

Профессор
Бекман Игорь Николаевич

МЕМБРАНЫ В МЕДИЦИНЕ

Курс лекций

Лекция 5. МОЛЕКУЛЫ ГАЗОВ: размер, форма, взаимодействие

1. РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ

Атомный радиус – характеристика атома, позволяющая приближённо оценивать межатомные (межъядерные) расстояния в молекулах и кристаллах.

Радиус атома - расстояние между атомным ядром и самой дальней из стабильных орбит электронов в электронной оболочке этого атома. В настоящее время принято задавать этот размер в пикометрах ($1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$) или нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Ранее для этой же цели использовались ангстремы ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$).

Согласно представлениям квантовой механики, атомы не имеют четких границ, однако вероятность найти электрон, связанный с данным ядром, на определенном расстоянии от этого ядра быстро убывает с увеличением расстояния. Поэтому атому приписывают некоторый радиус, полагая, что в сфере этого радиуса заключена подавляющая часть электронной плотности (90-98%). Атомные радиусы - величины очень малые, порядка 0,1 нм, однако даже небольшие различия в их размерах могут сказываться на структуре построенных из них кристаллов, равновесной конфигурации молекул и т.п. Опытные данные показывают, что во многих случаях кратчайшее расстояние между двумя атомами действительно примерно равно сумме соответствующих атомных радиусов (принцип адитивности атомных радиусов). В зависимости от типа связи между атомами различают металлические, ионные, ковалентные и ван-дер-ваальсовы атомные радиусы.

В настоящее время для описания размеров атома используются десяток различного рода атомных радиусов, таких как Ван-дер-Ваальсовы, орбитальные, кинетические, ковалентные и др. Рассмотрим физический смысл наиболее употребляемых из них.

Ван-дер-Ваальсов радиус определяется как расстояние между центрами соседних атомов в конденсированном состоянии вещества. Считают также, что эти радиусы равны половине межъядерного расстояния между ближайшими одинаковыми атомами, не связанными между собой химической связью, т.е. принадлежащими разным молекулам, например, в молекулярных кристаллах. С некоторой точностью можно вокруг каждого ядра описать сферу, соответствующую равенству сил притяжения и отталкивания. Радиус этой сферы также называют ван-дер-ваальсовым радиусом атома.

Значения ван-дер-ваальсовых радиусов находят, пользуясь принципом адитивности атомных радиусов, из кратчайших контактов соседних молекул в кристаллах. При сближении атомов на расстояние, меньшее суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, возникает сильное межатомное отталкивание. Поэтому ван-дер-ваальсовы радиусы характеризуют минимальные допустимые контакты атомов, принадлежащих разным молекулам.

Ван-дер-ваальсовы инертных элементов легко определяются из кристаллических структур отвердевших благородных газов. Исключениями являются гелий и радон, которые по разным причинам, но не могут быть получены в виде монокристаллов и, следовательно, в них не может быть применён рентгеноструктурный способ измерения величин межатомных расстояний. Поэтому ван-дер-ваальсовые радиусы гелия и радона – величины, не измеренные непосредственно в эксперименте, а экстраполированные из данных для других инертных газов.

В кристаллографическом подходе радиус отождествляется с половинным расстоянием между ближайшими атомами, что, вообще говоря, неверно. Выступать в качестве атомного радиуса «ван-дер-ваальсов радиус» не может по двум причинам: а) между атомами в конденсированном состоянии благородных газов сохраняется «зазор», обусловленный взаимным отталкиванием одноименных зарядов на их поверхностях (присущих атомам и проявляющихся в их средстве к электрону или протону); б) межатомное расстояние в конденсированном состоянии зависит от интенсивности межатомного взаимодействия, что проявляется в зависимости различных физических свойств от параметров состояния вещества. Ван-дер-ваальсовы сферы валентно связанных атомов в пределах одной молекулы перекрываются.

Построить простую температурную зависимость Ван-дер-ваальсовых радиусов невозможно, поскольку в молекулярных кристаллах преобладают "внешние молекулярные колебания", т.е. колебания

каждой молекулы как целого, и колебания отдельных относительно подвижных атомных группировок (фрагментов молекул); эти колебания зависят в первую очередь не от индивидуальности атомов, а от размеров и формы молекул и подвижных фрагментов. Обычно используемые таблицы ван-дер-ваальсовых радиусов относятся к температурам, близким к комнатной, поскольку в основном опираются на рентгеноструктурные данные, полученные при комнатной температуре.

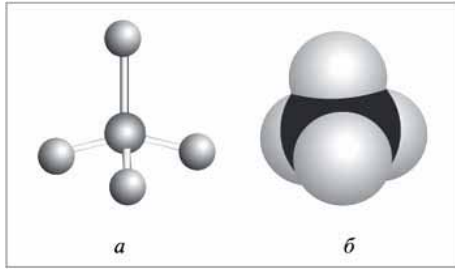


Рис. 1. Модели молекулы метана: а – шаростержневая; б – модель Стюарта

Ковалентный радиус - половина расстояния между ядрами атомов данного элемента, образующими ковалентную связь. За величину ковалентного радиуса принимается половина кратчайшего межатомного расстояния в кристалле простого вещества.

Ковалентная связь – химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков. Ковалентная связь - тип химической связи, характеризующийся увеличением электронной плотности в области между химически связанными атомами в молекуле по сравнению с распределением электронной плотности в свободных атомах. Уменьшение энергии системы при образовании ковалентной связи не может быть описано электростатической моделью и требует учета квантовых свойств молекулы, например, симметрии многоэлектронной волновой функции относительно перестановок индексов электронов.

Замечание. Ковалентные (равно как металлические) радиусы ещё меньше, чем Ван-дер-ваальсовы могут играть роль «абсолютного радиуса» Они являются параметрами молекулы и/или вещества и их нельзя применять для описания атомов без специальных оговорок.

В описании диффузионных процессов атомные радиусы используются достаточно редко – только для инертных газов. Для остальных диффузантов интерес представляют размеры и форма молекул.

Эффективный диаметр молекулы — минимальное расстояние, на которое сближаются центры двух молекул при столкновении.

При столкновении молекулы сближаются до некоторого наименьшего расстояния, которое условно считается суммой радиусов взаимодействующих молекул. Столкновение между одинаковыми молекулами может произойти только в том случае, если их центры сблизятся на расстояние, меньшее или равное диаметру d - эффективному диаметру молекулы. Через эффективный диаметр молекулы можно выразить эффективное сечение молекулы - как круг радиусом d . Столкновение между молекулами возможно только в том случае, когда центр молекулы окажется внутри круга, представляющего собой эффективное сечение молекулы.

Для наглядного представления структуры молекулы используются объёмные модели.

Объёмные модели, правильно передающие размеры и форму молекул, были разработаны в 1934 Стюартом и позднее усовершенствованы Г. Бриггсом. Модели Стюарта-Бриггса хорошо передают заполненность внутримолекулярного пространства. Эти модели называют полусферическими, так как атомы в них изображаются в виде сфер, с радиусом, пропорциональным их ван-дер-ваальсову радиусу. Ван-дер-ваальсов радиус характеризует «размер» данного атома по отношению к другим атомам, с которыми он не связан химическими связями.

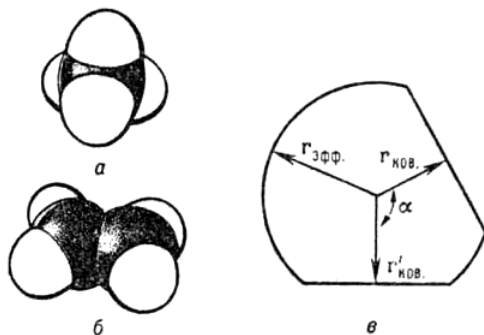


Рис. 2. Модели Стюарта - Бриггса: а-метан, б-этилен, в- отдельный шаровой сегмент в разрезе.

Модели Стюарта-Бриггса верно передают валентные углы, межатомные расстояния и эффективные радиусы; они позволяют измерять расстояния между различными атомами и группами (0,1 нм соответствует 1,5 см). Они широко используются для представления газообразных углеводородов. Для sp^3 -гибридизованного атома углерода Ван-дер-ваальсов радиус равен 0,18 нм. В сфере срезаны симметрично 4 сегмента на расстоянии, пропорциональном ковалентному радиусу атома. Ковалентный радиус соответствует половине длины ковалентной связи между двумя одинаковыми атомами. Ковалентный радиус атома углерода равен 0,077 нм.



Рис. 3. Молекулярные модели этана

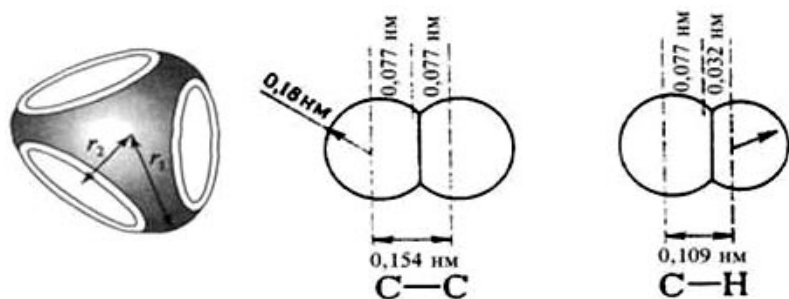


Рис. 4. Полусферическая модель тетраэдрического атома углерода.

Газокинетические радиусы молекул газов, измеряемые в явлениях переноса: диффузии, вязкости, температуропроводности. Газокинетические радиусы зависят от температуры, по мере роста температуры радиус молекулы уменьшается, стремясь к некоторому пределу.

