

Статистическая термодинамика реальных газов.

Энергия молекулы идеального газа (система невзаимодействующих материальных точек) состоит из энергии движения центра масс молекулы (поступательная составляющая), внутренней энергии (колебания, вращения, электронная энергия, ядерная). В реальных газах молекулы взаимодействуют между собой (например, диполь-диполь). Такое взаимодействие приводит к конденсации реальных газов при понижении температуры и повышении давления. Понятно, что порядок энергии взаимодействия - теплота конденсации и величина заметно меньше, чем энергия связи в молекулах. Порядок потенциальной энергии взаимодействия молекул i и j $\{u(r_i, r_j)\}$, определяемой природой дисперсионных сил, составляет, например, 6,03 К для гелия, 100,2 К для CO_2 , 171 К для криптона. Для выражения в кДж/моль надо умножить на 8,314, а в ккал/моль - на 1.987. Для сопоставления RT при комнатной температуре 592 ккал/моль. Самое простое приближение: энергия взаимодействия зависит только от расстояния между молекулами $r_{i,j}$. (Если молекулы находятся на расстояниях r_i и r_j от центра координат, то расстояния между ними $r_{i,j}$). При сближении они притягиваются, должен быть минимум энергии, а поскольку молекулы достаточно жесткие сферы, то при дальнейшем уменьшении расстояния энергия системы будет резко возрастать (для парного взаимодействия потенциальная кривая вида Морзе). Для газов влияние других (3-ей, 4-ой) молекул невелико. Т.е. принимается модель парных взаимодействий и аддитивность энергии. При вычислении потенциальной энергии в рамках принятой модели (парные взаимодействия) надо учесть $N(N-1)/2$ членов $\approx N^2/2$ ($N \gg 1$ и делим на 2, чтобы не учитывать молекулу два раза).

Сумма по состояниям молекулы реального газа кроме вкладов поступательного движения и энергии внутреннего движения должна содержать конфигурационный интеграл Z_v , отвечающий взаимодействию молекул и определяемый интегрированием по всему объему.

$$Z_v = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int_{3N} \left(e^{-\frac{u(r_{i,j})}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N \right) \text{ или, переходя к объему,}$$

$$Z_v = \frac{1}{N!} \int \dots \int_N \left(e^{-\frac{u(r_{i,j})}{kT}} dv_1 \dots dv_N \right) = \frac{Z_{v,N}}{N!}. \text{ Сумма по состояниям молекулы, будет равна } Z =$$

$Z_{\text{пост}} Z_{\text{внутр}} Z_v$. При малых давлениях ($p \rightarrow 0$) все газы будут близки по свойствам к идеальному и можно применять выведенные ранее формулы. Для вычисления изменения термодинамических функций при переходе к реальному состоянию надо знать только термическое уравнение состояния и считать конфигурационный интеграл. Действительно из общих термодинамических формул нетрудно вывести соотношения:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_{T,N} = \left[\frac{\partial(G + TS - pv)}{\partial p} \right]_{T,N} = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,N} - p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,N}, \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_{T,N} = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,N},$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} = v, \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_{T,N} = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_{p,N}.$$

Первая проблема - задать потенциал взаимодействия. Моделирование потенциальной энергии можно проводить по разному.

Потенциалы взаимодействий.

Потенциальная яма: Здесь и далее r означает расстояние, r_0 - равновесное.

$u(r) = \Gamma$ при расстоянии $r < s$, $u(r) = -\epsilon$ при s (диаметр сферы) J r J ls ,

$u(r) = 0$ при $r > ls$, обычно принимается $l = 1,5$.

Потенциал типа Сазерленда:

$U = V/r^n$ при $r > r_0$ (или σ), (n обычно принимают равным 6). $U = \Gamma$ при $r < r_0$.

