
Ne	44,44	26,9	41,74	0,307	122,1	2,75
Ar	150,72	48,0	75,25	0,292	411,5	2,73
Kr	209,4	54,3	92,24	0,291	575,0	2,75
Xe	289,75	58,0	118,8	0,290	768,0	2,65
H ₂	33,3	13,0	65,0	0,306	110,0	3,30
N ₂	126,1	34,0	89,5	0,292	327,2	2,60
O ₂	154,4	50,5	73,4	0,292	405,9	2,63
CO ₂	304,2	73,8	94,0	0,274	714,8	2,35
CH ₄	190,7	46,0	99,0	0,287	510,0	2,67
C ₂ H ₄	282,4	50,4	129,0	0,277	624	2,21

Однако, т.к. B_2^* не обязательно равен нулю, то наклон кривой Z по отношению к p не равен 0, как для идеального газа. Поскольку некоторые свойства газов зависят от производных, то поведение реальных газов может отличаться от идеального даже при низких давлениях. Аналогично, из уравнения (23) получаем

$$\frac{dZ}{d(1/V)} \rightarrow B_2 \text{ при } V \rightarrow \infty \text{ (что соответствует } p \rightarrow 0). \quad (24)$$

При температуре Бойля $B_2 = 0$ и, соответственно, $dZ/dp \rightarrow 0$, т.е. сжимаемость газа не зависит от давления, как это и должно быть для газа, подчиняющегося закону Бойля. $pV = RT_B$ в гораздо более широком интервале давлений, чем при других температурах, поскольку в уравнении (23) первый член после 1 (т.е. B_2/V) равен нулю, а B/V^2 и последующие пренебрежимо малы. Температуры Бойля для некоторых газов приведены в **Табл. 4**.

Константы уравнения Ван-дер-Ваальса a и b можно связать с коэффициентами вириального уравнения состояния. Для этого уравнение Ван-дер-Ваальса нужно разложить в ряд. Согласно уравнению Ван-дер-Ваальса, второй вириальный коэффициент равен

$$B_2 = b - \frac{a}{RT}, \quad (25)$$

а остальные коэффициенты не зависят от температуры: $B_n = b^{n-1}$. Уравнение Ван-дер-Ваальса качественно правильно передает температурную зависимость второго вириального коэффициента при низких температурах (при низких температурах $B_2 < 0$, с ростом температуры увеличивается, проходит через ноль, затем становится положительным). Тем не менее, уравнение не отражает уменьшения B_2 при дальнейшем повышении температуры и дает неверное предельное значение второго вириального коэффициента при $T \rightarrow \infty$. Для определения третьего и последующих вириальных коэффициентов уравнение Ван-дер-Ваальса непригодно.

Выражение для температуры Бойля согласно уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (26)$$

Соотношение между температурой Бойля и критической температурой имеет вид:

$$\frac{T_B}{T_c} = \frac{27}{8} = 3,375 \quad (27)$$

Это значение можно сравнить с реальными данными для различных газов (Табл. 4).

Если требуется описать поведение газа с более высокой точностью, чем даёт уравнение Ван-дер-Ваальса с его двумя постоянными, то необходимо использовать уравнения с большим числом постоянных. Так, например, уравнение Битти – Бриджмена содержит пять постоянных кроме R и считается одним из лучших эмпирических уравнений состояния. В течение некоторого времени оно применялось при составлении справочных таблиц реальных газов. В настоящее время для возможно более точного описания свойств газов используют эмпирическое уравнение Бенедикта–Вебба–Рубина (ρ – плотность газа):

$$p = RT\rho - \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a \alpha \rho^6 + \left[\frac{1 + \gamma \rho^3}{T^3} \right] \exp(-\gamma \rho^2) \quad (28)$$

Табл. 5. Некоторые уравнения состояния реальных газов

Уравнение	Обычная форма	Приведенная форма	p_c	T_c	V_c	Z_c
Ван-дер-Ваальса (1873)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$\frac{8a}{27bR}$	$3b$	$\frac{3}{8} = 0,375$
Дитеричи (1898)	$p = \frac{RTe^{-a/RTV}}{V-b}$	$p_r = \frac{T_r e^{2-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$\frac{a}{4Rb}$	$2b$	$\frac{2}{e^2} = 0,271$
Бертло (1900)	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{3}{8} = 0,375$
Битти-Бриджмена (1927)	$p = \frac{(1-\gamma)RT(V+\beta) - \alpha}{V^2}$ где $\alpha = a_0 \left(1 + \frac{a}{V} \right)$, $\beta = b_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right)$, $\gamma = \frac{c_0}{VT^3}$					
Вириальное (1901) (Камерлинг-Оннес)	$p = \frac{RT}{V} \left\{ 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots \right\}$					

Статистическая физика позволяет вычислить вириальные коэффициент и их температурную зависимость, если известен потенциал межмолекулярного взаимодействия для данного газа. При этом B_2 определяется взаимодействие пар частиц, B_3 - одновременным взаимодействием трех частиц и т.д. Однако надежные сведения о потенциале межмолекулярного взаимодействия весьма ограничены, поэтому для расчетов вириальных коэффициент на практике чаще всего используют соотношения, основанные на соответственных состояний законе и учитывающие критической параметры вещества. Экспериментально вириальные коэффициент определяют по данным о p - V - T зависимостях, вязкости газов и др. Вириальное уравнение применяют для описания газов малой и умеренной плотности, не превышающей 30-40% от критической. Для описания с помощью вириального уравнения более плотных газов требуется вводить большое число членов ряда. При плотностях, соответствующих жидкому состоянию вещества, вириальное разложение расходится. Для состояний вблизи критической точки жидкость - газ это уравнение в принципе непригодно, так как в этом случае зависимость термодинамическое свойств от температуры и давления не имеет аналитического выражения.

