

УДК 539.196.3

РАВНОВЕСНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА И СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ

М. Ю. Третьяков, Е. А. Серов, Т. А. Одинцова

Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Рассмотрены всевозможные виды двойных и тройных столкновительных взаимодействий молекул в газе. Проанализирована связь коэффициентов вириального уравнения состояния с константами равновесия димеров и тримеров. Для водяного пара сделана количественная оценка «исключённого объёма», интерпретируемого как эффективный объём, который характеризуется диапазоном действия молекулярных сил расталкивания и связан со столкновительным взаимодействием свободных мономеров. Эмпирические данные о состоянии водяного пара в термодинамическом равновесии использованы для определения второго и третьего вириальных коэффициентов, на основании которых сделана оценка верхних границ констант равновесия димеров и тримеров воды в интервале температур от 273 до 1273 К.

ВВЕДЕНИЕ

История исследования взаимодействия молекул весьма продолжительна, см., например, [1]. Её древнегреческие истоки можно проследить, в частности, по книге Тита Лукреция Кара «О природе вещей» [2]. Гипотеза электромагнитной природы взаимодействия между атомами принадлежит И. Ньютону (1643–1727 годы). Закон взаимодействия между «частичками вещества» был впервые введён хорватским учёным Р. Божковичем (1711–1787 годы), согласно которому между любой парой точечных частиц действует осциллирующая сила, неограниченно возрастающая при их сближении и переходящая в силу притяжения Ньютона на больших расстояниях. Закон взаимодействия Божковича фактически является первым модельным потенциалом, привлечённым для объяснения физических свойств вещества. Силы, действующие между нейтральными атомами и молекулами, получили название ван-дер-ваальсовых сил, что напрямую связано с выводом уравнения состояния Ван-дер-Ваальса (Я. Д. Ван-дер-Ваальс, 1837–1923 годы), в котором учитывалось и притяжение между молекулами газа, и конечность их объёма, что, в соответствии с современными представлениями, подразумевает возникновение значительных сил межмолекулярного расталкивания при сильном сжатии газа.

Последовательная теория межмолекулярных сил начала развиваться после создания квантовой механики. Приближённое решение уравнения Шрёдингера (Э. Шрёдингер, 1887–1961 годы) для движения электронов в поле неподвижных ядер позволяет найти зависимость энергии системы от расстояния между ядрами, представляющую собой характерную кривую, имеющую асимптотами положительные полуоси абсцисс и ординат и минимум, соответствующий равновесному межъядерному расстоянию, т. е. балансу сил отталкивания и притяжения. Эта энергия является потенциальной энергией для движения ядер или просто потенциалом. Потенциал взаимодействия двух молекул получается аналогичным образом, но при этом требуется усреднение взаимодействия по всевозможным ориентациям молекул в пространстве, а по оси абсцисс откладывается расстояние между центрами масс молекул.

Аналитическое выражение для потенциала межмолекулярного взаимодействия, позволившее одновременно объяснить получаемые из экспериментов данные о вязкости и данные, имеющие отношение к уравнению состояния некоторых газов, было предложено Джонсом (Д. Э. Леннард-Джонс, 1894–1954 годы), считающимся отцом современной квантовой химии. Он предположил,

что и отталкивающая, и притягивающая части потенциала взаимодействия являются обратными степенными функциями межмолекулярного расстояния [3].

Образование димеров изначально не связывалось с парными столкновительными взаимодействиями мономеров из-за того, что кинетическая энергия двух сталкивающихся молекул в обычных условиях всегда больше «нулевой» энергии, соответствующей суммарной энергии мономеров, входящих в состав димера, после его диссоциации по межмолекулярной связи. Для образования димера отмечалась необходимость наличия при столкновении третьего тела, забирающего избыток энергии.

Ключевой для современного понимания парного взаимодействия молекул является работа [4], в которой анализируются столкновения бесструктурных мономеров. В этой работе впервые было указано на необходимость учёта короткоживущих метастабильных или квазисвязанных двойных молекул, возникающих при столкновениях. Идеи этой работы были позднее обобщены на столкновительное взаимодействие неполярных молекул с полярными, полярных с полярными, а также на взаимодействие с ионами [5]. В последующем эти идеи развивались в работах Вигасина (см., например, [6] и приведённые в этой работе ссылки). Наиболее поздней работой, дающей представление о современном взгляде на природу взаимодействия пар молекул в разреженном газе, является [7].

В настоящей работе упорядочен известный к настоящему времени обширный материал о межмолекулярном взаимодействии в газах в приложении к образованию малых молекулярных комплексов в водяном паре. Её целью является определение связи коэффициентов вириального уравнения состояния газа с параметрами, характеризующими количество двойных и тройных молекул, т. е. димеров и тримеров, образующихся в мономолекулярном газе в равновесных условиях в результате столкновительного взаимодействия. Отметим, что для димеров аналитическое выражение для такой связи было впервые получено в работе [4], а для тримеров, насколько нам известно, такая связь не устанавливалась. В нашей работе приводится детальный вывод этих соотношений. Новым практическим результатом данной работы является также оценка верхней границы для количества тройных молекул в равновесном водяном паре в широком интервале температур. Данную оценку, как будет показано ниже, можно сделать, пользуясь эмпирическими данными о состоянии водяного пара [8]. Необходимость такой оценки обусловлена, в частности, потребностью количественного описания спектров водяного пара, измеренных при температурах выше критической и при давлениях, доходящих до сотен атмосфер, см., например, [9] и ссылки там. Вклад малых водяных кластеров, т. е. димеров, тримеров и т. д., в таких спектрах достаточно велик, а извлечённая количественная информация позволяет экстраполировать исследуемые характеристики на стандартные условия. Поэтому анализ таких спектров способствует пониманию роли кластеров воды в поглощении атмосферы и, в конечном итоге, вносит вклад в решение проблемы энергетического баланса Земли.

1. ПАРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ

Результат столкновения двух молекул в газе полностью определяется их относительной скоростью сближения v , прицельным расстоянием, т. е. минимальным сближением молекул при условии сохранения прямолинейного движения, b , и потенциалом взаимодействия $U(r)$, где r — расстояние между молекулами. Траектории движения молекул в системе координат, связанной с одной из них, для случаев отталкивающего и притягивающего потенциалов показаны на рис. 1. В реальности для малых прицельных расстояний потенциал взаимодействия всегда отталкивающий, а для больших — притягивающий.

Можно строго показать, см., например, [10], что если исследовать расстояние между сталки-

вающимися бесструктурными молекулами как функцию времени, то его кинематика оказывается такой же, как у движения по одной координате материальной точки с массой $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, где m_1 и m_2 — массы сталкивающихся молекул, и кинетической энергией $K = \mu v^2 / 2$ в поле эффективного потенциала $U_{\text{eff}}(r, L) = U(r) + L/r^2$, где $L = Kb^2$. Если считать, что угловой момент сталкивающихся молекул $M = \mu v b$, а момент инерции $I = \mu r^2$, то $L/r^2 = M^2 / (2I)$, что соответствует энергии вращательного движения взаимодействующей пары относительно оси, проходящей через их центр масс.

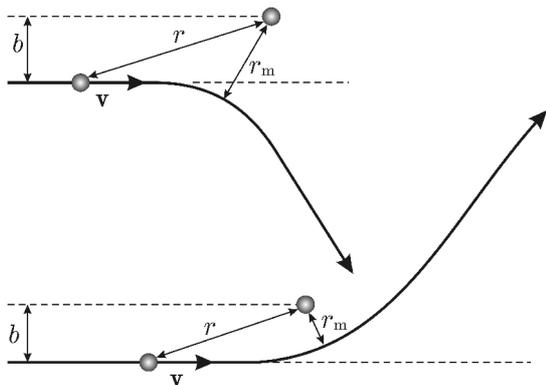


Рис. 1. Траектории движения молекул при столкновении для отталкивающего (верхняя кривая) и притягивающего (нижняя кривая) потенциалов взаимодействия. Расстояние минимального сближения молекул обозначено через r_m . Рисунок адаптирован из работы [1]

молекулярный комплекс, который может диссоциировать, не только сталкиваясь с третьей молекулой, но и туннелируя через потенциальный барьер. Газокинетические и спектральные свойства такого комплекса зависят от соотношения времени его жизни и среднего времени между соударениями. Если время жизни больше времени между соударениями, то он проявляется так же, как и связанные комплексы, а в противоположном случае его свойства более напоминают свойства двух свободных молекул. При соударении с третьей молекулой метастабильный комплекс может передать ей избыточную кинетическую энергию и перейти в связанное состояние, что и является, по-видимому, единственным механизмом появления связанных димеров.