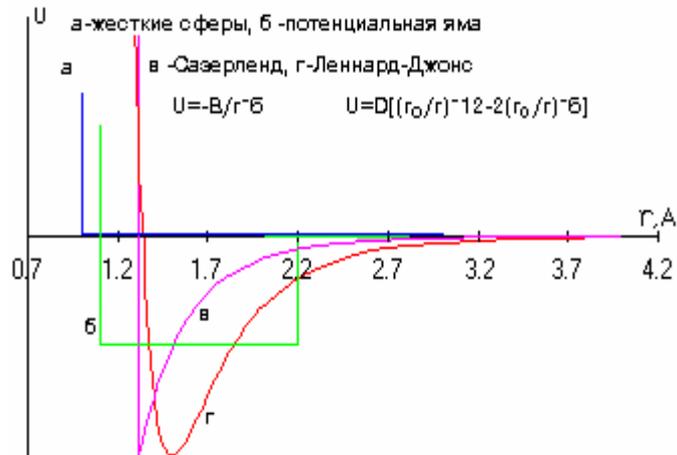
Потенциал типа Леннард - Джонса:

Притяжение молекул зависит от $1/r^n$, Отталкивание - от $1/r^m$. Обычно $n = 6$ и $m = 12$ (потенциал 6 -

$$12): U(r) = D_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. D_0 - \text{дно потенциальной ямы (порядка } 100 - 500 \text{ К) при } r_0, s -$$

сумма ВдВ радиусов. Т.к. при $U(r) = 0$ для левой ветви $r = \sigma$, то очевидно соотношение: $r_0 = 2^{1/6} \sigma$ и

после замены получаем $U(r) = 4D_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$. Рис: 500К.



Потенциал ЛД можно использовать и для описания взаимодействия разных молекул, при этом по среднее равновесное расстояния определяют по правилу Бертелло-Лоренца: $e_{AB} = (e_{AA} + e_{BB})^{1/2}$ и $s_{AB} = (s_{AA} + s_{BB}) / 2$.

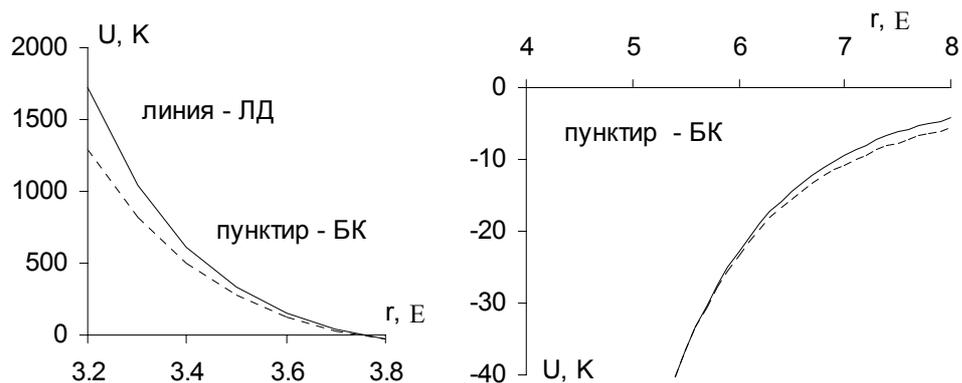
Потенциал Букенгема - Корнера:

$u(r) = b \exp(-ar / r_0) - \left(\frac{c}{r^6} + \frac{c'}{r^8} \right) \exp \left[-4 \left(\frac{r_0}{r} - 1 \right)^3 \right]$. Вторая экспонента характеризует притяжение

и при $r \gg r_0$ ее можно принять равной 1. Показатель "4" этой экспоненты соответствует диполь-дипольному взаимодействию, "6" ион-ионному, "8" взаимодействиям ион-диполь или квадруполь. r_0 - равновесное расстояние в молекуле, e - дно потенциальной ямы, a - крутизна экспоненты отталкивания (обычно 13,5), $b = 0 - 0,2$, параметры b и c определяются в виде

$b = \left[-\varepsilon + (1 + \beta)c r_0^6 \right] e^a$, $c = \frac{\varepsilon a r_0^6}{a(1 + \beta) - 6 - 8\beta}$, $c' = \beta r_0^2 c$. Лучше передает ход потенциальной кривой

вдали от дна потенциальной ямы, чем потенциал Леннард-Джонса, но имеет четыре параметра и больше неопределенность их определения.