Статистическая физика позволяет связать второй вириальный коэффициент с потенциальной энергией взаимодействия молекул.

2. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЗАХ

2.1 Потенциалы межмолекулярного взаимодействия

Потенциалы межмолекулярного взаимодействия $U(r)$, или "потенциальные функции", определяют количественную связь между энергией притяжения (отталкивания) и расстоянием между молекулами.

Табл. 6. Наиболее распространенные межмолекулярные потенциалы

Название	Формула
Потенциал твердых сфер	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ 0, & r > r_0 \end{cases}$
Прямоугольная яма	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ -u_0, & r_0 < r < r_1 \\ 0, & r \geq r_1 \end{cases}$
Потенциал Леннард-Джонса	$u(r) = u_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$
Потенциал Сазерленда	$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -cr^{-m}, & r \geq r_0 \end{cases}$
exp - 6 потенциал	$u(r) = b \exp(-ar) - cr^{-6}$

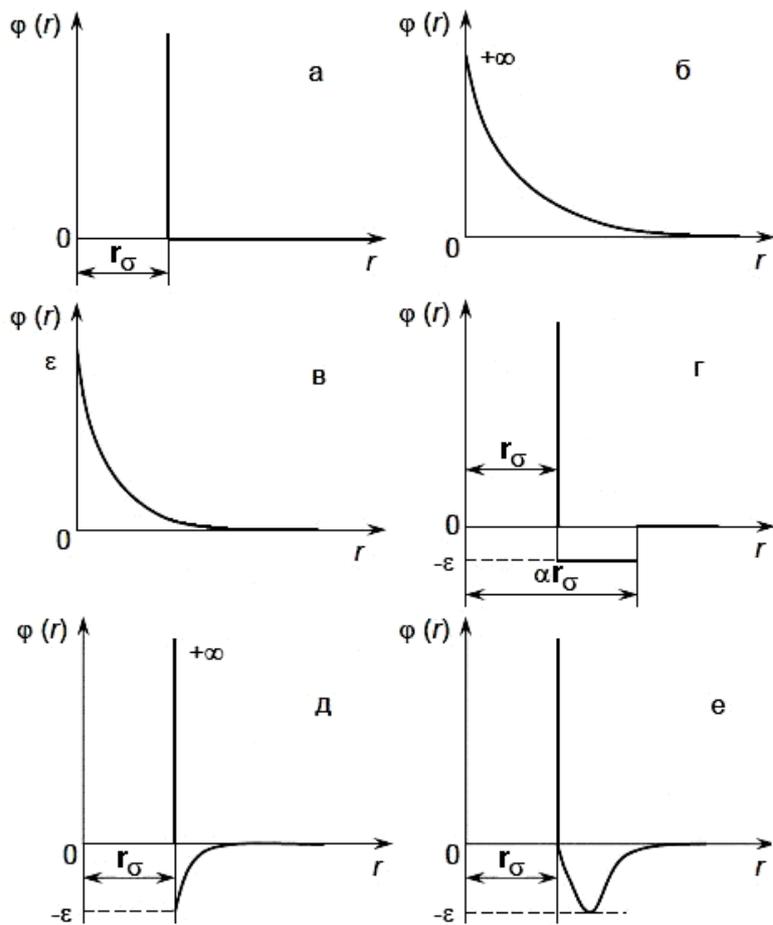


Рис. 9. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия

Понятие потенциала взаимодействия является одним из основных (фундаментальных) в молекулярно-кинетической теории. В большинстве случаев потенциалы межмолекулярного взаимодействия $U(r)$ принимаются сферосимметричными и записываются в безразмерной форме:

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = U^* = f\left(\frac{r}{r_\sigma}\right) = f(r^*), \quad r^* = \frac{r}{r_\sigma} \quad (29)$$

Количественно потенциалы взаимодействия $U(r)$ характеризуются одним или большим числом параметров. Определяющими из них являются: $r_{min}=r_\sigma$ – расстояние между молекулами ("кинетический диаметр" молекулы), при котором потенциальная энергия взаимодействия равна нулю, т.е. $U(r) = 0$; ε – минимальная энергия системы из двух молекул.

Некоторые виды потенциалов межмолекулярного взаимодействия представлены на **Рис. 9**.

Аналитическое определение вида потенциала взаимодействия $U(r)$ производится методами квантовой механики и является чрезвычайно сложной задачей.

2.2 Межмолекулярное взаимодействие

Межмолекулярное взаимодействие - взаимодействие между электрически нейтральными молекулами или атомами.

Силы межмолекулярного взаимодействия впервые принял во внимание Я.Д. Ван-дер-Ваальс для объяснения свойств реальных газов и жидкостей.

Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных) и сил отталкивания.

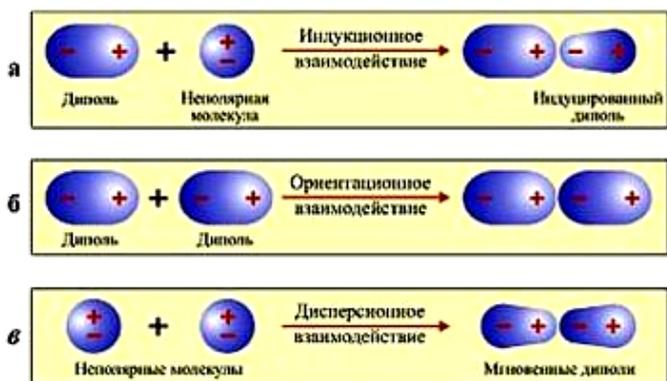
Все три типа межмолекулярного взаимодействия одинаковым образом убывают с расстоянием. Суммарный потенциал притяжения:

$$U = U_{or} + U_{ind} + U_{disp} \sim r^{-6} \quad (30)$$

Основной силой притяжения является дисперсионная сила:

$$F \sim r^{-7}$$

Рис. 10. Типы межмолекулярного взаимодействия.