Высокотемпературный радиус Стюарта определяется как газокинетический радиус молекулы при бесконечно большой температуре, т.е. как некоторый предел температурной зависимости размеров атомов, определяемых явлениях переноса.

Замечание. Ковалентные радиусы в среднем на 0,08 нм меньше ван-дер-ваальсовых, получаемых из кристаллографических данных, а радиусы Стюарта - на 10-15% меньше ван-дер-ваальсовых, газокинетические радиусы примерно соответствуют Ван-дер-ваальсовым (по крайней мере для сферических молекул).

Кинетический радиус молекулы вводится в физике атомных столкновений при расчёте эффективного сечения атомных столкновений. Кинетический диаметр – это расстояние между центрами незаряженных частиц в состоянии соударения. Кинетические радиусы получают на основании данных измерения эффективных диаметров в экспериментах по рассеянию частиц и измерению вязкости. Они также как и Ван-дер-ваальсовы радиусы имеют лишь опосредованное отношение к истинным размерам атомов. Их численные значения остаются конечными, хотя и варьируются в достаточно широком диапазоне; они зависят от способа получения исходной информации.

Газокинетический диаметр молекул d есть некоторая величина, характеризующая переносные свойства газов. Обычно величины d определяют из данных по динамической вязкости газа в рамках определенной модели взаимодействия молекул между собой (см. ниже).

Табл. 1. Диаметры молекул некоторых газов.

(Для пересчёта значений диаметров в метры, нужно числа, стоящие в таблице, умножить на 10^{-10}).

Вещество	d_{∞} , нм	d_K , нм	d_0 , нм	S_C	Вещество	d_{∞} , нм	d_K , нм	d_0 , нм	S_C
Ar	0,299	0,295	0,342	142	He	0,182	0,266	0,270	173
CO	0,323	0,316	0,359	101	N ₂	0,322	0,313	0,368	105
CO ₂	0,345	0,323	0,400	213	Ne	0,225	0,238	0,280	128
H ₂	0,222	0,259	0,297	234	O ₂	0,302	0,293	0,343	125
H ₂ O	0,227	0,289	-	961	CH ₄	0,333	0,324	0,382	162
H ₂ S	0,318	0,324	-	331	C ₂ H ₂	0,372	0,344	0,422	198

Табл. 2. Газокинетические диаметры молекул

Вещество	Диаметр d , нм	Вещество	Диаметр d , нм
Азот	0,37	Метан	0,444
Аргон	0,36	Неон	0,354
Водород	0,27	Оксид углерода	0,370
Гелий	0,215	Ртуть	0,30
Кислород	0,356	Углекислый газ	0,454
Криптон	0,314	Хлор	0,544
Ксенон	0,40	Вода	0,3
Двуокись углерода	0,33	Диоксид серы	0,34
Гемоглобин	6,4	Гемоцианин	50

Табл. 3. Кинетические параметры газов и паров (Коэффициенты диффузии указаны при 0°C).

Название	Коэффициент диффузии в воздухе D , м ² /с	Газокинетический диаметр молекул d , м
Азот	-	$3.7 \cdot 10^{-10}$
Аммиак	$2.0 \cdot 10^{-5}$	-
Аргон	-	$3.6 \cdot 10^{-10}$
Ацетилен	$1.9 \cdot 10^{-5}$	-
Бензин	$0.79 \cdot 10^{-5}$	-
Бензол	$0.78 \cdot 10^{-5}$	-
Водород	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-10}$
Водяной пар	$2.1 \cdot 10^{-5}$	-
Гелий	-	$2.15 \cdot 10^{-10}$
Кислород	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$3.56 \cdot 10^{-10}$
Кислота уксусная	$1.07 \cdot 10^{-5}$	-
Криптон	-	$3.14 \cdot 10^{-10}$
Ксенон	-	$4.0 \cdot 10^{-10}$
Метан	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$4.44 \cdot 10^{-10}$
Неон	-	$3.54 \cdot 10^{-10}$
Оксид углерода	-	$3.70 \cdot 10^{-10}$
Ртуть	-	$3.0 \cdot 10^{-10}$
Серовуглерод	$0.9 \cdot 10^{-5}$	-
Спирт метиловый	$1.3 \cdot 10^{-5}$	-
Спирт этиловый	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-
Толуол	$0.7 \cdot 10^{-5}$	-
Углекислый газ	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.54 \cdot 10^{-10}$
Хлор	-	$5.44 \cdot 10^{-10}$
Эфир этиловый	$0.8 \cdot 10^{-5}$	-

Табл. 4. Поляризуемости и радиусы атомов благородных газов

Атом	$a \cdot 10^{24}$, см ³	a_0 , Å	a_e , Å	a_k , Å	a_B , Å	a_g , Å	a_m , Å
H	0,667	0,53	0,87		1,2	0,26	—
He	0,205	0,29	0,58	0,96	1,25	1,1	—
Ne	0,396	0,354	0,73	1,18	1,60	1,3	0,54
Ar	1,640	0,66	1,18	1,45	1,92	1,83	0,85
Kr	2,484	0,79	1,41	1,60	1,98	2,1	1,03
Xe	4,0	0,99	0,58	1,77	2,18	2,47	1,44

где a_B - ван-дер-ваальсов, a_k и a_e - кинетические, a_M - магнитный, a_0 - орбитальный и a_e - «поляризационный»

Все зависимости $\alpha(a)$ в области малых численных значений радиусов имеют явно выраженную нелинейность. Вместе с этим все они явно коррелированы между собой и отражают общую для них внутреннюю взаимосвязь. По мере увеличения радиуса поляризуемость начинает быстро расти, отражая факт ослабления связи внешних электронов с ядром.

В газовой диффузии используются газокинетические диаметры молекул, но не сами по себе, в виде высокотемпературных диаметров (диаметров Стюарта). Более того, для уточнения значений коэффициентов диффузии газов в полимерах, приходится вводить специальные диффузионные диаметры молекул. Это те же диаметры Стюарта, но уже транспонированные для использования в конкретном полимере. Так, например, возможен диаметр молекулы пропана в поливинилтриметилсилане, который оказывается существенно иным, чем диаметр молекулы того же пропана, но уже в полиэтилене!

2. ГАЗОКИНЕТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР МОЛЕКУЛ

В настоящее время известно большое число методов определения размера молекул (атомов), базирующихся на молекулярно-кинетической теории. Как правило, они используют понятие средней длины свободного пробега молекул. В простейшем варианте молекулярно-кинетической теории, молекулы считаются твёрдыми сферами с диаметром d_σ .

2.1 Свободный пробег молекул

Кинетические диаметры молекул газов можно рассчитать из экспериментальных данных по рассеянию молекулярных пучков на газовых мишенях, по газа-газ диффузии, по результатам измерений теплопроводности или вязкости газа, а также по определению постоянной b в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса. Ключевым параметром здесь является свободный пробег молекул.

Молекулы в газе непрерывно сталкиваются, в результате чего они изменяют направление движения. Столкновения могут приводить и к другим последствиям, например, к ионизации, реакциям, возбуждению и девозбуждению молекул и т.д. Вероятность столкновения с определенным конечным результатом описывается с помощью понятия поперечного сечения σ_c .

Рассмотрим монохроматический пучок частиц со скоростью v , влетающий в среду с постоянной концентрацией молекул n . Частицы пучка могут испытывать столкновение с молекулами, при этом будем считать их выбывшими из пучка. Обозначим направление вдоль пучка через l . Найдём расстояние, на которое успеет уйти частица между столкновениями. Если среднее время между столкновениями равно τ , а средняя скорость молекул равна v , то среднее расстояние между столкновениями l , равно произведению τ и v . Это расстояние между столкновениями называется длиной свободного пробега:

$$l = v\tau \quad (1)$$

Длина свободного пробега – это случайная величина. Как и для всякой случайной величины можно рассмотреть вероятность того, что молекула пролетит свободно без столкновения определенное расстояние, т.е. получить распределение вероятности (плотность вероятности). Найдём распределение по длинам свободного пробега и, зная его, определим среднюю длину свободного пробега молекулы.

Пусть $\langle l \rangle$ - средняя длина свободного пробега между столкновениями, тогда вероятность столкновения одиночной частицы входного пучка при прохождении расстояния dl определяется выражением $dl / \langle l \rangle$. Изменение числа частиц dN в пучке при прохождении слоя от l до $l + dl$ определяется выражением

$$dN = -N(l) \frac{dl}{\langle l \rangle}, \quad (2)$$

Площадь столкновения σ_c где $N(l)$ — число частиц, приходящих в сечение l .

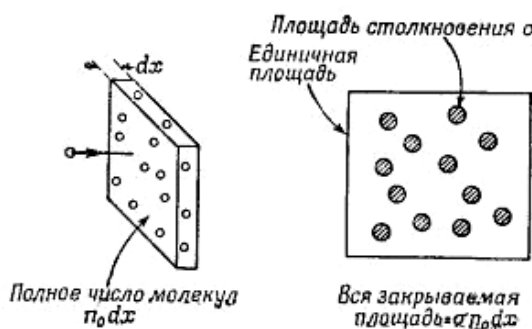


Рис. 5. Сечение взаимодействующих молекул

Решая это дифференциальное уравнение, получим

$$N(l) = N_0 \exp\left(-\frac{l}{\langle l \rangle}\right), \quad (3)$$

где N_0 — начальное число частиц в пучке.

