

Sažetak

U svom radu

Kratak pregled povijesnog razvoja statističke fizike

Prve teorije o toplinskim pojavama zasnivale su se na shvaćanju topline kao fluida bez težine i bilo je potrebno dosta vremena da se uvidi suština toplinskih pojava. Osnivačem mehaničke teorije topline smatra se Lomonosov (1711-1765), koji je sredinom 18.stoljeća prvi postavio teoriju da se toplina nalazi u unutrašnjem kaotičkom kretanju materije. Međutim tek je Clausius (1822-1888) pristupio sistematskoj razradi mehaničke teorije topline, stvorivši kinetičku teoriju plinova (1850), čime je započeo razvoj statističke fizike. Osim toga, on je prvi formulirao zakone termodinamike, uvodeći pojmove unutrašnje energije i entropije. Skoro u isto vrijeme Maxwell (1831-1879) je povezao kinetičku teoriju plinova sa matematičkom teorijom vjerovatnosti i tako je dobio poznati zakon raspodjele brzina molekula idealnog plina. Ovim rezultatima učinjen je bitan korak ka općoj formulaciji statističke fizike.

Nastavljajući ispitivanja svojih prethodnika, Boltzmann (1844-1906) je dao statističku interpretaciju drugog zakona termodinamike, dajući termodinamičkim pojavama jasan mehanički smisao. Uopćavajući ranije rezultate, došao je do općeg zakona raspodjele čestica bilo kojeg izoliranog sustava po energijskim stanjima, čime je formulirao osnovne zakone klasične statistike. Ubrzo potom Gibbs (1839-1903) je nastavio slična ispitivanja na sustavima koji su u slabom toplinskom kontaktu sa okolinom i za takve sustave dobio odgovarajući opći zakon raspodjele čestica po energijskim stanjima. Na osnovu ovih rezultata dao je i statistički dokaz zakona termodinamike, uvodeći strogo termodinamičke pojmove na statistički način, čime je termodinamika postala prirodni dio statističke fizike. Tako je radovima Boltzmannova i Gibbsa izrađena klasična statistička fizika.

Najzad, polazeći od osnovnih principa kvantne teorije, Bose (1858-1937) i Einstein (1879-1955) su 1924.godine formulirali statistiku koja se bazira na pretpostavci da se identične čestice ne mogu međusobno razlikovati. Nešto kasnije Fermi (1901-1954) i Dirac (1902-) su 1926.godine formulirali statistiku koja pored navedene pretpostavke uzima i Pauliev princip zabrane kao postulat. Na osnovu ovih dviju kvantnih statistika uspješno je objašnjen čitav niz kvantnih pojava, koje dolaze do izražaja na vrlo niskim temperaturama.¹

1. TERMODINAMIKA

1.1.Uvod

U termodinamičkim razmatranjima osobine tvari fenomenološki se opisuju nizom veličina kao što su volumen V , tlak P , temperatura T , unutrašnja energija U , entropija S , itd. Nazivamo ih veličinama stanja ili termodinamičkim parametrima. Termodinamičke parametre dijelimo na ekstenzivne i intenzivne. Ekstenzivni parametri su unutrašnja energija, volumen, entropija, itd. Njihovo je zajedničko svojstvo da postoji linearan odnos između količine tvari i iznosa parametra. Koliko puta povećamo količinu tvari, toliko puta poraste iznos svih svih ekstenzivnih parametara. Ta proporcionalnost ne vrijedi za intenzivne parametre. Iznos intenzivnih parametara neovisan je o količini materije. Od intenzivnih parametara najčešće se u proučavanju termodinamičkih zbivanja susrećemo s tlakom i temperaturom.

Niz termodinamičkih parametara potpuno određuje termodinamičko stanje sustava. Svaki put kada se termodinamički sustav vrati u početno stanje, sve veličine stanja poprimit će odgovarajuće početne vrijednosti. Drugim riječima, proizvoljna funkcija stanja f karakterizirana je svojstvom da je df potpuni diferencijal. Ako je f funkcija dviju varijabli x i y , tada je njezin diferencijal:

$$df = M(x_1, y) dx + N(x_1, y) dy. \quad (1)$$

To će biti totalni diferencijal ako su M i N dani izrazima:

$$M = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad N = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x. \quad (2)$$

Prema tome vrijedi relacija:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y. \quad (3)$$

Integriramo li (1) od početnog do konačnog stanja, dobivamo:

$$\int_1^2 df = f(2) - f(1) \quad (4)$$

Integral je određen vrijednostima funkcije stanja u krajnjim točkama, a ne ovisi o putu integracije. Naravno, iz (4) neposredno proizlazi da je integral po zatvorenom putu jednak nuli:

$$\oint df = 0. \quad (5)$$

Uz funkcije stanja postoje i funkcije procesa. Funkcije procesa su količina topline Q koju sustav izmijeni s okolinom i učinjeni rad A . Za razliku od funkcija stanja, promjene funkcija procesa ovise o putu promjene termodinamičkog stanja. Prema tome diferencijali funkcija procesa nisu potpuni diferencijali.

Među termodinamičkim stanjima posebno mjesto zauzima ravnotežno stanje. Sustav se nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže ako svi parametri pri neizmijenjenim vanjskim uvjetima pokazuju vremensku postojanost.

Moramo uočiti razliku između mehaničkog i termodinamičkog opisa stanja. Mehaničko stanje sustava poznato je ako su određene sve poopćene koordinate i impulsi koji karakteriziraju sustav. Nasuprot ogromnom broju nezavisnih varijabli koje određuju mehaničko stanje sustava, termodinamičko stanje potpuno je određeno sa svega nekoliko nezavisnih parametara. Termodinamički parametri koje mjerimo u eksperimentima javljaju se kao rezultat usrednjenja po velikom broju raznih mehaničkih mikroskopskih stanja.

Prijelazi iz jednog stanja u drugo nazivaju se termodinamičkim procesima ili transformacijama. Specijalno, ako je konačno stanje jednako početnom, tada govorimo o kružnom procesu. Termodinamičke procese dijelimo na reverzibilne i ireverzibilne. Proces je reverzibilan ako se može odvijati ne samo u smjeru $1 \rightarrow 2$, nego i u suprotnom smjeru $2 \rightarrow 1$ preko istih međustanja. U reverzibilnom procesu sustav prolazi kroz niz ravnotežnih stanja. Stvarni termodinamički procesi mogu se samo aproksimativno opisati reverzibilnim procesima. U realnosti zbivaju se ireverzibilni procesi kod kojih je prijelaz $1 \rightarrow 2$ moguć, a obratan prijelaz $2 \rightarrow 1$ zabranjen. Iz početnog termodinamičkog stanja sustav prelazi u stanje termodinamičke ravnoteže, dok se prijelaz u obrnutom smjeru neće dogoditi.²

1.2. Jednadžba stanja

Stanje sustava u termodinamičkoj ravnoteži određeno je nizom termodinamičkih parametara. U najjednostavnijem slučaju, kada je jedini oblik rada povezan s promjenom volumena sustava, osnovni termodinamički parametri su tlak, temperatura i volumen. Osim njih mogu postojati i neki drugi parametri, npr. magnetizacija i električna polarizacija sustava. Termodinamičke parametre ne možemo nezavisno mijenjati. Ako promatramo jednostavne termodinamičke sustave, tada temperatura i volumen plina određuju njegov tlak. Veza između volumena, tlaka i temperature predočena je jednadžbom stanja:

$$p = f(V, T). \quad (6)$$

U magnetskim materijalima u kojima se tokom procesa volumen sustava drži konstantnim, magnetizacija M mijenjat će se promjenama magnetskog polja $\mathcal{H}$ i temperature. Te promjene određene su jednadžbom stanja:

$$M = f(\mathcal{H}, T). \quad (7)$$

Analogno, za dielektrične sustave na stalnom volumenu jednadžba stanja povezuje polarizaciju P , električno polje E i temperaturu:

$$p = f(E, T). \quad (8)$$

Odabrali smo jednostavne primjere u kojima jednadžba stanja daje vezu između tri termodinamičke veličine. To su jednadžbe u kojima dva nezavisna termodinamička parametra određuju treći:

$$z = f(x, y).$$

Diferenciranjem dobivamo:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (9)$$

Često se u toku termodinamičkog procesa jedan parametar drži nepromijenjen. Ako je $z = \text{konst.}$, tada iz relacije (9) nalazimo:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (10)$$

Uzmemo li za osnovne parametre tlak, volumen i temperaturu, relacija (10) dobiva oblik:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1. \quad (11)$$

Parcijalne derivacije u prethodnoj relaciji određuju kako se dva od tri osnovna parametra mijenjaju ako treći držimo konstantnim. Te se promjene izražavaju volumnim koeficijentom termičkog rastezanja:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (12)$$

termičkim koeficijentom tlaka:

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (13)$$

i izotermnim koeficijentom kompresije:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (14)$$

Uvrštavajući (12), (13), i (14) u (11), dolazimo do:²

$$\alpha = \beta \kappa p \quad (15)$$

1.2.1. Jednadžba stanja idealnog plina

Najjednostavnija jednadžba stanja u užem smislu je tzv. jednadžba stanja idealnog plina ili opća plinska jednadžba, definirana izrazima:

$$\begin{aligned}pV &= nRT, \\pV &= RT\end{aligned}\tag{16}$$

gdje je R plinska konstanta. Plinska konstanta jednaka je produktu Boltzmannove konstante k i broja molekula u molu. Uzimajući u obzir da jedan mol sadrži $6,022 \cdot 10^{23}$ molekula i da je Boltzmannova konstanta $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, za plinsku konstantu nalazimo:

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Jednadžba stanja je empirijski izvedena iz ranih mjerenja Roberta Boylea i Edme Mariottea, iskazanih Boyle- Mariotteovim zakonom:

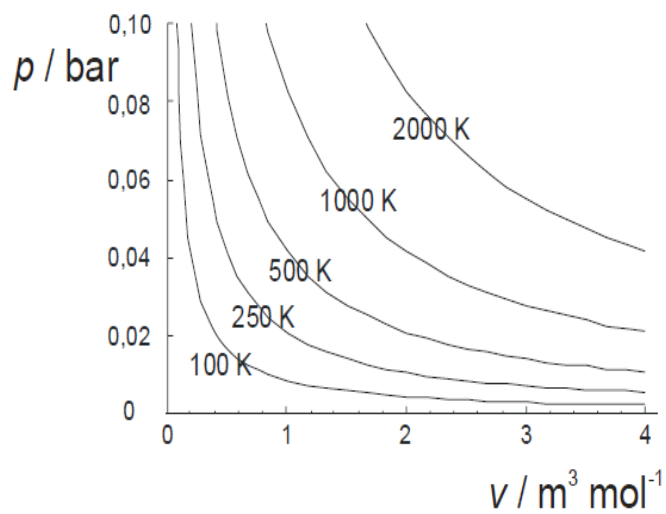
$$(pV)_T = konst,$$

Jacquesa Charlesa i Josepha Louisa Gay- Lussaca, iskazanih Charlesovim ili Gay- Lussacovim zakonom:

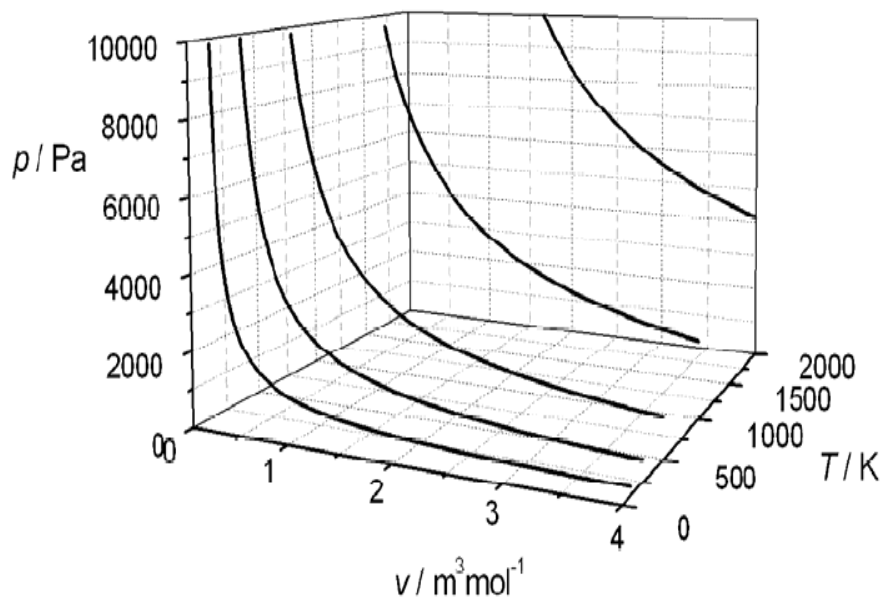
$$\left(\frac{V}{T}\right)_p = konst,$$

te Avogadrovog opažanja da jednaki volumeni svih plinova pri istom tlaku i temperaturi sadrže jednak broj molekula.

Jednadžba stanja idealnog plina može se prikazati u tzv. p-V- dijagramu (slika 1.), ili u trodimenzijskom p-V-T- dijagramu (slika 2.).



Slika 1. p-V- dijagram idealnog plina



Slika 2. p-V-T- dijagram idealnog plina

Jednadžba stanja idealnog plina može se izvesti metodama statističke termodinamike iz modela idealnog plina kao skupa čestica čiji se ukupni volumen može zanemariti u odnosu na ukupni volumen plina, te u kojem se sva međudjelovanja čestica plina (privlačna ili odbojna,

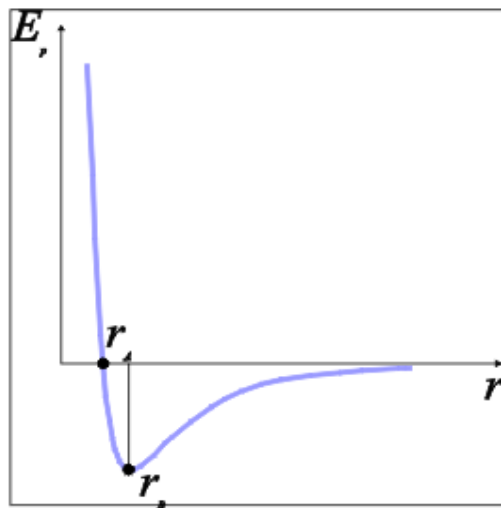
Van der Waalsove interakcije, dipolne interakcije i dr.) mogu zanemariti. Srazovi takvih čestica međusobno i sa stijenka posude potpuno su elastični.