Силы отталкивания действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда приходят в соприкосновение заполненные электронные оболочки атомов, входящих в состав молекул. Существующий в квантовой механике принцип Паули запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Возникающие при этом силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения, от индивидуальности молекул. К хорошему согласию с данными экспериментов приводит допущение, что потенциальная энергия сил отталкивания возрастает с уменьшением расстояния по закону:

$$U_{\text{rep}}(r) \sim r^{-12}, \quad (31)$$

а сила:

$$F_{\text{rep}} \sim r^{-13}. \quad (32)$$

Если принять, что $U(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$, и учесть, что энергия притяжения убывает с уменьшением расстояния пропорционально r^{-6} , а энергия отталкивания растет как r^{-12} , то кривая $U(r)$ будет иметь вид, изображенный на **Рис. 12**. Кривая имеет минимум, приходящийся, на котором силы взаимодействия молекул равны нулю. Энергия межмолекулярного взаимодействия газов в такой модели изображается асимметричной кривой, причём зависимость потенциала от расстояния описывается формулой

$$U(r) = \frac{C_1}{r^{-n}} - \frac{C_2}{r^{-m}}, \quad (33)$$

где первое слагаемое отвечает за отталкивание частиц, а второе - за их притяжение. Здесь C_1 и C_2 - константы, r - расстояние между взаимодействующими атомами. Во всех случаях $n > m$ и чем больше это неравенство, тем больше асимметрия. Для газов обычно принимают $m=6$, $n=12$ (потенциал Леннарда – Джонса).

Для жидкостей чаще используют потенциал вида

$$U(r) = \frac{n}{n-m} \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}} \varepsilon \left(\left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^m \right) \quad (34)$$

Рассчитать с достаточной точностью $U(r)$ на основе квантовой механики при огромном разнообразии пар взаимодействующих молекул практически нельзя. Не удаётся пока и экспериментально измерить силу взаимодействия на межмолекулярных расстояниях. Поэтому обычно подбирают такую формулу для $U(r)$, чтобы проделанные с её помощью расчёты хорошо бы согласовались с экспериментом.

Замечание. Существует множество (не менее 25) теоретических зависимостей для описания потенциальных кривых парного взаимодействия (некоторые примеры даны в **Табл. 7** и на **Рис. 10**). Обычно конкретный вид потенциала подбирают для решения конкретной задачи. Например, потенциал Леннарда-Джонса хорошо описывает поведение инертных газов, потенциал Морзе позволяет моделировать различные вещества, а Дзюгутова – описывает структуру металлов и стёкол, существуют и специальные потенциалы Сазерленда, Бекингема и др. Поскольку поведение интересующих нас простых газов хорошо описывается в рамках модели твердых сфер, кривую потенциала парного взаимодействия мы далее будем аппроксимировать одним из простых модельных потенциалов, который имеет хорошую корреляцию с экспериментальными результатами.

Табл. 7. Парные потенциалы взаимодействия

Потенциал	Формула
Леннард-Джонс	$v_{LJ}(r) = r^{-12} - 2r^{-6}$
Морзе	$v_M(r) = e^{\rho(1-r)} (e^{\rho(1-r)} - 2)$
Дзюгутов	$v_D(r) = A(r^{-m} - B)e^{c/(r-a)}\Theta(a-r) + Be^{d/(r-b)}\Theta(b-r)$, где $\Theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0, \\ 1, & x \geq 0. \end{cases}$ $A = 5.82, B = 1.28, c = 1.10, m = 16, a = 1.87, b = 1.94, d = 0.27.$

Между молекулами газа существуют одновременно силы притяжения и силы отталкивания (**Рис. 11**). При малых расстояниях между молекулами преобладают силы отталкивания. По мере увеличения расстояния r между молекулами как силы притяжения, так и силы отталкивания убывают, причем силы отталкивания убывают быстрее. Поэтому при некотором значении r_0 (расстояние между молекулами) силы притяжения и силы отталкивания взаимно уравниваются.



Рис. 11. Зависимость от расстояния сил отталкивания и притяжения между молекулами газа (сумма даёт потенциал взаимодействия, в котором обязательно присутствует минимум энергии).

Простейшая форма потенциальной энергии взаимодействия $U(r)$ двух атомов, центры которых находятся на расстоянии r , имеет вид, представленный на **Рис. 12**. Расстояние r_0 между молекулами соответствует минимуму их потенциальной энергии. Для изменения расстояния между молекулами в ту или другую сторону требуется затратить работу против преобладающих сил притяжения или отталкивания. На меньших расстояниях кривая круто поднимается вверх; эта область соответствует сильному отталкиванию молекул (обусловленному главным образом кулоновским отталкиванием сближающихся ядер). На больших расстояниях молекулы притягиваются. Расстояние r_0 соответствует устойчивому равновесному взаимному положению молекул. Область притяжения характеризуется значениями $U'(r) > 0$, а область отталкивания $U'(r) < 0$. Область $U(r) < 0$ обычно называется потенциальной ямой.



Рис. 12. Энергия взаимодействия двух атомов

Из **Рис. 12** видно, что при увеличении расстояния между молекулами, преобладающие силы притяжения восстанавливают равновесное положение, а при уменьшении расстояние между ними равновесие восстанавливается преобладающими силами отталкивания.

Существуют различные наборы параметров для потенциалов взаимодействий. Их значения определяются из учета различных типов экспериментальных данных (спектральные, калориметрические, кристаллографические) и квантовомеханических расчетов.

Ван-дер-Ваальс предположил, что на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения. На основе этих представлений, даже не рассматривая количественной зависимости межмолекулярного взаимодействия от расстояния, он получил своё уравнение состояния реального газа, которое мы обсудили в предыдущей лекции.