При больших значениях L эффективный потенциал не имеет ни минимума, ни максимума.

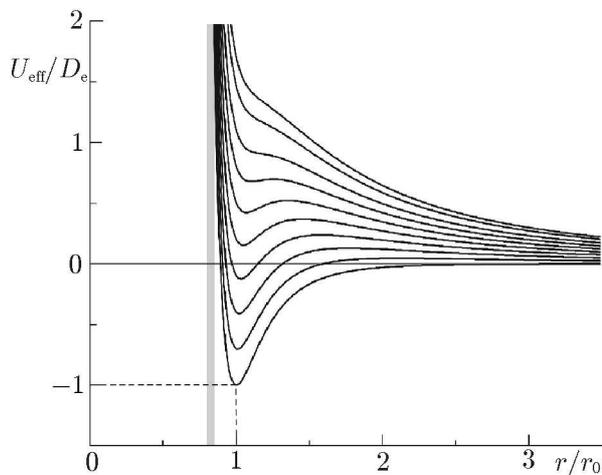


Рис. 2. Семейство кривых эффективных потенциалов межмолекулярного взаимодействия, соответствующих потенциалу Ленарда-Джонса «6–12» при различных значениях углового момента взаимодействующей пары. Энергия нормирована на глубину потенциальной ямы D_e , а расстояние — на равновесное межмолекулярное расстояние r_0 . Нормированный угловой момент $L / (D_e r_0^2)$ изменяется от 0 до 2,7. Серым цветом показана область межмолекулярных расстояний от 0,8 до 0,85 r/r_0

При этом энергия молекул слишком велика для образования комплекса и их соударение напоминает столкновение упругих шаров.

Качественные особенности столкновительного взаимодействия многоатомных молекул такие же. Учёт анизотропии, возникающей при столкновениях многоатомных молекул, приводит к тому, что квазисвязанные парные состояния могут образоваться, в т. ч. за счёт наличия степеней свободы мономеров в димере. При этом избыток кинетической энергии пары переходит, например, во внутреннее вращение мономеров в димере относительно оси, проходящей вдоль связи между мономерами или в их другие степени свободы.

Таким образом, все возможные попарно взаимодействующие молекулы в газе могут быть разделены на три группы: 1) свободные молекулы; 2) метастабильные квазисвязанные димеры и 3) связанные димеры.

Рассмотрим уравнение состояния газа, записанное в вириальной форме:

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots, \quad (1)$$

где p , R , V_m — соответственно давление, универсальная газовая постоянная, иногда называемая молярной, и молярный объём, а B и C — соответственно второй и третий вириальные коэффициенты, являющиеся функциями температуры T . Член pV_m обусловлен силами, действующими на стенки сосуда, содержащего газ, член RT возникает вследствие кинетической энергии молекул, а все остальные члены связаны с взаимодействием между молекулами газа. В случае идеального газа, когда молекулы можно представить как бесконечно малые материальные точки и их столкновения происходят мгновенно и абсолютно упруго, в правой части уравнения остаётся только единица. Столкновительное взаимодействие молекул, как было показано выше на примере парных взаимодействий, происходит не мгновенно и не упруго. Именно оно является механизмом, ответственным за отличие реальных газов от идеальных.

Чтобы показать при этом роль образования димеров, рассмотрим последний процесс как обратимую реакцию объединения двух мономеров:



Для такой реакции в соответствии с законом действующих масс (К. М. Гульдберг, 1836–1902 годы и П. Ваге, 1833–1900 годы) скорость образования димера равна произведению вероятности попадания α каждой из взаимодействующих молекул в одну и ту же точку пространства, вероятности образования димера β и концентраций взаимодействующих молекул $[M] = n_m$:

$$V_1 = \alpha[M]\alpha[M]\beta = \alpha^2\beta n_m^2, \quad (3)$$

а скорость реакции распада димеров равна произведению вероятности распада δ на концентрацию димеров $[D] = n_d$:

$$V_2 = \delta[D] = \delta n_d. \quad (4)$$

В равновесных условиях эти скорости одинаковы. Отношение n_d/n_m , получаемое из (3) и (4) при $V_1 = V_2$,

$$\frac{n_d}{n_m^2} = \frac{\alpha^2\beta}{\delta} = K_2^c, \quad (5)$$

есть величина постоянная при заданной температуре. Эту величину называют константой равновесия реакции. Если взаимодействующие молекулы можно рассматривать как идеальный газ, то

при постоянной температуре их концентрации прямо пропорциональны их парциальным давлениям. Поэтому константу равновесия можно определить через парциальные давления исходных и конечных продуктов реакции:

$$\frac{p_d}{p_m^2} = K_2^p = K_2. \quad (6)$$

Такое определение константы равновесия является более общепринятым, но менее строгим, поскольку реакция объединения (2) обусловлена столкновениями молекул, число которых пропорционально числу молекул в единице объёма, т. е. концентрации, а не давлению, которое вторично.

Для того, чтобы выявить связь между константой равновесия и вторым вириальным коэффициентом уравнения состояния, следуя идеям Флауера (Р. Г. Флауер, 1889–1944 годы) [11], предположим, что всё отличие газа от идеального обусловлено образованием димеров. На языке межмолекулярных взаимодействий это означает, что на этом этапе анализа предполагается наличие сил притяжения между молекулами и пренебрегается силами отталкивания, т. е. потенциал взаимодействия считается только притягивающим. Это приближение означает, что газ, который в неравновесных начальных условиях состоял из одних мономеров, рассматривается как находящаяся в состоянии равновесия смесь идеальных мономеров и димеров, легко превращающихся друг в друга. Такая смесь удовлетворяет уравнению состояния

$$pV = (\nu_m + \nu_d) RT, \quad (7)$$

где V — объём смеси, а ν_m и ν_d — количество молей мономеров и димеров, образовавшихся в равновесных условиях из ν молей исходного газа. Пользуясь определением количества вещества как отношения массы вещества m к молярной массе M , получаем для рассматриваемой смеси следующее соотношение:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{m_m + m_d}{M} = \frac{\nu_m M_m + \nu_d M_d}{M} = \frac{\nu_m M_m + \nu_d 2M_m}{M_m} = \nu_m + 2\nu_d. \quad (8)$$

Пользуясь определением (6) и учитывая, что в сделанном приближении

$$\frac{p_m}{\nu_m} = \frac{p_d}{\nu_d} = \frac{RT}{V}, \quad (9)$$

получаем

$$\nu_d = K_2 RT \frac{\nu_m^2}{V}. \quad (10)$$

Для одного моля исходного газа, когда $\nu = 1$, $V = V_m$, из соотношений (8) и (10) получаем квадратное уравнение относительно ν_m :

$$2K_2 \frac{RT}{V_m} \nu_m^2 + \nu_m - 1 = 0, \quad (11)$$

которое имеет только один положительный корень

$$\nu_m = \frac{V_m}{4K_2 RT} \left(\sqrt{1 + \frac{8K_2 RT}{V_m}} - 1 \right). \quad (12)$$

Преобразуя уравнение состояния (7) к виду

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{\nu_m + 1}{2}, \quad (13)$$

подставляя сюда (12) и раскладывая правую часть полученного выражения по степеням $1/V_m$, получаем

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 - K_2RT \frac{1}{V_m} + 4(K_2RT)^2 \frac{1}{V_m^2} + \dots \quad (14)$$