U stvarnosti, realni se plinovi vladaju poput idealnog pri uvjetima koji omogućuju ostvarivanje tih dviju pretpostavki, tj. pri velikim molarnim volumenima (odnosno niskim tlakovima, $p \rightarrow 0$), i pri visokim temperaturama, gdje se potencijalna energija međudjelovanja čestica plina može zanemariti u odnosu na kinetičku energiju gibanja čestica.^{3,4}

1.2.2. Jednadžba stanja realnog plina

Za realne plinove većih koncentracija primjećuje se odstupanje od jednostavne zakonitosti koja vrijedi za idealne plinove. Jednadžba stanja realnog plina mnogo je zamršenija nego u idealnom slučaju. Od velikog broja jednadžbi koje opisuju stanje realnog plina najpoznatija je van der Waalsova jednadžba.

Nizozemski fizičar Johannes Diderik van der Waals je 1873. u svojoj disertaciji o kontinuitetu plinskog i kapljevito stanja izveo prvu empirijsku jednadžbu stanja koja je bila u mogućnosti objasniti pojavu ukapljivanja realnog plina. Za taj je rad 1912. dobio i Nobelovu nagradu za fiziku.



Slika 3. Potencijalna energija dviju molekula kao funkcija međusobne udaljenosti

Da bismo bolje razumjeli kako dolazi do Van der Waalsovih korekcija jednadžbi stanja idealnog plina, pogledajmo tipičnu krivulju zavisnosti potencijalne energije o relativnoj udaljenosti dviju molekula (slika 3.). Na malim udaljenostima molekule se odbijaju jakim silama. Sila je dana gradijentom potencijalne energije, što znači da je za male udaljenosti promatrana krivulja veoma strma. Povezujući pojam molekula s naivnom klasičnom slikom tvrdih kuglica, možemo reći da odbijanje molekula opisuje činjenicu da molekule ne mogu prodrijeti jedna u drugu. Dublje objašnjenje pojavi odbijanja molekula na malim udaljenostima dala je tek kvantna fizika.

Kada se udaljenost molekula poveća na neku kritičnu vrijednost, potencijalna energija pada na nulu, a zatim postaje negativna. Kod određene intermolekularne udaljenosti potencijalna energija dostiže minimalnu vrijednost, a nakon toga raste prema nuli. Naglasimo da su sile u području privlačnog potencijala mnogo manje nego na malim udaljenostima, pa se i odgovarajući dio krivulje potencijalne energije mijenja znatno polaganije.

Jednadžba stanja realnih plinova mora obuhvatiti utjecaj privlačenja i odbijanja molekula. U Van der Waalsovoj jednadžbi efekt odbijanja uključen je pretpostavkom da se molekule ne mogu približiti na proizvoljno malu udaljenost. Molekule zamišljamo kao kuglice koje zauzimaju volumen nb , pa za efektivni volumen plina pišemo:

$$V_{\text{ef}} = V - nb. \quad (17)$$

Čineći ovu aproksimaciju, pretpostavljamo da je korekcija volumena mala prema volumenu posude u kojoj se nalazi plin:

$$V \gg nb.$$

Grubo govoreći, privlačenje molekula dovodi do njihova udruživanja, tako da efektivni broj molekula postaje manji. Prividno smanjenje broja molekula bit će izraženo to jače što je veća gustoća plina. Osim toga, efekt privlačenja molekula bit će to neznatniji što je temperatura viša. Na visokim temperaturama molekule se gibaju velikim brzinama, a time se smanjuje relativan utjecaj slabog privlačnog potencijala. Stoga očekujemo da možemo pisati:

$$N_{\text{ef}} = N \left(1 - C \frac{n}{TV} \right), \quad (18)$$

gdje je C neka konstanta. Razumije se, ovako jednostavan izraz vrijedit će onda ako je redukcija efektivnog broja čestica mala, što znači da mora biti:

$$1 \gg C \frac{n}{TV}.$$

Na temelju ovog razmatranja očekujemo da jednadžbu stanja realnog plina možemo formalno predložiti na isti način kao i u idealnom plinu, samo što moramo računati s efektivnim volumenom i efektivnim brojem čestica. Postavljamo jednadžbu:

$$pV_{\text{ef}} = kN_{\text{ef}}T,$$

koja zbog (11) i (12) prelazi u:

$$p(V - nb) = nRT \left(1 - C \frac{n}{TV}\right).$$

Množenjem sa $(1 + C \frac{n}{TV})$ i zanemarivanjem kvadratičnog člana u veličini $C \frac{n}{TV}$ dobivamo:

$$\left(p + \frac{Cpn}{TV}\right)(V - nb) = nRT.$$

Drugi član u prvoj zagradi predstavlja malu korekciju, pa ćemo $\frac{p}{T}$ zamijeniti s približnom vrijednošću $\frac{nR}{V}$. Time dobivamo:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT, \quad (19)$$

gdje je:

$$a = CR.$$

Relacija (19) predstavlja Van der Waalsovju jednadžbu. Za razliku od jednadžbe stanja idealnog plina, to je jednadžba trećeg stupnja po volumenu.

Van der Waalsovju jednadžbu prepisemo u obliku:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}. \quad (20)$$

Zbog privlačenja molekula, tlak plina umanjn je za veličinu $a \frac{n^2}{V^2}$. Taj član naziva se tlakom kohezije¹.

Množenjem relacije (20) s volumenom, nakon zanemarivanja članova drugog reda, nalazimo:

$$pV = nRT \left[1 + \frac{n}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) \right].$$

Što je omjer $\frac{n}{V}$ manji, to su manje razlike u jednadžbi stanja idealnog i realnog plina. U našem računu zadržali smo samo najniže članove u razvoju po gustoći plina. Teorijska razmatranja pokazuju da se općenito produkt tlaka i volumena može predočiti u obliku reda s rastućom potencijom gustoće:

$$pV = nRT \left[1 + B(T) \frac{N}{V} + C(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \right]. \quad (21)$$

Takav oblik pisanja jednadžbe stanja predložio je Kamerlingh Onnes (1902), a naziva se virijalnim razvojem. Prvi član na desnoj strani vodi na jednadžbu idealnog plina, i njemu je pridružen prvi virijalni koeficijent. Odstupanje od jednadžbe stanja idealnog plina određuju koeficijenti B, C ..., koje nazivamo redom drugim, trećim itd. virijalnim koeficijentima. Virijalni koeficijenti određeni su silama kojima su podvrgnute molekule plina.²

1.3.Prvi zakon termodinamike

Termodinamika se razvila na temelju prikupljanja eksperimentalnih činjenica. Analizirajući eksperimente, fizičari su uvidjeli da se cjelokupno ponašanje termodinamičkih sustava može razumjeti polazeći od nekoliko osnovnih spoznaja, koje nazivamo zakonima termodinamike. Bez ulaženja u mikroskopsko objašnjenje, tri zakona termodinamike jednostavno daju postulate na kojima je izgrađena termodinamika.

Prvi zakon termodinamike govori o principu očuvanja energije. Za vrijeme nekog međudjelovanja između sustava i njegove okoline, količina energije dobivena u sustavu mora biti točno jednaka količini energije koju je izgubila okolina.

Energija se ne može ni stvoriti ni uništiti; ona može samo promijeniti oblik. Energija može proći kroz granicu nekog zatvorenog sustava u dva oblika: toplina i rad .

Toplina se definira kao oblik energije koji se prenosi između dva sustava (ili sustava i njegove okoline), pomoću razlike u temperaturi. Toplina postoji, kao energija, samo ako postoji razlika u temperaturi između dva sustava. Toplina je energija u prijelaznom stanju. Ona se prepoznaje samo kada prelazi granice nekog sustava. Jednom, kada se nalazi u okolini, toplina postaje dio unutrašnje energije okoline.

Proces, za vrijeme kojega nema prijelaza topline zove se adijabatski proces.

Prvi zakon termodinamike možemo shvatiti kao jednu formulaciju zakona održanja (očuvanja) energije, prema kojemu je toplina tek jedan oblik energije, te i za toplinu vrijedi zakon očuvanja energije. Ako neki sustav vrši rad i dovedena mu je toplina (vrsta energije), zakon očuvanja energije i dalje vrijedi. Stoga je ta energija sadržana u sustavu u konačnom stanju, u obliku koji nazivamo unutarne energije U .

Ovaj zakon simbolički se može zapisati kao: $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$.

Dakle: Porast unutarnje energije sustava = količina topline dovedena u sustav - rad sustava

ili:
$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad (22)$$

Toplina dovedena sustavu pretvara se u unutrašnju energiju sustava i rad što ga sustav čini.

Toplina je energija koja može vršiti rad ili promijeniti energiju tijela. Naravno i radom se može proizvesti toplina, što se opaža pri trenju.

Prvi zakon termodinamike često se izražava kao:

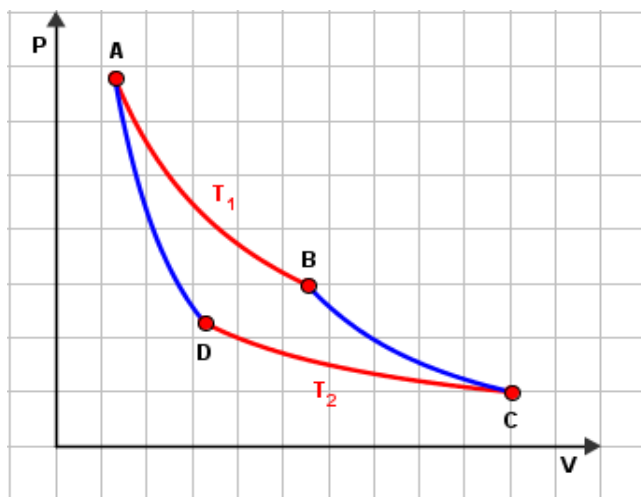
Perpetum mobile prve vrste nije moguće.

Perpetum mobile prve vrste bio bi uređaj koji bi u nekom procesu proizvodio energiju "ni iz čega".^{2,5}

1.4.Carnotov kružni proces

Po prvom zakonu termodinamike toplina je energija i može se pretvoriti u rad. Ako neko tijelo pustimo s trenjem padati u posudu s vodom, voda se ugrije. Rad što ga tijelo izvršilo u padanju jednak je razvijenoj toplini. Međutim, svakidašnje je iskustvo da se voda neće opet hladiti i podići tijelo uvis. Takav proces bio bi moguć po prvom zakonu termodinamike, no on se ipak ne događa. Iskorištavanje toplinske energije vezano je uz određene uvjete, koje je prvi spoznao Sadi Carnot, 1824.g. Tako je prvi spoznao da je za pretvaranje topline u mehanički rad potreban pad temperature, i da se toplina može pretvoriti u rad samo ako postoji prijelaz topline, a za to su potrebna dva spremnika topline različitih temperatura. Ma koliki bio ogroman sadržaj topline mora ili zraka, ta se toplina ne može pretvoriti u rad u toplinskim strojevima, ukoliko nemamo spremnik topline niže temperature. Takvih spremnika nema, jer sva okolina ima jednaku temperaturu. Spremnik niže temperature mogao bi se napraviti umjetnim putem, hlađenjem ispod temperature okoline (hladnjacima). Ali taj bi postupak zahtijevao ulaganje mehaničkog rada. Utrošak rada bio bi u najboljem slučaju jednak dobitku na mehaničkom radu iz toplinskog stroja (u praksi nemoguće).

Iz svega ovoga se vidi da nije moguće sagraditi parobrod čiji bi stroj iskorištavao toplinu mora. Stroj koji bi to vršio bio bi neka vrsta perpetuum mobile. Teorijskom analizom Carnot je našao maksimalan stupanj djelovanja toplinskih strojeva.



Slika 4. Carnotov kružni proces

Carnotov kružni proces (slika 4.) sastoji se u tome da se kombiniraju uzastopno izotermičke i adijabatske promjene. Plin prolazi kroz četiri procesa prije nego se vrati u početno stanje.

1. Plin koji je u vezi s rezervoarom temperature T_1 ekspandira se izotermički od volumena V_1 (volumen od A) na volumen V_2 (volumen od B) pritom plin izvrši rad:

$$W_{A,B} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (23)$$

Taj rad jednak je toplini koju je plin dobio iz rezervoara.

2. Veza s rezervoarom se prekine, no plin se pusti dalje ekspandirati. Plin koji adijabatski vrši rad ohladi se.

Kad se plin ohladi od temperature T_1 na temperaturu T_2 , izvrši rad:

$$W_{B,C} = \frac{R}{\kappa - 1} (T_1 - T_2). \quad (24)$$

3. Plin se stavi u vezu s rezervoarom temperature T_2 i izotermički se stisne. Pritom vanjski tlak vrši rad, pa toplina prijeđe od plina na rezervoar. Plin koji se steže od volumena V_3 (volumen od C) na volumen V_4 (volumen od D) vrši negativan rad:

$$W_{C,D} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (25)$$

4. Veza s rezervoarom se opet prekine, i plin se dalje adijabatski steže. Pritom se temperatura i tlak povećavaju. S obzirom na to da adijabatske krivulje sijeku izotermičke, plin se vrati u početno stanje. Pri tom stezanju plin izvrši opet negativan rad:

$$W_{D,A} = \frac{R}{\kappa - 1} (T_2 - T_1). \quad (26)$$

Time smo izračunali rad što ga plin vrši za svakog procesa. Cjelokupan rad jednak je:

$$W = W_{A,B} + W_{B,C} + W_{C,D} + W_{D,A}. \quad (27)$$

Vidimo da se $W_{B,C}$ ukida sa $W_{D,A}$ pa preostaje samo rad što ga plin izvrši za izotermičkih procesa:

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (28)$$

Za vrijeme izotermičke ekspanzije na plin je prešla količina topline Q_1 , a za vrijeme izotermičkog stezanja plin je predao hladnijem rezervoaru toplinu Q_2 . Toplinu koju plin prima računamo pozitivno, a koju daje računamo negativno. Rad plina je u kružnom procesu jednak:

$$W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - [Q_2], \quad (29)$$

gdje su topline jednake izvršenom radu plina:

$$Q_1 = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}. \quad (30)$$

Rad izvršen na nižoj temperaturi možemo pisati drugačije, tako da omjer volumena preobrazimo pomoću jednadžbe adijabatske promjene. Od stanja 2 došli smo adijabatskom ekspanzijom u stanje 3, pa prema tome vrijedi:

$$p_2 V_2^\kappa = p_3 V_3^\kappa.$$

Iz stanja 4 došli smo adijabatskim stezanjem u stanje 1 pa vrijedi:

$$p_1 V_1^\kappa = p_4 V_4^\kappa.$$

Podijelimo ove dvije jednadžbe:

$$\frac{p_2}{p_1} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\kappa = \frac{p_3}{p_4} \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^\kappa.$$

Prema izotermičkoj jednadžbi plinskog stanja tlakovi se odnose obrnuto kao volumeni, pa iz prethodne jednadžbe proizlazi:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Toplinu predanu na nižoj temperaturi možemo, dakle, pisati:

$$Q_2 = - RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

S obzirom na (30), to je dalje jednako:

$$Q_2 = - Q_1 \frac{T_2}{T_1}. \quad (31)$$

Izvršivši kružni proces, plin je prema (29) izvršio rad:

$$W = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right). \quad (32)$$

Plin nije svu toplinu Q koju je dobio od toplijeg rezervoara iskoristio za rad. Izvršeni rad manji je za faktor $1 - \frac{T_2}{T_1}$ od dobivene topline. Tek kad bismo hladniji rezervoar mogli držati na apsolutnoj nuli temperature, sva bi se toplina iskoristila za rad.

