

УДК 539.196.3

ТЕОРЕМА ВИРИАЛА И ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ МОЛЕКУЛ

© 2012 г. Н. С. Галибин

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 26.04.2011 г.

Показан метод определения параметров потенциала взаимодействия двух молекул на примере потенциала Ми или четырехпараметрического потенциала Леннарда–Джонса (GLJ). Применение теоремы вириала по отношению к потенциалу Ми позволяет определить показатели степени при межмолекулярном расстоянии. На примере ряда веществ показано применение теории парных столкновений для нахождения потенциала межмолекулярного отталкивания. Выявлена статистическая характеристика газов, позволяющая сформулировать потенциал межмолекулярного притяжения.

ВВЕДЕНИЕ

Целью данного исследования является определение параметров четырехпараметрического потенциала взаимодействия двух молекул, или обобщенного потенциала Леннарда–Джонса с использованием теоремы вириала. Рассматривается взаимосвязь параметров потенциала с параметрами одной из модификаций уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса, которая наиболее точно соответствует температурной функции второго вириального коэффициента.

ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ГАЗА ПРИ МАЛОМ ДАВЛЕНИИ

Рассмотрим модифицированное уравнение состояния газа Ван-дер-Ваальса, содержащее зависимые от температуры параметры сил притяжения и отталкивания молекул:

$$\left(p + \frac{aR}{v^2 T^{m-1}}\right)\left(v - \frac{b}{T^n}\right) = RT. \quad (1)$$

Здесь a/T^{m-1} – параметр сил притяжения, b/T^n – параметр сил отталкивания, p – давление, v – молярный объем, T – температура, R – газовая постоянная.

Проведем преобразование уравнения (1) при малом давлении $v \gg b/T^n$:

$$\left(v - \frac{b}{T^n}\right) \approx v^2 / \left(v + \frac{b}{T^n}\right), \quad \frac{pv}{RT} = 1 - \frac{a/T^m}{v} + \frac{b/T^n}{v}.$$

Для определения внутренней энергии газа используем вириальное уравнение состояния, включающее второй вириальный коэффициент:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \dots \quad (2)$$

Тогда получим второй вириальный коэффициент $B(T)$ в виде суммы членов

$$B(T) = B_n + B_o = -\frac{a}{T^m} + \frac{b}{T^n}, \quad (3)$$

которые соответствуют силам межмолекулярного притяжения B_n и отталкивания B_o .

В результате получим

$$pv - RT = -\frac{aRT}{vT^m} + \frac{bRT}{vT^n}. \quad (4)$$

Используя термодинамическое соотношение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

и уравнение (2), определим внутреннюю энергию газа U :

$$U - U_\infty = -\frac{RT^2 B'(T)}{v} = -\frac{maRT}{vT^m} + \frac{nbRT}{vT^n}, \quad (5)$$

$$U_n = -\frac{maRT}{vT^m}, \quad (5)$$

$$U_o = \frac{nbRT}{vT^n}. \quad (6)$$

где U_∞ – внутренняя энергия газа при $V \rightarrow \infty$.

Таким образом, потенциальная энергия взаимодействия молекул газа $\Delta U = U - U_\infty$ в данном приближении может быть выражена как сумма энергии взаимного притяжения U_n и энергии взаимного отталкивания U_o молекул.

На рис. 1 показаны функции $B(T)$ различных газов как результат сложения функций B_n и B_o (3), обозначенных на некоторых графиках соответственно пунктирной и точечной линиями. Точки в виде окружностей отображают табличные значения второго вириального коэффициента [1]. Для всех рассмотренных веществ параметр m равен единице в пределах интервалов температур, отображенных на графиках.