Из сравнения (1) и (14) следует, что для такого газа

$$B(T) = -K_2RT. \quad (15)$$

Учёт сил отталкивания при межмолекулярных взаимодействиях непосредственно связан с концепцией так называемого исключённого объёма b_0 , введённого Ван-дер-Ваальсом. В ней роль отталкивания, т. е. наличия отталкивающей части потенциала взаимодействия, сводится к тому, что молекула не допускает проникновения в занимаемый ею объём других молекул. Тогда уравнение состояния нашего гипотетического газа с учётом отталкивания из соотношения (7) перейдёт в формулу

$$p(V_m - b_0) = (\nu_m + \nu_d)RT, \quad (16)$$

которая, как и в предыдущем случае, может быть преобразована к виду

$$\frac{pV_m}{RT} = \frac{\nu_m + 1}{2} \left(1 - \frac{b_0}{V_m}\right)^{-1} = 1 + (b_0 - K_2RT) \frac{1}{V_m} + (4K_2^2R^2T^2 - K_2RTb_0 + b_0^2) \frac{1}{V_m^2} + \dots \quad (17)$$

Откуда следует, что

$$B(T) = b_0 - K_2RT. \quad (18)$$

Методами статистической механики, см., например, [4, 12], можно строго показать, что константа равновесия K_2 может быть представлена в виде суммы составляющих, соответствующих метастабильным и связанным димерам, т. е.

$$K_2 = K_m + K_b, \quad (19)$$

и что второй вириальный коэффициент уравнения (1) соответствует всем парным взаимодействиям молекул и, следовательно, может быть разбит на три части:

$$B(T) = B_f(T) + B_m(T) + B_b(T), \quad (20)$$

где коэффициент B_f отвечает за столкновения свободных молекул, B_b учитывает наличие в равновесном состоянии газа связанных пар молекул, или димеров, а B_m — метастабильных димеров. Подставляя (19) в (18) и сравнивая полученное равенство с (20), получаем

$$B_b(T) = -K_b(T)RT, \quad B_m(T) = -K_m(T)RT, \quad B_f(T) = b_0. \quad (21)$$

Таким образом, видно, что исключённый объём непосредственно связан с парным взаимодействием свободных молекул [4]. Интересно отметить, что в работе [4] бездоказательно утверждается, что при низких температурах коэффициент $B_f(T)$ и, следовательно, b_0 становится отрицательным, на основании чего её авторы делают вывод об ограниченности концепции исключённого объёма.

2. ТРОЙНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Хорошо известно, что роль тройных взаимодействий в обычных газах в стандартных условиях ещё менее значительна, чем двойных. Это можно наглядно продемонстрировать сравнением кривых, соответствующих вириальному уравнению состояния (1), укороченному до одного, двух и трёх первых вириальных членов. Графики этих кривых, соответствующие, например, газовой фазе водяного пара при комнатной температуре, совпадают друг с другом с точностью до толщины линии. Относительное отличие в углах наклона первой от второй и второй от третьей кривой составляет всего около 10^{-4} и $3 \cdot 10^{-9}$ соответственно. Отличие кривых становится заметным лишь при очень больших давлениях, которые для водяного пара достижимы при высоких температурах вблизи и выше критической температуры. Тут уместно отметить известный факт, что вириальное уравнение состояния, усечённое после члена с третьим вириальным коэффициентом, описывает имеющиеся экспериментальные данные в пределах их погрешностей до давлений порядка 20 атм [8].

По аналогии с димером, тример образуются в результате столкновительного взаимодействия трёх мономеров. Данный процесс происходит последовательно за несколько соударений. Сначала должен образоваться метастабильный димер, который после перехода в связанное состояние может присоединить к себе за счёт ван-дер-ваальсовских сил ещё один мономер, образуя метастабильный тример. Присоединение третьего мономера к димеру, находящемуся в метастабильном состоянии, тоже теоретически возможно, но гораздо менее вероятно.

Несмотря на то, что реакция образования тримера из мономеров идёт в два этапа через образование димера, константа равновесия тримеров по аналогии с константой димера может быть определена как

$$K_3^c = \frac{n_t}{n_m^3}, \text{ или } K_3^p = \frac{p_t}{p_m^3} = K_3. \quad (22)$$

Константа равновесия тримеров, как и димеров, является функцией температуры.

Для получения связи K_3 с третьим вириальным коэффициентом делаем выкладки, аналогичные (16)–(18), для смеси, состоящей из идеальных мономеров, димеров и тримеров, см. Приложение 1. Из них следует, что

$$C(T) = b_0^2 - b_0 K_2 RT + 4K_2^2 (RT)^2 - 2K_3 (RT)^2. \quad (23)$$

Совпадение первых трёх членов в правой части уравнения (23) с коэффициентом при $1/V^2$ в (17) подтверждает то, что эта часть третьего вириального коэффициента и, следовательно, тройных взаимодействий в газе обусловлена взаимодействием только мономеров и димеров. По аналогии с парными взаимодействиями, всевозможные тройные взаимодействия разделяются в соответствии со слагаемыми выражения (23) на тройное столкновительное взаимодействие свободных мономеров, столкновительное взаимодействие свободного мономера со свободным димером, взаимодействие двух димеров (по-видимому, сюда входят такие соударения двух димеров, в результате которых образуется тример и мономер) и, наконец, образование тримеров. Следует отметить, что в газе в состоянии термодинамического равновесия тримеры, как и димеры, могут находиться как в связанных, так и в метастабильных состояниях.

3. ИСКЛЮЧЁННЫЙ ОБЪЁМ

Оценка величины исключённого объёма для водяного пара может быть сделана по константам уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Хорошо известна, см., например, [13], связь b_0 с критическими параметрами газа — давлением p_c и температурой T_c , при которых исчезает различие

между жидкой и газообразной фазой:

$$b_0 = \frac{RT_c}{8p_c}. \quad (24)$$

Значения критических параметров для водяного пара известны, см., например, [8]: $T_c = 647,096$ К, $p_c = 22,0640$ МПа. Их подстановка в (24) даёт постоянное для всех температур значение $b_0 = 30,481$ см³/моль.

Авторы работы [14] приходят к выводу, что исключённый объём, входящий в уравнение Ван-дер-Ваальса, должен рассматриваться не как объём, занимаемый самими молекулами, а как объём, определяемый диапазоном действия сил притяжения, или, другими словами, объём взаимодействия молекул b_a , зависящий, в частности, от их дипольных моментов. Пользуясь экспериментальными данными о состоянии водяного пара, авторы [14] нашли, что объём взаимодействия равен 38,5 см³/моль. Эта величина, как наиболее правдоподобная, использовалась и в работе [15], результаты которой по определению константы равновесия димеров рассматриваются в настоящее время как наиболее достоверные, и в работе [16], в которой константа равновесия димеров рассчитывается современными методами квантовой химии. Однако, идентичность термина «объём взаимодействия», введённого авторами [14], с объёмом, связанным с широко используемым в спектроскопии понятием «сечения взаимодействия» $\sigma = \pi b_e^2$, где b_e — эффективный радиус сечения взаимодействия молекул, часто является причиной недоразумений.

Спектроскопические измерения показывают, см., например, [17], что для полярных молекул объём шара, определяемого радиусом b_e , может в несколько раз превышать b_a . Тем не менее, в современной книге по проявлению столкновительных эффектов в молекулярных спектрах [18] для расширения области применимости традиционных профилей столкновительно уширенных линий предлагается учесть эффект исключённого объёма методом коррекции концентрации газа в виде

$$\tilde{n} = n \left[1 + \left(\frac{5}{12} \pi b_e^3 \right) n \right]. \quad (25)$$

Численный коэффициент при объёме сферы в (25) показывает, что существенным для коррекции концентрации является лишь часть объёма столкновительного взаимодействия, которая составляет примерно 1/3 от её полного объёма. В Приложении 2 продемонстрировано, что, например, для молекул водяного пара при комнатной температуре и атмосферном давлении существенной для наблюдаемых газокинетических свойств является лишь 1/120 часть.