Na kraju kružnog procesa plin je u istom stanju kao na početku. Jedino što se dogodilo bilo je da je plin izvršio određeni rad, a dio topline prešao iz toplijeg rezervoara u hladniji. Carnotov kružni proces možemo po volji često ponavljati. On je idealan model toplinskog stroja koji periodički radi.

Carnotov proces možemo izvršiti i u obrnutom putu, tj. polazeći redom stanja, 1, 4, 3 i 2. Sve topline i radovi promijene pritom predznak, što prema (29) znači da smo u obrnutom Carnotovu procesu izvršili na plinu rad da bismo određenu količinu topline prenijeli od hladnijeg rezervoara na topliji. Kako vidimo, prijelaz topline od hladnijeg tijela na toplije moguć je uz potrošak rada.

Ako Carnotov kružni proces izvršimo jedanput u jednom smjeru, a drugi put u protivnom, tad je na kraju i stanje obaju rezervoara isto kao na početku. Carnotov kružni proces uzor je za „reverzibilne procese“. Kao što je i ranije spomenuto prijelaz jednog stanja u drugo proizlazi reverzibilnim procesom ako se iz drugog stanja možemo vratiti u prvo. Naprotiv, procesi gdje prvobitna stanja bivaju nepovratno izgubljena, zovu se ireverzibilni. Tipičan ireverzibilan proces je prijelaz topline s toplijeg tijela na hladnije pri kontaktu. Toplina ne može nikada sama od sebe prijeći s hladnijeg tijela na toplije.^{2,6}

1.5. Drugi zakon termodinamike, entropija

Iz Carnotova razmatranja izrastao je kao jasna spoznaja drugi zakon termodinamike, koji u interpretaciji Thomsona i Plancka glasi:

„Nema u prirodi procesa gdje bi se kao konačni učinak neki toplinski rezervoar ohladio, a neki uteg podigao.“

To je ekvivalentno s izjavom da nema stroja koji bi periodički vršio rad crpeći toplinu iz jednog toplinskog rezervoara odnosno nemoguće je napraviti toplinski stroj koji bi u periodičnom ciklusu svu dovedenu količinu topline pretvorio u mehanički rad. To bi bio perpetuum mobile druge vrste. Prema tome, nije moguć stroj koji bi imao veći korisni učinak od Carnotova.

Drugi zakon termodinamike ekvivalentan je s izjavom da se cjelokupna entropija^{II} u prirodi povećava. Jedino kod idealno reverzibilnih procesa, npr. Carnotova, entropija ostaje konstantna. Povećanje entropije možemo objasniti na tipičnom ireverzibilnom procesu tako da dva tijela različite temperature stavimo u kontakt. U malom vremenskom intervalu prijeđe toplina dQ od toplijeg tijela na hladnije. Promjena entropije obaju tijela jednaka je:

$$dS = \frac{-dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} \quad dQ > 0.$$

S obzirom na to da je $T_1 > T_2$, zbroj je promjena entropije obaju tijela pozitivan. Entropija se pri vođenju topline povećava.

Opća formula zakona:

$$\text{Entropija:} \quad \Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (33)$$

Toplina ne može prelaziti s tijela niže na tijelo više temperature.^{2,5}

1.6. Treći zakon termodinamike

Treći zakon termodinamike formulirao je Nernst (1905). Za razliku od prvog i drugog zakona koji uvode unutrašnju energiju odnosno entropiju kao veličine stanja, treći zakon termodinamike ne upoznaje nas s nekom novom termodinamičkom veličinom. Treći zakon raspravlja o iznosu entropije na temperaturi apsolutne nule. Prema trećem zakonu entropija svakog sustava ima određenu donju granicu.

Iz trećeg zakona termodinamike proizlazi važna posljedica o ponašanju toplinskog kapaciteta na apsolutnoj nuli. Polazeći od definicije toplinskog kapaciteta:

$$C(T) = \frac{dQ}{dT} \quad (34)$$

i entropije:

$$S(W) = \int_p^w \frac{dQ}{T}, \quad (35)$$

nalazimo:

$$S(W) = \int_p^w C(T) \frac{dT}{T}. \quad (36)$$

Ako na apsolutnoj nuli toplinski kapacitet ne bi težio nuli, tada bi pridružena entropija divergirala. Zahtjev ograničenja entropije dovodi do zaključka da toplinski kapacitet mora iščezavati na apsolutnoj nuli:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0.$$

Ovaj je zahtjev u punom skladu s eksperimentalnim opažanjima.²

2. STATISTIČKA FIZIKA

2.1. Uvod

Iz klasične mehanike znamo kako se rješava problem dvaju tijela. Već u slučaju da se taj problem uveća za jedan, nailazi se na teškoće. Gibanje triju tijela može se riješiti samo aproksimativnim postupcima. Termodinamički sustavi redovito sadržavaju golem broj čestica. U molu plina nalazi se $6,022 \cdot 10^{23}$ molekula, pa ovom problemu ne možemo pristupiti rješavajući jednačbe gibanja svake molekule. Uz tu praktičnu teškoću postoji i principijelna. Prema kvantnoj mehanici nemoguće je istovremeno upoznati koordinatu i konjugirani impuls, što znači da za mikročestice uopće ne možemo postaviti egzaktne početne uvjete.

Ipak, ni ovdje nismo bespomoćni. Da objasnimo termodinamička svojstva plina, ne moramo znati kako se vremenski razvijaju koordinate i impulsi svih molekula. Za tu svrhu dovoljno je poznavati raspodjelu molekula po energijama. Umjesto da računamo energiju svake čestice, odredit ćemo vjerojatnost da neka molekula plina zauzima stanje dane energije. Naša je zadaća da ustanovimo kako se vjerojatnost zaposjednutog stanja mijenja s pripadnom energijom. Kada to saznamo, možemo izračunati koliko molekula ima energiju između E i $E + dE$, kolika je prosječna energija molekule, itd. Poznavanje vjerojatnosti osnova je za sva razmatranja statističke fizike.

Dok se termodinamika ograničava na opisivanje fizikalnih pojava, zadaća statističke fizike sastoji se u njihovoj mikroskopskoj interpretaciji. No doseg statističke fizike nije vezan samo na termodinamiku. Metode statističke fizike primjenjuju se također na proučavanje ponašanja nukleona u atomskoj jezgri, molekula u čvrstim tijelima, elektrona i iona u plazmi itd. Ukratko, statistička fizika proučava sustave izgrađene od velikog broja čestica. Što je broj čestica u sustavu veći, to manje možemo očekivati da će primjena matematičkog aparata koji prati kretanje svake čestice dovesti do zadovoljavajućeg rezultata. U procesima u kojima sudjeluje vrlo velik broj čestica, prirodno je da zakonitost zbivanja u fizikalnom sustavu pokušamo razumjeti na temelju statističke fizike. Ona nastoji izučiti i objasniti mikroskopsko ponašanje sustava, polazeći od statističke raspodjele čestica po energetske nivoima.

Kretanje molekula, atoma, iona, elektrona itd. određena su zakonima kvantne teorije. Međutim, u nizu problema kvantna mehanika daje rezultate koji se samo neznatno razlikuju od rezultata klasične teorije. Stoga se najčešće statistička mehanika dijeli na klasičnu i kvantnu statistiku.

Granice do kojih dopire klasična statistika možemo ocijeniti slijedećim jednostavnim rasuđivanjem; Promotrimo česticu koja se translata u prostoru. Prema Heisenbergovim relacijama neodređenosti nemoguće je istovremeno precizno izmjeriti koordinatu i konjugirani impuls. Minimalan produkt neizvjesnosti koordinate i pripadnog impulsa jednak je Planckovoj konstanti.

$$\Delta p_x \Delta x \approx h \quad \Delta p_y \Delta y \approx h \quad \Delta p_z \Delta z \approx h \quad (37)$$

Međusobnim množenjem relacija neodređenosti za sve tri komponente, dolazimo do približnog izraza:

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z \approx h^3. \quad (38)$$

Slobodnoj čestici koja se translatorno giba pridružena je prosječna kinetička energija:

$$\bar{E} = \frac{3kT}{2}.$$

To znači da je, po redu veličine, srednji impuls čestice određen relacijom:

$$\bar{p} \approx \sqrt{mkT}.$$

Ako je N broj molekula u plinu, a V volumen posude, tada je prosječan volumen koji otpada na jednu česticu:

$$v_0 = \frac{V}{N}.$$

Množeći kub prosječnog impulsa srednjim slobodnim prostorom jedne čestice, nalazimo:

$$\bar{p}^3 v_0 \approx \frac{V}{N} (mkT)^{\frac{3}{2}}. \quad (39)$$

Ocjenu dosega klasične statistike dobivamo komparacijom izraza (37) i (39). Ako je relativna neodređenost umnoška impulsa i koordinata mala, tada se kvantni efekti mogu zanemariti. Klasična statistika je primjenjiva ako je zadovoljena nejednakost:

$$\frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \Delta x \Delta y \Delta z}{\bar{p}^3 v_0} \ll 1.$$

Stoga izlazi:

$$\frac{V}{Nh^3}(mkT)^{\frac{3}{2}} \gg 1. \quad (40)$$

Područje klasične statistike vezano je za male gustoće plina, visoke temperature i teže čestice. Uzmimo za primjer plin sastavljen od molekula vodika H_2 na sobnoj temperaturi i normalnom tlaku. Uvrštavajući $\frac{N}{V} = 2,7 \cdot 10^{19} cm^{-3}$, $T = 300K$, $m = 2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} g$, nalazimo:

$$\frac{V}{Nh^3}(mkT)^{\frac{3}{2}} \approx 6 \cdot 10^3,$$

što pokazuje da su u tom slučaju u visokoj mjeri ispunjeni uvjeti za primjenu klasične statistike.²

2.2. Liouvilleov teorem

Pri elementarnom izvodu tlaka plina pretpostavlja se da se sve molekule kreću jednako brzo. Takvo stanje, međutim, nikada nije realizirano. Kad bi molekule imale u jednom trenutku istu brzinu, međusobnim srazovima brzo bi nastale razlike. U plinu pojedina molekula juri na sve strane, sudara se s ostalim molekulama i tako neprestano mijenja svoju brzinu. No sam plin izgleda u svakom trenutku jednako. Prema tome u plinu se uspostavlja neka određena raspodjela brzina, koja ostaje stalnom. Kako god su nepravilna gibanja pojedinih molekula, ipak uvijek jednako mnogo molekula ima neku danu brzinu. Uvijek će npr. jednako mnogo molekula biti s brzinom između 100 i 101 m/s. Zacijelo, svakog trenutka bit će to druge molekule. Ali to ne zanima statistiku. Statistički zakoni odnose se samo na sudbinu čitavog mnoštva. Oni izražavaju rezultat golemog broja slučajeva.

Pri fundiranju statističke metode u kinetičkoj teoriji materije odlučno značenje ima teorem od Liouvillea. Položaj jedne molekule u prostoru određen je s tri koordinate x , y , z , a njezina brzina s tri komponente v_x , v_y i v_z . Ako umjesto brzine uvedemo impulse, stanje jedne molekule tada je određeno sa šest brojeva x , y , z , p_x , p_y i p_z . Mikroskopsko stanje nekog plina poznajemo u trenutku kad znamo tih šest brojeva za sve molekule. Zadaća statistike je da izračuna kako se molekule raspodjeljuju na koordinate i impulse.