Для моделирования использованы параметры молекулы CO_2 , $a = 13,5$, $b = 0,1$.

Энергия одновременного взаимодействия неамкольных молекул в первом приближении рассматривается как сумма энергий взаимодействий пар молекул. Суммирование проводят по всем парам. Хорошо для электростатических взаимодействий, дисперсионных сил, но плохо, если надо учитывать индуктивную составляющую.

В общей сумме по состояниям от объема (давления) и характера взаимодействия частиц зависит только конфигурационный интеграл. Поэтому зависимость термодинамических функций газа от объема определяется только конфигурационным интегралом.

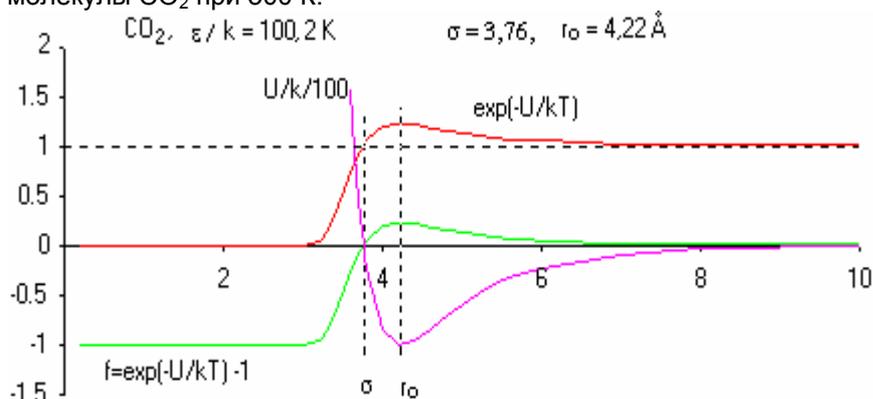
Для любой термодинамической функции (A) справедливо равенство

$$\Delta A = A(T, p_2, N) - A(T, p_1, N) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T, N} dp. \text{ Коэффициент летучести } f \text{ также можно}$$

$$\text{определить как } \ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\frac{RT}{p} - \bar{v} \right) dp.$$

Вычисление конфигурационного интеграла.

Рассмотрим поведение функций, входящих в формулу для вычисления конфигурационного интеграла. Вводим функцию Майера (Урсела): $f(i, j) = \exp[-u(r_{ij})/kT] - 1$. Или $\exp[-u(r_{ij})/kT] = 1 + f(i, j)$. Ниже приведено моделирование потенциала Леннард-Джонса, экспоненты и функции Майера для молекулы CO₂ при 500 К.



Интересно, что функция Майера равна нулю при текущем значении расстояния, равном расстоянию σ , для экспоненты в этой точке прегиб. Кинетический диаметр s (в этой точке потенциал взаимодействия равен нулю, как и в бесконечности) связан с равновесным расстоянием r_0 соотношением $r_0 = 2 s^{1/6}$, т.к. рассматриваем потенциал 6-12. Функция Майера обращается в ноль, когда молекулы расходятся на расстояние ($\gg 3r_0$), на котором энергия взаимодействия между ними обращается в ноль. Для

средней энергии системы $\bar{U} = \sum \sum u(r_{ij})$ и $\exp(-\bar{U}/kT) = \prod (1 + f)$. Тогда $Z_{v, N}$ будет иметь вид

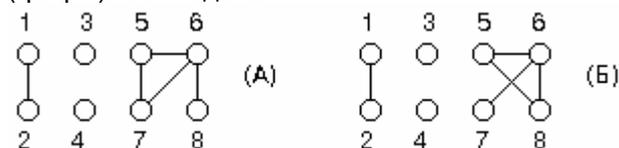
$$Z_{v, N} = \int \dots \int \left(\prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \right) dr_1 \dots dr_N. \text{ Произведение под интегралом состоит из } N(N-1)/2 \gg N^2 / 2$$