Причиной подобных недоразумений является, по-видимому, не только неудачно использованный термин, но и то, что авторы [14] характеризуют газокинетический объём взаимодействия диапазоном действия сил притяжения, хотя более уместно в этом случае было бы говорить о диапазоне сил отталкивания. Силы притяжения для полярных молекул определяются дипольным полем, которое спадает при удалении от молекулы как $1/r^3$. Даже на больших расстояниях эти силы оказываются достаточно эффективными для изменения за счёт столкновительного взаимодействия вращательного состояния молекулы или фазы её вращения более, чем на π . Это становится понятным при сравнении средней трансляционной кинетической энергии молекулы газа, равной, как известно, $3kT/2$, с энергией, необходимой для изменения её вращательного состояния при столкновении. Известно (см. работу [19] и приведённые в ней ссылки), что при столкновительном взаимодействии полярные молекулы переходят из одного состояния в другое с преимущественным соблюдением правил отбора, справедливых для электродипольных переходов. Поэтому энергия, необходимая для изменения вращательного состояния молекулы при столкновении, может быть оценена по частоте линий вращательного спектра и эквивалентна энергии поглощаемого молекулой кванта излучения при соответствующем переходе. Для водяного пара при комнатной температуре 296 К средняя с учётом статистического веса состояний

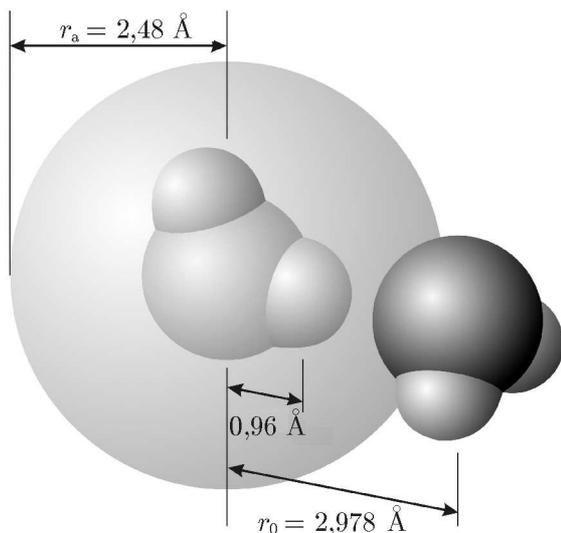
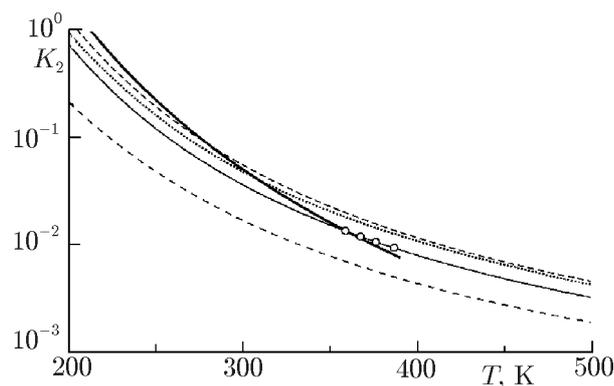


Рис. 3. Взаимное расположение двух молекул воды, соответствующее равновесной структуре димера $(\text{H}_2\text{O})_2$ [22]. Указанное на рисунке расстояние между центрами атомов кислорода и водорода $0,96 \text{ \AA}$ соответствует равновесной структуре H_2O . Сфера с радиусом r_a с центром в центре атома кислорода, который принадлежит входящей в состав димера молекуле-донору, соответствует эффективному исключённому объёму $b_a = 38,5 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для сравнения: радиус сферы, соответствующей спектроскопически определённому сечению взаимодействия, см. Приложение 2, при 296 К составляет $12,2 \text{ \AA}$

частота вращательной линии составляет примерно $7,2 \text{ ТГц}$ или 240 см^{-1} (согласно расчётам с использованием данных HITRAN [20] и формулы (П2.4) Приложения 2, в которой вместо ширины линии использована её частота. Средняя трансляционная кинетическая энергия молекул для этой же температуры соответствует приблизительно 308 см^{-1} . Таким образом, даже части трансляционной энергии молекулы-«возмутителя», которая будет передаваться партнёру по соударению при диполь-дипольном взаимодействии на довольно большом расстоянии, достаточно для того, чтобы «возмущаемая» молекула изменила своё вращательное состояние, что проявится в виде уширения соответствующей спектральной линии. Силы отталкивания, связанные с перекрытием электронных орбиталей взаимодействующих молекул, являются очень короткодействующими. Например, для потенциала Ленарда-Джонса «6–12», который является широко известным и часто используемым приближением для описания взаимодействия неполярных сферических молекул, см, например, [21], сила отталкивания спадает как $1/r^{12}$. Но именно эти силы и определяют расстояние минимального сближения молекул при соударениях [4], а следовательно и величину исключённого объёма, который следует трактовать как эффективный объём взаимодействия молекул, обусловленный силами отталкивания. Именно эти силы обуславливали бы нелинейные газокинетические свойства газов даже в таком гипотетическом случае, когда у молекул отсутствовала бы притягивающая часть потенциала взаимодействия.

Величину радиуса, определяющего такой эффективный объём, можно оценить по равновесному межъядерному расстоянию в димерах, которое соответствует балансу сил притяжения и отталкивания при нулевой температуре. Это расстояние в настоящее время известно с хорошей точностью для многих молекул из спектроскопических экспериментов с низкотемпературными молекулярными пучками. Так, для димера воды, равновесная структура которого показана на рис. 3, это расстояние $r_0 = 2,978 \text{ \AA}$ [22]. Очевидно, что эта величина является верхним пределом для радиуса сферы эффективного газокинетического взаимодействия. Расстояние минимального сближения мономеров несколько меньше равновесного значения. В димере это расстояние зависит от его внутренней энергии, а при соударении свободных молекул оно определяется их суммарной кинетической энергией. Например, для потенциала Ленарда-Джонса «6–12» расстояние минимального сближения составляет от 80 до 85 % от равновесного, см. рис. 2. Отсюда следует, что эффективный радиус сферы взаимодействия молекул воды при больших температурах может быть оценён в $2,38 \div 2,53 \text{ \AA}$, а удельный объём сферы взаимодействия составит $34 \div 41 \text{ см}^3/\text{моль}$, что отлично совпадает с упоминавшимися выше значениями $30,5$ и $38,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, полученными соответственно из решения уравнения Ван-дер-Ваальса при подстановке известных из экспери-

Рис. 4. Константа равновесия димера K_2 в водяном паре, определённая в предшествующих работах. Данные из работы [15] даны кружками (эксперимент) и сплошной линией (экстраполяция по формуле (11) из [15] в предположении, что изменения энтальпии ΔH_2 и энтропии ΔS_2 при образовании димеров не зависят от температуры) и штриховыми линиями, расстояние между которыми соответствует величине статистической неопределённости найденных значений K_2 . Значение, определённое по второму вириальному коэффициенту из работы [23] без учёта исключённого объёма, показано пунктирной линией. Результат расчёта методами квантовой химии [16] показан сплошной жирной линией



ментов значений критических параметров и на основе анализа результатов газокинетических экспериментов [14].

При низких температурах расстояние наименьшего сближения практически не отличается от равновесного межъядерного расстояния димера и соответствующий исключённый объём составляет около $67 \text{ см}^3/\text{моль}$. Из анализа кривых на рис. 2 следует, что расстояние наименьшего сближения при больших температурах практически постоянно, что обусловлено очень быстрым ростом сил отталкивания при сближении молекул. Таким образом, исключённый объём с ростом температуры будет сначала резко, по-видимому экспоненциально, изменяться от примерно 67 до $37 \text{ см}^3/\text{моль}$, а затем очень медленно уменьшаться, практически оставаясь неизменным.