Gibanje mnoštva čestica možemo najbolje proučavati na osnovi Hamiltonovih kanonskih jednačbi gibanja. Po Hamiltonu možemo komponente impulsa uvesti kao ravnopravne koordinate prostornim koordinatama. Vremenska derivacija x-komponente impulsa p_x jednaka je $m\dot{x}$. Prema tome možemo Newtonovu jednačbu za x-komponentu pisati u obliku:

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}.$$

Potencijalna energija U je funkcija samo od x, y, z . Kinetičku energiju možemo izraziti kao funkciju od p_x, p_y, p_z :

$$T = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

Očito je:

$$\frac{\partial T}{\partial p_x} = \frac{p_x}{m} = \dot{x}.$$

Diferencijalne jednačbe za komponente impulsa i prostorne koordinate čestice glase:

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} \qquad \frac{dx}{dt} = \frac{\partial T}{\partial p_x}.$$

Ove diferencijalne jednačbe prvog reda za p_x, p_y, p_z i x, y, z potpuno su ekvivalentne s Newtonovom jednačbom gibanja, koja je diferencijalna jednačba drugog reda za x, y, z . Tim jednačbama možemo dati simetričan oblik da uvedemo Hamiltonovu funkciju, koja nije ništa drugo nego zbroj kinetičke i potencijalne energije, izražena impulsima i prostornim koordinatama:

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U(x, y, z). \quad (41)$$

Budući da potencijalna energija ne zavisi od komponenata impulsa, a kinetička energija ne zavisi od x , y , z , možemo pomoću Hamiltonove funkcije jednačbe gibanja pisati u kanonskom obliku:

$$\begin{aligned}\dot{p}_x &= -\frac{\partial H}{\partial x} & \dot{x} &= \frac{\partial H}{\partial p_x} \\ \dot{p}_y &= -\frac{\partial H}{\partial y} & \dot{y} &= \frac{\partial H}{\partial p_y} \\ \dot{p}_z &= -\frac{\partial H}{\partial z} & \dot{z} &= \frac{\partial H}{\partial p_z}.\end{aligned}\tag{42}$$

Prvi stupac odgovara Newtonovim jednačbama gibanja, a drugi stupac definira impulsne komponente. U Hamiltonovoj mehanici ne obaziremo se više na tu interpretaciju i komponente impulsa tretiramo potpuno jednako s prostornim koordinatama. Iz kanonskih jednačbi možemo odmah vidjeti da se H vremenski ne mijenja:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial H}{\partial p_x} \dot{p}_x = \frac{\partial H}{\partial x} \frac{\partial H}{\partial p_x} - \frac{\partial H}{\partial p_x} \frac{\partial H}{\partial x} = 0.$$

Zbog jednostavnosti uzeli smo jednodimenzionalno gibanje, a poopćenje na prostor je trivijalno. Hamiltonova funkcija predstavlja ukupnu energiju sistema, najvažniju konstantu gibanja.

Kanonske jednačbe vrijede u istom obliku kad umjesto običnih koordinata dolaze opće koordinate $q_1, q_2, q_3, \dots$. Te opće koordinate ne moraju određivati samo položaj molekule u prostoru, nego mogu biti i kutevi, koji određuju vrtnju molekule oko njezinih unutrašnjih osi.

Fazni prostor (po Hamiltonu možemo gibanje čestice predočiti u poopćenom 2s-dimenzionalnom prostoru, u kojemu pored s prostornih koordinata uzimamo isti broj komponenata impulsa, taj poopćeni prostor jest fazni prostor) molekule naziva se po Ehrenfestu μ -prostor. Vrijednosti impulsa i koordinata u faznom prostoru ne mogu biti odabrane proizvoljno. Kretanje nezavisne molekule odvija se tako da bude zadovoljen zakon energije:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s) = E.\tag{43}$$

To je jednačba hiperplohe^{III} u μ -prostoru. Stanje molekule uvijek se nalazi na hiperplohi.

Volumni element faznog prostora označavamo sa $d\Phi$. Za molekulu sa S stupnjeva slobode on je dan izrazom:

$$d\Phi = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s.$$

Promatramo li umjesto jedne molekule čitav plin sa S stupnjeva slobode, njegovo stanje bit će određeno u $2S$ - dimenzionalnom faznom prostoru što ga tvore poopćene koordinate i impulsi cijelog sustava. Diferencijalni element faznog volumena plina također označavamo sa $d\Phi$:

$$d\Phi = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s.$$

Fazni prostor plina nazivamo Γ -prostor.

Stanje plina predočeno je u svakom trenutku točkom u Γ -prostoru. To je reprezentativna točka sustava. Gibanje reprezentativne točke određeno je kanonskim jednadžbama. Vremenski razvoj plina prikazan je orbitom u Γ -prostoru. Ona se nalazi na hiperplohi:

$$H(p_1, p_2, \dots, p_s, q_1, q_2, \dots, q_s) = U.$$

Da bismo mogli provesti statističko razmatranje, nećemo uzeti samo jedan sustav nego mnoštvo ekvivalentnih sustava. To znači da svi sustavi sadrže isti broj čestica i stupnjeva slobode, a podvrgnuti su istim unutrašnjim i vanjskim silama. Ukratko, svi sustavi opisani su istom Hamiltonovom funkcijom. Iako su promatrani sustavi makroskopski ekvivalentni, međusobno se razlikuju po mikrostrukтури. Svi sustavi gibaju se po istoj energetskej hiperplohi, ali su im u danom trenutku reprezentativne točke različite. Takav skup sustava naziva se po Gibbsu statistički ansambl. Preciznije izraženo, u ovom slučaju govorimo o mikrokanonskom ansamblu. Mikrokanonski ansambl udružuje reprezentativne točke sustava jednake ukupne energije.

Prijelaz od jednog sustava na statistički ansambl potpuno je prirodan. Kada promatramo neki plin određene energije, mi ne znamo njegovo mikroskopsko stanje. Svako makroskopsko stanje plina odgovara nizu mikrostanja, koja leže na hiperplohi konstantne energije. Stoga promatramo velik broj ekvivalentnih sustava koji pripadaju različitim mikrostanjima. To su elementi statističkog ansambla. Tvoreći statistički prosjek preko ansambla, odredit ćemo makroskopsko ponašanje plina.

Uvijek možemo zamisliti da je broj sustava u statističkom ansamblu ogroman. U graničnom slučaju možemo govoriti o gustoći reprezentativnih stanja kao o kontinuiranoj funkciji. Obilježit ćemo je sa $f(q, p, t)$, pri čemu q, p označava skup svih generaliziranih koordinata i impulsa u sustavu.

Funkcija $f(q, p, t)$ određuje vjerojatnost da ćemo neko reprezentativno stanje naći u diferencijalnom volumenu faznog prostora oko točke q, p :

$$dW = f(q, p, t) d\Phi.$$

Napišimo odmah i uvjet normiranja gustoće reprezentativnih točaka. Ukupan integral preko svih vjerojatnosti mora biti jednak jedinici:

$$\int dW = 1,$$

što možemo napisati u obliku:

$$\int f d\Phi = 1.$$

Zamislamo veliko mnoštvo reprezentativnih točaka. U određenom trenutku njihovi položaji i impulsi zauzimaju dio energetske hiperplohe. Zanima nas kako se mijenja gustoća reprezentativnih točaka. Njezina vremenska derivacija dana je izrazom:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{k=1}^S \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial f}{\partial p_k} \dot{p}_k \right).$$

Definirat ćemo radijus-vektor u Γ -prostoru:

$$R = \sum_{k=1}^S [e(q_k)q_k + e(p_k)p_k],$$

gdje su $e(q_k)$ i $e(p_k)$ jedinični vektori pridruženi osima q_k odnosno p_k . Derivacijom radijus-vektora dobivamo pripadnu brzinu:

$$\frac{dR}{dt} = \sum_{k=1}^S [e(q_k)\dot{q}_k + e(p_k)\dot{p}_k]$$

Iz gustoće reprezentativnih stanja i brzine možemo odrediti vektor gustoće struje u faznom prostoru:

$$j = f \frac{dR}{dt}.$$

Očigledno je vremenska promjena gustoće u nekom volumenu određena količinom struje koja protječe kroz pripadnu površinu. Što je divergencija struje veća, to će se brže mijenjati gustoća. Veza između gustoće i struje dana je jednačbom kontinuiteta. Ta diferencijalna jednačba glasi^{IV}:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \frac{\partial f}{\partial t} = 0.$$

Za divergenciju gustoće struje nalazimo:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = \sum_{k=1}^S \left[\frac{\partial}{\partial q_k} (f \dot{q}_k) + \frac{\partial}{\partial p_k} (f \dot{p}_k) \right] = \sum_{k=1}^S \left[f \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) + \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial f}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) \right].$$

Prema kanonskim jednačbama gibanja iščezava izraz u prvoj okrugloj zagradi:

$$\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} = \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \right) + \frac{\partial}{\partial p_k} \left(- \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = 0$$

Time izraz za divergenciju gustoće struje prelazi u:

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = \sum_{k=1}^S \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial f}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) = \frac{df}{dt} - \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Uspoređivanjem prethodnog izraza s jednačbom kontinuiteta, izlazi:

$$\frac{df}{dt} = 0. \quad (44)$$

To je Liouvilleov teorem (1851) .

Prema Liouvilleovom teoremu gustoća reprezentativnih točaka u faznom prostoru je konstanta gibanja. Gibanje reprezentativnih točaka sustava u faznom prostoru možemo usporediti s gibanjem nestlačive tekućine u običnom prostoru. Voda se kreće tako da ima stalnu gustoću, tj. da jednak broj njezinih molekula zaprema uvijek jednaki volumen. Pri toj usporedbi moramo naravno uočiti razliku da je voda nestlačiva u običnom prostoru, dok se mnoštvo reprezentativnih stanja kreće „inkompresibilno“ samo u apstraktnom faznom prostoru.

Iz $dW = f d\Phi$ i $f(q, p, t) = \text{konst.}$ Proizlazi da je volumni element $d\Phi$ invarijanta gibanja. Dio energetske hiperplohe što ga prekriva mnoštvo reprezentativnih točaka u gibanju niti se povećava niti smanjuje. Reprezentativne točke koje se kreću omeđuju uvijek jednako veliku faznu hiperplohu. To je značajna konzekvencija kanonskih jednažbi.

Pretpostavili smo da se plin sastoji od N jednakih molekula s veoma slabom interakcijom. U graničnom slučaju da interakciju molekula smijemo zanemariti dolazimo do idealnog plina. Hamiltonijan plina jednak je tada zbroju Hamiltonijana pojedinih molekula:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i(p_1 \dots p_s, q_1 \dots q_s), \quad (45)$$

pa se gibanje molekula odvija međusobno nezavisno. Stoga možemo promatrati kretanje svake molekule u $2s$ – dimenzionalnom μ - prostoru. Svaka molekula zauzima u tom prostoru jednu točku. Ponovno uvodimo funkciju raspodjele, koja karakterizira gustoću molekula u faznom prostoru. Vjerojatnost da neka molekula zauzima položaj u diferencijalnom volumenu faznog prostora $d\Phi$ u okolini točke q, p jednaka je:

$$dW = f d\Phi.$$

Funkcija f prikazuje raspodjelu čestica u faznom prostoru. Naravno, kao i u Γ - prostoru, gustoća zadovoljava jednažbu:

$$\frac{df}{dt} = 0.$$

Mnoštvo molekula zapremit će u gibanju sve moguće, ali jednako velike fazne volumene. U toku vremena naći ćemo također u jednako velikim volumnim elementima faznog prostora jednako velik broj molekula. Odatle vidimo da su jednako veliki fazni volumni elementi *a priori*^V jednako vjerojatni. To je Liouvilleov teorem, koji ima osnovno značenje za čitavu statistiku.

Uveli smo *a priori* vjerojatnost da istaknemo da se tu još ne radi o termički uravnoteženom sustavu. Poznato je da svaki plin, npr. atmosfera, ima različitu gustoću u raznim visinama nad zemljinom površinom. Ta raspodjela molekula plina rezultat je termičke ravnoteže plina u gravitacijskom polju. No *a priori*, ne brinući se još za temperaturu i energiju plina, svaka točka u prostoru predstavlja očito jednako vjerojatan položaj molekule. Taj jednostavni primjer predočuje značenje izreke da je *a priori* jednako velik volumni element jednako vjerojatan.²

2.3. Mikrokanonski i kanonski ansambl

Sustavi se mogu nalaziti u raznim mikrostanjima, a da pokazuju ista makroskopska svojstva. Sva ta množina različitih mikrostanja povezanih s istim makrostanjem tvori statistički ansambl.

Svako mikrostanje plina predloženo je točkom u faznom Γ - prostoru. Niz točaka koje reprezentiraju statistički ansambl nalazi se u faznom prostoru unutar određenog volumena. Gustoću vjerojatnosti da se sustav nalazi u točki faznog prostora $q_1 \dots q_s, p_1 \dots p_s$ označili smo sa $f(q, p)$. Kako vrijeme teče, promatrani sustav prelazi iz jednog mikrostanja u drugo opisujući putanju u faznom prostoru. Pri tom gibanju zadovoljen je Liouvilleov teorem, koji zahtjeva da funkcija statističke raspodjele bude konstanta gibanja:

$$\frac{df}{dt} = 0.$$

Funkcija raspodjele može ovisiti o koordinatama i impulsima samo preko veličina koje se s vremenom ne mijenjaju. Ona je funkcija konstanti gibanja. U raznim sustavima mogu postojati različite konstante gibanja, a njihov broj određen je uvjetima u kojima se sustav nalazi. Za sve izolirane sustave, neovisno o ostalim uvjetima, Hamiltonova funkcija uvijek je vremenska konstanta. Stoga je Gibbs pretpostavio da distribuciona funkcija ovisi samo o Hamiltonijanu:

$$f = f(H). \quad (46)$$

Ako promotrimo sustav određene energije i određenog broja čestica gledano u Γ - prostoru, reprezentativno stanje plina nalazi se na plohi konstantne energije U . Sve točke na toj plohi jednako su vjerojatne, pa raspodjelu pišemo u obliku:

$$f(H) = \begin{cases} konst., \\ 0 \end{cases} \quad H = U, H \neq U \quad (47)$$

Ova raspodjela naziva se mikrokanonska. Mikrokanonski ansambl opisuje sustave koji su potpuno izolirani od svoje okoline. Gustoća mikrokanonskog sustava konstantna je na zadanoj energetskej hiperplohi, a izvan nje jednaka je nuli.

Pojam izoliranog sustava je samo idealizacija. Nijedan realan termodinamički sustav nije strogo zatvoren, nego izmjenjuje energiju s okolinom. Prema tome, uvjet da je gustoća raspodjele različita od nule samo ako je $H = U$, u praksi je zamijenjen zahtjevom da se energija nalazi unutar energetske ljuske širine ΔU :

$$U \leq H \leq U + \Delta U.$$

Kod eksperimentalnih ispitivanja najčešće se ne susrećemo s termički izoliranim tijelima, nego s tijelima koja se nalaze u termičkoj ravnoteži s okolinom. Ta se situacija može ostvariti tako da promatrano tijelo držimo u termostatu, pri čemu on izmjenjuje energiju s okolinom.

Kako bismo odredili statističku raspodjelu u sustavima koji su u termičkoj ravnoteži s okolinom, uzimamo u razmatranje veliki sustav u kojemu se nalaze dva podsustava. Naravno, budući da su podsustavi u stanju termodinamičke ravnoteže s velikim sustavom, to je temperatura u oba podsustava jednaka.