функций, каждая из которых соответствует определенной паре частиц. Раскроем произведение

$$Z_v = \int \dots \int [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots] dr_1 \dots dr_N =$$

$$\int \dots \int dr_1 \dots dr_N + \sum_{i < j} \int \dots \int f_{ij} dr_1 \dots dr_N + \sum_{ik} \sum_{jl} \int \dots \int f_{ij} f_{kl} dr_1 \dots dr_N + \dots$$

Существенно, что члены этого ряда не равны нулю только при образовании парных соединений частиц (энергия их взаимодействия не равна нулю). При не очень больших давлениях мало вероятно образование из многих взаимодействующих частиц. Ряд сходящийся. Рассмотрим некоторые модели (графы) взаимодействий.



Интегралы взаимодействий будут равны $\int \dots \int f_{12} f_{56} f_{57} f_{67} f_{68} dr_1 \dots dr_8$ для А и

$\int \int f_{12} dr_1 dr_2 \int dr_3 \int dr_4 \int \int \int f_{56} f_{58} f_{67} f_{68} dr_5 dr_6 dr_7 dr_8$ для графа В.

Введем групповые интегралы b_i . Группа - сочетание определенного (n) числа молекул. Координаты одной можно закрепить, а для других будет $n - 1$ зависимых координат. Групповой

интеграл $b_i = \frac{1}{V^n} \int f_n(r_1 \dots r_n) dr_1 \dots dr_n$. Без взаимодействия $b_1 = \frac{1}{V} \int dr_1 = 1$. Для одинаковых

пар $b_2 = \frac{1}{V^2} \int f_{12} dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty [\exp(-u/kT) - 1] 4\pi r^2 dr$.

Для трех молекул $b_3 = \frac{1}{V^3} \iiint (f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}) dr_1 dr_2 dr_3$. По определению

$$\exp\left(-\frac{F}{kT}\right) Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N \quad (E = E_{\text{кин}} + U) \text{ или}$$

$$\exp\left(-\frac{F - F_{\text{ид}}}{kT}\right) = Z_v = \frac{\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dr_1 \dots dr_N}{\int dr_1 \dots dr_N} = V^{-N} \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dr_1 \dots dr_N. \text{ Очевидное}$$

$$\text{соотношение } p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V}\right)_{T,N}.$$

Конфигурационный интеграл можем выразить через групповые интегралы. В общем виде Майер

получил уравнение: $p = k_B T \frac{\partial \ln Z_v}{\partial v} = \frac{N k_B T}{v} \left[1 - \sum \frac{k}{k+1} \beta_k \left(\frac{N}{v}\right)^k \right]$. k - индекс группы. А b_k -

комбинации групповых интегралов. Так $b_1 = 2b_2$, $b_2 = 3b_3 - 6b_2^2$ и т.д.

Получаем аналогию с вириальным уравнением состояния: $\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{C_3(T)}{V^2} + \dots$. Первый

член соответствует идеальному газу, второй член - парам и т.д. Отсюда становится понятным физический смысл коэффициентов вириального уравнения, зависящих от температуры: $B_2 = - (1/2) N_A b_1$, $C_3 = - (2/3) N_A^2 b_2$ и т.д. На практике для не плотных газов достаточно рассмотрение только пар. В

этом случае $k = 1$ и $p = \frac{NkT}{v} \left[1 - \frac{\beta_1}{2} \left(\frac{N}{v}\right) \right]$. Т.е. уже предполагаем малые давления (большие объемы).

Для нахождения B_2 ($-\frac{1}{2} N \beta_1 = B_2$) надо вычислить $\beta_1 = -4\pi \int_0^\infty (e^{-u(r)/kT} - 1) r^2 dr$. Верхний

предел интегрирования: ∞ , не строго (объем ограничен). Но это не внесет ошибки, т.к. при r больших видели, что $f \approx 0$. Другая нестрогость: вблизи стенок пары находятся в поле стенки, но таких пар мало и пренебрегаем поверхностными эффектами.