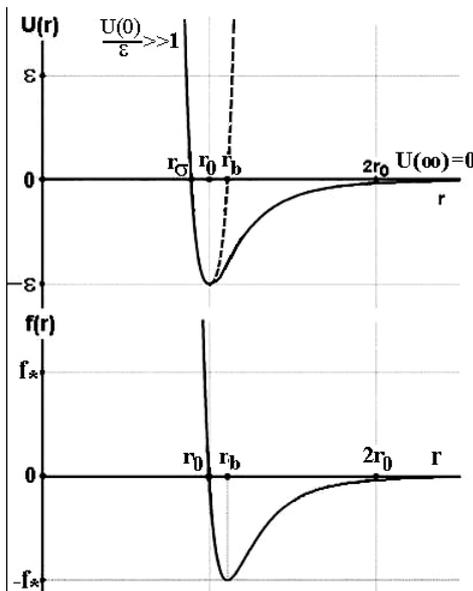


Рис. 13. Потенциал и сила взаимодействия (пунктир – гармоническое приближение).

2.3 Потенциал Леннард-Джонса

Квантовая механика позволяет предсказать аналитический (асимптотический) вид потенциалов взаимодействия молекул на больших межмолекулярных расстояниях. Во всех остальных случаях задача аналитического определения вида потенциалов взаимодействия никем и не ставится, т.к. подобные задачи решаются не аналитически, а численными методами. В настоящее время с приемлемой для практики точностью рассчитаны потенциалы взаимодействия атомов половины химических элементов, а также многих молекул.

Как это обычно случается в подобных ситуациях, исследователи начали искать обходные пути решения задачи и стали придумывать приближенные виды потенциалов взаимодействия, пригодные для

рассматриваемых случаев. Параметры потенциальной функции (силовые постоянные) специфичны для каждого газа. Вид потенциальной функции и силовые постоянные могут быть получены на основании экспериментальных данных или определены с использованием эмпирических правил.

Одним из распространенных в практических расчетах потенциалов межмолекулярного взаимодействия является потенциал Леннард-Джонса.

Потенциал Леннард-Джонса (потенциал 6-12) - простая модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Эта модель достаточно реалистично передаёт свойства реального взаимодействия сферических неполярных молекул и поэтому широко используется в расчетах и при компьютерном моделировании. Применяется в основном для описания взаимодействия неполярных молекул. Впервые этот вид потенциала был предложен Леннардом-Джонсом в 1924.

Различают силу межмолекулярного взаимодействия и потенциал взаимодействия (**Рис. 13**).

Связь между ними:

$$f(r) = -U'(r) \quad (35)$$

Потенциал Леннард-Джонса

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (36)$$

Первое слагаемое в правой части описывает энергию отталкивания молекул, второе – энергию притяжения.

Сила межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса

$$f(r) = \frac{12\varepsilon}{r} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^7 \right] \quad (37)$$

где ε - глубина «потенциальной ямы» (для внутримолекулярного взаимодействия – энергия связи молекулы), r_0 – расстояние, на котором сила взаимодействия равна нулю (в молекуле – длина связи) – положение устойчивого равновесия молекул (положению устойчивого равновесия r_0 молекул соответствует минимум потенциальной энергии), r_σ - наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами (расстояние наибольшего сближения зависит от энергии сталкивающихся частиц), f^* - максимальная сила взаимодействия (**Рис. 13**).

Замечание. r_σ , r_0 и r_b – расстояния, на которых обращается в ноль, соответственно, потенциал и его первая и вторая производные:

$$U(r_\sigma) = 0, U'(r_0) = 0, U''(r_b) = -f''(r_b) = 0. \\ r_\sigma > r_0 > r_b.$$

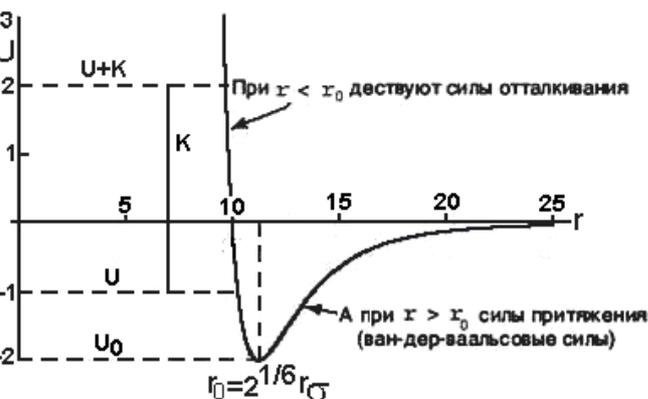
Параметры r_σ и ε , имеющие размерности длины и энергии соответственно, являются постоянными, характеризующими химическую разновидность сталкивающихся молекул.

Замечание. При практическом использовании потенциала 6-12 часто вводят силовую постоянную Леннарда-Джонса: ε/k (k – постоянная Больцмана), имеющую размерность градусы Кельвина, K .

На больших расстояниях ($r \gg r_\sigma$) компонента притяжения с отрицательной шестой степенью превалирует, и молекулы притягиваются друг к другу с силой, обратно пропорциональной седьмой степени расстояния. Этот член с r в шестой степени доминирует на больших расстояниях. Он отвечает за связывание в системе. Физически оно является ван-дер-ваальсовым притяжением и связано с диполь-дипольным взаимодействием как постоянных, так и динамически наведенных диполей. Этот тип сил достаточно точно описывает дипольное взаимодействие между двумя неполярными молекулами. На значительном удалении ($r > 2r_0$) потенциал и сила взаимодействия стремятся к нулю.

