

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АСПЕКТЫ В МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

© 2020 г. Ю. А. Неручев^{1,*}, М. Ф. Болотников^{2,**}

¹Курский государственный университет, г. Курск, Россия

²Ульмский университет, г. Ульм, Германия

*E-mail: yuan2003@mail.ru

**E-mail: mikhail.bolotnikov@uni-ulm.de

Поступило в редакцию 26.07.2019 г.

После доработки 30.10.2019 г.

Принято к публикации 24.12.2019 г.

Предложены соотношения, описывающие давление насыщенного и перегретого пара простых и неполярных веществ. Показано, что доминирующий вклад в энергию взаимодействия частиц пара вносят нековалентные дальнедействующие химические силы связи – силы Менделеева. Величина энергии связи пропорциональна критической температуре вещества.

DOI: 10.31857/S004036442003014X

ВВЕДЕНИЕ

Анализ проблем физики жидкости указывает на отсутствие всеобъемлющего понимания причин, приводящих к неудачам многочисленные попытки установления адекватных связей макроскопических свойств жидкости с микроструктурой ее частиц.

Д.И. Менделеев первым [1] обратил внимание на то, что при описании свойств жидких систем уделяется недостаточно внимания химическим аспектам межмолекулярного взаимодействия. К аналогичному выводу в своих многочисленных работах, например [2–4], пришел М.И. Шахпаронов. Он предложил особо выделить межмолекулярные силы, ответственные за ассоциацию частиц среды, которые назвал силами Менделеева [4].

В работе [5] теоретически и экспериментально показано проявление супрамолекулярного взаимодействия в органических системах. Необходимость пересмотра существующих представлений о характере межмолекулярных сил и структуре конденсированного вещества отмечают авторы публикаций [6–9], пытаясь объяснить его специфические особенности на базе новых идей. В этих условиях естественной задачей исследователей является анализ последствий учета влияния супрамолекулярных сил на теплофизические свойства различных фаз вещества.

В данной работе рассматривается влияние супрамолекулярных химических и традиционных межмолекулярных сил на теплофизические свойства жидкой и паровой фаз простых веществ.

Представления о существовании в жидкости квазикристаллических микроструктур, проявляющихся наличием ближнего порядка [10–12], позволяют объяснить целый ряд ее уникальных свойств, в частности аномальный ход изохорной теплоемкости простой жидкости, обусловленный ее кластерной структурой [13]. Такие особенности структуры жидкости связаны с существованием слабого химического взаимодействия, вызванного различными нековалентными процессами [5–9], и силами связи – силами Менделеева.

Присутствие в жидкости кластеров, их число N и среднее число частиц в кластере можно количественно оценить с помощью предложенного авторами [13, 14] соотношения

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{NkT}{V} - \frac{E_p}{V}. \quad (1)$$

Здесь $E_p < 0$ – энергия межмолекулярных сил, V – удельный объем вещества.

Важной особенностью соотношения (1) является присутствие в нем энергии взаимодействия частиц, а не ее производной, как это имеет место в уравнениях типа уравнения Ван-дер-Ваальса. Кроме того, определяемое (1) полное давление представляется суммой входящих в него величин, а не разностью, что является его структурным преимуществом. Такие особенности уравнения (1) обеспечивают ему существенно более высокую точность описания теплофизических свойств вещества при одних и тех же исходных условиях и одних и тех же физических моделях. Уравнение (1) не содержит эмпирических параметров, ограничивающих область применения, и естественным

образом связывает теплофизические свойства конденсированных систем с надежно определяемыми экспериментально термодинамическими величинами.

Результаты использования уравнения (1) для описания теплофизических свойств углеводородов [14, 15] и их галогенозамещенных [16, 17] в широкой области параметров состояния показывают, что в жидкой фазе указанных веществ доминируют дисперсионные силы притяжения ($m = 6$), энергия которых пропорциональна квадрату плотности $|E_d| = B\rho^2$. Силы отталкивания характеризуются более высокой степенью ($n = 12$). В силу этого энергия, связанная с ними, пропорциональна плотности в четвертой степени. Однако всеобъемлющее описание теплофизических свойств указанных веществ в широкой области параметров состояния возможно лишь при учете дальнедействующих химических сил связи (сил Менделеева). На возможность существования таких сил в жидкой и твердой фазах обращали внимание и другие исследователи [18, 19].