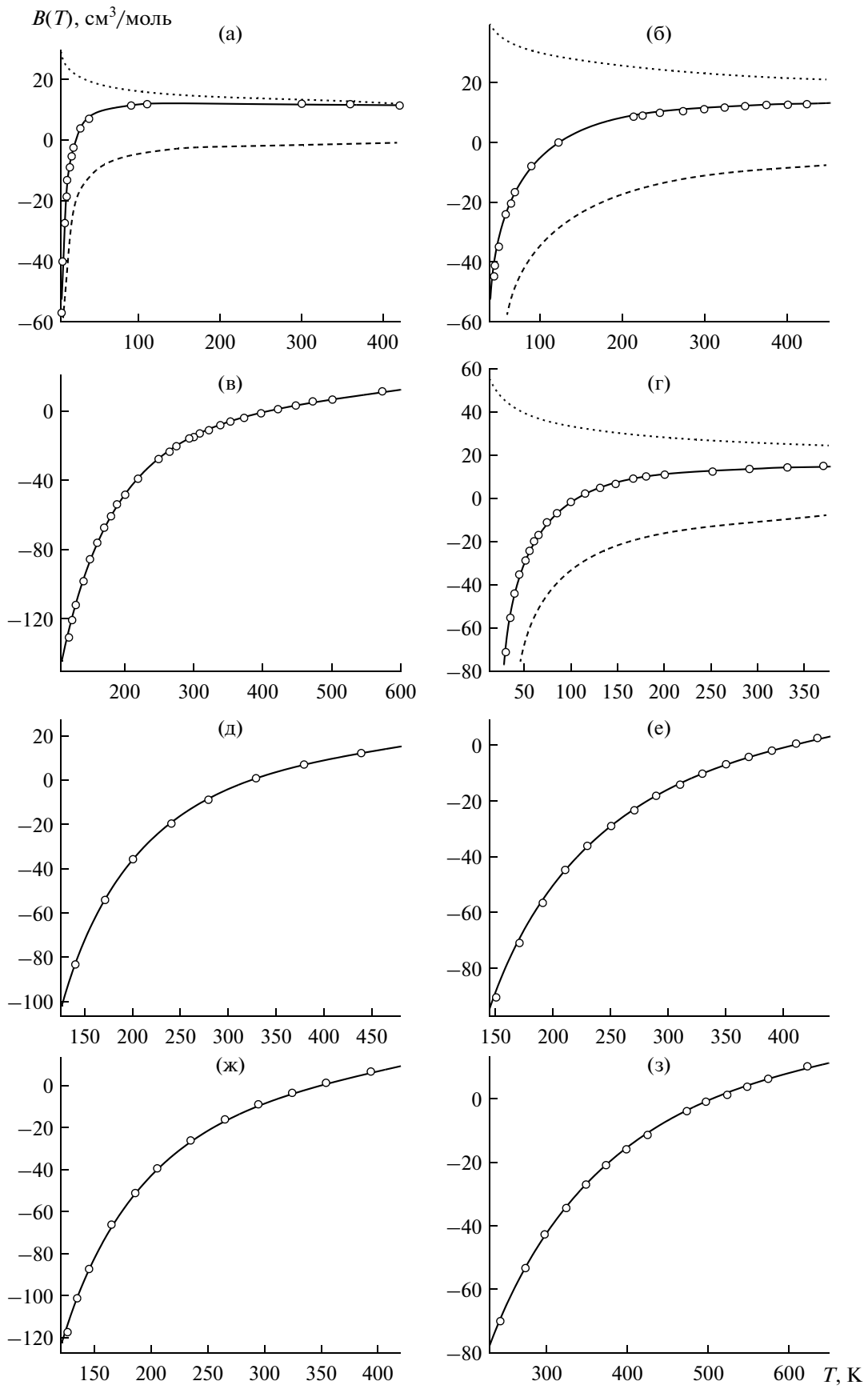


Рис. 1. Температурная функция $B(T)$ гелия (а), неона (б), аргона (в), водорода (г), азота (д), кислорода (е), окиси углерода (ж), метана (з).

ТЕОРЕМА ВИРИАЛА И ОБОБЩЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЛЕННАРДА–ДЖОНСА

Рассмотрим газ при малом давлении и заданной температуре, молекулы которого взаимодействуют по закону (GLJ):

$$V(r) = V_{\Pi} + V_0 = -\frac{\alpha}{r^M} + \frac{\beta}{r^N}. \quad (7)$$

Здесь r – расстояние между молекулами; α , β , M и N – параметры потенциала.