На малых расстояниях ($r \ll r_\sigma$) превалирует компонента отталкивания, обратно пропорциональная двенадцатой степени (степень 12 для отталкивания выбирается только из практических соображений, поскольку, таким образом, легче проводить математические расчеты; физически более правильным является выбор отталкивающей части в экспоненциальной форме), и молекулы отталкиваются друг от друга с силой, обратно пропорциональной тринадцатой степени расстояния. Этот тип сил достаточно хорошо описывает силы отталкивания между большинством типов молекул. При $r = r_\sigma$ потенциальная энергия равна нулю, и поэтому r_σ есть расстояние наибольшего сближения двух молекул, сталкивающихся друг с другом с нулевой относительной кинетической энергией. Расстояние r_0 – равновесное состояние между частицами. (Если речь идёт о внутримолекулярном взаимодействии, при расхождении частиц на расстояние r_b наступает разрыв межатомной связи). В точке r_b достигается максимальная сила взаимодействия, f^* . В точке $r = r_0$ сила межмолекулярного взаимодействия $f = 0$, а потенциал взаимодействия достигает минимума $U \rightarrow \min = -\varepsilon$ (при расстоянии $r_{\min} = r_\sigma \sqrt[6]{2}$). $r = r_\sigma = \frac{r_0}{\sqrt[6]{2}}$ - расстояние, на котором обращается в ноль потенциал взаимодействия

(т.е. $U = 0$), а силы отталкивания становятся весьма существенными. На расстояниях $r = 2r_0$ и $f \approx 0$ и $U \approx 0$.



Параметр ε является максимумом энергии притяжения двух молекул, который имеет место на расстоянии r_0 (в молекуле ε ассоциируют с энергией связи).

Максимальная сила взаимодействия

$$f^* = \frac{504}{169} \sqrt[6]{\frac{7}{13}} \frac{\varepsilon}{r_0} \approx 2,7 \frac{\varepsilon}{r_0} \quad (38)$$

Рис. 14. Зависимость центрального потенциала Леннарда-Джонса от расстояния между центрами молекул. Параметры потенциала: $n=12$, $m=6$, $U_0=2$, $r_\sigma=10$, $r_0=11,23$.

Скорость убывания потенциала на расстоянии может быть охарактеризована безразмерным коэффициентом

$$k_2 = \frac{U(r_0)}{U(2r_0)} = \frac{2^5}{1-2^7} \approx 32 \quad (39)$$

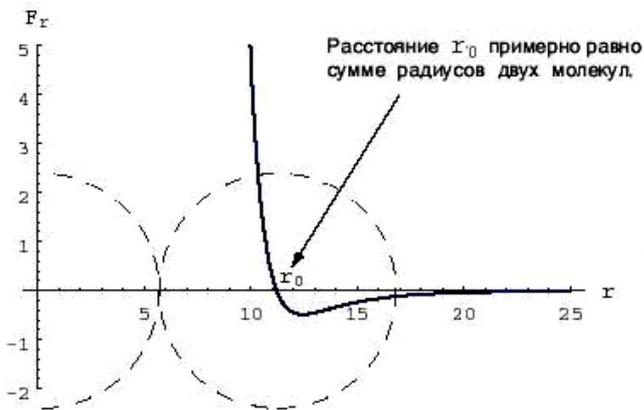
Входящие в формулу величины r_σ и ε определяются экспериментально на основе зависимости от них свойств веществ (например, коэффициенты диффузии, теплопроводности или вязкости).

Замечание. Потенциал Леннарда-Джонса иногда записывают через r_σ , а иногда через r_0 . $U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^6 \right]$;

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]; \quad U(r) = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6}, \text{ где } a_1 = 4\varepsilon r_\sigma^{12}, \quad a_2 = 4\varepsilon r_\sigma^6.$$

$$U(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right], \quad \text{где } r_{\min} = r_\sigma \sqrt[6]{2} \text{ - точка минимума потенциала.}$$

Надо быть внимательным! И помнить, что расстояние, на котором обращается в ноль потенциал взаимодействия



(потенциал, а не сила!) $r_\sigma = \frac{r_0}{\sqrt[6]{2}}$.

Рис. 15. Зависимость радиальной проекции силы взаимодействия молекул от расстояния между их центрами.

Вблизи минимума («дна ямы») $U(r)$ может быть разложена в ряд

$$U(r) = -\varepsilon + \frac{1}{2} \lambda (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \lambda (r - r_0)^3 + \dots \quad (40)$$

Точка r_0 разделяет область отталкивания и

притяжения. Значение $U(r_0) = -\varepsilon$ называют глубиной потенциальной ямы.

На больших расстояниях энергия взаимодействия между двумя нейтральными атомами обычно считается обратно пропорциональной шестой степени расстояния, т.е.

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6}, \quad \frac{r}{r_0} \gg 1, \quad (41)$$

где C_6 - положительная постоянная.

Вообще говоря, это выражение представляет собой только главный член (для больших r) в разложении энергии Ван-дер-Ваальса

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} - \dots \quad (42)$$

На коротких расстояниях взаимодействие вызывает энергию отталкивания; происхождение ее можно объяснить перекрыванием электронных оболочек двух взаимодействующих атомов, при котором в соответствии с принципом запрета Паули электроны стремятся принять различные пространственные состояния. «Перекрывание» электронных оболочек приближенно описывается экспоненциальной зависимостью от r , поэтому принято аппроксимировать отталкивание функцией вида

$$U(r) = \varepsilon \exp[2a(r_0 - r)], \quad \frac{r}{r_0} \ll 1, \quad (43)$$

где ε - положительная энергия, a - положительный параметр, размерность которого обратно пропорциональна длине.

Потенциал Леннарда-Джонса может применяться для описания свойств переноса инертных газов и других газов, молекулы которых можно приближенно считать сферическими.