Экспериментальную оценку величины b_0 можно получить, пользуясь уравнением (18), если независимым образом определить значения коэффициентов B и K_2 . Наиболее полную на сегодняшний день компиляцию данных о коэффициенте $B(T)$ для водяного пара можно найти в работе [23]. В диапазоне температур от 350 до 800 К неопределённость коэффициента B составляет, по оценке авторов [23], около 2 %. Вне этого интервала неопределённость растёт; при увеличении температуры до 1200 К она доходит до 10 %, а при уменьшении до 300 К — до 5 %. При экстраполяции на более низкие температуры гарантируется правильное качественное, но не количественное поведение. Величина $K_2(T)$ для водяного пара известна гораздо хуже. Наиболее надёжными источниками информации в настоящее время считаются измерения $K_2(T)$ по его теплопроводности [15], выполненные при четырёх температурах в диапазоне от 358 до 386 К и расчёт методами квантовой химии для интервала температур 190÷390 К [16]. Эти данные хорошо согласуются друг с другом, см. рис. 4. И экспериментальная, и расчётная кривые в области температур эксперимента лежат ниже показанной на этом же рисунке кривой, соответствующей константе равновесия, определённой по второму вириальному коэффициенту, см. уравнение (18), без учёта b_0 . Учёт b_0 делает отличие ещё больше. Это означает, что определённая таким способом величина b_0 будет иметь отрицательные значения.

Чтобы объяснить данный результат, проанализируем неопределённость величины $K_2(T)$. Авторы обеих работ [15] и [16] не делают никаких оценок. Однако неопределённость экспериментальных значений K_2 может быть выражена через аналитически связанные с константой K_2 (см. уравнение (11) работы [15]) изменения энтальпии ΔH_2 и энтропии ΔS_2 при образования димера и их ошибки, величины которых подробно анализируются в работе [15]. Такая оценка показывает, что неопределённость значений K_2 , измеренных в работе [15], составляет 75÷100 %. Это означает, что в пределах погрешности измерений данные [15] хорошо согласуются со значениями $K_2(T)$, полученными из второго вириального коэффициента.

Несколько заниженное значение $K_2(T)$, полученное в работе [16] в области температур эксперимента [15], можно объяснить тем, что в расчётах не учитывались метастабильные состояния димера. Фактически в этой работе рассчитывается значение $K_b(T)$. Однако число метастабильных состояний может быть значительным, особенно в верхней части рассматриваемого интервала температур [7, 29], а они дают вклад во второй вириальный коэффициент [4]. Принцип измерения K_2 в работе [15] автоматически учитывает вклад не только связанных, но и части метастабильных состояний. Только те метастабильные состояния димера, время жизни которых меньше времени между соударениями, не дадут вклада в теплопроводность. Однако они дадут вклад во второй вириальный коэффициент. Это также объясняет несколько заниженные значения K_2 , полученные в эксперименте [15].

Следует также отметить, что, согласно приведённым выше оценкам, вклад b_0 в K_2 при $360 \div 370$ К весьма мал и составляет величину порядка 10 %.

Приведённые рассуждения показывают, что оценка величины b_0 таким способом не может быть сделана из-за недостаточной точности, с которой в настоящее время известно значение $K_2(T)$.

На основании проделанного анализа мы решили использовать в дальнейшем для всех температур значение $b_0 = b_a = 38,5$ см³/моль, полученное в работе [14] и соответствующее приведённым выше оценкам. Радиус, соответствующий такому эффективному исключённому объёму, есть $r_a = 2,48$ Å. Сфера, отвечающая этому радиусу в сравнении с условной формой молекул мономера и димера воды, показана на рис. 3.

4. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ДИМЕРОВ И ТРИМЕРОВ

Если пренебречь разделением молекул по связанным и метастабильным состояниям, то соотношение между константой равновесия димеров и вторым вириальным коэффициентом следует из выражения (18):

$$K_2(T) = \frac{b_0 - B(T)}{RT}, \quad (26)$$

а константа равновесия тримеров может быть найдена из (23):

$$K_3(T) = - \frac{C(T) - b_0^2 + b_0 K_2 RT - 4K_2^2 (RT)^2}{2(RT)^2}. \quad (27)$$

Как отмечалось в предыдущем разделе, величина $B(T)$ для водяного пара при температурах выше комнатной известна довольно хорошо [23]. Подобная компиляция для $C(T)$, насколько мы знаем, не делалась. Однако, значения $B(T)$ и $C(T)$ могут быть определены по данным параметра pV/T состояния газа следующим образом.

С учётом того, что молярная концентрация ρ_m связана с молярным объёмом соотношением $\rho_m = 1/V_m$, уравнение (1) можно записать в виде

$$\frac{p}{\rho_m RT} = 1 + B(T)\rho_m + C(T)\rho_m^2 + \dots \quad (28)$$

Тогда коэффициенты $B(T)$ и $C(T)$ могут быть найдены через, соответственно, первую и вторую частные производные от левой части уравнения (28) по молярной концентрации:

$$B(T) = \lim_{\rho_m \rightarrow 0} \left[\frac{d}{d\rho_m} \left(\frac{p}{\rho_m RT} \right) \right], \quad C(T) = \frac{1}{2} \lim_{\rho_m \rightarrow 0} \left[\frac{d^2}{d\rho_m^2} \left(\frac{p}{\rho_m RT} \right) \right]. \quad (29)$$

Наиболее полная компиляция известных термодинамических характеристик водяного пара сделана в работе [8]. Данные, полученные в ней, считаются в настоящее время эталонными. В численном виде они могут быть извлечены из общедоступной базы данных NIST Chemistry Webbook [24] в интервале температур $273 \div 1275$ К и давлений от 0 до 1 000 МПа, т. е. примерно 9 869 атм. Относительная неопределённость данных, согласно описанию, составляет менее 0,1 %. Программа базы данных [24] для каждой заданной температуры позволяет рассчитать положения до двухсот точек (p, ρ_m) с числом значащих цифр до 12. Этого вполне достаточно для аппроксимации этих точек полиномом шестого–восьмого порядка и однозначного вычисления значений B и C по формулам (29) с помощью стандартных расчётных программ. Шаг по температуре в 10 К оказался достаточным для аппроксимации температурной зависимости $B(T)$ и $C(T)$ во всём вышеуказанном интервале степенной функцией вида

$$F_1(T) = \left(\frac{100}{T}\right)^s \sum_{i=0}^9 a_i T^i, \quad (30)$$

где a_i — постоянные коэффициенты, $s = 6$ для $B(T)$ и $s = 9$ для $C(T)$. Применение такой функции в отличие от аппроксимирующей функции, использованной в работе [23], позволяет избавиться от проблемы выбора начальных значений варьируемых коэффициентов и добиться более точного описания данных. Степень полинома и число значащих цифр в коэффициентах выбирались таким образом, чтобы относительное отклонение функции от найденных вышеописанным способом значений B и C не превышало относительную точность исходных термодинамических данных 0,1 %. Коэффициенты, найденные в результате подгонки функции (30) к значениям B и C , приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимирующей функции (30) для $B(T)$ и $C(T)$

	$B(T)$, см ³ /моль	$C(T)$, см ⁶ /моль ²
s	6	9
a_0	$-7,804242 \cdot 10^6$	$-5,2331832 \cdot 10^{11}$
a_1	$8,345651 \cdot 10^4$	$4,0791610 \cdot 10^9$
a_2	$-4,212794 \cdot 10^2$	$-1,7322727 \cdot 10^7$
a_3	$1,242946 \cdot 10^0$	$4,6636033 \cdot 10^4$
a_4	$-2,409822 \cdot 10^{-3}$	$-8,3911426 \cdot 10^1$
a_5	$3,017768 \cdot 10^{-6}$	$1,0171702 \cdot 10^{-1}$
a_6	$2,518957 \cdot 10^{-9}$	$-8,0946594 \cdot 10^{-5}$
a_7	$1,350628 \cdot 10^{-12}$	$4,1124096 \cdot 10^{-8}$
a_8	$-4,134191 \cdot 10^{-16}$	$-1,2609901 \cdot 10^{-11}$
a_9	$5,530774 \cdot 10^{-20}$	$1,9229771 \cdot 10^{-15}$

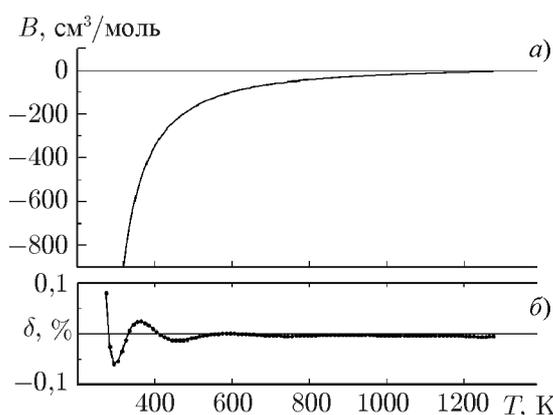


Рис. 5. Второй вириальный коэффициент уравнения состояния водяного пара, полученный в данной работе на основе данных [23, 24]. Панель (а) — зависимость от температуры. Панель (б) — процентное отличие δ полученных значений от аппроксимирующей функции (30) с коэффициентами из табл. 1