Вероятность того, что молекула пройдет по расстояние l , прежде чем испытает следующее столкновение, равна $e^{-l/\langle l \rangle}$.

Нормируя на начальное число частиц в пучке, получить выражение для плотности вероятности распределения частиц по длине свободного пробега

$$F(l) = \frac{1}{\langle l \rangle} \exp\left(-\frac{l}{\langle l \rangle}\right) \quad (4)$$

Тогда вероятность события, состоящего в том, что длина свободного пробега частицы не превышает L , определяется выражением

$$P(L) = 1 - \exp\left(-\frac{L}{\langle l \rangle}\right). \quad (5)$$

Замечание. Физически правильнее получить среднюю длину свободного пробега $\langle l \rangle$ через распределение по длинам свободного пробега.

Чтобы получить функцию распределения $\rho(l)$ (плотность вероятности) напишем вероятность того, что частица столкнется на участке от l до $l+dl$:

$$dP(l) = -\frac{dN}{N_0} = -\frac{d\left(N_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right)\right)}{N_0} = -\frac{N_0 \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) \left(-\frac{dl}{\lambda}\right)}{N_0} = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) dl \quad (6)$$

$$dP(l) = \rho(l) dl = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) dl \quad (7)$$

Итак, плотность вероятности (или функция распределение вероятности) по длинам свободного пробега равна:

$$\rho(l) = \frac{1}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} \quad (8)$$

Нетрудно увидеть, что при таком определении $\rho(l)$ выполняется нормировка:

$$\int_0^{\infty} dP(l) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{l}{\lambda}\right) d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = 1. \quad (9)$$

Найдем среднюю длину свободного пробега. По определению средних значений имеем:

$$\langle l \rangle = \int_0^{\infty} l dP(l) = \lambda \int_0^{\infty} \left(\frac{l}{\lambda}\right) e^{-\frac{l}{\lambda}} d\left(\frac{l}{\lambda}\right) = \lambda = \frac{1}{n_0 \sigma} \quad (10)$$

$$\langle l \rangle = \lambda = \frac{1}{\sigma n_0}. \quad (11)$$

Среднее расстояние, которое молекула проходит между столкновениями (длина свободного пробега $\langle l \rangle$), зависит от количества молекул, ее окружающих, и от того, какого «размера» эти молекулы, т. е. от того, насколько уязвимую мишень представляют они собой. «Размеры» мишени при столкновениях описывают при помощи «эффективного сечения столкновений».

Рассмотрим движущуюся частицу, которая проходит расстояние dl внутри газа, содержащего n_0 рассеивателей (молекул) в единичном объеме. На каждой площадке единичной площади, перпендикулярной к направлению движения выбранной нами частицы, имеется $n_0 dl$ молекул. Если известна эффективная площадь столкновения (эффективное сечение столкновения) σ , то полная площадь, покрываемая рассеивателями, равна $\sigma n_0 dl$.

Для того чтобы выяснить, от чего зависит длина свободного пробега, рассмотрим модель абсолютно жестких шариков. Будем считать, что влетающие в среду частицы представляют собой жесткие шарики диаметром $d=2r$, а молекулы среды имеют бесконечно малый размер. В рамках рассматриваемой модели будем называть *сечением* частицы ее поперечное сечение $\sigma = \pi d^2/4$. Учет конечного размера молекул среды d_0 приводит к выражению для сечения $\sigma = \pi(d+d_0)^2/4$, а при $d_0 = d$ получим соответственно:

$$\sigma = \pi d^2. \quad (12)$$

Замечание 1. Эффективный диаметр d падает с ростом температуры, но это изменение вообще незначительно из-за быстрого роста потенциала на малых расстояниях. Поэтому эффективное сечение рассеяния не только атомов, но и молекул довольно хорошо описывается моделью твёрдых шаров.



Если принять за диаметр d размер первой боровской орбиты $2r_0 \sim 1 \text{ \AA}$, то $\sigma \sim 3.1 \times 10^{-16} \text{ см}^2$. Величина πr_0^2 определяет характерный порядок атомных сечений и часто используется в качестве единицы измерения атомных сечений.

Замечание 2. Модель упругих шариков удовлетворительно выполняется для описания упругого взаимодействия медленных нейтральных молекул. При взаимодействии заряженных частиц с молекулами и при больших энергиях взаимодействующих частиц формула (12) не справедлива, а сечение зависит от энергии частиц.

Под «эффективным сечением столкновения» понимается площадь, в которую должен попасть центр частицы, если она должна столкнуться с заданной молекулой. Если молекулы выглядят как маленькие шарики, то $\sigma_c = \pi(r_1 + r_2)^2$, где r_1 и r_2 - радиусы двух сталкивающихся молекул. Вероятность того, что налетающая частица столкнется с какой-нибудь молекулой, равна отношению площади, покрываемой рассеивающими молекулами, к полной площади, принимаемой за единицу. Таким образом, вероятность столкновения на пути $dl = \sigma_c n_0 dl$. За время t частица входного потока проходит расстояние $l = vt$, и покрывает объем $\sigma_c l$. Среднее число молекул среды в этом объеме или, что то же самое, среднее число столкновений $\nu = n_0 \sigma_c l$. Среднюю длину свободного пробега определим как расстояние $\langle l \rangle$, при прохождении которого частица сталкивается в среднем с одной молекулой среды, то есть

$$\langle l \rangle = \bar{l} = \frac{1}{n_0 \sigma_c}. \quad (13)$$

Если скорость частицы v постоянна, то среднее время свободного пробега

$$\langle t \rangle = \frac{1}{n_0 \sigma_c v}. \quad (14)$$

Среднюю длину свободного пробега можно представить в виде

$$\langle l \rangle = \frac{kT}{\sigma_c p}, \quad (15)$$

т.е. есть, при постоянной температуре средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению.

Среднее эффективное сечение для воздуха (смеси газов см. таблицу 1.1) составляет $\sigma \sim 62,5 \times 10^{-16} \text{ см}^2$. Тогда $\langle l \rangle = 4,5 \times 10^{-3}/p$, где p (торр), $\langle l \rangle$ (см). Длина свободного пробега молекул воздуха при атмосферном давлении 760 торр и температуре 273 К (нормальные условия) соответственно $\langle l \rangle = 6 \times 10^{-6} \text{ см} = 60 \text{ нм}$.

Вероятность столкновения на пути dl может быть записана в терминах длины свободного пробега $\langle l \rangle$ как $dl/\langle l \rangle$, что позволяет можно связать длину свободного пробега с эффективным сечением столкновения:

$$\frac{1}{\langle l \rangle} = \sigma_c n_0 \quad (16)$$

Это равенство можно переписать как: $\sigma_c n_0 \langle l \rangle = 1$

Эта формула говорит, что если частица проходит путь l внутри рассеивателя, в котором молекулы покрывают всю площадь, то в среднем происходит одно столкновение. В цилиндре высотой l , поставленном на основание единичной площади, содержится $n_0 l$ рассеивателей; если каждый из них занимает площадь σ_c , то полная площадь, покрытая ими, равна $n_0 l \sigma_c$, а это как раз единичная площадь. Конечно, молекулы не покрывают всей площади целиком, потому что часть молекул прячется за соседние молекулы. Поэтому некоторые молекулы пройдут между столкновениями большее, чем l , расстояние. Ведь это только в среднем молекулам между столкновениями дается ровно столько времени, чтобы они смогли пройти расстояние l . Измеряя длину свободного пробега l , можно определить эффективное сечение рассеяния σ_c и, следовательно, найти диаметр молекул.

Итак, получили то же значение, которое было найдено для средней длины свободного пробега исходя из простой оценки. Однако это выражение для длины свободного пробега справедливо в предположении, что все молекулы, за исключением рассматриваемой, были неподвижны и не двигались. Для более точного определения средней длины свободного пробега необходимо рассмотреть относительное движение молекул.

Выше мы предполагали, что молекула, на которой происходит рассеяние падающих частиц неподвижна, проведём теперь учёт движения молекул.

Рассмотрим, как движется рассеиваемая молекула. Длину свободного пробега можно записать как отношение пути Δl пройденного молекулой за время Δt к числу (частоте) столкновений $\Delta \nu$, испытанных данной молекулой на этом пути:

$$\langle l \rangle = \frac{\Delta l}{\Delta \nu} = \frac{\langle v \rangle \Delta t}{\Delta \nu} \quad (17)$$

Здесь средняя скорость равна, как и ранее $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT_k}{\pi m}}$. Объем цилиндра (при его длине существенно большей диаметра $L \gg d$), внутри которого движется молекула и испытывает столкновения, равен:

$$\pi d^2 \langle v \rangle \Delta t. \quad (18)$$

Число столкновений равно числу молекул мишени, попавших в этот объем

$$\Delta v = n_0 \pi d^2 \langle v \rangle \Delta t \quad (19)$$

где n_0 - концентрация частиц, как и ранее.