Природу этих сил в углеводородной среде авторы [5] связывают с нековалентным взаимодействием С–Н...С–Н-связей, обусловленным специфическим распределением электронной плотности вблизи π -электронов. Предполагается, что химические силы связи такой природы приводят к попарному взаимодействию частиц. Энергия связи каждой пары оценивается по соотношению

$$\varphi(r) = \frac{C_b}{r} \exp(-r/r^*)$$

и для единицы массы вещества аппроксимируется выражением $E_b \approx b\rho^{1/3}$. Здесь C_b – индивидуальная константа сил связи, r – расстояние между частицами, r^* – стандартное расстояние, на котором энергия пары частиц убывает в e раз.

Следует обратить внимание на то, что значения констант дисперсионных сил B и сил связи b определяются критическими параметрами вещества с помощью приведенных ниже формул:

$$T_{cr} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{cr} = B\rho_{cr}^3 + \frac{RT_{cr}}{M} \rho_{cr}, \quad b = \frac{RT_{cr}}{2M\rho_{cr}^{1/3}}. \quad (2)$$

Эти формулы непосредственно следуют из (1) и условия распада димерных образований $\epsilon_b = kT_{cr}$ в критической области [14]. Здесь M – молярная масса вещества.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НА КРИВОЙ РАВНОВЕСИЯ

Предполагается, что в паровой фазе кластеры представляют собой димерные образования, которые в значительной степени диссоциированы. Действие дисперсионных сил притяжения и сил

отталкивания из-за больших расстояний между частицами значительно ослаблено, и возникают благоприятные условия для изучения вклада в энергию межмолекулярного взаимодействия дальнедействующих сил связи.

Для решения данной задачи обратимся к соотношению, определяющему давление в системе взаимодействующих частиц:

$$p = \frac{NkT}{V} - \frac{2\pi N^2}{V^2} \int_0^\infty r\varphi'(r)g(r)r^2 dr,$$

и, принимая во внимание зависимость сил взаимодействия от плотности, представим его в виде

$$p = \frac{1 + \delta RT}{2M} \rho - \frac{1}{3} \delta b \rho^{4/3} - 2B\rho^3 + 4\delta a \rho^5. \quad (3)$$

Здесь B, b – константы дисперсионных сил и сил связи, определяемые по (2); a – константа сил отталкивания, связанная с константой сил связи соотношением $a = b/\rho_{cr}^{1/3}$; δ – коэффициент диссоциации димерных структур. Его величина тесно связана с константой реакции K образования/распада димеров

$$K = \frac{1 - \delta^2}{4\delta^2}. \quad (4)$$

Она зависит от температуры T , плотности ρ , энергии связи $\epsilon_b = kT_{cr}$ димера и определяется соотношением [12]

$$K = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \rho \frac{Q_{AA}}{Q_A Q_A} \exp(\epsilon_b/kT).$$

Суммы состояний Q_A и Q_{AA} и другие величины можно заменить эмпирической величиной S :

$$K = S \exp(T_{cr}/T) \rho T^{-3/2}. \quad (5)$$

Соотношения (4) и (5) позволяют оценить степень ассоциации частиц и с помощью (3) найти давление насыщенных паров при заданной температуре. Такая оценка проведена для благородных одноатомных газов (аргона, криптона, ксенона, неона), метана и других веществ. На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены графики температурной зависимости давления насыщенных паров метана и криптона, рассчитанные по (3), а также справочные данные [20, 21]. Там же приведены и значения давления, соответствующие модели идеального газа. Необходимые для расчетов данные о плотности насыщенных паров и другие величины взяты из [21]. Значения констант S уравнения (5) определены из эмпирического условия о том, что в критической точке коэффициенты диссоциации исследованных веществ $\delta_{cr} = 0.5$ [10, 14].