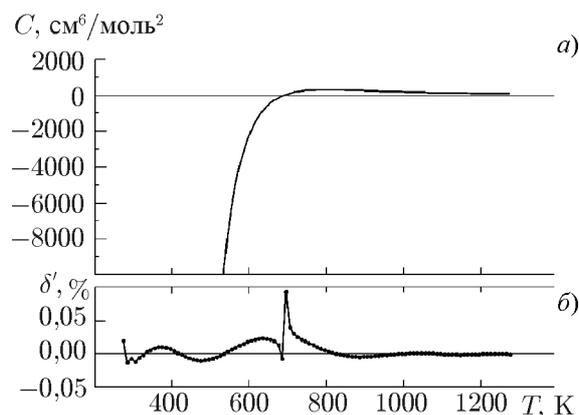


Рис. 6. Третий вириальный коэффициент уравнения состояния водяного пара, полученный в данной работе на основе данных [23, 24]. Панель (а) — зависимость от температуры. Панель (б) — процентное отличие δ' полученных значений от аппроксимирующей функции (30) с коэффициентами из табл. 1

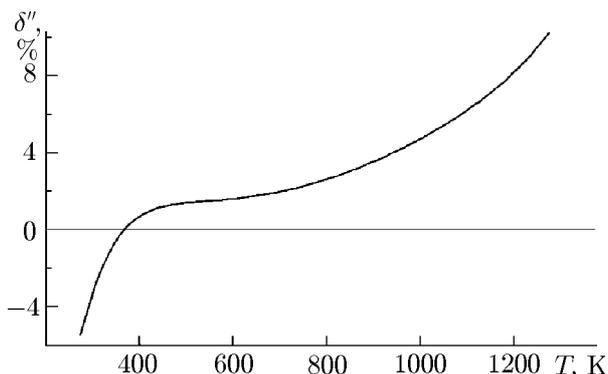


Рис. 7. Процентное отличие δ'' аппроксимации $B(T)$ от результата работы [23]

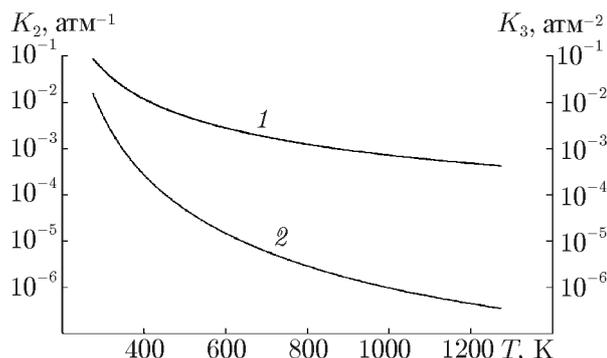


Рис. 8. Константы равновесия димеров (кривая 1) и тримеров (кривая 2) в водяном паре, полученные в данной работе

Зависимость полученного таким образом второго вириального коэффициента от температуры показана на рис. 5. В его нижней части точками показано процентное отличие значений B , рассчитанных по формуле (30), от соответствующих значений, определённых по термодинамическим данным. Аналогичные зависимости для $C(T)$ представлены на рис. 6.

Приведённые графики $B(T)$ и $C(T)$ хорошо согласуются с аналогичными кривыми, изображёнными на рис. 7.19 и 7.20 работы [8], что подтверждает правильность найденных значений B и C . Отметим, что определённая в данной работе аппроксимирующая функция даёт качественно правильные зависимости при экстраполяции как на значительно более низкие, так и на более высокие температуры до примерно 1 800 К для $B(T)$ и до примерно 1 400 К для $C(T)$.

Таблица 2. Коэффициенты функции (31) для констант равновесия димеров и тримеров в водяном паре

	$K_2(T), \text{атм}^{-1}$	$K_3(T), \text{атм}^{-2}$
c_0	$2,1833 \cdot 10^3$	$4,3410 \cdot 10^3$
c_1	$-1,2660 \cdot 10^1$	$-2,4395 \cdot 10^1$
c_2	$1,2122 \cdot 10^{-2}$	$2,3617 \cdot 10^{-2}$
c_3	$-1,6900 \cdot 10^{-5}$	$-3,3435 \cdot 10^{-5}$
c_4	$1,0485 \cdot 10^{-8}$	$2,1021 \cdot 10^{-8}$
c_5	$-2,4717 \cdot 10^{-12}$	$-4,9974 \cdot 10^{-12}$

На рис. 7 приведено относительное отличие нашей аппроксимации $B(T)$ от результата работы [23]. Вид кривой в точности соответствует описанию неопределённости аппроксимации в работе [23]. Это свидетельствует о том, что авторы [23] оценивали точность своей аппроксимации таким же образом. Поэтому для последующих расчётов коэффициентов K_2 и K_3 по формулам (26) и (27) были использованы полученные нами данные о $B(T)$, которые значительно более точно соответствуют эмпирическим данным [8, 24].

Результаты расчётов констант равновесия димеров и тримеров по формулам (26) и (27) представлены на рис. 8.

Для получения аналитических выражений, соответствующих зависимостям K_2 и K_3 от температуры, применялась аппроксимирующая функция $F_2(T)$, аналогичная использованной в работе [16] для параметризации K_2 :

$$F_2(T) = \exp \left[\left(\sum_{i=0}^5 c_i T^i \right) / T \right]. \tag{31}$$

Коэффициенты c_i , определённые в результате аппроксимации полученных зависимостей $K_2(T)$ и $K_3(T)$ функцией (31), приведены в табл. 2. Степень аппроксимирующего полинома для K_2 и K_3 и число значащих цифр в его коэффициентах были выбраны как результат компромисса между наиболее точным соответствием полученным значениям и адекватным поведением функции при экстраполяции на более высокие и низкие температуры. Для коэффициента K_2 в

диапазоне температур $273 \div 1275$ К отклонение аппроксимирующей функции (31) от полученных значений не превышает 0,8 %. Оно нарастает до 10 % при экстраполяции вниз до 200 К и вверх до 1500 К. Для коэффициента K_3 в диапазоне $273 \div 1275$ К отклонение не превышает 1,7 % и увеличивается до 10 % при экстраполяции вниз до 207 К и вверх до 1440 К. Следует отметить, что результат экстраполяции в этом случае сравнивается со значениями K_2 и K_3 , полученными на основе значений B и C , также являющихся результатом экстраполяции функции (30).

5. ОБСУЖДЕНИЕ И ИТОГИ

Многие авторы, см., например, [15, 25], отмечают, что разделение водяного пара на мономеры, димеры и т. д. довольно условно. Это связывается с тем, что из-за наличия метастабильных состояний в газе существует всевозможное многообразие форм двойных, тройных и т. д. молекул от долгоживущих жёстко связанных водородными связями димеров, тримеров и т. д., имеющих чётко определённую пространственную структуру до, например, частичного орбитирования одной молекулы вокруг другой при столкновении. Последнее тоже может быть названо очень короткоживущим димером. Деление на стабильные и метастабильные состояния, следующее из сравнения полной внутренней энергии молекулярного комплекса с энергией диссоциации по связи между мономерами, входящими в его состав [4], является чётким тоже только с математической точки зрения. Дело в том, что если димер или тример образованы многоатомными молекулами, то полная внутренняя энергия такого комплекса может значительно превышать энергию его диссоциации и быть распределённой по многим колебательным и вращательным степеням свободы входящих в его состав мономеров. Время жизни комплекса в таком метастабильном состоянии может быть намного больше среднего времени между соударениями, и, следовательно, его как спектроскопические, так и термодинамические свойства будут в точности такими же, как у жёстко связанного комплекса.