Если бы все молекулы в объеме были неподвижны, то средняя скорость была бы средней скоростью налетающей частицы. Однако все молекулы движутся, поэтому средняя скорость $\langle v \rangle$ при вычислении частоты столкновений есть средняя скорость молекул по отношению друг к другу, т.е. относительная скорость $\langle v_{\text{отн}} \rangle$. По определению относительная скорость определяется:

$$\vec{v}_{\text{отн}} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1, \quad v_{\text{отн}} = \sqrt{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2 \cos \vartheta} \quad (20)$$

где ϑ - угол между векторами скоростей. Чтобы получить среднее значение относительной скорости можно воспользоваться распределением Максвелла по скоростям v_1 и v_2 и затем получить среднюю относительную скорость $v_{\text{отн}}$. Однако, при этом получаем достаточно сложные вычисления, поэтому воспользуемся более простым приемом (менее строгим, но приводящим к правильному результату). Рассмотрим среднее значение квадрата относительной скорости:

$$\langle v_{\text{отн}}^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle - 2\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 2\langle v^2 \rangle \quad (21)$$

где $\langle \vec{v}_1 \vec{v}_2 \rangle = 0$, а $\langle v^2 \rangle$ - квадрат средней квадратичной скорости. Воспользуемся пропорциональностью между средней квадратичной скоростью и средней скоростью:

$$v_{\text{ср. кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx v_{\text{ср}} = \langle v \rangle \quad (22)$$

т.е. среднее из квадрата скорости пропорционально квадрату от средней скорости. Тогда

$$\langle v_{\text{отн}} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle \quad (23)$$

Тогда число столкновений за время Δt равно:

$$\Delta v = \sqrt{2} \pi d^2 \langle v \rangle n_0 \Delta t \quad (24)$$

Средняя длина свободного пробега молекул между столкновениями (в модели жёстких сфер) равна:

$$\langle l \rangle = \bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n_0} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n_0} \quad (25)$$

где $n_0 = N/V$ - число молекул в единице объема; $d = 2r_\sigma$ - диаметр молекулы.

Замечание 1. Здесь использована элементарная молекулярно-кинетическая теория, рассматривающая процессы переноса в однородном разреженном газе с учетом лишь парных столкновений в потенциальном поле. Потенциал межмолекулярного взаимодействия - жесткая сфера.

Замечание 2. $\sigma = \pi r_\sigma^2$ - эффективное сечение столкновения для твёрдой сферической молекулы. Эта величина, входящая во все выражения для коэффициентов переноса, представляет собой сечение воображаемой сферы, окружающей молекулу, внутрь которой не может проникнуть центр никакой другой молекулы.

Очевидно, что приведённая выше формула позволяет из известной величины свободного пробега (измеренной каким-то конкретным методом) позволяет рассчитать газокинетический диаметр молекулы.

Приведем некоторые выводы из формулы для средней длины свободного пробега.

1) Если температура постоянна $T = \text{const}$, то длина свободного пробега с ростом давления (плотности газа) уменьшается ($\langle l \rangle \sim 1/p$), т.к. концентрация равна $n_0 = p/kT$

2) При постоянной концентрации длина свободного пробега почти не зависит от температуры, за исключением слабой зависимости сечения σ от температуры (Повышение температуры (интенсивности движения молекул) приводит к некоторому уменьшению C_s и, следовательно, к росту $\langle l \rangle$).

3) Оценим, каков порядок длин свободного пробега. Сосчитаем среднюю длину свободного пробега $\langle l \rangle$ для нормальных условий. При давлении $p = 1 \text{ атм}$, температуре $t^\circ C = 0^\circ C$, 1 кмоль газа занимает объем $V_0 = 22.4 \text{ м}^3/\text{кмоль}$. Откуда находим концентрацию молекул $n = N_A/22.4 = 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Диаметр молекул $d \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Тогда средняя длина свободного пробега и частота столкновений между молекулами равны, соответственно:

$$\langle l \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.14 \cdot 4 \cdot 10^{-20} \cdot 3 \cdot 10^{25}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}, \quad v = 10^9 \text{ с}^{-1}. \quad (26)$$

Для обычных молекулярных газов в нормальных условиях (при атмосферном давлении и 20°C) $l \sim 10^{-5}$ см, что 100 раз больше среднего расстояния между молекулами. Из оценки видно, насколько мала длина свободного пробега и велика частота столкновений.

2.2 Транспортные параметры газов и размеры молекул

Ван-дер-Ваальсов диаметр молекулы газа из экспериментальных данных вычисляют следующим образом. Экспериментально изотермы могут измерять путём изотермического сжатия газа в системе, состоящей из сосуда с поршнем, соединенного с манометром, измеряют P - V изотермы при различных температурах. Далее по уравнению Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT \quad (27)$$

находят параметр b , из которого вычисляют диаметр газа.

$$d = \frac{lN}{V} b \quad (28)$$

V - объём, занимаемый N молями газа, l - длина свободного пробега молекулы газа.

Остановимся теперь на методах определения газокинетических диаметров молекул по вязкости, диффузии и теплопроводности.

2.2.1 Процесс диффузии

В рамках элементарной кинетической теории, коэффициент диффузии D зависит от средней длины пробега молекул $\langle l \rangle$ и средней скорости движения молекул $\langle v \rangle$:

$$D = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle \quad (29)$$

Зависимость коэффициента диффузии от размеров молекул и их концентрации имеет вид

$$D = \frac{\langle v \rangle}{3\sqrt{2}\pi d^2 n_0} \quad (30)$$

где $n_0 = N/V$ - число молекул в единице объема; d - диаметр молекулы.

Кинетическую энергию одноатомных молекул можно выразить через их среднюю скорость $\langle v \rangle$

$$\frac{1}{2} M \langle v \rangle^2 = \frac{i}{2} kT \quad (31)$$

где i - число степеней свободы.

Замечание. В случае молекулы, образованной из N_a атомов, $i = n_{\text{поступ}} + n_{\text{вращ}} + 2n_{\text{колеб}}$ - полное число степеней свободы молекулы. При этом $n_{\text{поступ}} = 3$. Для линейной молекулы $n_{\text{вращ}} = 2$, $n_{\text{кол}} = 3N_a - 5$. Для всех других молекул $n_{\text{вращ}} = 3$, $n_{\text{кол}} = 3N_a - 6$.

Тогда зависимость средней скорости молекулы от температуры

$$\langle v \rangle = \sqrt{i \frac{k}{M} T} = \text{const} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (32)$$

Замечание. Учёт максвелловского распределения молекул по скоростям даёт

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M}} \quad (33)$$

Зависимость выражение коэффициента диффузии от радиуса диффузанта, числовой плотности, температуры и молекулярного веса газа:

$$D = \frac{\text{const}}{3\sqrt{2}\pi} \frac{1}{d^2 n_0} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (34)$$

Полученное соотношение наглядно показывает влияние определяющих параметров d , n_0 , T , M на величину коэффициента диффузии.

Если из уравнения состояния идеального газа $pV = RT$ извлечь $V = RT/p$ и подставить в $n_0 = N/V$, получим

$$n_0 = \frac{Np}{RT} \quad (35)$$

Подставляя последнее в выражение для диффузии, получим

$$D = \text{const} \frac{1}{d^2 p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (36)$$

где $\text{const} = \frac{\sqrt{ikR}}{3\sqrt{2\pi N}}$, $N = n_0 V$ – число молекул в объёме V .

Таким образом, измерив коэффициент диффузии молекул в газе и зная молекулярный вес газа, его температуру и давление, найдём эффективный диаметр молекул.

2.2.2 Вязкость газа

Газокинетические диаметры молекул, определяемые по вязкости газа, зависят от температуры. Газокинетический диаметр не равен в точности ван-дер-ваальсовому: все-таки свойства молекул не так просты, как свойства бильярдных шаров.

Выражение для коэффициента вязкости (внутреннего трения) газа (динамическая вязкость) имеет вид

$$\eta = \frac{M n_0 \langle v \rangle}{3\sqrt{2\pi} d^2 n_0} \quad (37)$$

Вязкость идеального газа не зависит от его давления (концентрации) и возрастает с температурой:

$$\eta = \frac{1}{\pi d^2} \sqrt{\frac{MkT}{\pi}}, \quad (38)$$

где d - диаметр, m — масса молекулы, k - постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К) и T - температура.

2.2.3 Теплопроводность

Теплопроводность газа:

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \frac{ikn_0}{2} \quad (39)$$

Так как $\frac{i}{2}k \approx c_v$, где c_v – теплоёмкость одной молекулы, то

$$\lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle c_v, \text{ Вт/(мК)} \quad (40)$$

Анализируя формулу

$$\lambda = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\langle v \rangle}{\pi d^2 n_0} \frac{i}{2} kn_0 \quad (41)$$

Легко убедиться, что теплопроводность, как и вязкость не зависят от давления (по крайней мере, в зоне газа Максвелла) (напомним, что $D \sim 1/\rho$) и возрастает с температурой:

$$\lambda \propto \frac{\sqrt{T}}{d^2} \quad (42)$$

Итак, для идеального газа, состоящего из твёрдых сферических молекул диаметром d справедливо следующее выражение для коэффициента теплопроводности (при $d \ll l_{cp} \ll L$):

$$\lambda = \frac{1}{3} \rho c_v \bar{v} \bar{l} \quad (43)$$

где ρ - плотность газа, c_v - теплоёмкость единицы массы газа при постоянном объёме V , \bar{v} - средняя скорость движения молекул. Поскольку \bar{l} пропорциональна $1/p$, а $\rho \sim p$ (p - давление газа), то теплопроводность такого газа не зависит от давления.