Согласно теореме вириала баланс энергии системы частиц, взаимодействующих по закону (7) в ограниченном объеме, при суммировании по всем частицам имеет вид [2]

$$2K - 3pV = \left\langle \sum r \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right\rangle = \left\langle \sum r \left(\frac{\partial V_{\Pi}}{\partial r} + \frac{\partial V_0}{\partial r} \right) \right\rangle = \left\langle \sum r \frac{\partial V_{\Pi}}{\partial r} \right\rangle + \left\langle \sum r \frac{\partial V_0}{\partial r} \right\rangle, \quad (8)$$

где $K = 3RT/2$ – средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул.

Потенциалы сил притяжения $V_{\Pi} = -\alpha/r^M$ и отталкивания $V_0 = \beta/r^N$ представлены как однородные функции, и поскольку составляющие полной потенциальной энергии газа U_{Π} и U_0 определены, то из (8) следует

$$3(pV - RT) = MU_{\Pi} + NU_0 \quad (9)$$

или с учетом формул (4)–(6) и (9)

$$-\frac{3aRT}{\sqrt{T^m}} + \frac{3bRT}{\sqrt{T^n}} = -\frac{MmaRT}{\sqrt{T^m}} + \frac{NnbRT}{\sqrt{T^n}}.$$

Данное тождество выполняется для всех допустимых значений параметров a и b при условии

$$M = \frac{3}{m}, \quad N = \frac{3}{n}.$$

С учетом найденных параметров M и N окончательно получим

$$V(r) = -\frac{\alpha}{r^{3/m}} + \frac{\beta}{r^{3/n}}. \quad (10)$$

Потенциал GLJ можно также представить в виде

$$V(r) = V_{\Pi} + V_0 = \varepsilon D \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^M + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^N \right],$$

$$D = [1 - (M/N)]^{-1} (N/M)^{M/(N-M)},$$

где σ – расстояние между молекулами при $V(r) = 0$, ε – глубина потенциальной ямы.

Отсюда

$$\alpha = \varepsilon D \sigma^M, \quad \beta = \varepsilon D \sigma^N.$$

Параметр σ рассчитывается по экспериментальным данным о вязкости газов и поэтому мо-

жет служить критерием точности определения параметров M , N , α и β при проверке по формуле

$$\sigma = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{M-N}} = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{\frac{3}{m}-\frac{3}{n}}}. \quad (11)$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА β

Рассмотрим зависимость второго вириального коэффициента от сферически симметричного потенциала взаимодействия двух молекул [2]

$$B = 2\pi N_0 \int_0^{\infty} [1 - \exp(-V/kT)] r^2 dr, \quad (12)$$

которая получена из предположения, что взаимодействие молекул в газе осуществляется только путем парных столкновений. Это предположение состоит в том, что при парных столкновениях в значительной степени преобладают силы отталкивания молекул и уравнение (12) справедливо для составляющих сил отталкивания B_0 и V_0 :

$$B_0 = 2\pi N_0 \int_0^{\infty} [1 - \exp(-V_0/kT)] r^2 dr.$$

Интегрируя по частям и производя подстановку $V_0/kT = \beta/kTr^N = x$ при $N > 3$, получим

$$B_0 = \frac{2\pi N_0}{3} \left(\frac{\beta}{kT}\right)^{3/N} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{-3/N} dx = \frac{2\pi N_0}{3} \left(\frac{\beta}{kT}\right)^{3/N} \Gamma\left(1 - \frac{3}{N}\right), \quad (13)$$

где $\Gamma(1 - 3/N)$ – гамма-функция, N_0 – число Авогадро, k – постоянная Больцмана.

Используя данные $B_0 = b/T^n$ и $N = 3/n$, из уравнения (13) находим параметр

$$\beta = k \left[\frac{3b}{2\pi N_0 \Gamma(1 - n)} \right]^{1/n}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА α

Теория парных столкновений применима для составляющей сил межмолекулярного отталкивания, тогда как при рассмотрении сил межмолекулярного притяжения необходимо учитывать одновременное взаимодействие каждой молекулы с окружающими ее молекулами.