Естественно, что при повышении температуры число метастабильных состояний, а следовательно и размытость грани между мономерами и их комплексами увеличиваются. Тем не менее, анализ спектров паров воды в равновесных условиях при температуре 650 К и давлении от 5 до 130 атм [9] показал, что даже при таких экстремальных параметрах, более типичных для паровых машин, чем для земных условий, в наблюдаемом спектре могут быть выделены вклады мономеров, димеров и тримеров.

Представляет интерес сравнить значения констант равновесия, полученные из анализа этих высокотемпературных спектров, с тем, что дают расчёты данной работы. Экспериментальные значения K_2 и K_3 составляют для димера и тримера $0,87 \cdot 10^{-3}$ атм $^{-1}$ и $2,2 \cdot 10^{-6}$ атм $^{-2}$ соответственно, а расчётные — $2,19 \cdot 10^{-3}$ атм $^{-1}$ и $9,06 \cdot 10^{-6}$ атм $^{-2}$. Напомним, что вычисленные в данной работе величины констант равновесия являются оценками их верхних границ, поскольку они включают в себя суммарный вклад как связанных, так и всех метастабильных состояний двойных и тройных молекул. А константы, полученные из наблюдаемых спектров, учитывают все связанные и лишь часть метастабильных состояний. В соответствии с этим экспериментальные значения примерно в 2,5 и 4 раза меньше расчётных для димеров и тримеров соответственно, что может считаться очень хорошим согласием.

Следует отметить, что в обычных условиях, например в атмосфере при температуре 20,5 °С и относительной влажности 50 %, количество водяных комплексов очень мало. Парциальное давление паров воды составляет около 9 Торр. При этом парциальное давление димеров и тримеров равно по нашим оценкам 5 мТорр и 11 мкТорр соответственно. Тем не менее, сравнительный анализ интенсивности спектра димера и наблюдаемого поглощения показывает, что именно димерами воды обусловлена практически вся наблюдаемая в экспериментах квадратичная по влажности

часть континуального поглощения атмосферы в миллиметровом диапазоне длин волн [26–28] и значительная часть этого поглощения в инфракрасном диапазоне [7]. Из оценок интенсивности спектра поглощения димера также следует, что спектр разрешённых вращательных переходов связанного димера воды в близких к атмосферным равновесным термодинамическим условиях может быть измерен с помощью существующих спектрометров [30].

В заключение кратко перечислим основные итоги работы.

Проанализирована связь столкновительного взаимодействия молекул с коэффициентами вириального уравнения состояния газа. Выведены аналитические выражения, связывающие второй и третий вириальные коэффициенты с константами равновесия димеров и тримеров и исключённым объёмом, интерпретируемым как эффективный объём, который характеризует диапазон действия молекулярных сил расталкивания и связан со столкновительным взаимодействием свободных мономеров. Полученные в работе результаты применены для определения параметров, характеризующих столкновительное взаимодействие молекул водяного пара. В частности, сделана оценка величины исключённого объёма и его температурной зависимости; выполнена эмпирическая параметризация второго и третьего вириальных коэффициентов в диапазоне температур от 273 до 1273 К. Показано, что представленная в этой работе параметризация второго вириального коэффициента более, чем на порядок точнее соответствует эмпирическим термодинамическим данным состояния водяного пара, чем предшествующая. Параметризация третьего вириального коэффициента, насколько известно авторам, ранее не проводилась. С использованием найденных вириальных коэффициентов и величины исключённого объёма параметризованы температурные зависимости констант равновесия димеров и тримеров воды, включающие суммарный вклад связанных и метастабильных состояний, что может быть использовано в качестве оценок как при интерпретации экспериментальных данных, так и при различных расчётах.

Авторы выражают благодарность А. А. Вигасину за многочисленные продолжительные и плодотворные беседы по тематике представленной работы.

Работа выполнена при частичной поддержке РАН, РФФИ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракты П1110, П2318, 02.740.11.0732, 14.740.11.0348 и 14.740.11.1208), INP (CNRS, проект PEPS-PTI) и SSER (грант STCP-CN-RU).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Вывод аналитической связи коэффициентов в вириальном уравнении состояния с константами равновесия K_2 , K_3 и b_0

Считаем, что газ в равновесии является смесью идеальных мономеров, димеров и тримеров. Взаимодействие свободных молекул учитываем за счёт введения эффективного исключённого объёма b_0 . Уравнение состояния такого газа имеет вид

$$p(V - b_0) = (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3) RT,$$

где мономер, димер и тример обозначаются индексами 1, 2 и 3 соответственно.

Количество вещества в молях даётся формулой

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{M} = \frac{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 + \nu_3 M_3}{M} = \frac{\nu_1 M_1 + \nu_2 2M_1 + \nu_3 3M_1}{M_1} = \nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3.$$

Переходя к молярным концентрациям, получаем

$$n_1 = \frac{\nu_1}{V}, \quad n_2 = \frac{\nu_2}{V}, \quad n_3 = \frac{\nu_3}{V}, \quad n = n_1 + 2n_2 + 3n_3, \quad (\text{П1.1})$$

$$p \left(1 - \frac{b_0}{V} \right) = (n_1 + n_2 + n_3) RT. \quad (\text{П1.2})$$

Определим константы равновесия как

$$K_2 = K_2^c = \frac{n_2}{n_1^2}, \quad K_3 = K_3^c = \frac{n_3}{n_1^3}, \quad ^1$$

тогда из (П1.1) имеем

$$n = n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3 = n(n_1), \quad (\text{П1.3})$$

а из (П1.2) получаем

$$\frac{p}{RT} = \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{1 - b_0/V}. \quad (\text{П1.4})$$

Для одного моля исходного газа мономеров, когда $V = V_m$, $n = 1/V_m$ и из (П1.4) и (П1.3) получаем, что

$$\begin{aligned} \frac{pV_m}{RT} &= \frac{p}{RT} \frac{1}{n} = \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{(1 - b_0/V_m)(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)} = \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{(1 - b_0 n)(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)} = \\ &= \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{[1 - b_0(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)](n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)} = F(n_1). \end{aligned} \quad (\text{П1.5})$$

Величину n_1 можно выразить через n из уравнения 3-й степени (П1.3), подставить в (П1.5) и разложить полученное соотношение по степеням n или можно воспользоваться обратной функцией согласно очевидным равенствам $n = f(n_1)$, $n_1 = f^{-1}(n)$.

По определению разложения в ряд

$$F[n_1(n)] = F[n_1(n)] \Big|_{n=0} + \frac{dF}{dn} \Big|_{n=0} n + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dn^2} \Big|_{n=0} n^2 + \dots$$

По правилам взятия производных от сложной функции имеем

$$\frac{dF[n_1(n)]}{dn} = \frac{dF(n_1)}{dn_1} \frac{dn_1}{dn} = \frac{dF}{dn_1} \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1}, \quad (\text{П1.6})$$

$$\frac{d^2 F[n_1(n)]}{dn^2} = \frac{d}{dn} \left[\frac{dF}{dn_1} \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right] = \frac{d^2 F}{dn_1^2} \frac{dn_1}{dn} \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} + \frac{dF}{dn_1} \frac{d}{dn} \left[\left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right] =$$

¹ Отметим, что принятое здесь для упрощения последующих выражений обозначение констант равновесия отличается от того, которое использовалось в тексте статьи, где они определялись через парциальные давления. Очевидно, что в используемом здесь приближении, когда пар рассматривается как смесь идеальных мономеров, димеров и тримеров, константы, определённые через концентрации и через давления, однозначно связаны друг с другом вследствие формулы $pV = \nu RT$, из которой следует, что $n = p/(RT)$. Таким образом, $K_2^c = K_2^p RT$, $K_3^c = K_3^p (RT)^2$.

$$\begin{aligned}
&= \frac{d^2 F}{dn_1^2} \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-2} + \frac{dF}{dn_1} \frac{d}{dn_1} \left[\left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right] \frac{dn_1}{dn} = \\
&= \frac{d^2 F}{dn_1^2} \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-2} + \frac{dF}{dn_1} \frac{d}{dn_1} \left[\left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1} \right] \left(\frac{dn}{dn_1} \right)^{-1}. \quad (\text{П1.7})
\end{aligned}$$