Коэффициент теплопроводности λ и вязкости η связаны соотношением:

$$\lambda = \frac{5}{2} \eta c_v \quad (44)$$

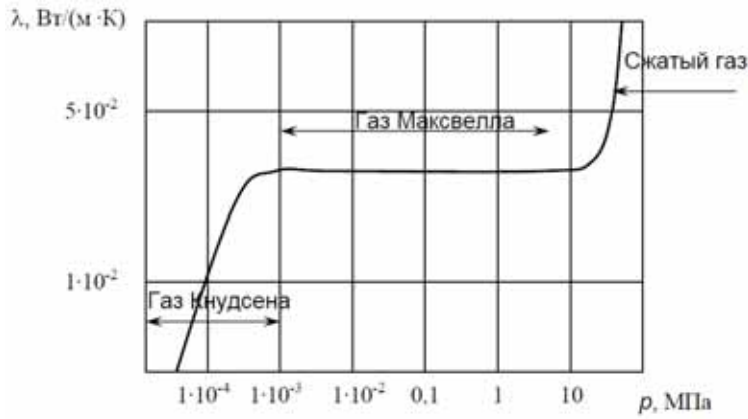


Рис. 6. Зависимость теплопроводности воздуха от давления

Сопоставление полученных выражений коэффициентов переноса в рамках элементарной кинетической теории устанавливает взаимосвязь между ними

$$D = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle, \frac{m^2}{c}; \quad \eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \rho l, \frac{Hc}{m^2}; \quad \lambda = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle c_v, \frac{BT}{mK}; \quad D = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\lambda}{c_v} \quad (45)$$

Эти соотношения получены в предположении, что средняя длина свободного пробега $\langle l \rangle$ не зависит от переносимой характеристики (массы, энергии, количества движения) и ее величины, а определяется лишь типом носителя (в данном случае - молекулы с массой m_i) и внешними условиями (температура, давление). Результаты измерений качественно согласуются с расчетными значениями коэффициентов переноса в широком диапазоне температур $200 < T < 1000$ К и давлений $1 \cdot 10^3 < p < 1 \cdot 10^6$ Н/м². Однако, при очень низких и очень высоких давлениях эти соотношения не выполняются.

В рамках модели твёрдых сфер, связь между коэффициентами переноса можно представить в виде:

$$D = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle = \zeta \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi r_\sigma^2} \frac{1}{\rho} = \frac{\lambda m}{\rho c_v}, \quad (46)$$

$$\eta = \frac{1}{3} n m \langle l \rangle \langle v \rangle = \zeta \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi r_\sigma^2} = \rho D \quad (47)$$

$$\lambda = \frac{1}{3} n c_v \langle l \rangle \langle v \rangle = \zeta \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi r_\sigma^2} \frac{c_v}{m} = \frac{c_v \eta}{m}, \quad (48)$$

где $\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{pM}{kN_A T} = \frac{pm}{kT}$ - плотность газа, ζ - параметр столкновения (обычно определяется, как

$\zeta = \frac{1}{3} + \frac{2}{3\sqrt{2}}$). Более строгая теория показывает, что параметр ζ для каждого транспортного параметра свой:

$$\zeta_D = \frac{3}{8}, \quad \frac{\eta}{\rho D} = \frac{5}{6}, \quad (49)$$

$$\zeta_\eta = \frac{5}{16}, \quad \frac{\eta c_v}{\lambda m} = \frac{2}{5}, \quad (50)$$

$$\zeta_\lambda = \frac{25}{32}, \quad \frac{\rho D c_v}{\lambda m} = \frac{12}{25}. \quad (51)$$

С учётом этого, выражения для коэффициентов переноса принимают вид:

$$D = 2,6280 \cdot 10^{-3} \frac{\sqrt{T^3 M}}{p r_\sigma}, \text{ см}^2/\text{с} \quad (52)$$

$$\eta = 2,6693 \cdot \frac{\sqrt{MT}}{r_\sigma^2}, \text{ г/см}^2 \cdot \text{сек} \quad (53)$$

$$\lambda = 1,9891 \cdot \frac{\sqrt{T M}}{r_\sigma^2} = \frac{15}{4} \frac{R}{M} \eta, \text{ кал/см}^2 \cdot \text{град} \cdot \text{сек} \quad (54)$$

При расчётах эффективного диаметра молекул следует учитывать, что, коэффициент самодиффузии газа обратно пропорционален давлению (концентрации), квадрату газокинетического диаметра молекул газа, молекулярной массе и пропорционален $\sqrt[3]{T}$; динамическая вязкость пропорциональна $U \sim \sqrt{T}$, обратно пропорциональна квадрату газокинетического диаметра молекул и не зависит от давления; - теплопроводность обратно пропорциональна квадрату газокинетического диаметра молекул газа и не зависит от давления.

Существуют и другие подходы к измерению диаметров газов. Например, часто кинетический диаметр молекул определяют также по диффузии молекул через цеолиты, имеющие жесткие цилиндрические поры. Этот диаметр характеризует поперечное сечение молекул пенетранта, но не их длину (в случае «длинных» молекул). На подобных подходах мы сейчас останавливаться не будем.

2.3 Способы расчёта газокинетического диаметра

Газокинетический диаметр d_σ связан с параметрами фазовых переходов или с критическими параметрами p_k, V_k, T_k выражением $b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A d_\sigma^3$:

$$b_0 \approx 0,75 V_k \approx 2,0 V_{кип} \approx 2,3 V_{пл}, b_0 = 18,4 T_k / p_k, \quad (55)$$

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

Или $d_\sigma \approx 23 b_0$, где размерность b_0 – см³/ моль.

Газокинетический диаметр молекул газа

$$d = \sqrt{\frac{kT}{\sqrt{2\pi\rho}\langle\lambda\rangle}} \quad (56)$$

$$d = \sqrt{\frac{2kT}{3\pi\rho D} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}} \quad (57)$$

$$d = \sqrt{\frac{2kT\rho}{3\pi\eta} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}} = \sqrt{\frac{2\sqrt{MRT}}{3\pi\sqrt{\pi\eta N_A}}} \quad (58)$$

где k – постоянная Больцмана, R – газовая постоянная, N_A – число Авогадро, p – давление, T – температура, ρ – плотность, M – молекулярный вес газа, p – давление газа, V – его объем, R – молярная газовая постоянная, T – термодинамическая температура.

Диаметр молекул газа можно вычислить по параметру отталкивания b в уравнении Ван - дер - Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT \quad (59)$$

для 1 моль газа

$$\left(p + \frac{m^2}{M^2} \frac{a}{V_M^2}\right)\left(V - \frac{m}{M} b\right) = \nu RT \quad (60)$$

для ν моль газа

где a и b – постоянные Ван - дер - Ваальса, V_M – объем 1 литра газа, m – масса газа

Критические параметры $p_{кр} = \frac{a}{27b^2}$; $T_{кр} = \frac{8a}{27R}$. Собственный объем молекулы $V = \frac{b}{4N_A} = \frac{\pi d^3}{6}$.

Диаметр молекулы при критической температуре можно найти по формуле

$$d = \sqrt[3]{\frac{3b}{2\pi N_0}} = 2,61 \cdot 10^{-7} \sqrt[3]{b} \quad (61)$$

где N_0 – число молекул*см⁻³ при 0°С и 760 мм рт. ст. и b – постоянная отталкивания Ван-дер-ваальса.

Поскольку, как мы показали ранее, b выражается через вириальные коэффициенты. Экспериментально определённый при температуре T второй вириальный коэффициент можно представить в виде:

$$B(T) = bV^*(T^*)$$

где $V^*(T^*)$ – бесконечный ряд, зависящий только от температуры:

$$V^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} T^{*\frac{2j+1}{4}},$$

в котором коэффициенты b_j даются выражением:

$$b^{(j)} = -\frac{2j + \frac{1}{2}}{4j} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right).$$

Тогда эффективный диаметр столкновений для твёрдой сферической молекулы, d_σ , можно получить из формулы:

$$b = 1,2615d_\sigma^3 = \frac{B(T_i)}{B^*(T_i^*)}, \quad (62)$$

где T_i равно либо T_1 , либо T_2 , т.к. второй вириальный коэффициент $B(T)$ измерен при двух температурах T_1 и T_2 .

2.4 Температурная зависимость газокинетических диаметров молекул

Впервые на зависимость газокинетического диаметра молекулы от температуры обратил внимание Сазерленд (Сюзерленд, Сезерленд) при анализе экспериментально измеренной вязкости газа от температуры.

Он предложил эмпирическую формулу, позволяющую переходить от вязкости, η_0 , измеренной при температуре T_0 , к вязкости η , измеренной при температуре T :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T_0 + C_S}{T + C_S} \right)^3 \sqrt{\left(\frac{T}{T_0} \right)^2} = \eta_{T_0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{1 + \frac{C_S}{T_0}}{1 + \frac{C_S}{T}} \quad (63)$$

Вязкость реальных газов хорошо описывается этой формулой в части ее зависимости от массы молекул. Зависимость же от температуры в реальности несколько сильнее. Объясняется это влиянием неидеальности газа (притяжения молекул) на частоту столкновений молекул, посредством которых и происходит торможение взаимного движения соседних слоев газа. Поправка на этот эффект учитывается формулой Сазерленда:

$$d = d_\infty \sqrt{\left(1 + \frac{C_S}{T} \right)}. \quad (64)$$

В ней эмпирическая константа C_S имеет размерность температуры, а константа d_∞ соответствует размеру молекул при бесконечно большой температуре, когда взаимодействие молекул не сказывается на поведении газа (d_∞ называется диаметром Стюарта). Для ряда газов имеются справочные данные о величине константы C_S .

Таким образом, газокинетический диаметр молекул газа зависит от температуры (с ростом температуры диаметр уменьшается, стремясь, однако, к некоторому пределу), и эта зависимость учитывается поправкой Сазерленда, C_S :

$$d_T^2 = d_\infty^2 \left(1 + \frac{C_S}{T} \right), \quad (65)$$

где d_T – диаметр при $T^\circ\text{K}$, d_∞ - диаметр межмолекулярного взаимодействия при высокой температуре (газокинетический диаметр молекулы при $T \rightarrow \infty$), C_S - постоянная Сазерленда (различна для разных газов), T - абсолютная температура.