Потенциал Леннарда-Джонса является двухпараметрическим, поэтому он имеет очень ограниченные возможности для вариации макроскопических параметров моделируемого им материала. Фактически он позволяет удовлетворить значению только одного макроскопического параметра это, например, модуль упругости или предел прочности, скорость распространения продольных волн и др. Но данный потенциал весьма точно описывает свойства ряда веществ (прежде всего, кристаллических инертных газов), а также достаточно точно описывает силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса. К несомненным достоинствам

потенциала 6-12 относится также его вычислительная простота, не требующая вычисления иррациональных и трансцендентных функций. Этот потенциал применяется как модельный потенциал, особенно если основной задачей является исследование общих физических закономерностей, а не получение точных количественных результатов. Использование этого потенциала позволяет моделировать такие сложнейшие эффекты, как пластичность, образование трещин, разрушение, температурное изменение свойств материала, фазовые переходы.

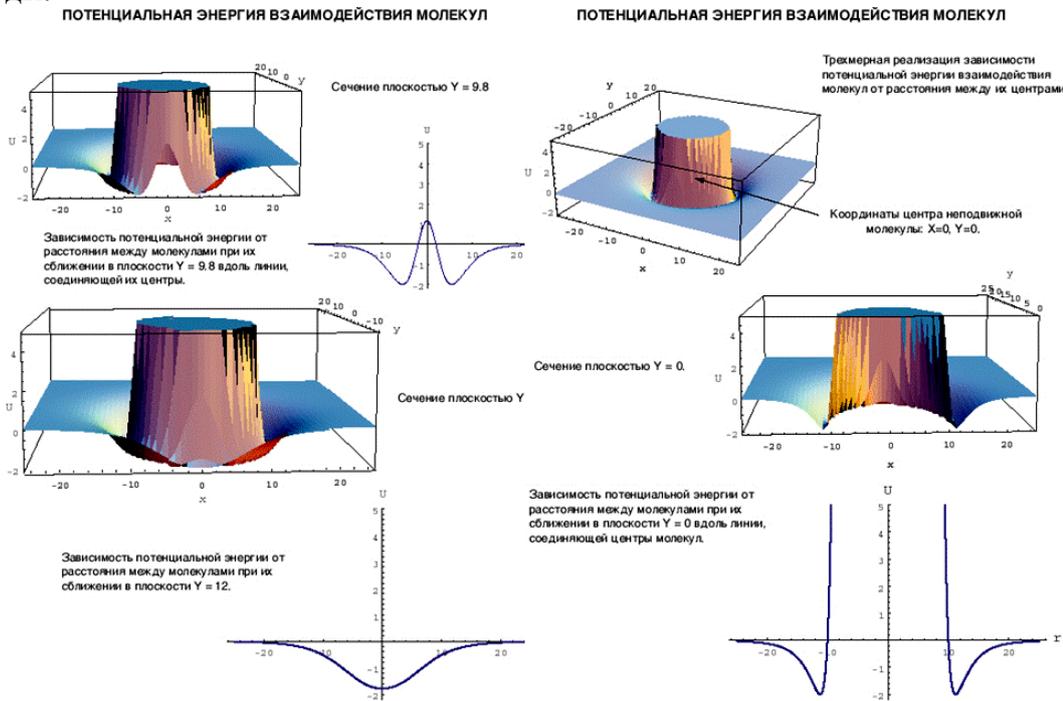


Рис. 16. Потенциальная энергия взаимодействия молекул.

Табл. 8. Параметры для потенциала Леннард -Джонса для инертных газов

Элемент	r_0 , нм	ϵ , эВ	ϵ/k , К
Ne	0,274	$0,310 \times 10^{-2}$	36,2
Ar	0,340	$1,040 \times 10^{-2}$	121,0
Kr	0,365	$1,400 \times 10^{-2}$	163,0
Xe	0,398	$1,997 \times 10^{-2}$	232,0

Коротко остановимся на способах расчёта параметров, входящих в потенциал Леннард-Джонса.

Параметры потенциала взаимодействия двух атомов инертного газа могут быть найдены из анализа физических величин, которые зависят от этого потенциала. Такими величинами являются дифференциальные и полные сечения рассеяния при столкновении двух атомов инертного газа, второй вириальный коэффициент инертных газов, коэффициент диффузии атомов в собственном газе, коэффициент теплопроводности и вязкости этих газов, спектры возбуждения двухатомных молекул инертного газа, а также некоторые параметры твердых и жидких инертных газов.

Воспользуемся доступными из эксперимента величинами, например, параметрами критического состояния газа.

Диаметр d (диаметр столкновения, диаметр молекулы):

$$d = 0.1[V_{\text{кип}} / (2\psi + 0.55)]^{1/3} \quad (44)$$

Параметр $[\epsilon$ (глубина потенциальной ямы на кривой $U(r)$ - его выражают в долях постоянной Больцмана (ϵ/k):

$$\epsilon/k = V_{\text{кип}} (50\psi + 2.75) \quad (45)$$

Обозначения: d - первый потенциальный параметр, нм; ϵ/k - второй потенциальный параметр, К; ψ - первый определяющий критерий термодинамического подобия, $\psi=0.001$; $V_{\text{кип}}$ - объем жидкости в точке кипения, $\text{см}^3/\text{моль}$; k - постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К)

При отсутствии экспериментальных данных о равновесных свойствах или коэффициентах переноса по вновь созданным или неизученным веществам значения ϵ/k можно оценить по известным значениям температур T_K , $T_{\text{кип}}$ или $T_{\text{пл}}$ (критической, кипения, плавления):

$$\epsilon/k \approx 0,77T_K \approx 1,15T_{\text{кип}} \approx 1,92T_{\text{пл}} \quad (46)$$

Газокинетический диаметр σ связан с параметрами фазовых переходов или с критическими параметрами p_k, V_k, T_k выражением $b_0 = \frac{2}{3} \pi N A r_\sigma^3$:

$$b_0 \approx 0,75 V_k \approx 2,0 V_{\text{кип}} \approx 2,3 V_{\text{пл}}, b_0 = 18,4 T_k / p_k, \quad (47)$$

где $V_k, V_{\text{кип}}, V_{\text{пл}}$ – мольные объемы при $T_k, T_{\text{кип}}, T_{\text{пл}}$ соответственно.