Рассчитанные значения давления насыщенных паров в полной мере согласуются со справоч-

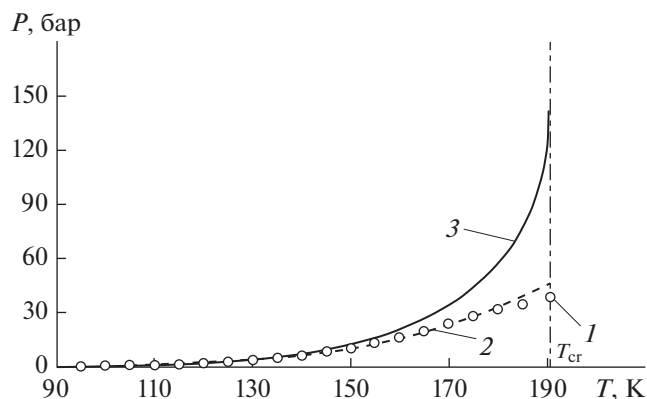


Рис. 1. Давление насыщенных паров метана: 1 – расчет по (3), 2 – данные [21], 3 – данные модели идеального газа.

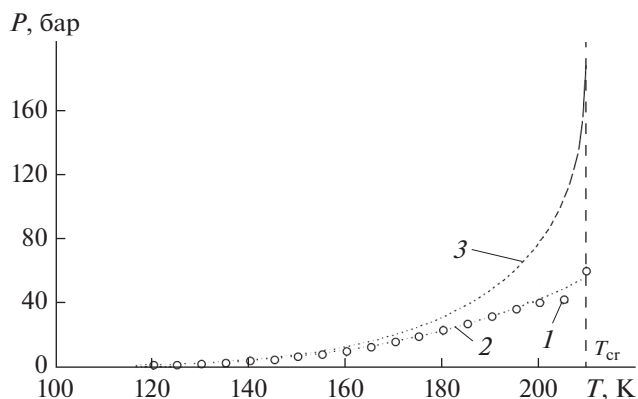


Рис. 2. Давление насыщенных паров криптона: 1–3 – см. рис. 1.

ными данными. Исключение составляют величины давления в критической точке и в непосредственной близости от нее, где велика неопределенность в оценке расстояния между частицами.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА В ОДНОФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

С помощью соотношений (3) и (4) рассчитаны давления пара простых веществ вдали от кривой равновесия вдоль произвольно выбранных изохор. Расчеты проведены для изохор аргона, ксенона, неона, азота и других веществ. Полученные результаты сопоставлены с данными расчетов давления пара по формуле, полученной интегрированием (1) и заменой в ней энергии взаимодей-

ствия соотношениями, представляющими зависимость от плотности ее отдельных частей

$$p = p_s + \left(B\rho_s^3 + \delta b\rho_s^{4/3} - \delta a\rho_s^5 \right) \ln(T/T_s) + \frac{1 + \delta R\rho_s}{2M} (T - T_s). \quad (6)$$

Здесь нижний индекс *s* означает величину для пара на кривой равновесия жидкость–пар.

Анализ полученных результатов показывает, что предсказываемые формулами (3) и (6) значения давления пара и их зависимость от температуры согласуются с данными, представленными в [21] (таблице). К сожалению, структура формулы (6) не позволяет оценить величину давле-

Давление пара аргона на изохоре $\rho = 103.561 \text{ кг/м}^3$

T, K	P, бар		Ошибка, %	T, K	P, бар		Ошибка, %
	NIST	расчет (5)			NIST	расчет (5)	
130	20.3	20.3	0.0	430	93.7	93.3	-0.4
150	25.6	25.2	-1.5	450	98.5	98.0	-0.5
170	30.7	30.2	-1.7	470	103.2	102.7	-0.5
190	35.7	35.2	-1.6	490	108.0	107.4	-0.5
210	40.7	40.1	-1.3	510	112.7	112.1	-0.6
230	45.6	45.1	-1.1	530	117.5	116.8	-0.6
250	50.5	50.0	-0.9	550	122.2	121.4	-0.6
270	55.3	54.9	-0.8	570	126.9	126.1	-0.7
290	60.2	59.8	-0.6	590	131.7	130.7	-0.7
310	65.0	64.6	-0.6	610	136.4	135.3	-0.8
330	69.8	69.5	-0.5	630	141.1	139.9	-0.8
350	74.6	74.3	-0.4	650	145.8	144.5	-0.9
370	79.4	79.1	-0.4	670	150.5	149.1	-0.9
390	84.2	83.8	-0.4	690	155.2	153.7	-1.0
410	88.9	88.6	-0.4	700	157.6	156.0	-1.0

ния пара на кривой равновесия. С этой задачей вполне удовлетворительно справляется формула (3).