Замечание. Формулу Сазерленда можно использовать лишь для газов под не слишком большим давлением, так как она предусматривает лишь попарные столкновения, не учитывая тройные и более.

Значения постоянной Сазерленда рассчитывают по зависимости вязкости от температуры, либо находят в справочной литературе.

При отсутствии таких данных значение постоянной Сазерленда может быть вычислено по известной температуре кипения при нормальном давлении:

$$C_S \approx 1,47 T_{\text{кип}} \approx 1,5 T_{\text{кип}} \quad (66)$$

При этом подразумевается, что постоянная Сазерленда практически не зависит от температуры (для воздуха при 0°C $C_S=113$, при 1600°C $C_S=124$).

С учётом поправки Сазерленда, расчёт диаметра молекулы по вязкости (трению, η) проводят по формуле:

$$d = 1,897 \cdot 10^{-10} \frac{\sqrt[4]{M}}{\sqrt{\eta \left(1 + \frac{C_S}{273} \right)}} \quad (67)$$

Пример. Рассчитать диаметры водорода и хлора, если их вязкости равны $8,3 \cdot 10^{-5}$ пз и $12,87 \cdot 10^{-5}$ пз, соответственно, а константы Сазерленда 81 и 199.

По вышеприведённой формуле находим: $d(\text{H}_2) = 2,176 \cdot 10^{-10}$ м, $d(\text{Cl}_2) = 3,693 \cdot 10^{-10}$ м.

Замечание. На первый взгляд, зная диаметр молекулы, не трудно найти диаметр входящих в неё атомов. Конкретно, для двухатомной молекулы $d_a = \frac{d_m}{\sqrt[3]{2}}$ или $d_a = 0,794d$. Однако для большинства молекул такой подход неприменим и обычно

ограничиваются определением отношения диаметра атома к общему диаметру молекулы, так для Н: $d = 1,663d_a$ и $d_a/d = 0,764$, Cl: $d = 2,765d_a$ и $d_a/d = 0,749$.

Табл. 6. Диаметры молекул благородных газов, рассчитанные по вязкости

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$10^{10} d, \text{ м}$	1,77	2,18	2,68	2,9	3,2

Второй вириальный коэффициент для газа Сазерленда при высоких температурах равен:

$$B_2 = 2\pi N \left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{C_S}{3r_0^3 kT} \right) \quad (68)$$

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:

$$a = \frac{2\pi N_A C_S}{3r_0^3}, \quad b = 2\pi N_A \frac{r_0^3}{3} = 4\nu \quad (69)$$

где $\nu = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{r_0}{2} \right)^3 N_A$ - собственный объем молекул (радиус молекул равен половине радиуса действия

потенциала: $r_0/2$). Таким образом, измеряя зависящую и не зависящую от температуры составляющие второго вириального коэффициента, можно оценить радиус и объем молекул, а также силу их притяжения (найдя по $B_2(T)$ параметры потенциала).

*_*_*

Проведённый анализ показывает, что размер молекулы не является однозначным параметром, и выбор его значения зависит от конкретной задачи. К тому же, точность и способы расчёта диаметров крайне разнообразны, причём каждый конкретный способ имеет как положительные стороны, так и недостатки. Поскольку диффузия газов в полимерах в значительной мере управляется размерами молекул диффузанта, то необходимо подобрать такую шкалу диаметров, которая бы наилучшим образом описывала процессы массопереноса различных газов через мембраны.

Табл. 7. Физические свойства некоторых газов и паров

Пенетрант	Конденсируемость		Размер молекулы		
	$T_b, \text{ К}$	$\varepsilon/k, \text{ К}$	$d_{\text{ЛД}}, \text{ нм}$	$d_{\text{к}}, \text{ нм}$	$d_{\text{D}}, \text{ нм}^2$
N_2	77,4	91,5	0,368	0,364	
O_2	90,2	113	0,343	0,346	
CO	81,7	110	0,359	0,376	
CO_2	195,0	190	0,400	0,330	
CH_4	111,7	137	0,382	0,380	
C_2H_4	169,5	205	0,423	0,390	
C_2H_6	184,5	230	0,442		
C_3H_6	225,5	303	0,468	0,450	
C_3H_8	231,1	254	0,506	0,430	
C_4H_6	281,2			0,440	
C_4H_8	266,9	330	0,528	0,560	
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	272,7	410	0,534	0,430	
$iso\text{C}_4\text{H}_{10}$	261,3	313	0,534		
$n\text{C}_5\text{H}_{12}$	309,2	345	0,578		

C_6H_6	353,3	412	0,527	0,660	0,21
$C_6H_5CH_3$	383,8		0,593		0,23
nC_6H_{14}	341,9	413	0,591		0,18
$cycloC_6H_{12}$	353,9	324	0,609	0,670	0,33
nC_7H_{14}	371,6				
nC_8H_{18}	398,8	320	0,745		0,18
$isoC_8H_{18}$	390,8		0,762		0,36

$d_{лд}$ – диаметр столкновений молекул, рассчитанный из потенциала Леннарда-Джонса; d_k – кинетический диаметр молекул, определенный на цеолитах; d_D – минимальное поперечное сечение молекулы, определенное из молекулярной модели Стюарта.

3. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГАЗОВ

Как уже упоминалось, невозможно подобрать шкалу диаметров газов, с помощью которой можно было бы описать разнообразные классы процессов. Поэтому для определённого процесса приходится вводить своё понятие диаметра молекулы. Не являются исключением и диффузионные процессы. Анализ литературных данных показывает, что для процессов самодиффузии газов лучше всего использовать высокотемпературные диаметры Стюарта, которые для адекватного описания процессов диффузии газов в полимерах, следует модифицировать. Первая трудность на этом пути связана с тем, что высокотемпературные данные более или менее надёжно определены для инертных газов (и то только для трёх самых лёгких), но молекул газов сложной формы они неизвестны. Поскольку газокинетические диаметры зависят от температуры, а диаметр Стюарта – предельное значение при высокой температуре, то расчёты неизвестных диаметров сложных веществ начинают с нахождения константы Сазерленда. При этом часто можно воспользоваться опубликованными данными (Табл. 7). Расчётно-экспериментальные значения наиболее распространённых диаметров молекул представлены в Табл. 8.

Рассчитать не измеренные до сих пор диаметры можно следующим образом. Сначала формируется массив данных по диаметрам, измеренным в различных типах экспериментах (по вязкости, второму вириальному коэффициенту и т.п.). Далее, взяв из справочника константы Сазерленда для каждого газа, рассчитывают температуру, T_d , при которой диаметр, рассчитанный для конкретного способа измерения, становится равным диаметру Стюарта:

$$T_d = \frac{C_s}{\frac{d_T^2}{d_\infty^2} - 1}, \quad (70)$$

где d_T – диаметр, измеренный при температуре T , d_∞ – диаметр, полученный экстраполяцией $T \rightarrow \infty$ – высокотемпературный диаметр Стюарта.

Табл. 7. Вязкость, константа Сазерленда и форма молекул

Газ	Вязкость, мкпз (0°C)	Форма	Константа Сюзерленда (°C), 1 атм.
CO ₂	137	линейная	254
CO	166	линейная	101
NH ₃	93	пирамида	503
SO ₂	116	угловая	306
H ₂ S	116	угловая	331
H ₂ O		угловая	
HBr	171	линейная	375
HCl	133	линейная	360
HF		линейная	
HI	173	линейная	390
NO	179	линейная	128
NO ₂		угловая	
PH ₃	107	пирамида	290
He	188	сфера	83
Ne	298	сфера	61
Ar	210	сфера	142
Kr	233	сфера	210
Xe	211	сфера	290
Rn		сфера	
F ₂		линейная	
Cl ₂	123	линейная	351
Br ₂	146	линейная	533
H ₂	85	линейная	73
N ₂ O	137	линейная	260
N ₂ O ₃		сложная	
N ₂ O ₄		сложная	
N ₂ O ₅		сложная	
SF ₆		октаэдр	
D ₂		линейная	
N ₂	165	линейная	104
O ₂	192	линейная	125
AsH ₃		пирамида	
Hgl ₂		сложная	
HgBr ₂		сложная	
SnBr ₄		сложная	
SnCl ₄		сложная	
Hg		сфера	