Откуда

$$r_\sigma \approx 23 b_0, \quad (48)$$

где размерность b_0 – см³/ моль.

Определить потенциал Леннард-Джонса можно по критической температуре. Например, для ксенона критическая температура равна 289,8 °К. Так как для большого числа газов $kT_c/\varepsilon = 1,3$, то приближенное значение ε/k равно 223 °К

2.4 Потенциал Морзе

Довольно удачной аппроксимацией потенциала взаимодействия частиц считается потенциал Морзе:

$$U(r) = \varepsilon \left[e^{2\alpha(r_0-r)} - 2e^{\alpha(r_0-r)} \right] \quad \frac{r}{r_0} \approx 1. \quad (49)$$

где r_0-r – отклонение от равновесного межядерного расстояния, α - параметр, характеризующий крутизну склонов потенциальной ямы.

Сила взаимодействия Морзе:

$$f(r) = 2\alpha\varepsilon \left[e^{2\alpha(r_0-r)} - e^{\alpha(r_0-r)} \right] \quad (50)$$

Максимальная сила взаимодействия

$$f_* = \frac{\alpha\varepsilon}{2} \quad (51)$$

Константа скорости убывания потенциала на расстоянии

$$k_2 = \frac{e^{\alpha r_0}}{2 - e^{-\alpha r_0}} \quad (52)$$

Замечание. Для потенциала Леннард-Джонса, в окрестности его минимум ($r/r_0 \approx 1$) адекватным представлением считается потенциал Морзе.

При малом смещении от положения равновесия, т.е. при $\alpha(r_0-r) \ll 1$, потенциал Морзе может быть представлен в виде гармонического

$$U(\alpha(r_0-r)) \cong -\varepsilon + \alpha^2 \varepsilon (r_0-r)^2 + \dots \quad (53)$$

Потенциал Леннард – Джонса имеет только два регулируемых параметра (r_0 и ε), тогда как потенциал Морзе содержит три параметра (α, r_0 и ε), что позволяет удовлетворять значению двух независимых макроскопических параметров. Преимущество потенциала Морзе связано с тем, что квантовомеханические функции (а также некоторые матричные элементы) выражаются в аналитической форме, и некоторые связанные с этим потенциалом уравнения движения классической механики решаются точно. Простота и наглядность вычисления потенциала делает удобным для использования. Ещё одним достоинством по сравнению с потенциалом 6-12 является более быстрое затухание на расстоянии, что удобно, если при моделировании необходимо учитывать взаимодействие только ближайших частиц.

Молекулы, обладающие дипольным моментом, имеют потенциал межмолекулярного взаимодействия, не обладающий сферической симметрией. Дипольное взаимодействие между молекулами, которое зависит от их ориентации и расстояния между молекулами в минус третьей степени, учитывается дополнительным третьим слагаемым:

$$U(r) = \left[\left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^6 + \delta \left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^3 \right] \quad (54)$$

Здесь δ - функция угловой ориентации молекул и величины дипольного момента μ_D .

$$\delta = \frac{1}{4} \mu^{*2} \xi(\vartheta_1, \vartheta_2, \Phi), \quad \mu^* = \frac{\mu}{\sqrt{\varepsilon r_\sigma^3}} \quad (55)$$

где $\xi = 2\cos\vartheta_1\cos\vartheta_2 - \sin\vartheta_1\sin\vartheta_2\cos\Phi$.

Так как двухатомные и трёхатомные молекулы обладают квадрупольными моментами, потенциал их взаимодействия будет сферически симметричным:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^6 + q \left(\frac{r_\sigma}{r} \right) \right] \quad (56)$$

где $q^* = \frac{1}{4}(\theta^*)F(\vartheta_1, \vartheta_2, \Phi)$, $\theta^* = \frac{\theta}{\sqrt{\varepsilon\sigma^5}}$;

$$F(\vartheta_1, \vartheta_2, \Phi) = \frac{3}{4} \left[1 - 5 \cos^2 \vartheta_1 - 5 \cos^2 \vartheta_2 - 15 \cos^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 + 2(4 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \Phi)^2 \right] \quad (57)$$

Здесь θ - квадрупольный момент, определяемый соотношением $\theta = \sum_i e_i (z_i^2 - x_i^2)$

e_i - i -й элемент заряда, z_i и x_i - его координаты в системе координат, где z является осью симметрии, а начало координат находится в центре масс; \square_1 и \square_2 - углы наклона осей молекул к линии центров, Φ - азимутальный угол

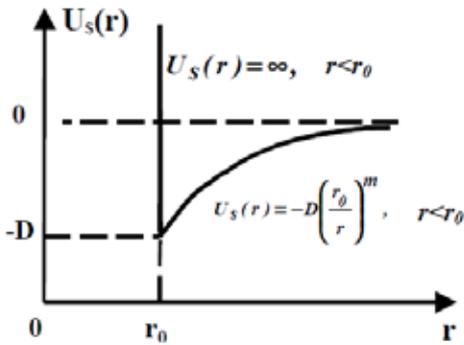
2.5 Потенциал Сазерленда

Силы отталкивания настолько больше сил притяжения, что их можно представить бесконечной потенциальной стенкой. На основе этой качественно верной идеи строится потенциал Сазерленда (Сюзерленда, Сезерленда):

$$\frac{U_s(r)}{\varepsilon} = \infty, \quad r < r_0; \quad \frac{U_s(r)}{\varepsilon} = -\left(\frac{r_0}{r} \right)^m, \quad r > r_0. \quad (58)$$

Потенциал типа Сазерленда получается заменой степенного закона притяжения экспоненциальным, т.е.

$$\frac{U(r)}{\varepsilon} = \infty, \quad r < r_0; \quad \frac{U(r)}{\varepsilon} = -\exp\left(\frac{r}{r_0} - 1 \right), \quad \frac{r}{r_0} > 1. \quad (59)$$



Вид потенциала Сазерленда представлен на **Рис. 17**. Он особенно полезен в квантовомеханических расчётах. Соответствующие волновые функции в данном случае являются просто синусоидальными и экспоненциальными. Для этого потенциала характерны три области $U_{sw}(r) = \infty, r < \zeta$; $U_{sw} = -\varepsilon, \zeta < r < \chi$; $U_{sw}(r) = 0, r > \chi$.