Hamiltonijane podsustava označavamo sa H_1 i H_2 , a pripadne funkcije sa f_1 i f_2 . Ukupni Hamiltonijan združenih podsustava jednak je zbroju Hamiltonijana podsustava i Hamiltonijana interakcije:

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}. \quad (48)$$

Za velike podsustave relativni utjecaj Hamiltonijana međudjelovanja je malen. Vlastita energija podsustava raste s volumenom, dok je energija interakcije proporcionalna njegovoj površini. Ako je broj čestica u podsustavima velik, tada je omjer čestica s površine i ukupnog broja čestica znatno manji od jedinice, pa možemo zanemariti Hamiltonijan međudjelovanja:

$$H \approx H_1 + H_2.$$

Ispuštanje interakcije uzrokuje nezavisnost zbivanja u podsustavima. Događaji u prvom i drugom podsustavu odigravaju se međusobno nezavisno, što znači da za vjerojatnost vrijedi pravilo produkta:

$$dW = dW_1 dW_2. \quad (49)$$

Ako su $d\Phi_1$ i $d\Phi_2$ diferencijalni elementi faznog prostora prvog i drugog podsustava, tada je ukupni diferencijalni element jednak njihovom produktu:

$$d\Phi = d\Phi_1 d\Phi_2. \quad (50)$$

Uzmemo li u obzir da je vjerojatnost jednaka umnošku funkcije raspodjele i faznog volumena:

$$dW = f d\Phi,$$

dobijemo:

$$f(H_1 + H_2) = f_1(H_1) f_2(H_2). \quad (51)$$

Logaritmiranjem prethodnog izraza i deriviranjem po H_1 odnosno H_2 , nalazimo:

$$\frac{1}{f} \frac{df}{dH} = \frac{1}{f_1} \frac{df_1}{dH_1} = \frac{1}{f_2} \frac{df_2}{dH_2}. \quad (52)$$

Relacija (52) bit će ispunjena samo ako je svaka strana jednaka konstanti. Označavanjem konstante sa $-\frac{1}{\Theta}$, dolazimo do diferencijalne jednadžbe:

$$\frac{df}{f} = -\frac{dH}{\Theta},$$

čije je rješenje:

$$f(H) = C e^{-\frac{H}{\Theta}}. \quad (53)$$

Funkcija (53) naziva se kanonskom raspodjelom, a veličina Θ modulom raspodjele. Isti modul raspodjele karakterizira oba podsustava. Što je modul raspodjele veći, to je veća vjerojatnost populacije viših energetske nivoa.

Umjesto konstante C obično se uvode novi parametri A i Ψ , pa se kanonska raspodjela piše u obliku:

$$f(H) = A e^{-\frac{\Psi - H}{\Theta}}. \quad (54)$$

Za razliku od mikrokanonskih ansambla energija sustava kanonskog ansambla nije egzaktno određena. Umjesto egzaktne ovdje možemo odrediti prosječnu energiju kanonskog ansambla.

Kanonski ansambl sadrži sustave istog broja čestica i iste temperature. Svaki od sustava koji pripadaju kanonskom ansamblu dio je nekog većeg sustava, s kojim može izmjenjivati energiju.

Mikrokanonske i kanonske ansamble uveo je u statistička razmatranja Gibbs (1901). Valja napomenuti da uz ta dva ansambla postoji i treći velekanonski ansambl čiji su članovi sustavi s promjenljivim brojem čestica. Riječ je o sustavima koji izmjenjuju čestice s rezervoarom u koji su uronjeni kao što kanonski sustav može izmjenjivati energiju s termostatom u kojem se nalazi.^{1,2}

2.4. Jednadžba stanja razrijeđenog plina

Za veće gustoće jednadžba stanja idealnih plinova više nije primjenjiva. Općenito se jednadžba stanja može pisati u obliku razvoja po potencijama gustoće plina:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + B(T)\frac{N}{V} + C(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots, \quad (55)$$

gdje $B(T)$, $C(T)$ itd. imaju ulogu virijalnih koeficijenata. Postoji također niz empirijski postavljenih jednadžbi stanja realnog plina, među kojima je najpopularnija Van der Waalsova jednadžba. Sada ćemo izračunati popravke jednadžbi stanja idealnog plina i pokušati uspostaviti vezu s Van der Waalsovom jednadžbom. Da bi račun bio što jednostavniji, cijelo razmatranje provest ćemo za razrijeđene plinove, za koje je dovoljno izračunati samo drugi virijalni koeficijent $B(T)$.

Promatramo plin relativno niske gustoće sastavljen od N jednakih molekula koje se nalaze u volumenu V . Pretpostavljajući da se interakcija molekula može opisati zbrojem dvočestičnih potencijala, Hamiltonijan plina pišemo u obliku:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} E_{pot}(i, j). \quad (56)$$

Crtica u drugom zbroju označava izostavljanje člana $i = j$.

Općenito će potencijal interakcije ovisiti ne samo o udaljenosti molekula, nego i o njihovoj međusobnoj orijentaciji. Težeći za pojednostavnjenjem, pretpostavit ćemo da je potencijalna energija sfernosimetrična funkcija međumolekularne udaljenosti. Označimo li sa r_{ij} relativni radijus-vektor i -te i j -te molekule:

$$r_{ij} = r_i - r_j,$$

tada je prema pretpostavci:

$$E_{pot}(i, j) = E_{pot}(r_{ij}).$$

Dodajmo da je predodžba o centralnim međumolekularnim silama opravdana samo za jednoatomne plinove.

Na osnovi iskustva, međumolekularne sile možemo karakterizirati ovim svojstvima:

1. Međumolekularne sile kratkog su doseg.
2. Na udaljenostima koje nisu suviše male molekule međudjeluju privlačnim silama.
3. Ispod neke kritične udaljenosti molekule se odbijaju izvanredno jakim silama.

Predloženo je više poluempiričkih potencijala koji se upotrebljavaju u proučavanju svojstava jednoatomnih plinova. Za ilustraciju navest ćemo Lennard-Jonesovu međumolekularnu potencijalnu energiju:

$$E_{pot}(r) = \frac{C_1}{r^{12}} - \frac{C_2}{r^6},$$

gdje su C_1 i C_2 pozitivno definirani parametri. Naravno, u Lennard-Jonesovu potencijalu dominira na malim udaljenostima prvi član, i tada je $E_{pot} > 0$, dok je za veće udaljenosti potencijal negativan. Uočimo također brzo iščezavanje potencijala s porastom razmaka molekula.

Promotrimo particionu funkciju jednoatomnog plina:

$$Z = A \int e^{-\frac{H}{kT}} d\phi \quad A = \frac{1}{h^{3N} N!}, \quad (57)$$

gdje je $d\Phi$ diferencijalni element faznog Γ -prostora:

$$d\Phi = dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}.$$

Uvrštavajući u (57) Hamiltonovu funkciju, nalazimo:

$$Z = Z_0 Z_{int}. \quad (58)$$

Sa Z_0 označili smo particionu funkciju idealnog plina:

$$Z_0 = A \int e^{-\sum_i \frac{1}{2mkT} p_i^2} d\Phi = AV^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}}, \quad (59)$$

dok je interakcija molekula sadržana u Z_{int} :

$$Z_{\text{int}} = \frac{1}{V^N} \int e^{-\frac{1}{2kT} \sum_{ij} E_{\text{pot}}(r_{ij})} d^{3N} q \quad d^{3N} q = dq_1 \dots dq_{3N}. \quad (60)$$

Da izračunamo Z_{int} , prikladno je definirati veličinu:

$$f_{ij} = e^{-\frac{1}{kT} E_{\text{pot}}(r_{ij})} - 1. \quad (61)$$

Ako je razmak molekula dovoljno velik, tada je potencijalna energija znatno manja od toplinske, pa u tom području f_{ij} iščezava. Veličina f_{ij} zamjetno je različita od nule samo ako se i-ta i j-ta molekula nalaze na udaljenosti dosega interakcije. Pomoću (61) možemo pisati:

$$e^{-\frac{1}{2kT} \sum_{ij} E_{\text{pot}}(r_{ij})} = \prod_{i < j} e^{-\frac{1}{kT} E_{\text{pot}}(r_{ij})} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = \prod_{j=2}^N (1 + f_{1j}) \prod_{k=3}^N (1 + f_{2k}) \prod_{l=4}^N (1 + f_{3l}) \dots (1 + f_{N-1N}).$$

Obratimo li u ovom izrazu pažnju samo na članove u kojima se pojavljuju koordinate prve molekule, tada je:

$$\prod_{j=2}^N (1 + f_{1j}) = 1 + (f_{12} + f_{13} + f_{14} + \dots + f_{1N}) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots + f_{1N-1}f_{1N}) + \dots \quad (62)$$

Račun provodimo uz pretpostavku da su odstupanja od ponašanja idealnog plina mala. Aproksimacija slabog međumolekularnog djelovanja znači da doprinosi članova f_{1j} u integralu (60) predstavljaju male korekcije. To dozvoljava da u razvoju (62) zadržimo samo linearne članove, pa pišemo:

$$\prod_{j=2}^N (1 + f_{1j}) = 1 + \sum_{j=2}^N f_{1j}.$$

Drugim riječima, pretpostavili smo da je plin dovoljno razrijeđen, tako da je vjerojatnost nalaženja većeg broja čestica u dosegu interakcije zanemarivo mala. Tako bismo, na primjer, kvadratične članove $f_{1j}f_{1k}$ trebali uzeti u obzir samo ako se istovremeno u području međudjelovanja nalaze prva, j-ta i k-ta molekula. Zbog niske gustoće plina te mogućnosti nećemo uzimati u obzir.

Nastavljajući opisani postupak redom za drugu, treću itd. molekulu, nalazimo da u linearnoj aproksimaciji možemo pisati:

$$e^{-\frac{1}{2kT} \sum_{ij} E_{pot}(r_{ij})} = (1 + \sum_{j=2}^N f_{1j})(1 + \sum_{j=3}^N f_{2j})(1 + \sum_{j=4}^N f_{3j}) \dots (1 + f_{N-1N}).$$

Uvrštavajući ovaj izraz u (60), prijeći ćemo u integralu, koji sadrži funkciju f_{ij} , na relativne koordinate promatranog para molekula. Zbog ravnopravnosti molekula, svi integrali u zbroju po j daju isti doprinos, pa uvodeći oznaku:

$$2B(T) = \int \left[1 - e^{-\frac{E_{pot}(r)}{kT}} \right] d^3r \quad (63)$$

nalazimo:

$$Z_{int} = \frac{1}{V^N} [V - 2B(N-1)][V - 2B(N-2)] \dots [V - 2B]V. \quad (64)$$

Pišući ovaj razvoj, pretpostavljamo da je ispunjen uvjet:

$$\frac{|B|N}{V} \ll 1. \quad (65)$$

Stoga u slobodnoj energiji:

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \left[AV^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \right] - kT \left\{ \ln \left(1 - 2B \frac{N-1}{V} \right) + \ln \left(1 - 2B \frac{N-2}{V} \right) + \dots + \ln \left(1 - \frac{2B}{V} \right) \right\}$$

razvojem logaritma dolazimo do:

$$F = -kT \ln \left[AV^N (2\pi mkT)^{\frac{3N}{2}} \right] + kT \frac{2B}{V} [(N-1) + (N-2) + \dots + 2 + 1] \quad (66)$$

Zbroj aritmetičkog reda u posljednjem članu jednak je $\frac{N(N-1)}{2}$, a kako je $N \gg 1$, možemo pisati:

$$F = F_0 + \frac{kTN^2}{V} B, \quad (67)$$

gdje je F_0 slobodna energija idealnog plina:

$$F_0 = -kTN \left\{ \ln \left[\frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] + 1 \right\}. \quad (68)$$

Iz slobodne energije možemo odmah odrediti tlak:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{kTN}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B \right). \quad (69)$$

To je jednačba stanja plina. Vidimo da veličina $B(T)$ definirana relacijom (63) predstavlja drugi virijalni koeficijent. Da bismo došli do detaljnijih informacija o toj veličini, moramo poznavati izgled intermolekularnog potencijala. Aproksimativno možemo uzeti da je potencijalna energija na malim udaljenostima beskonačno velika:

$$E_{\text{pot}}(r) = \infty, \quad r \leq d$$

a izvan toga područja pada na negativne vrijednosti:

$$-E_0 \leq E_{\text{pot}}(r) \leq 0 \quad r > d$$

približavajući se nuli na velikim udaljenostima.

Rastavljujući integral (63) na područje pozitivnog i negativnog potencijala, nalazimo:

$$B(T) = \frac{1}{2} 4\pi \left[\int_0^d r^2 dr + \int_d^\infty \left(1 - e^{-\frac{E_{\text{pot}}(r)}{kT}} \right) r^2 dr \right].$$

Prema tome je:

$$B(T) = b' - \frac{a'}{kT} \quad (70)$$

uz oznake:

$$b' = \frac{2\pi d^3}{3} \quad (71)$$

i

$$a' = 2\pi kT \int_d^{\infty} \left(e^{-\frac{E_{pot}(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr. \quad (72)$$

Drugi virijalni koeficijent rastavili smo na dva člana, od kojih je prvi pozitivan i neovisan o temperaturi. Taj je član reda veličine volumena molekule. Integral (72) također je pozitivan, jer u cijelom području $d < r < \infty$ vrijedi:

$$e^{-\frac{E_{pot}}{kT}} = e^{-\frac{|E_{pot}|}{kT}} \geq 1.$$

Za dani d predznak veličine (70) ovisi o iznosu tog integrala. Da dobijemo približnu sliku o koeficijentu $B(T)$, prodiskutirat ćemo granične slučajeve visokih i niskih temperatura.