Для нахождения параметра α потенциала межмолекулярного взаимодействия рассматриваемых здесь газов, которые соответствуют уравнению состояния Ван-дер-Ваальса ($m = 1$), воспользуемся аттракционной составляющей внутренней энергии при $m = 1$

Таблица 1. Параметры температурной функции второго вириального коэффициента

Газ	$a, \text{Å}^3 \text{K}^m \text{моль}^{-1}$	$b, \text{Å}^3 \text{K}^n \text{моль}^{-1}$	m	n
He	470×10^{24}	38.8×10^{24}	1.0	0.19
Ne	3580×10^{24}	97×10^{24}	1.0	0.25
Ar	33200×10^{24}	1745×10^{24}	1.0	0.51
H ₂	3750×10^{24}	110.5×10^{24}	1.0	0.25
N ₂	35600×10^{24}	2350×10^{24}	1.0	0.53
O ₂	35000×10^{24}	1960×10^{24}	1.0	0.52
CO	40500×10^{24}	3100×10^{24}	1.0	0.56
CH ₄	55200×10^{24}	2450×10^{24}	1.0	0.50

Таблица 2. Параметры потенциала взаимодействия двух молекул

Газ	M	N	$\alpha, \text{Дж Å}^M$	$\beta, \text{Дж Å}^N$	$\Gamma(1-n)$	D	$\varepsilon/k, \text{K}$
He	3.0	15.8	2.539×10^{-21}	4.424×10^{-16}	1.153	1.823	5.951
Ne	3.0	12.0	1.934×10^{-20}	2.141×10^{-16}	1.225	2.117	29.70
Ar	3.0	5.88	1.794×10^{-19}	6.230×10^{-18}	1.808	4.113	78.70
H ₂	3.0	12.0	2.027×10^{-20}	3.606×10^{-16}	1.225	2.117	26.56
N ₂	3.0	5.66	1.924×10^{-19}	6.182×10^{-18}	1.884	4.353	63.94
O ₂	3.0	5.77	1.891×10^{-19}	5.831×10^{-18}	1.845	4.231	78.91
CO	3.0	5.36	2.188×10^{-19}	4.487×10^{-18}	2.013	4.754	71.36
CH ₄	3.0	6.00	2.983×10^{-19}	1.658×10^{-17}	1.773	4.000	97.16

$$U_{\text{п}} = -\frac{aR}{v}$$

Усредненная энергия взаимного притяжения в расчете на одну молекулу газа равна

$$\frac{U_{\text{п}}}{N_0} = -\frac{ka}{v} \tag{14}$$

Для установления зависимости между молярным объемом газа и средним расстоянием между ближайшими молекулами предположим, что усредненному по времени взаимному расположению молекул газа соответствует одна из кристаллических структур с такой же плотностью упаковки частиц. Единственной моделью усредненного по времени взаимного расположения в пространстве молекул газа, которая подтверждается последующими расчетами, является кубическая структура с координационным числом двенадцать.

Предположим, что каждая молекула газа одновременно взаимодействует с двенадцатью молекулами, которые равномерно окружают ее на расстоянии r . Тогда усредненное по времени расположение молекул газа можно представить в виде кристаллической структуры с элементарной ячейкой кубической гранецентрированной решетки. На каждую ячейку приходится в среднем 4 молекулы и 24 межмолекулярных связи, т.е. в данной модели на каждую молекулу приходится 6 межмолекулярных связей. Расстояние между

взаимодействующими молекулами r или длина связи соответствует длине половины диагонали грани ячейки, поэтому объем ячейки равен $2\sqrt{2}r^3$. Тогда объем, приходящийся на одну молекулу, равен четверти объема ячейки

$$\frac{v}{N_0} = \frac{r^3}{\sqrt{2}} \tag{15}$$

Поскольку на одну молекулу приходится 6 связей, то энергия одной связи, согласно уравнению (14), равна

$$V_{\text{п}} = \frac{U_{\text{п}}}{6N_0} = -\frac{ka}{6v}$$

С учетом (15) получим выражение для параметра α :

$$V_{\text{п}} = -\frac{ka}{3\sqrt{2}N_0r^3} = -\frac{\alpha}{r^3}, \quad \alpha = \frac{ka}{3\sqrt{2}N_0}$$