Таким образом, нахождение коэффициентов разложения функции F по степеням n сводится к взятию частных производных от функций $F(n_1)$ и $n(n_1)$ по n_1 , что не представляет сложности:

$$\frac{dn}{dn_1} = 1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2, \quad (\text{П1.8})$$

$$\begin{aligned}
\frac{dF}{dn_1} &= \frac{\frac{d}{dn_1} (n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3)}{(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2} - \\
&\quad - \left\{ \frac{d}{dn_1} [1 - b_0 (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)] (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) \right\} \times \\
&\quad \times \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{[(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2]^2} = \\
&= \frac{n_1 + 2K_2 n_1 + 3K_3 n_1^2}{(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2} - \\
&\quad - [1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2 - 2b_0 (1 + 4K_2 n_1 + 9K_3 n_1^2) (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)] \times \\
&\quad \times \frac{n_1 + K_2 n_1^2 + K_3 n_1^3}{[(n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3) - b_0 (n_1 + 2K_2 n_1^2 + 3K_3 n_1^3)^2]^2}. \quad (\text{П1.9})
\end{aligned}$$

Выражение для второго вириального коэффициента $B = dF/dn|_{n=0}$ получается при подстановке (П1.9) и (П1.8) в (П1.6) и устремлении n_1 к нулю, поскольку при $n \rightarrow 0$ концентрация $n_1 \approx n$. В результате получается выражение, идентичное найденному в работе [4]:

$$B = b_0 - K_2.$$

Аналогично вычисляем $d^2 F/dn_1^2$, подставляем результат вместе с (П1.8) и (П1.9) в (П1.7) и при устремлении n_1 к нулю получаем искомое выражение для третьего вириального коэффициента:

$$C = \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dn^2} \Big|_{n=0} = b_0^2 + 4K_2^2 - b_0 K_2 - 2K_3.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Соотношение между спектроскопическим и газокинетическим объёмом взаимодействия молекул водяного пара

Спектроскопическое сечение взаимодействия может быть довольно точно определено по измерению ширин спектральных линий $\Delta\nu$, как [17]:

$$\sigma = \pi b_e^2 = \frac{2\pi \Delta\nu}{nv}, \quad (\text{П2.1})$$

где n — концентрация, v — скорость молекул. Выражая n через давление, применяя приближение идеального газа, используя для скорости известное из распределения Максвелла выражение для средней тепловой скорости и переходя от ширины линии к независящему от давления параметру столкновительного уширения $\gamma = \Delta\nu/p$, получаем

$$\sigma = \gamma \sqrt{\pi^3 m k T / 2}. \quad (\text{П2.2})$$

Объём, в котором происходит взаимодействие молекул, приводящее к уширению спектральных линий, есть

$$\frac{4}{3} \pi b_e^3 = \gamma^{3/2} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{k T m \pi}{2} \right)^{3/4}. \quad (\text{П2.3})$$

Вся информация, необходимая для определения величины этого объёма, в случае водяного пара при комнатной температуре может быть найдена, например, в базе спектроскопических данных HITRAN [20]. Необходимо учесть, что столкновительное уширение каждой спектральной линии есть результат усреднённого по времени взаимодействия молекул, находящихся в квантовых состояниях, соответствующих нижнему и верхнему энергетическим уровням перехода, со всеми остальными молекулами газа. Входящий в формулу (П2.3) усреднённый по всему ансамблю молекул газа параметр столкновительного уширения найдём как среднее значение этого параметра по всем вращательным линиям основного колебательного состояния, рассчитанное со статистическим весом, равным населённости нижнего уровня соответствующего вращательного перехода с учётом фактора вращательного вырождения:

$$\gamma = \frac{\sum_i \gamma_i (2J_i + 1) \exp[-E_i^{\text{low}} / (kT)]}{\sum_i (2J_i + 1) \exp[-E_i^{\text{low}} / (kT)]}, \quad (\text{П2.4})$$

где J — квантовое число, соответствующее полному вращательному моменту в нижнем состоянии, а E^{low} — энергия нижнего уровня вращательного перехода. Пренебрежение возбуждёнными колебательными состояниями оправдано тем, что при комнатной температуре они практически не заселены. Фактор Больцмана для населённости самого низколежащего колебательного состояния H_2O составляет всего 0,0004.

Сделанная таким образом оценка величины спектроскопически определённого объёма столкновительного взаимодействия молекул водяного пара при 296 К и атмосферном давлении даёт величину порядка $4600 \text{ см}^3/\text{моль}$, что почти в 120 раз больше, чем объём взаимодействия $38,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, определённый газокинетическими методами в работе [14]. Соответствующий радиус сечения взаимодействия оказывается почти в 5 раз больше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982.
2. Лукреций К. О природе вещей: Пер. Ф. А. Петровского. М.: Изд-во АН СССР, 1946. Кн. 2. Стихи 333–477.
3. Jones J. E. // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1924. V. 106. P. 441.
4. Storgyn D. E., Hirschfelder J. O. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1531.
5. Calo J. M., Brown J. H. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3931.
6. Vigasin A. A. // NATO ARW Proc. Ser. Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere. Dordrecht: Kluwer Academic, 2003.

7. Ptashnik I. V., Shine K. P., Vigin A. A. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2011. V. 112. P. 1286.
8. Wagner W., Pruss A. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. V. 31 P. 387.
9. Tretyakov M. Yu., Makarov D. S. // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 134. Art. no. 084306.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1988.
11. Fowler R. H., Guggenheim E. A. *Statistical thermodynamics.* Cambridge University Press, 1939.
12. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
13. Матвеев А. Н. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. Гл. 4.
14. Hirschfelder J. O., McClure F. T., Weeks I. F. // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. P. 201.
15. Curtiss L. A., Frurip D. J. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 2703.
16. Scribano Y., Goldman N., Saykally R. J., Leforestier C. // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 5411.
17. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. Гл. 13.
18. Hartman J. M., Boulet C., Robert D. // *Collisional effects on molecular spectra.* Elsevier, 2008. P. 48.
19. Daly P. W., Oka T. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. P. 3272.
20. Rothman L. S., Gordon I. E., Barbe A., et al. // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.* 2009. V. 110. P. 533. <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN>.
21. Buldyreva J., Lavrentieva N., Starikov V. Collisional line broadening and shifting of atmospheric gases. London: Imperial Colledge Press, 2011. Ch. 2.
22. Keutsch F. N., Goldman N., Harker H. A., et al. // *Mol. Phys.* 2003. V. 101 P. 3477.
23. Harvey A. H., Lemmon E. W. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2004. V. 33. P. 369.
24. NIST Chemistry WebBook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
25. Suhm M. A. // *Science.* 2004. V. 304. P. 823.
26. Scribano Y., Leforestier C. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. Art. no. 234301.
27. Крупнов А. Ф., Третьяков М. Ю. // *Оптика атмосферы и океана.* 2009. Т. 22. С. 107.
28. Koshelev M. A., Serov E. A., Parshin V. V., Tretyakov M. Yu. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2011. V. 112. P. 2704.
29. Vigin A. A. // *Mol. Phys.* 2010. V. 108. P. 2309.
30. Крупнов А. Ф., Tretyakov M. Yu., Leforestier C. // *J. Quant. Spectr. Radiat. Transf.* 2009. V. 110. P. 427.

Поступила в редакцию 22 июня 2011 г.; принята в печать 28 октября 2011 г.

THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM STATE OF WATER VAPOR AND THE COLLISIONAL INTERACTION OF MOLECULES

M. Yu. Tret'yakov, E. A. Serov, and T. A. Odintsova

We consider all kinds of double and triple collisional interactions of molecules in a gas. Relation of the coefficients of the virial equation of state with dimer and trimer equilibrium constants is analyzed. Quantitative estimation of "excluded volume" for water vapor is made. The volume is interpreted as an effective volume, which is characterized by the range of molecular repulsion forces and is related to the collisional interaction of free monomers. Empiric data on water vapor in thermodynamic equilibrium are used for determination of the second and third virial coefficients, which serve as the basis for an upper limit estimation of the dimer and trimer equilibrium constants in the temperature range 273–1273 K.