U području visokih temperatura za koje je dubina potencijala E_0 mnogo manja od termičke energije:

$$E_0 \ll kT,$$

razvijajući eksponencijalnu funkciju u (72) proizlazi:

$$a' = -2\pi \int_d^{\infty} E_{pot}(r) r^2 dr. \quad (73)$$

U visokotemperaturnom limesu veličina a' ne ovisi o temperaturi. Da bi integral (73) konvergirao, mora potencijal dovoljno brzo opadati s udaljenošću. Specijalno, ako je $|E_{pot}(r)| \sim r^{-n}$, mora biti $n > 3$, inače bi integral bio divergentan. Ovaj kriterij zadovoljen je u plinovima sastavljenim od neutralnih čestica. Električki nenabijene čestice privlače se Van der Waalsovima silama, koje opadaju sa šestom potencijom udaljenosti. Uvrštavajući:

$$E_{pot}(r) = -\frac{C}{r^6}$$

u (73) nalazimo:

$$a' = \frac{2\pi C}{3d^3}.$$

Prema ovom modelu potencijalni minimum nalazi se u $r = d$:

$$E_0 = \frac{C}{d^6},$$

odakle slijedi:

$$a' = \frac{2\pi}{3} E_0 d^3,$$

što zbog $E_0 \ll kT$ pokazuje da je $b' \gg a' / kT$. Prema tome je drugi virijalni koeficijent pozitivan i približno jednak veličini b' .

Pogledajmo sada suprotan limes jako niskih temperatura za koje vrijedi:

$$E_0 \gg kT$$

i pretpostavimo da je efektivna širina minimuma potencijalne energije dovoljno velika. Sa smanjenjem temperature povećava se integral u izrazu (72) tako da će na niskim temperaturama omjer a' / kT postati jako velik, što znači da je $B(T)$ manji od nule.

Našli smo da je na visokim temperaturama koeficijent $B(T)$ pozitivan, a na niskim temperaturama negativan. Između ta dva granična slučaja postoji temperatura na kojoj je $B(T)$ jednak nuli. Ona se naziva Boyleovom temperaturom. Ako je gustoća plina dovoljno mala da bi se u jednadžbi stanja mogli zanemariti kvadratični članovi od N/V , kao što smo mi učinili, tada na Boyleovoj temperaturi T_B vrijedi Boyle- Mariotteov zakon prema kojemu je produkt tlaka i volumena plina konstantan.

$$pV = \text{konst.}$$

Uvrštavajući (70) u (69), dolazimo do:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{N}{V} \left(b' - \frac{a'}{kT} \right). \quad (74)$$

Komparirajmo (74) s Van der Waalsovom jednadžbom:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT,$$

gdje je $nR = Nk$. Zadržavajući članove do uključivo drugog reda u Van der Waalsovima korekcijama, nalazimo:

$$\frac{pV}{nRT} = \frac{1}{1 - \frac{bn}{V}} - \frac{an}{VRT} = 1 + \frac{n}{V} \left(b - \frac{a}{RT} \right) + \left(\frac{bn}{V} \right)^2 + \dots$$

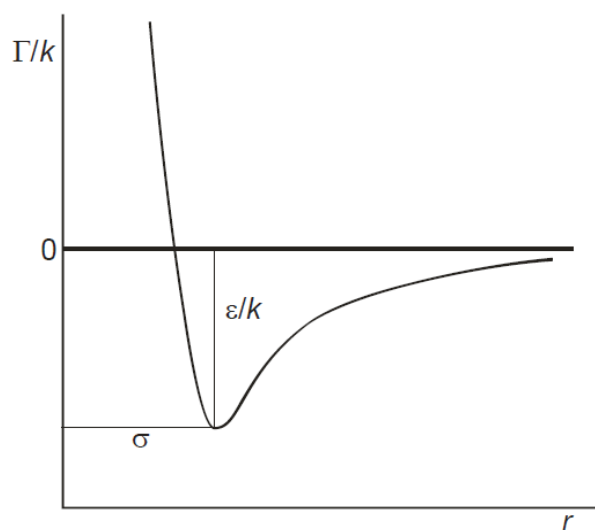
Stavimo li:

$$a' = a \left(\frac{k}{R} \right)^2 \quad b' = b \frac{k}{R}$$

tada je do članova prvog reda Van der Waalsova jednačba identična jednačbi (74). Međutim, ako se u izvodu ide dalje i izračuna treći virijalni koeficijent, to slaganje biva narušeno. Van der Waalsova jednačba može se teorijski obrazložiti samo za plinove malih gustoća. Naravno, ova tvrdnja ne umanjuje praktičnu vrijednost Van der Waalsove jednačbe. To je intuitivno postavljena jednačba, koja prilično uspješno objašnjava ponašanje plinova ne samo u području niskih, nego i u području visokih gustoća.^{2,7,8}

2.5. Opis međudjelovanja čestica realnog plina. Virijalna jednačba stanja

Potencijalna energija međudjelovanja čestica plina kao funkcija njihove međusobne udaljenosti shematski je prikazana na slici 5. Potencijalna se energija sastoji od dvaju osnovnih doprinosa, odbojnog (pozitivni predznak) i privlačnog (negativni predznak). Odbojna su međudjelovanja kratkog dosega, tj. djeluju na vrlo malim udaljenostima, kada se čestice praktički dodiruju, i sprječavaju preklapanje čestica, odnosno njihovih elektronskih oblaka u prostoru. Privlačna su međudjelovanja dužeg dosega, tj. djeluju na većim udaljenostima. U ovu se skupinu mogu ubrojiti Van der Waalsove sile, uključujući međudjelovanja inducirani dipol- inducirani dipol (Londonove sile), dipol- inducirani dipol (Debyeve sile), te dipol- dipol (Keesomove sile), ali i Coulombova elektrostatska međudjelovanja. S povećanjem razmaka čestica, privlačna međudjelovanja postupno slabe i pri velikim udaljenostima potpuno nestaju.



Slika 5. Potencijalna energija međudjelovanja čestica realnog plina, Γ , kao funkcija njihove međusobne udaljenosti, r . σ je udaljenost na kojoj potencijalna energija ima svoj minimum, $\epsilon = \min \Gamma$.

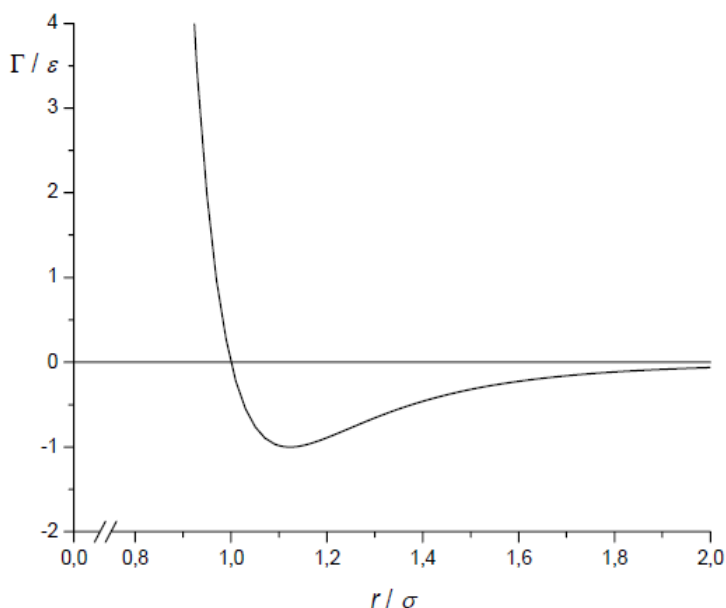
Teorijska razmatranja pokazuju da je potencijalna energija privlačnih međudjelovanja obrnuto razmjerna m - toj potenciji udaljenosti, gdje m ovisi o vrsti međudjelovanja. Potencijalna energija odbojnih međudjelovanja eksponencijalna je funkcija udaljenosti, koja se radi prikladnosti također zamjenjuje potencijskom funkcijom s eksponentom n . Ukupna potencijalna energija međudjelovanja zbroj je odbojnog i privlačnog dijela:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{odb}} + \Gamma_{\text{priv}} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}. \quad (75)$$

London je pokazao da eksponent m za disperzijska međudjelovanja (inducirani dipol-inducirani dipol) nepolarnih čestica iznosi 6. Eksponent n nema teorijsku vrijednost, ali se zbog prikladnosti često uzima broj 12. Potencijalna energija međudjelovanja kao funkcija udaljenosti čestica tada se opisuje tzv. Lennard- Jonesovim 6-12 (brojke u nazivu odgovaraju eksponentima) potencijalom:

$$\Gamma = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (76)$$

i prikazana je na slici 6.



Slika 6. Reducirani Lennard- Jonesov 6-12 potencijal Γ/ϵ kao funkcija reducirane udaljenosti čestica.

Lennard- Jonesov 6-12 potencijal samo je jedan od mogućih oblika prikazivanja potencijalne energije međudjelovanja čestica realnog plina. U općem slučaju, poznaje li se ovisnost potencijalne energije međudjelovanja o udaljenosti čestica, moguće je, primjenom Clausiusovog tzv. virijalnog poučka, izvesti kako jednadžbu stanja idealnog plina (za slučaj nulte potencijalne energije), tako i dvočlanu virijalnu jednadžbu stanja realnog plina:

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V}$$

koja vrijedi u mnogo širem području temperatura i tlakova u odnosu na jednadžbu stanja idealnog plina. Funkcija $B(T)$ opisuje potencijalnu energiju međudjelovanja dviju čestica.

Već spomenuti Kammerlingh Onnes (1.2.2. Jednadžba stanja realnog plina) predložio je proširenu, empirijsku virijalnu jednadžbu stanja, kao red potencija po volumenu:

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots ,$$

ili tlaku:

$$z = \frac{pV}{RT} = 1 + B(T) \frac{p}{RT} + [C(T) - B(T)^2] \left(\frac{p}{RT} \right)^2 + \dots, \quad (77)$$

Koeficijenti B , C , ... nazivaju se drugim, trećim, itd. virijalnim koeficijentom; ovise o temperaturi i, barem načelno, opisuju međudjelovanja u rojevima dviju, triju, itd. čestica. Prvi virijalni koeficijent iznosi 1.

Virijalna jednadžba stanja može se primijeniti za opis svojstava realnog plina, poznaju li se iznosi virijalnih koeficijenata, i područje primjenjivosti. Virijalni se koeficijenti izračunavaju iz eksperimentalnih volumetrijskih podataka, drugi npr. prema:

$$B(T) = \lim_{1/V \rightarrow 0} \left(\frac{pV}{RT} - 1 \right) V, \quad (78)$$

a treći npr. kao:

$$C(T) = \lim_{1/V \rightarrow 0} \left[\frac{pV}{RT} - 1 - \frac{B(T)}{V} \right] V^2. \quad (79)$$

Virijalni se koeficijenti mogu procijeniti i nekim empirijskim korelacijama (npr. Tsonopoulosovom iz 1974.). Osnovni oblik korelacija za drugi virijalni koeficijent jest:

$$\frac{B(T)}{V^*} = \sum_i a_i f^i \left(\frac{T}{T^*} \right). \quad (80)$$

Radi se o zbroju članova koji opisuju doprinose različitih vrsta međudjelovanja iznosu virijalnog koeficijenta. Parametar redukcije drugog virijalnog koeficijenta je tzv. karakteristični volumen, V^* ; najčešće je jednak kritičnom molarnom volumentu tvari, V_K ili pak omjeru: $p_K/(RT_K)$. Parametar redukcije temperature, T^* najčešće je kritična temperatura, T_K . f^i su univerzalne funkcije koje opisuju temperaturnu ovisnost pojedinih doprinosa, a a_i koeficijenti jakosti pojedinih međudjelovanja. a_0 iznosi najčešće 1 i opisuje međudjelovanja sfernih čestica; a_1 opisuje korekciju zbog nesferičnosti čestica i najčešće se izjednačava s tzv. Pitzerovim koeficijentom međudjelovanja, ω^{VI} ; a_2 opisuje doprinos polarnosti čestica njihovom međudjelovanju i obično je funkcija dipolnog momenta, μ ; a_3 je uobičajeno empirijski parametar koji opisuje sklonost molekula asocijaciji (udruživanju). Slične korelacije postoje i za treći virijalni koeficijent:

$$\frac{C(T)}{(V^*)^2} = \sum_i a_i f^i \left(\frac{T}{T^*} \right), \quad (81)$$

ali su općenito manje uspješne.

Virijalna jednačba stanja kao red potencija od tlaka može se, pri uvjetima niskih tlakova, „odrezati“ nakon drugog člana:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{RT} p$$

Dobiveni izraz prevodi se u:

$$p[V - B(T)] = RT,$$

iz kojeg se vidi da se drugi virijalni koeficijent, iako opisuje međudjelovanja u rojevima dviju čestica, može formalno shvatiti i kao korekcija volumena. Primjena ove jednačbe ograničena je na razmjerno niske tlakove, u uvjetima kad je molarni volumen plina barem dvostruko veći od kritičnog.

Želi li se virijalna jednačba primjenjivati i pri većim tlakovima (do 50 bar), virijalni red potencija „reže“ se nakon trećeg člana:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2}.$$

Dobivena se jednačba preoblikuje u polinom trećeg stupnja po volumenu, karakterističan za većinu empirijskih jednačbi stanja realnog plina koje se primjenjuju u suvremenom kemijskom inženjerstvu:

$$V^3 - \frac{RT}{p} V^2 - \frac{B(T)RT}{p} V - \frac{C(T)RT}{p} = 0. \quad (82)$$

Praktična je primjena teorijske virijalne jednačbe stanja u suvremenom kemijskom ograničena malim brojem raspoloživih podataka za virijalne koeficijente, odnosno njihove temperaturne ovisnosti. Izračunavanje virijalnih koeficijenata iz potencijalne energije međudjelovanja čestica numerički je izrazito zahtjevno i provedeno je tek za najjednostavnije čestice, odnosno niže virijalne koeficijente. S napretkom suvremenih računala očekuje se sve veća primjena virijalne jednačbe stanja.^{2,3,8}

2.6. Parametri van der Waalsove jednadžbe stanja

Već objašnjenu van der Waalsovu jednadžbu (1.2.2. Jednadžba stanja realnog plina) možemo, dakle, pisati eksplicitno po tlaku:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (83)$$

ili kao polinom trećeg stupnja po volumenu, usporediv sa izrazom (82) :

$$V^3 - V^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + V \left(\frac{a}{p} \right) - \frac{ab}{p} = 0. \quad (84)$$

Zanimljivo je, međutim, usporediti van der Waalsovu jednadžbu s jednadžbom stanja idealnog plina i shvatiti fizikalni smisao van der Waalsovih parametara a i b . Van der Waalsova se jednadžba stanja može pisati kao:

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (85)$$

Član V u jednadžbi stanja idealnog plina zamijenjen je članom $V-b$; b je korekcija ukupnog (mjerljivog) volumena plina zbog konačnog volumena čestica plina i svojstvo je svakog pojedinog plina. Van der Waals je, dakle eksplicitno napustio pretpostavku o zanemarivosti volumena čestica plina. Treba, međutim, shvatiti da parametar b ima ujedno i interakcijski smisao. Naime, plin se ne može stlačiti na volumen manji od samih čestica upravo zbog njihovih odbojnih međudjelovanja.