Табл. 8. Диаметры молекул

	CO ₂	CO	NH ₃	SO ₂	H ₂ S	H ₂ O	Hg	HCl	HI
d1	3,45	3,23	2,47		3,18	2,27			
d2	4,64	3,77	4,47		4,7	4,6			
d3	4	3,6							
d4	4,6	3,65							
d5	5,2	4,12							
d6	3,23	3,16	3,09		3,24	2,89			
d7	3,9								
d8	4,6					2,71			
d9	3,32	3,2				3,2			
d10									
d11									
d12									
d13									
d14									
d15	4,00 (3,9)	3,76	2,6						
d16	4,14					3,7			
d17	4,05					3,1			
d18	3,19					2,79			
d19	5	4,2	4,1			3,7			
d20	2,6	3,7	3,8			2,6			
d21	2,5					2,3			
d22	3,3	3,76							
d23	4,07								
d24	4,486	3,763							
d25	3,897	3,706							
d26	3,996	3,59		4,29			2,898	3,305	4,123
	NO	He	Ne	Ar	Kr	Xe	F ₂	Cl ₂	Br ₂
d1	3,1	1,82	2,25	3	3,2	3,55			
d2	3,7	2,2	2,6	3,66	4,18	4,9			
d3	3,47	2,7	2,8	3,42	3,6	4,05			
d4	3,17	2,63	2,74	3,41	3,96				
d5	3,58	2,98	3,1	3,86	4,07	4,57			
d6	2,81	2,66	2,38	2,95	3,16	3,45			
d7		3,57	3,2	3,84	3,96	4,36			
d8		4		4,04	4,48	4,43			
d9	3	1,96	2,35	2,92	3,2	3,5			
d10		1,77	2,13	2,68	2,9	3,2			
d11		2,44	3,2	3,82	3,96	4,36			
d12			2,62	3,48	3,78	4,18			
d13		1,86	2,24	3,08	3,38	3,8			
d14		1,17	1,46	2,35	2,69	3,17			
d15		2,58	2,79 (2,86)	3,42	3,61	4,06			
d16		3,4	3,05	3,77	4,04	4,39			
d17		3,76	3,03	3,62	3,86	4,15			
d18									
d19	4,05								
d20	3								
d21									
d22	3,17	2,6		3,4		3,96			
d23		2,63	2,78	3,4	3,597	3,963			
d24	3,17	2,556	2,749	3,405	3,6	4,1			
d25	3,559	2,576	2,858	3,465				4,4	
d26	3,47		2,789	3,418	3,61	4,055	3,653	4,115	4,268
	H ₂	N ₂ O	SF ₆	D ₂	N ₂	O ₂	AsH ₃	Hgl ₂	CH ₄
d1	2,22	3,25			3,22	3			3,3

d2	2,75	4,7			3,8	3,6			4,2
d3	2,97	3,9			3,7	3,43			3,82
d4	2,92	4,6			3,7	3,58			3,81
d5	3,3	5,2			4,18	4,05			4,3
d6	2,6	3,27			3,13	2,93			3,24
d7					4				4,2
d8	3,94				4,23	3,88			
d9	2,47	3,2			3,18	2,98			3,34
d10									
d11									
d12									
d13									
d14									
d15	2,97	3,3			3,68 (3,75)	3,43			3,88 (3,8)
d16	3,53				4,02	3,75			4,14
d17	3,62				3,86	3,6			3,97
d18	2,18				2,58	2,54			3,58
d19	2,6	4,2			3,3	3,3			3,8
d20	2	3,7			2,3	2,2			3,6
d21	2				2,3	2,3			3,4
d22	2,89				3,64	3,46			3,8
d23	2,87			2,87	3,71	3,46			
d24	2,928	4,59	5,51	2,928	3,698	3,58			3,817
d25	2,915	3,816		2,948	3,749	3,541			3,796
d26		3,879			3,681	3,433	4,06	5,625	3,822

d_1 – диаметры молекул, рассчитанные по вязкости при повышенных температурах $d_T^2 = d_\infty^2(1 + C/T)$, $d_1 = d_\infty$, $d_2 = d_T$, при $T \rightarrow \infty$ и при 0-потенциале, соответственно; d_3 – из Н.В.Ср.- уравнения; d_{4-8} – рассчитаны из второго вириального коэффициента, потенциала Леннард-Джонса, уравнения состояния, по объёму в твёрдой и жидкой фазе, соответственно, d_{9-14} – рассчитаны по вязкости, ионному радиусу в кристалле, ковалентному радиусу и Ван-дер-Ваальсову радиусу; по вязкости и из столкновений в ионных пучках, соответственно; d_{15-21} рассчитаны из силовых постоянных потенциала (6-12) (измеренных по вязкости) при 0-потенциале, из мольного Ван-дер-Ваальсова объёма, из плотностей жидкости и по модели Фишера-Гиршфельдера [$d_{18} = (d_{19} * d_{20} * d_{21})^{1/3}$, где в скобках ортогональные размеры молекулярного эллипсоида] и d_{22} – «ситовые» кинетические диаметры, определённые в молекулярных ситах, $d_{23,24}$ – диаметры, рассчитанные из второго вириального коэффициента, $d_{25,26}$ – диаметры, рассчитанные по вязкости.

После расчёта для всех газов получают набор температур для каждого газа. В **Табл. 9** в качестве примера собраны температуры T_d для случая, когда в качестве исходных использовались значения диаметров, измеренных по вязкости. Видно, что значения имеют некоторый разброс. T_d – зависит от диаметра молекул, но эта зависимость хорошо определена только для инертных газов.

Можно рассчитать среднее значение T_d и использовать его для перехода от диаметров, измеренных по вязкости, к диаметрам Стюарта. В нашем случае $T_{d,ср} = 525^\circ\text{C}$. Далее для этой температуры рассчитываем эффективный диаметр Стюарта и его отклонение от фактических значений.

Табл. 9. Температура приведения выбранного диаметра к диаметру Стюарта для разных газов.

Газ	T, °C
Ne	113,7
Ar	476,5
Kr	771,6
Xe	951,6
CO	429,6
NO	506
N ₂	339
O ₂	404
N ₂ O	612
CO ₂	743,6

Газ	T, °C
Ne	113,7
Ar	476,5
Kr	771,6
Xe	951,6
CO	429,6
NO	506
N ₂	339
O ₂	404
N ₂ O	612
CO ₂	743,6

Расчетные диаметры молекул газов близки к высокотемпературным диаметрам Стюарта. Среднее отклонение расчетных диаметров составляет 4.8 %, что оказывается достаточно приемлемым. Существенные отклонения существует для маленьких или больших молекул (меньше неона или существенно больше ксенона). Для некоторых отдельных газов (неон, ксенон) имеет место сильное различие расчетного и реального диаметров Стюарта. Особенно это заметно для инертных газов, для которых с увеличением диаметра увеличивается так же и температура T_d . При необходимости более точного расчета данный факт можно учесть, но он применим в основном для инертных газов, а для остальных, d в том числе - многоатомных газов, не играет существенной роли. Тем более, что диаметры Стюарта уже известны для инертных газов и их расчет не представляет практического интереса (за исключением радона, естественно).

Используя описанный алгоритм можно определять эффективные диаметры Стюарта, если для газов известны константа Сазерленда и диаметр газа, рассчитанный любым методом.

В отличие от диаметра молекулы, величина ε/k из потенциала Ленард-Джонса является более определённым параметром молекулы. Его можно найти, используя значения второго вириального коэффициента, измеренные при двух температурах T_1 и T_2 . С той целью сначала вводят величину

$$k^* = \left[\frac{B(T_2)}{B(T_1)} \right]_{\text{экср}}, \text{ а затем определяют } \varepsilon/k, \text{ решая уравнение } k^* = \left[\frac{B^* \left(\frac{kT_2}{\varepsilon} \right)}{B \left(\frac{kT_1}{\varepsilon} \right)} \right] \text{ методом повторных ошибок.}$$

Величины ε/k для некоторых молекул представлены в **Табл. 10**.

Табл. 10. Величины ε/k рассчитанные различными методами для некоторых молекул.

	ε/k (1) по вязкости, К	ε/k (2) по вязкости, К	ε/k (1) по второму вир. коэфф., К	ε/k (2) по второму вир. коэфф., К
CO ₂	190	213	189	205
CO	110	88	100,2	
SO ₂	252			
HCl	360			
HI	324			
NO	119	91	131	
He		10,22	10,22	6,03
Ne	35,7	27,5	35,6	34,9
Ar	124	116	119,8	122
Kr	190		171	158
Xe	229		221	217
F ₂	112			
Cl ₂	357	257		
Br ₂	520			
H ₂	33,3	38	37	29,2
N ₂ O	220	237	189	
D ₂		39,3	37	31,1
N ₂	91,5	79,8	95,05	95,9
O ₂	113	88	117,5	118

AsH ₃	281			
HgI ₂	698			
HgBr ₂	530			
SnBr ₄	465			
SnCl ₄	1550			
Hg	851			
C ₂ H ₂	185			
C ₂ H ₄	205			
C ₂ H ₆	230		243	
CH ₄	137	144	148,2	
C ₃ H ₈	254		242	
n-C ₄ H ₁₀	410		297	
i-C ₄ H ₁₀	313			
n-C ₃ H ₁₂	345			
n-C ₆ H ₁₄	413			
C ₆ H ₆	440			
CH ₃ Cl	855			
CF ₄				152,5
CCl ₄	327			
n-C ₇ H ₁₆			282	
n-C ₈ H ₁₈	320			
n-C ₉ H ₂₀	240			
C ₆ H ₁₂ (так-тс)	324			
CH ₃ OH	507			
C ₂ H ₅ OH	391			
CH ₂ Cl ₂	406			
CHCl ₃	327			
C ₂ N ₂	339			
COS	335			
CS ₂	488			

(1) – Ландольт-Бернштейн, физико-химические таблицы [125].

(2) – Trautz M. (Ann. d. Phys.) [126-130].