Рис. 17. Вид потенциала Сазерленда

Произведем аппроксимацию кривой потенциального взаимодействия так называемым потенциалом Сазерленда, изображенном на **Рис. 17**. При этом энергия взаимодействия определяется следующим образом:

$$\begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ -\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6, & r > \sigma \end{cases} \quad (60)$$

где ε - максимальная потенциальная энергия парного взаимодействия.

2.6 Потенциал Ми

Потенциал и сила взаимодействия Ми имеют вид:

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{n-m} \left[m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \right], \quad f(r) = \frac{nm}{n-m} \frac{\varepsilon}{r_0} \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{n+1} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^{m+1} \right] \quad (61)$$

Сила взаимодействия

$$f_* = mn^{n-m} \sqrt{\frac{(m+1)^{m+1}}{(n+1)^{n+1}}} \frac{\varepsilon}{r_0} \quad (62)$$

Коэффициент, характеризующий скорость убывания потенциала на расстоянии

$$k_2 = \frac{n-m}{n2^{-m} - m2^{-n}} \quad (63)$$

Потенциал Ми является четырёхпараметрическим, что даёт значительно большую, чем для потенциала Леннард-Джонса, свободу в подборе параметров. Однако относительная сложность зависимости свойств

потенциала от параметров m , n и ряд других причин привели к достаточно редкому использованию данного потенциала при моделировании.

2.7 Потенциал и вириальные коэффициенты

Методами статистической физики удаётся получить следующее выражение, связывающий потенциал взаимодействия со вторым вириальным коэффициентом:

$$B_2 = 2\pi N \int_0^{\infty} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (64)$$

где N – число частиц, u – потенциал взаимодействия

Эта формула связывает макроскопическую физико-химическую величину (второй вириальный коэффициент) с микроскопическими параметрами (точнее, с параметрами межмолекулярного потенциала). Измеряя зависимость B_2 от температуры и задав функциональную форму межмолекулярного потенциала, определяют параметры потенциала.

В случае потенциала Леннард-Джонса:

$$B(T) = -\frac{4}{T} \int_0^{\infty} r^2 \left[-\frac{12}{r^{12}} + \frac{6}{r^6} \right] e^{-\frac{4}{r} \left(\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right)} dr. \quad (65)$$

В качестве второго примера рассмотрим газ, в котором взаимодействие молекул описывается потенциалом Сазерленда с $m = 6$. Разобьем область интегрирования на два интервала: от 0 до r_0 и от r_0 до ∞ . В первом интервале $u(r) = \infty$, поэтому второй вириальный коэффициент для газа Сазерленда при высоких температурах равен:

$$B_2 = 2\pi N \left(\frac{r_\sigma^3}{3} - \frac{C_S}{3r_\sigma^3 kT} \right). \quad (66)$$

где C_S – константа Сазерленда. Если вспомнить, что для газа Ван-дер-Ваальса $B_2 = b - \frac{a}{RT}$, то можно связать параметры уравнения состояния a и b с параметрами потенциала Сазерленда:

$a = \frac{2\pi N_A^2 C_S}{3r_\sigma^3}$, $b = 2\pi N_A \frac{r_\sigma^3}{3} = 4\xi$, где $\xi = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r_\sigma}{2} \right)^3 N_A$ – собственный объем молекул (радиус молекул равен

половине радиуса действия потенциала: $r_\sigma/2$). Таким образом, измеряя зависящую и не зависящую от температуры составляющие второго вириального коэффициента, можно оценить радиус и объем молекул, а также силу их притяжения (через параметры потенциала).

В заключение отметим, что часто возникает необходимость изменить степень дальнего действия потенциала, сохранив при этом его основные свойства. В таком случае используют модифицированный потенциал:

$$U(r) = U(\kappa(r - r_0) + r_0), \quad (67)$$

где U – некоторый произвольный потенциал взаимодействия. При $\kappa=1$, исходный и модифицированный и потенциалы совпадают, при $\kappa>1$ модифицированный потенциал «сжат» по оси x по сравнению с исходным, при $\kappa<1$ модифицированный потенциал «растянут». Сжатие и растяжение потенциала происходит относительно точки равновесия $r=r_0$.

Для ускорения численных расчётов приходится ограничивать взаимодействие частиц некоторым радиусом обрезания потенциала. Часто просто полагают, что для $r>r_{0cut}$, где r_{0cut} – радиус обрезания, потенциал обращается в ноль. Однако это приводит к нарушению непрерывности в точке $r=r_{0cut}$ для потенциала и его производных. Для устранения этой проблемы часто используются сплайновые потенциалы. Например, в реальных расчетах потенциал Леннард-Джонса обычно обрезается на межатомном расстоянии $r_c=(2,5\dots 3,5)r_\sigma$. Чтобы избежать резкого изменения потенциала на радиусе обрезания, используют потенциал следующей формы:

$$U(r) = 4\varepsilon \left\{ \left[\left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_\sigma}{r} \right)^6 \right] + \left[6 \left(\frac{r_\sigma}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{r_\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \left[\left(\frac{r}{r_c} \right)^2 - \left[7 \left(\frac{r_\sigma}{r_c} \right)^{12} - 4 \left(\frac{r_\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \right] \right\}. \quad (68)$$