Član p u jednadžbi stanja idealnog plina zamijenjen je članom $p + a/V^2$; korekciju tlaka Van der Waals pripisuje međudjelovanjima čestica plina, u vrijeme kad se o njima još gotovo ništa nije znalo.

Van der Waalsova jednadžba stanja dvoparametarska je jednadžba. Karakteristični parametri za svaku pojedinu tvar su b , koji govori o veličini čestica, te a , koji govori o međudjelovanju čestica fluida. Radi se, dakle, o mikroskopskim parametrima. Zanimljivo je povezati mikroskopske parametre s makroskopskim, mjerljivim svojstvima tvari, tj. kritičnim tlakom, temperaturom i molarnim volumenom.

Za kritične uvjete, sva tri rješenja van der Waalsovog polinoma trećeg stupnja po volumenu padaju u jednu točku. U kritičnoj se točki stoga može pisati:

$$(V - V_K)^3 = 0. \quad (86)$$

Raspisivanjem izraza dobije se:

$$V^3 - 3V^2V_K + 3VV_K^2 - V_K^3 = 0. \quad (87)$$

Koeficijenti dobivenog polinoma trećeg stupnja izjednačavaju s koeficijentima Van der Waalsovog polinoma za kritične uvjete:

$$V^3 - V^2 \left(b + \frac{RT_K}{p_K} \right) + V \left(\frac{a}{p_K} \right) - \frac{ab}{p_K} = 0, \quad (88)$$

iz čega slijedi:

$$b + \frac{RT_K}{p_K} = 3V_K, \quad (89)$$

$$\frac{a}{p_K} = 3V_K^2, \quad (90)$$

$$\frac{ab}{p_K} = 1. \quad (91)$$

Iz prethodnih izraza izvodi se veza mikroskopskih i makroskopskih parametara:

$$V_K = 3b, \quad (92)$$

$$p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad (93)$$

$$T_K = \frac{8a}{27bR}, \quad (94)$$

$$a = 3p_K V_K^2, \quad (95)$$

$$b = \frac{V_K}{3}, \quad (96)$$

te:

$$R = \frac{8p_K V_K}{3T_K}. \quad (97)$$

Vrijednosti plinske konstante, izračunate pomoću prethodnog izraza variraju od tvari do tvari i općenito su manje od $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

S obzirom da se kritični tlak i kritična temperatura eksperimentalno lakše i točnije određuju od kritičnog molarnog volumena, iz jednadžbi 95 i 96 eliminira se V_K i dobivaju se izrazi za izračunavanje mikroskopskih Van der Waalsovih parametara iz p_K i T_K :

$$a = \frac{27R^2 T_K^2}{64p_K}, \quad (98)$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K}. \quad (99)$$

2.7. Načelo korespondentnih (usporednih) stanja

Uvrste li se u van der Waalsovu jednadžbu stanja (izraz 83) reducirane veličine: tlak, temperatura i molarni volumen, definirani izrazima:

$$p_r = \frac{p}{p_K}, \quad (100)$$

$$T_r = \frac{T}{T_K}, \quad (101)$$

$$V_r = \frac{V}{V_K}, \quad (102)$$

dobiva se jednačba:

$$p_r p_K = \frac{RT_r T_K}{V_r V_K - b} - \frac{a}{(V_r V_K)^2}, \quad (103)$$

koja, nakon uvrštavanja izraza za V_K , p_K i T_K (jednačbe 92 – 94) i sređivanja prelazi u oblik:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) (3V_r - 1) = 8T_r. \quad (104)$$

Prethodni izraz naziva se reducirani oblik Van der Waalove jednačbe stanja. Rezultat pokazuje da Van der Waalova jednačba previđa da će plinovi pri jednakoj reduciranoj temperaturi, odnosno tlaku (plinovi u usporedivim, tzv. korespondentnim stanjima) imati jednak reducirani molarni volumen (načelo korespondentnih stanja).

S inženjerskog je stanovišta često praktičnije, umjesto molarnog volumena, rabiti koeficijent kompresibilnosti kao mjeru odstupanja molarnog volumena realnog plina od idealnosti. Uvrštavanjem već spomenutog definicijskog izraza za z ($z = pV/RT$) u Van der Waalsov polinom trećeg stupnja po volumenu (jednačba 84), nakon sređivanja dobiva se polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti:

$$z^3 - z^2 \left(\frac{bp}{RT} + 1 \right) + z \frac{ap}{R^2 T^2} - \frac{abp^2}{R^3 T^3} = 0. \quad (105)$$

I ovaj se izraz može prevesti u reducirani oblik, uvrštavanjem izraza 98, 99, 100 i 101. Nakon sređivanja dobiva se:

$$z^3 - z^2 \left(\frac{p_r}{8T_r} + 1 \right) + z \frac{27p_r}{64T_r^2} - \frac{27}{512} \frac{p_r^2}{T_r^3} = 0. \quad (106)$$

Van der Waalova jednačba predviđa, dakle, da će koeficijent kompresibilnosti fluida biti funkcija jedino njegove reducirane temperature i reduciranog tlaka.

$$z = \frac{V}{V_{id}} = \frac{pV}{RT} = f(p_r, T_r). \quad (107)$$

Mikroskopsku osnovu načela korespodentnih stanja moguće je nazrijeti razmatrajući izraz za Lennard-Jonesov 6-12 potencijal (jednađba 76), koji se, dijeljenjem s Boltzmannovom konstantom može prevesti u oblik:

$$\frac{\Gamma}{k} = 4 \frac{\varepsilon}{k} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (108)$$

Pokazuje se da se mikroskopski parametri minimalne potencijalne energije i udaljenosti na kojoj potencijalna energija ima minimum (ε , odnosno σ) mogu povezati s makroskopskim parametrima kritične temperature i kritičnog tlaka. Kritična temperatura tako se prepoznaje kao energijski parametar:

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0,775 T_K;$$

ispod kritične temperature potencijalna energija međudjelovanja dovoljna je da zadrži čestice na okupu (u kapljevitom stanju), približe li se na dovoljno malu udaljenost povećanjem tlaka. σ se povezuje s kritičnim tlakom i kritičnom temperaturom:

$$\sigma^3 = 0,983 \frac{k T_K}{p_K};$$

kritičnim tlakom postiže se potrebna udaljenost čestica da bi se plin pri kritičnoj temperaturi (odnosno odgovarajućoj potencijalnoj energiji) ukapljio. Na taj su način kritični parametri jednoznačno povezani s Lennard-Jonesovim potencijalom koji je univerzalan i primjenjiv, s većom ili manjom točnošću, na većinu fluida (slika 6).^{3,8}

2.8. Načelo termodinamičke sličnosti

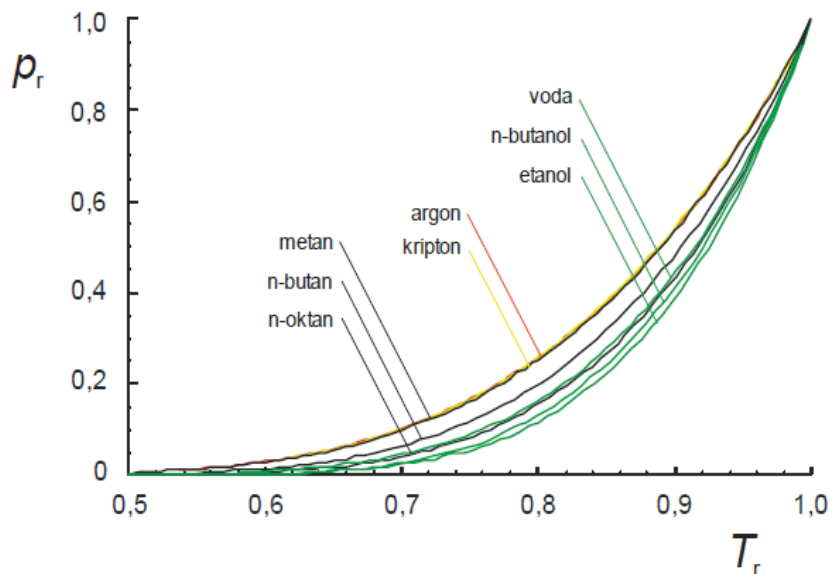
Premda je za izračunavanje koeficijenta kompresibilnosti kao funkcije kritičnog tlaka i temperature načelno moguće primijeniti univerzalnu korelaciju (izraz 107), točnost korelacije nije dovoljna za većinu inženjerskih primjena. Odstupanja su najveća u blizini binodalne krivulje^{IX}; načelo korespondentnih stanja ne opisuje na zadovoljavajući način ravnotežni molarni volumen pare i kapljevine ili ravnotežni koeficijent kompresibilnosti pare i kapljevine kao funkciju (ravnotežnog) tlaka i temperature. Dvoparametarske jednadžbe stanja kao i dvoparametarske empirijske korelacije ne mogu na zadovoljavajući način opisati krivulju isparavanja realnog fluida. Poboljšanje opisa volumetrijskog ponašanja realnog fluida stoga treba tražiti u uvođenju trećeg, empirijskog parametara koji će na neki način opisati bilo molarne volumene pare i kapljevine u ravnoteži bilo eksperimentalno utvrđenu krivulju isparavanja, što je u osnovi ekvivalentno.

U prvom od mogućih rješenja je načelo korespondentnih stanja zamijenjeno načelom termodinamičke sličnosti: plinovi jednakog kritičnog koeficijenta kompresibilnosti imat će pri jednakoj reduciranoj temperaturi, odnosno tlaku jednak reducirani molarni volumen. Odnosno, univerzalna korelacija zamjenjena je izrazom:

$$z = f(p_r, T_r, z_K) \quad (109)$$

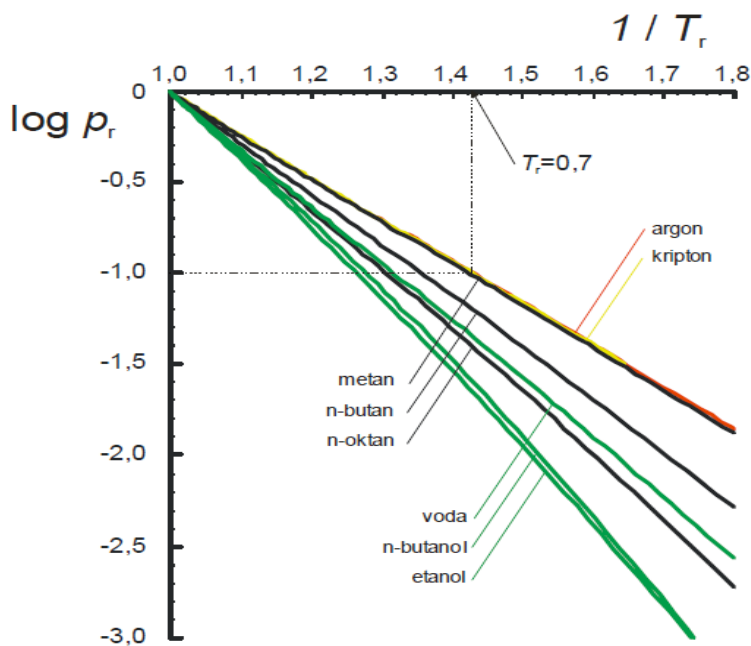
Drugi pristup poboljšanju načela korespondentnih predložio je 1955. Američki termodinamičar Kenneth Sanborn Pitzer, uvodeći tzv. Pitzerov koeficijent acentičnosti (napomena VI).

Primijećeno je da se krivulje isparavanja plemenitih plinova (pravilnih sfernih čestica), prikazane u reduciranom p - T dijagramu praktički podudaraju. Svako odstupanje oblika čestice od idealnog, sfernog, ili preciznije rečeno, svaka asimetrija u raspodjeli gustoće naboja elektronskog oblaka, imat će za posljedicu otklon krivulje isparavanja u odnosu na referentnu krivulju plemenitih plinova (slika 7.).



Slika 7. Krivulje isparavanja realnih fluida u reduciranom p - T -dijagramu. Krivulje isparavanja plemenitih plinova se poklapaju. U nizu ugljikovodika odstupanje od referentne krivulje za plemenite plinove to je veće što je molekula izduženija. U skupini polarnih tvari, osim geometrije čestice važnu ulogu ima i polarnost čestice, odnosno asimetrija u raspodjeli gustoće naboja elektronskog oblaka.

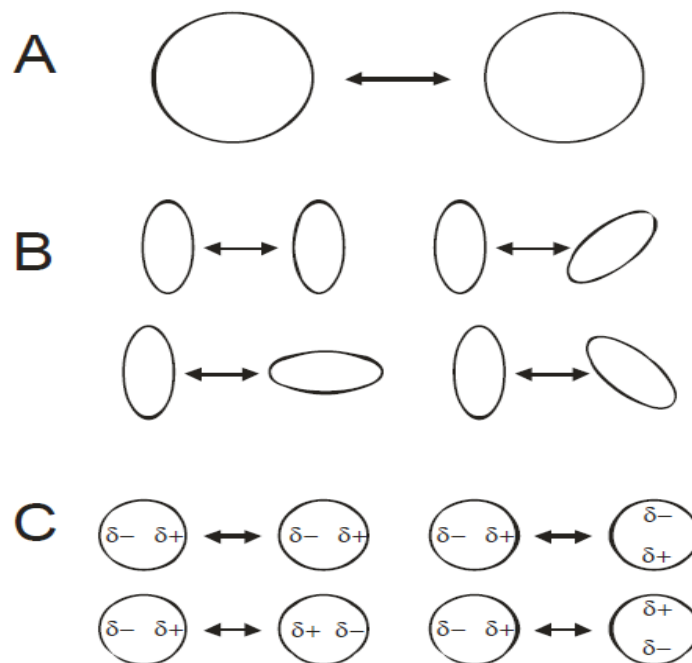
Pitzer je priredio nešto drugačiji prikaz istog dijagrama. ovisnost $\log p_r$ o $1/T_r$ (slika 8.). Na takvom su dijagramu krivulje isparavanja praktički linearne. Kritična točka zajednička je za sve fluide, a nagib krivulje isparavanja moguće je opisati jednim parametrom-koeficijentom acentričnosti ω . Pitzer je izabrao reduciranu temperaturu od 0,7. Pri toj je temperaturi $\log p_r = -1$ za plemenite plinove, dok je za ostale realne fluide broj manji od -1.