Задавая потенциал взаимодействия, найдем β_1 . Рассмотрим вывод уравнения состояния для потенциала типа Сазерленда при $n = 6$. Проведем разложение экспоненты в ряд (нестрого). Но U/k обычно мало (100-200K) и при достаточно больших T это допустимо. Знаем, что при $r \leq \sigma$, $U(r) = \infty$ и $f(r) = -1$, а

при $r \geq \sigma$ $U(r) = -D_0 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ и после разложения в ряд получаем $f(r) \approx \frac{D_0}{kT} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$. Вычисление

интеграла проводим по частям: от 0 до s и от s до Γ .

$$\beta_1 = -\int_0^\sigma 4\pi r^2 dr + \int_\sigma^\infty 4\pi \frac{D_0}{kT} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 r^2 dr = -\frac{4\pi\sigma^3}{3} + \frac{4\pi D_0 \sigma^3}{3kT} = -8v_0 + \frac{8v_0 D_0}{kT}.$$

Здесь v_0 - объем одной частицы (сферы диаметром s). Аналогичное по форме уравнение можно получить и для других степеней: 4, 5, 7 (меньше не имеет смысла, т.к. не будет близкой к опыту кривая притяжения), но будет другим коэффициентом во втором члене в правой части уравнения. В общем

случае интеграл: $\int \frac{1}{r^{n-2}} dr = \frac{1}{n-3} r^{3-n}$ и после подстановки пределов интегрирования и умножения на s^n получим функцию от s^3 .

Теперь, зная b_1 , имеем $\frac{pv}{NkT} = 1 + \frac{N}{v} \left(4v_0 - \frac{4D_0 v_0}{kT} \right)$.

Для определения постоянных уравнения Ван-дер Ваальса $\left(p + \frac{N^2 a}{v^2} \right) (v - Nb) = NkT$ представим

его в вириальной форме: $pv + \frac{N^2 a_B}{v} - Nb_B p - \frac{N^2 a_B Nb_B}{v^2} = NkT$. Давление

$p = \frac{NkT}{v - Nb} - \frac{N^2 a}{v^2} \approx NkT$, т.к. $v \gg Nb$ и $Na/v^2 \ll 1$ ($b \approx 10^{-1}$ л/моль, $a \approx 1$ атм.л²/моль) т.е. при больших величинах объема допустимо (3-ое допущение, но это следует уже из рассмотрения только пар). Заменяв $p \approx NkT/V$ и проведя перегруппировку, имеем $\frac{pv}{NkT} = 1 + \frac{N}{v} \left(b_B - \frac{a_B}{kT} \right) + \frac{N^2 a_B b_B}{kTv^2}$. И

4-е : пренебрежем 3-м членом - $C_3 = \frac{N^2 a_B b_B}{kT}$ (при малых p можно пренебречь учетом тройных

взаимодействий, т.к. $v^2 \gg a_B b_B$). Отсюда получаем выражение для второго вириального

коэффициента $B_2 = N \left(b_B - \frac{a_B}{kT} \right) = N \left(4v_0 - \frac{4D_0 v_0}{kT} \right)$ и выражения для постоянных уравнения Ван-

дер-Ваальса при малых давлениях $b_B = 4v_0$, $a_B = 4D_0 v_0$. То, что b представляет учетверенный объем молекул можно получить и из геометрических рассуждений. B_2 при низких T отрицателен, а при высоких положителен.

Температуру Бойля получаем из условия $B_2 = 0$.

Значения B_2 :	T K	100	273	373	600	a {л ² .атм/моль ² }	b {л/моль}
водород		-2,5	13,7	16,6		0,2444	0,02661
кислород		-197,5	-22,0	-3,7	12,9	1,360	0,03183
азот		-160	-10,5	6,2	21,7	1,390	0,03913

Все эти рассуждения не будут справедливы, если возможны химические взаимодействия (например в газе (паре) есть димеры). Очевидное следствие: Применение уравнения ограничено малыми энергиями взаимодействия, малыми давлениями и отсутствием влияния стенки.