Подставляя полученные выражения для параметров α и β в уравнение (10), получим обобщенный потенциал взаимодействия двух молекул, выраженный через параметры температурной функции второго вириального коэффициента:

$$V(r) = -\frac{ka}{3\sqrt{2}N_0r^3} + k \left[\frac{3b}{2\pi N_0 \Gamma(1-n)r^3} \right]^{1/n} \tag{16}$$

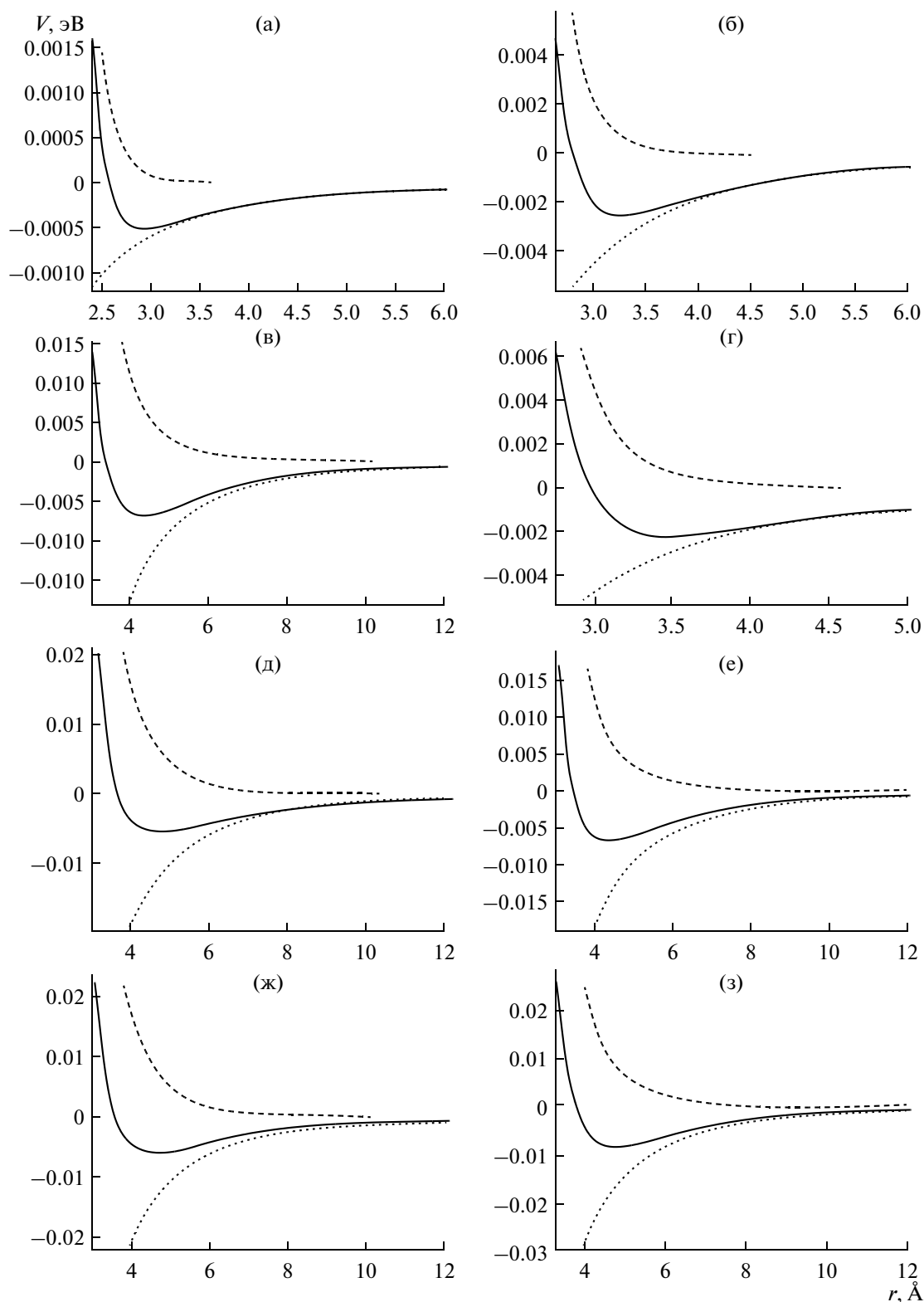


Рис. 2. Потенциал взаимодействия двух атомов гелия (а), неона (б), аргона (в), водорода (г), азота (д), кислорода (е), окиси углерода (ж), метана (з).

Здесь потенциал $V(r)$ выражен в джоулях, расстояние r между двумя молекулами – в ангстремах, $k = 1.38054 \times 10^{-23}$ Дж/град, $N_0 = 6.02252 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$,

размерности параметров a и b для рассмотренного ряда веществ указаны в табл. 1, значения гамма-функции $\Gamma(1-n)$ приведены в табл. 2.

Таблица 3. Табличные [3] и рассчитанные по формуле (9) значения параметра σ

Газ	σ (9), Å	σ [3], Е
He	2.57	2.58
Ne	2.81	2.79
Ar	3.42	3.42
H ₂	2.97	2.97
N ₂	3.69	3.68
O ₂	3.45	3.43
CO	3.60	3.59
CH ₄	3.82	3.82

Соответственно, сила взаимодействия двух молекул равна

$$F(r) = \frac{ka}{\sqrt{2}N_0r^4} - \frac{3k}{n} \left[\frac{3b}{2\pi N_0 \Gamma(1-n)r^{3+n}} \right]^{1/n}.$$

На рис. 2 изображен потенциал $V(r)$ рассмотренных веществ и составляющие его потенциалы V_n и V_0 , рассчитанные по формуле (16). В табл. 3 приведено сравнительное сопоставление табличных [3] и рассчитанных по формуле (11) значений параметра σ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целях проверки изложенного материала было рассмотрено восемь веществ и для каждого вещества независимым путем определено по четыре параметра. Даже незначительное отклонение одного из 32 независимых параметров привело бы к существенной погрешности в определении величины σ . Показана высокая точность определения σ по найденным параметрам, и очевидно, что вероятность случайного совпадения при таком числе независимых параметров ничтожно мала.