Согласие значений давления пара, рассчитанных с помощью соотношений (3) и (6), в одно из которых входит величина энергии межмолекулярных сил, а в другое – ее производная, свидетельствует о том, что принятая зависимость энергии сил Менделеева от расстояния между частицами вполне реалистична. Это значит, что силы Менделеева ведут себя как дальнедействующие химические силы связи и их вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия в паровой фазе является доминирующим.

Эти выводы полностью согласуются с представлениями Д.И. Менделеева о необходимости учета влияния на межмолекулярное взаимодействие химических процессов, протекающих в среде. Из полученных результатов следует также, что мерой интенсивности сил связи является критическая температура [6]. Она определяет величину энергии сил связи (супрамолекулярного “родства”) частиц. Именно эти силы формируют в среде ближний порядок [5–9] и условия для резкого возрастания интенсивности дисперсионных сил притяжения, приводящих к критическому переходу пар–жидкость – образованию плотной конденсированной фазы вещества (жидкости).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены альтернативная модель и соотношения, описывающие теплофизические свойства вещества в паровой фазе. Эти соотношения свидетельствуют о том, что решающий вклад в процессы, протекающие в паре, вносят супрамолекулярные дальнедействующие силы связи – силы Менделеева. При этом критическая температура выступает в качестве меры “родства” частиц. Можно предполагать, что силы Менделеева определяют и другие процессы самоорганизации материи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Менделеев Д.И. Растворы. М.: Академия наук СССР, 1959. 401 с.
2. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976. 296 с.
3. Шахпаронов М.И. Взаимодействия между молекулами. М.: МГУ, 1972. С. 66.
4. Сперкач В.С., Шахпаронов М.И. Теория вязкости жидкостей. Объемная и сдвиговая вязкость жидких аргона, криптона, ксенона, азота и кислорода // ЖФХ. 1986. V. 60. № 8. P. 1891.
5. Hobza P., Muller-Dethlefs K. Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment. Manchester: R. Soc. Chem., 2010. P. 225.
6. Hunter C.A. Van der Waals Interactions in Non-polar Liquids // Chem. Sci. 2013. V. 4. P. 834.
7. Trachenko K., Brazhkin V.V. Duality of Liquids. Sci. Rep. <https://www.nature.com/articles/srep02188>
8. Bolmatov D., Brazhkin V.V., Trachenko K. The Phonon Theory of Liquid Thermodynamics. Sci. Rep. <https://www.nature.com/articles/srep00421>
9. Cipcigan F.S., Crain J., Sokhan V.P., Martyna G.J. Electronic Coarse Graining: Predictive Atomistic Modeling of Condensed Matter // Rev. Mod. Phys. 2019. V. 91. <https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.91.025003>
10. Eisenstein A., Gingrich N.S. The Diffraction of X-Rays by Argon in the Liquid, Vapor, and Critical Regions // Phys. Rev. 1942. V. 62. P. 261.
11. Temperley N.H.V., Rowlinson J.S., Rushbrooke G.S. Physics of Simple Liquids. Amsterdam: North Holland, 1968.
12. Hobza P., Zahradnik R. Intermolecular Complexes. The Role of van der Waals System in Physical Chemistry and in the Biodisciplines // Phys. Theor. Chem. 1988. V. 52. P. 307.
13. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф., Радченко А.К. Изохорная теплоемкость и кластерная структура простой жидкости // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. P. 699.
14. Неручев Ю.А., Болотников М.Ф. Кроссоверные соотношения для “простых” систем в критической области // ТВТ. 2008. Т. 46. № 1. P. 45.
15. Радченко А.К., Шахов А.В., Неручев Ю.А. Кластеры в “простых” и нормальных жидкостях // XV рос. конф. (с междун. участием) по теплофизическим свойствам вещества (PKTC-15). Т. 1. М., 2018.
16. Рышкова О.С. Исследования равновесных свойств жидких 1-бромалканов на основе акустических измерений. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск: ЮЗГУ, 2010.
17. Коротковский В.И. Теплофизические свойства высокомолекулярных жидкостей и их галогенозамещенных. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Курск: ЮЗГУ, 2013.
18. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
19. Китайгородский А.И. Молекулярные силы. М.: Знание, 1978. 64 с.
20. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1972. 720 с.
21. Webbook NIST, 2018. <https://webbook.nist.gov>