Расчеты термодинамических функций сводятся к расчету добавки к функции идеального газа за счет конфигурационного интеграла. Связь энергии F с суммой:

$$\exp(-F / kT) = Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-E_{кин} / kT) dp_1 \dots dp_N \int \exp(-U_{взаим} / kT) dr_1 \dots dr_N.$$

F_p от $F_{ид}$ будет отличаться: $F_p - F_{ид} = -kT \ln \left\{ 1 + v^{-N} \int [\exp(-U / kT) - 1] dr_1 \dots dr_N \right\}$.

Для идеального газа U равно нулю и разница свободных энергий равна

$$\exp[-(F_p - F_{ид}) / kT] = \frac{\int \exp(-U_{взаим} / kT) dr_1 \dots dr_N}{\int dp_1 \dots dp_N} = v^{-N} \int \exp(-U_{взаим} / kT) dr_1 \dots dr_N$$

Принимая $\exp(-U/kT) = 1 + [\exp(-U/kT) - 1]$ и логарифмируя, получаем

$$F_p - F_{ид} = -kT \ln \left\{ 1 + v^{-N} \int [\exp(-U_{взаим} / kT) - 1] dr_1 \dots dr_N \right\}. \text{ При } U = 0 \text{ получаем очевидное } F$$

реал - $F_{ид} = 0$. Интеграл даст второй вириальный коэффициент. Считая, что объем - большая величина, разлагаем в ряд и получим $F_p - F_{ид} \approx N^2 kT B_2(T) / V$.

Закон соответственных состояний

В классической термодинамике эмпирически был введен закон соответственных состояний: приведенные параметры в уравнении состояния не зависят от природы вещества и уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\left(\frac{p}{p_{кр}} + \frac{3}{\varphi^2} \right) \left(\frac{p}{p_{кр}} - 1 \right) = 8\tau, \quad \varphi = V / V_{кр}, \quad \tau = T / T_{кр}, \quad \pi = p / p_{кр}.$$

Докажем теперь из статистики. Пусть потенциал взаимодействия для рассматриваемых веществ имеет вид (типа Сазерленда или Л-Д).

$$U(r) = \varepsilon f(r / \sigma) \text{ и } U \text{ системы} = \sum U(r_{i,j}) = \varepsilon \sum f(r_{ij} / \sigma).$$

Конфигурационный интеграл при этом выразится как : $Z_V =$

$$\int_V \int e^{-\varepsilon/kT \sum f(r_{ij}/\sigma)} dr_1 \dots dr_N = \sigma^{3N} \int_{V/\sigma^3} e^{-\varepsilon/kT \sum f(r_{ij}/\sigma)} \frac{dr_1}{\sigma^3} \dots \frac{dr_N}{\sigma^3} = \sigma^{3N} \varphi_N \left(\frac{kT}{\varepsilon}, \frac{V}{\sigma^3} \right),$$

где φ_N - функция безразмерных параметров.

Тогда давление будет равно

$$p = kT \frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \Big|_{T,N} = \frac{kT}{\sigma^3} \frac{\partial \ln \varphi_N}{\partial (V/\sigma^3)} \Big|_{T,N} = \frac{\varepsilon}{\sigma^3} \psi_N \left(\frac{kT}{\varepsilon}, \frac{V}{\sigma^3} \right)$$

Новая функция ψ_N - тоже функция безразмерных параметров. Введем безразмерные величины

$$p^* = p \sigma^3 / \varepsilon, \quad T^* = kT / \varepsilon, \quad V^* = V / \sigma^3 \text{ и при таких обозначениях получаем } p^* = \psi_N(T^*, V^*).$$

Т.е. уравнение состояния в приведенных величинах.

Если газы описываются потенциалом Сазерленда, то будет для всех газов будет применимо приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса.

Аналогичное уравнение получится и для потенциала Леннард-Джонса.