Сопоставление расчетных и табличных значений параметра σ восьми газов позволяет сделать

вывод о применимости уравнения (16) для расчета потенциала взаимодействия двух молекул.

Теорема вириала позволяет установить зависимость между показателями степени M , N при межмолекулярном расстоянии r потенциала GLJ и показателями степени m , n при температуре в функции $B(T)$. При этом оказывается, что параметр M , по результатам расчетов для рассмотренных неполярных и слабо полярных (окись углерода) веществ, равен величине $M = 3$ и существенно отличается от значения $M = 6$ потенциала 6–12 Леннарда–Джонса. Так, при $M = 6$, $N = 12$ получим $m = 3/M = 1/2$, $n = 3/N = 1/4$ и уравнение (1) приобретает форму

$$\left(p + \frac{aRT^{1/2}}{v^2} \right) \left(v - \frac{b}{T^{1/4}} \right) = RT,$$

которая не применима ни к одному из известных газов.

Усредненное по времени расположение молекул в газе соответствует кубической гранецентрированной структуре, а усредненное по времени расстояние между ближайшими молекулами $r = (\sqrt{2}v/N_0)^{1/3}$.

Для газов, описываемых уравнением Ван-дер-Ваальса ($m = 1$), потенциал сил притяжения $V \sim r^{-3}$ отвечает резонансному типу межмолекулярного взаимодействия [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dymond J.H., Marsh K.N., Wilhoit R.C., Wong K.C.* Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures, Landolt-Börnstein, Physical Chemistry, IV/21A. Berlin: Springer, 2002. 309 p.
2. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. V. Статистическая физика. М.: Наука, 1995.
3. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Наука, 1961. С. 851.
4. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. С. 42.