4. ЭФФЕКТИВНЫЕ ДИАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ ГАЗОВ, ДИФФУНДИРУЮЩИХ В ПОЛИМЕРАХ

Поскольку диаметры молекул газа в газовой фазе зависят от температуры, то для определенности приходится ввести понятие высокотемпературного диаметра Стюарта, как диаметра при некоторой предельной температуре (конкретной для каждого конкретного газа). С диаметрами молекул газа, растворённых в твёрдых телах ситуация ещё сложнее – диаметр газа зависит от типа твёрдого тела, в котором он диффундирует. Поэтому приходится определять диффузионные диаметры газов практически для каждого изучаемого полимера. Более того, диаметр молекулы зависит от того состояния, в котором находится полимер: в стеклообразном или в каучукоподобном. Разница между диаметрами молекулы газа в газе и молекулы газа в полимере начинает ощущаться уже на тяжёлых инертных газах, но наиболее существенна она для несферических и объёмных молекул. Для коррекции размеров молекул газа с учётом специфики диффузионной среды (например, полимера) используют зависимости коэффициентов диффузии газов в полимерах от диаметров диффундирующих молекул (в виде $\ln D - d^2$) и или зависимости энергий активации диффузии от размеров молекул (типа E_D-d).

Прежде всего, нас будут интересовать сферические молекулы. Для примера, рассмотрим пять полимеров: полиэтилен (ПЭ), полидивинилсилан (ПДМС), природный каучук (НК), поливинилацетат (ПВА) и полиэтилметакрилат (ПЭМА), а в качестве основной геометрической характеристики молекул используем их газокинетические диаметры d_G .

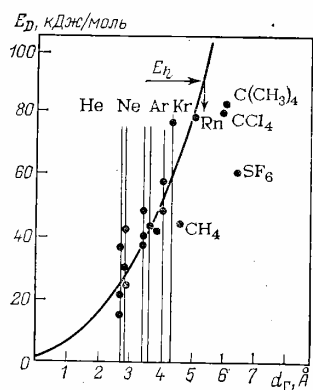


Рис. 7. Зависимость энергии активации диффузии, E_D , инертных, несферических и объёмных молекул газов в полиэтилене от их диаметра d .

На **Рис. 7** в координатах E_D-d представлены опытные данные по диффузии инертных газов в указанных полимерах. Видно, что во всех случаях энергия активации диффузии возрастает с увеличением диаметром молекулы газа. При переходе от одного полимера к другому изменяется лишь скорость возрастания E_D с увеличением d . Так, для ПДМС зависимость E_D-d можно аппроксимировать степенным уравнением

$$E_D \approx d^n$$

с $n \approx 1$, для НК и ПЭ с $n \approx 2$, для ПВА и ПЭМА с $n \approx 3$, т.е. n в первом приближении возрастает по мере увеличения мольной энергии когезии полимерной среды. Обращает на себя внимание необычное поведение графиков E_D-d для эластомеров и полярных полимеров выше T_c . Например, для НК и ПЭ (кристаллизующиеся полимеры) E_D гелия и неона больше, чем в ПЭМА, а для отдельных значений ПЭ E_D гелия и неона, больше, чем в ПВА. При $d \geq 0,28$ нм происходит инверсия значений, и энергии активации Ar, Kr, Xe в ПЭМА и ПВА всегда превышают соответствующие величины для НК и ПЭ.

Табл. 11. Энергия активации диффузии (кДж/моль) инертных газов в полимерах.

Полимер	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Натуральный каучук	16,7	25,5	37,6	41,4	44,7	—
Полидиметилсилоксан	7,9	8,4	10,3	12,2	14,0	—
	—	7,5	11,7	15,0	15,0	—
	8,2	—	—	2,6	—	—
	7,9	11,3	12,6	13,8	15,1	12,6
Поливинилацетат	22,4	35,4	69,3	81,5	—	—
Полиэтилметакрилат	15,5	23,8	43,3	46,2	—	—
Полиэтилен						
$T < T_{пл}$	22,2	31,8	40,8	45,0	49,6	—
	20,5	31,8	39,1	—	—	—
	23,4	—	39,1	—	—	—
	33,4	43,9	50,4	—	60,1	—
	—	—	—	—	—	79
$T > T_{пл}$	13,4	21,9	—	—	—	—
	10,5	14,7	—	—	—	—
Поливинилтриметилсилан	11,7	13,4	17,6	23,5	29,4	—
Полиамид 6	22,2	37,8	46,2	—	—	—

Обычно при рассмотрении диффузии газов с несферическими молекулами (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , SO_2 и др.) в качестве основного параметра, характеризующего их геометрические размеры, используют по аналогии с инертными газами, газокинетический диаметр. Однако поведение молекул в диффузионных процессах в газовой и конденсированных фазах принципиально различно. Несферические молекулы в газе большую часть

времени находятся в «свободном полёте» и только относительно небольшую часть – взаимодействуют друг с другом. Во время движения эти молекулы свободно вращаются, что приводит к отсутствию корреляции в ориентации молекул в процессе последовательных столкновений даже в градиенте концентрации. В конденсированной полимерной фазе положение иное. Сорбированная (растворённая) газовая молекула большую часть времени колеблется в ячейке до тех пор, пока рядом с ней не появится вакансия определённого размера, в которую молекул может сместиться. Для сферической молекулы безразлично, с какой стороны появится вакансия, лишь бы её размер был равен или превышал d молекулы. Для несферической молекулы положение иное. Их форму можно аппроксимировать эллипсоидом вращения с малой d_{\perp} и d_{\parallel} осями. Если такую молекулу рассматривать под углом φ к большой оси, то её размер будет равен

$$d^2(\varphi) = d_{\perp}^2 - (d_{\parallel}^2 - d_{\perp}^2) \sin^2 \varphi.$$

Такая молекула может сместиться в дырку, возникающую у вершины эллипсоида, если $d_q \geq d_{\perp}$. В том случае, если микрополость возникает у экватора, то условием прыжка молекулы будет $d_q \geq d_{\parallel}$. Очевидно, что вероятность возникновения вакансии с d_{\perp} несколько больше, чем с d_{\parallel} . Поэтому можно ожидать, что d_G для этих молекул несколько больше d_q .

В основе методики определения эффективных размеров несферических молекул лежит графическая зависимость энергии активации диффузии от диаметра молекул газа, т.е. E_d-d , найденная экспериментально для данного полимера по диффузии инертных газов. Приходится ограничиваться тремя лёгкими газами (гелий, аргон, неон), поскольку для них хорошо применима концепция твёрдых сфер (Рис. 7). По этой зависимости для данного диффузанта и его E_D (экспериментально определено) находят эффективный диаметр ($d_{эфф}$) несферической молекулы. В Табл. 12 приведены найденные таким путём эффективные диаметры молекул H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 в ряде полимеров. Можно видеть, что, как и следовало ожидать $d_{эфф} < d_G$. Существенно, что эффективный диаметр диффундирующей в полимере молекулы несколько (3-6%) изменяется при переходе от одного полимера к другому, но различной термической предыстории. Таким образом, для этой группы молекул при расчётах E_D можно использовать те же степенные зависимости ($\lg D \approx d^n$), в которых в качестве геометрической характеристики используется не газокинетический, а эффективный диаметр молекул.

Табл. 12. Эффективные диаметры молекул газов и паров в полимерах.

Газы и пары	d_G	Эффективный диаметр молекул, Å						
		ПДМС	НК	ПВА	ПЭМА	Полиэтилен*		
H_2	2,47	3,10	2,95	2,88	—	—	—	2,85
N_2	3,68	3,50	3,42	3,52	3,66	3,35	3,35	3,42
O_2	3,60	3,05	3,42	—	3,60	3,20	3,23	—
CO_2	3,94	—	3,45	—	3,40	—	3,36	3,50
CCl_4	5,90	—	—	—	—	5,05	—	—
CH_4	3,80	—	3,5	5,88	—	3,60	—	—
$C(CH_3)_4$	5,88	4,5	—	—	—	5,15	—	5,15
C_6H_6	5,88	—	4,3	4,5	—	—	—	4,45
SF_6	—	—	4,2	—	4,1	4,3	—	—

К классу объёмных относятся молекулы типа $C(CH_3)_4$, CH_4 , CCl_4 , SF_6 , C_6Cl_6 . Если для них тоже строить зависимости E_D-d , то обнаруживается, что E_D для метана, неопентана, тетрахлорида углерода выпадают из зависимостей, предсказанных по инертным газам. Здесь $d_{эфф} < d_G < d_{ст}$, где $d_{ст}$ – структурный диаметр, причём расхождения несколько больше, чем для предыдущей группы молекул.

Объёмные молекулы перемещаются в полимерных средах посредством вакансий, минимальные размеры которых меньше d_G . Наряду с вакансиями, диаметр которых равен или больше d_G , определённый и достаточно ощутимый вклад в трансляционную подвижность газа вносят вакансии с $d \leq d_{эфф} < d_G$. В ходе большого числа прыжков d усредняется и оказывается равным $d_{эфф}$.

Диффузانت	E_D , кДж/моль	V^* , см ³ /моль	$d_{эфф}$
CH_4	43,6	14,7	3,6
C_2H_6	52,5	20,2	4,0
C_3H_8	57,6	22,0	4,12
C_4H_{10}	62,6	25,4	4,32
C_6H_{14}	67,2	28,7	4,5
C_7H_{16}	69,7	30,7	4,6
C_8H_{18}	72,6	33,7	4,7
C_9H_{20}	76,0	34,9	4,8
$C_{14}H_{30}$	82,8	34,4	5,0
$C_{25}H_{51}$	95,4	49,6	5,4

В качестве основного параметра, характеризующего геометрические размеры молекул группы линейных и цепных молекул используют их длину, молекулярную массу, число повторяющихся звеньев, число атомов углерода, если это карбоцепные молекулы. В полиэтилене (выше и ниже температуры плавления) с ростом молекулярной массы газа E_d возрастает.

Табл. 12. Энергия активации диффузии, объём активации и $d_{эфф}$ n-алканов в полиэтилене.