Slika 8. Krivulje isparavanja realnih fluida u $\log p_r - 1/T_r$ -dijagramu. Pri reduciranoj temperaturi od $T_r = 0,7$, $\log p_r$ iznosi -1 za plemenite plinove.

Uvođenjem Pitzerovog koeficijenta acentričnosti univerzalna se korelacija tipa $z = f(p_r, T_r)$ zamjenjuje korelacijama tipa $z = f(p_r, T_r, \omega)$. Načelo termodinamičke sličnosti tada glasi: plinovi jednakog koeficijenta acentričnosti imat će pri jednakoj reduciranoj temperaturi, odnosno tlaku jednak reducirani molarni volumen.

Mikroskopska osnova uvođenja trećeg parametra za opis ponašanja realnog fluida također se može raspoznati već razmatranjem Lennard-Jonesovog potencijala međudjelovanja dvaju čestica. Potencijalna energija međudjelovanja sfernih čestica jednaka je bez obzira na orijentaciju čestica (slika 9.). Za čestice čiji oblik odstupa od jednostavnog sfernog, odnosno koje imaju asimetričnu raspodjelu gustoće elektronskog oblaka, potencijalna energija međudjelovanja ovisit će o relativnoj orijentaciji čestica. Stoga je, da bi se izračunao srednji potencijal međudjelovanja, potrebno integrirati iznos potencijala za sve moguće relativne orijentacije; izračunati srednji potencijal u pravilu će se razlikovati od onog za sferne čestice.



Slika 9. Srednja potencijalna energija međudjelovanja čestica ovisit će o obliku čestice. A – potencijalna energija sfernih nepolarnih čestica jednaka je za sve relativne orijentacije. Kod nesfernih nepolarnih (B) ili pak sfernih polarnih (C) čestica potencijalna energija ovisi o relativnoj orijentaciji. Srednja energija međudjelovanja određuje se integriranjem po svim mogućim relativnim orijentacijama.

Pitzerova se korelacija obično ne prikazuje u grafičkom obliku, već se Pitzerov koeficijent acentričnosti uvodi kao dodatni parametar u različite jednadžbe stanja. Pitzerov pristup daje najbolje rezultate za fluide malih vrijednosti koeficijenta acentričnosti, pogreške nastaju pri većim vrijednostima ω zbog čega su se razvili neki drugačiji pristupi izračunavanja koeficijenta acentričnosti kao npr. Lee-Kesslerov pristup (1975).³

2.9. Usporedba jednadžbi stanja

U tablici 1. prikazana je usporedba nekih jednadžbi stanja primjenjivanih u kemijskom inženjerstvu s općom plinskom jednadžbom. Dok je opća plinska jednadžba primjenjiva samo za uvjete niskih tlakova i visokih temperatura, dakle za uvjete daleko od binodalne krivulje, vdW jednadžba stanja ima nešto šire područje primjene, što je posljedica uvođenja korekcije tlaka zbog međudjelovanja čestica i korekcije volumena uslijed konačnih dimenzija čestica plina. Ipak, zbog postojanja znatno boljih jednadžbi stanja, vdW jednadžba ima samo povijesno značenje.

Tablica 1. Usporedba nekih jednadžbi stanja primjenjivanih u kemijskom inženjerstvu s jednadžbom stanja idealnog plina. Prikazani su i parametri, svojstva pojedinih tvari, potrebni da se odgovarajuća jednadžba stanja može primijeniti za izračunavanje volumetrijskih svojstava realnog fluida.

NAZIV	FORMALNI PRIKAZ	PARAMETRI
Opća plinska jednadžba	$p v = RT$	-
van der Waals	$\left[p + \frac{a}{v^2} \right] (v - b) = RT$	T_K, p_K
Virijalna jednadžba stanja, dvočlana	$p[v - B(T)] = RT$ $p - \frac{RTB(T)}{v^2} = \frac{RT}{v}$	$T_K, p_K(v_K), \omega, \mu, a_3, \dots$
Virijalna jednadžba stanja, tročlana	$\left[p - \frac{RTvB(T) + RTC(T)}{v^3} \right] v = RT$	$T_K, p_K(v_K), \omega, \mu, a_3, \dots$

Dvočlanu virijalnu jednadžbu moguće je primjenjivati pri uvjetima kada je molarni volumen plina barem dvostruko veći od kritičnog. Pri još višim tlakovima, ali ne višim od 50 bar, može se primjenjivati tročlana virijalna jednadžba. Iako tročlana virijalna jednadžba omogućuje izračunavanje molarnog volumena kapljevine, zbog razmjerno se loših rezultata primjenjuje isključivo za plinsku fazu. Kako je vidljivo iz tablice, drugi virijalni koeficijent može se formalno usporediti sa van der Waalsovom korekcijom volumena, iako je po fizičkom smislu znatno bliži korekciji tlaka. Kod tročlane virijalne jednadžbe, drugi i treći virijalni koeficijent su temperaturno ovisne korekcije tlaka uslijed međudjelovanja čestica plina. Uspješna primjena virijalne jednažbe zahtijeva poznavanje većeg broja parametara, odnosno svojstava pojedinih tvari: kritičnih parametara, Pitzerovog koeficijenta acentričnosti za nesferne čestice, dipolnog momenta za polarne čestice, itd.³

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Teorija perturbacija temeljena na jednadžbi stanja polarnih molekula: Čisti fluidi

Temeljena na termodinamičkoj teoriji perturbacija^{VII}, jednadžba stanja (EOS)^{VIII} za molekule fluida je formulirana tako da se može koristiti za mnoge fluide u geološkom sustavu. EOS uzima u obzir specifične parametre tvari kao npr. dipolni moment molekule, molarnu polarizabilnost i dva parametra Lennard- Jonesovog potencijala. Za mnoge fluide ovi parametri mogu biti izravno ili neizravno procijenjeni iz eksperimentalnih mjerenja. U nedostatku izravnih eksperimentalnih određivanja, kao prvoj aproksimaciji, za čiste fluide parametri Lennard- Jonesovog potencijala (ako je poznat točan dipolni moment polarnih molekula), se mogu odrediti koristeći kritične temperature i kritične gustoće. EOS sa svojim modelom potencijala posjeduje odgovarajuće asimptotsko ponašanje pri visokim tlakovima i temperaturama i može se koristiti kako za izračun ravnoteže para- kapljevina tako i za termodinamička svojstva jednofaznih fluida do najmanje 10 GPa i 2000 K. Trenutno su dostupni parametri za 98 organskih i anorganskih spojeva.

3.1. Uvod

Fluidi su važni za mnoge geološke procese Zemljine kore. Za procjenu tih procesa potrebna su nam termodinamička svojstva fluida. Potrebna slobodna energija, tj. fugacitivnost, komponenti fluida na visokim tlakovima i temperaturama, obično je izražena jednadžbom stanja (EOS). Trenutno se koristi nekoliko pristupa za dobivanje jednadžbi stanja. Za geološke svrhe koriste se: sofisticirane izmjene van der Waalsove jednadžbe, virijalna jednadžba stanja i druge jednadžbe temeljene na termodinamičkoj teoriji perturbacija. U svim navedenim jednadžbama stanja potrebni koeficijenti primarno se određuju pomoću eksperimentalnih rezultata (npr. pVT- podaci, fazne ravnoteže, ...). Također, svojstva fluida mogu biti izvedena, ili približno izvedena molekularnim proračunima s obzirom na odgovarajuće modele ili molekularne interakcijske potencijale.

Sve spomenute jednadžbe stanja zasnivaju se na fizičkim modelima i zahtjevaju različite koeficijente. Ako je korišten model dobar tada će svi potrebni koeficijenti imati točno fizičko značenje. No, molekularne interakcije su višestruke pa uključuju odbijanja zbog konačne veličine molekula, privlačenja između stalnih i induciranih dipola, disperziju, itd. U slučaju trajno nabijenih molekula Coulombove sile moraju se uzeti u obzir. Sve jednadžbe stanja koriste pojednostavljenja grupiranjem sličnih interakcija u specifičnim uvjetima čime blijedi ili se čak gubi precizno fizičko značenje potrebnih koeficijenata. U mnogim slučajevima zbog kompliciranih ovisnosti koeficijenata o tlaku, temperaturi ili volumenu koriste se empirijske funkcije.

Korištenje proizvoljne funkcije sa upitnim ili bez fizičkog značenja pretvara jednadžbu stanja u empirijsku jednadžbu. Ovakvi empirijski pristupi obično nude relativno jednostavne eksplicitne izraze koji su vrlo aktivni iz računalne perspektive. Međutim, određivanje koeficijenata takvih jednadžbi stanja zahtjeva veliku bazu eksperimentalnih podataka u cijelom p-T rasponu za koji je jednadžba namjenjena. Općenito, to ne može biti sa sigurnošću ekstrapolirano. Nadalje, zbog primijenjenih pojednostavljenja, ove jednadžbe stanja često ne mogu reproducirati dostupne eksperimentalne podatke sa potrebnom preciznošću. Točnost može biti poboljšana uvođenjem dodatnih empirijskih parametara koji, međutim, mogu pogoršati pouzdanost ekstrapolacija. Sve jednadžbe stanja zasnovane na van der Waalsovoj jednadžbi stanja su, dakle, više ili manje empirijske.

Alternativa jednadžbama stanja koje proizlaze iz van der Waalsove jednadžbe jesu jednadžbe temeljene na teoriji perturbacija. Ideja termodinamičke teorije perturbacija može biti opisana na sljedeći način. Potencijal međumolekulskih interakcija u realnih fluida može biti prikazan kao zbroj referentnog potencijala u_0 i preostalog potencijala u_1 koji podrazumjeva razlike u interakciji između realnog fluida i referentnog modela. Za svaki u i u_0 može biti formuliran potencijal ovisan o perturbacijskom parametru λ :

$$V(\lambda) = u_0 + \lambda(u - u_0) = u_0 + \lambda u_1. \quad (110)$$

Iz toga slijedi $V(0) = u_0$ i $V(1) = u$. Konfiguracijski dio Helmholtzove slobodne energije A , tj. dio energije ovisan samo o međumolekulskim ili međuatomskim interakcijskim silama, za termodinamičke sustave N molekula, može biti iskazan pri stalnim T i V jednadžbom 111. pomoću konfiguracijskog integrala z (jednadžba 112.) koji je ukupni integral moguće konfiguracije Γ , N molekula.

$$A = -RT \ln(z) \quad (111)$$

$$z = \int \exp\left(-\frac{u(\Gamma)}{RT}\right) d\Gamma \quad (112)$$

Ako se u jednadžbi 112. u zamijeni sa parametriziranim potencijalom $V(\lambda)$ (jednadžba 110), Helmholtzova slobodna energija A može biti izražena kao snaga serija perturbacijskog parametra λ :

$$A(\lambda) = A_{\lambda=0} + \lambda \left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=0} + \frac{\lambda^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \lambda^2} \right)_{\lambda=0} + \frac{\lambda^3}{3!} \left(\frac{\partial^3 A}{\partial \lambda^3} \right)_{\lambda=0} + \dots \quad (113)$$

Konstatirajući da je $u = V(\lambda=1)$, aproksimacija prvog reda Helmholtzove slobodne energije za sustav od N molekula opisana potencijalom u može biti izražena kao:

$$A = -RT \ln(z_0) + z_0^{-1} \int u_1 \exp\left(-\frac{u_0(\Gamma)}{RT}\right) d\Gamma = A_0 + A_1 \quad (114)$$

$$z_0 = \int \exp\left(-\frac{u_0(\Gamma)}{RT}\right) d\Gamma \quad (115)$$

Tako energija A termodinamičkog sustava sa potencijalom u može biti izražena kao zbroj energije A_0 referentnog sustava molekula sa interakcijskim potencijalom u_0 i perturbacije A_1 . Aproksimacija, međutim, zahtjeva da je u_1 mali i da je referentni potencijal u_0 blizu interakcijskog potencijala stvarnog fluida. Točnost se može poboljšati ako se u obzir uzmu viši redovi jednadžbe 113.

Teorija perturbacija zahtjeva da se integral pojma A_1 u jednadžbi 114. riješi. Neki pristupi su izbjegli ovu komplikaciju kombiniranjem A_0 referentnog sustava sa empirijskom aproksimacijom perturbacije A_1 bez pretpostavki o karakteru međumolekulskih interakcija u fluidu. Ali jednadžba stanja formulirana na takav način ponovno dobiva empirijski karakter pa se mogućnost ekstrapolacije gubi. Jedan od ciljeva ovog istraživanja je formulirati jednadžbu stanja koja će biti pogodna za ekstrapolaciju pri visokim tlakovima i temperaturama. Stoga se inzistira na korištenju jednadžbe poput jednadžbe 114. za formuliranje jednadžbe stanja koja se temelji na strogom fizikalnom modelu međumolekulske interakcije. Budući da je riječ o aproksimaciji ovaj se model može razlikovati od ekstrapolacije interakcije stvarnih molekula što može dovesti do odstupanja izračunatih vrijednosti termodinamičkih svojstava. Međutim, očekuju se manja odstupanja od onih u drugim pristupima, jer je ovaj model zasnovan na fizičkim pretpostavkama.

Većina dostupnih eksperimentalnih podataka odnosi se na čiste fluide. pVT podaci za smjese fluida i ekstrakcija smjese fluida zahtjeva interpolaciju. U prvoj aproksimaciji van der Waalove teorije koristi se i parametar čistog fluida. Međutim, takva aplikacija zahtjeva da se za svaku komponentu fluida koristi isti tip jednadžbe stanja. Većina objavljenih jednadžbi stanja se odnose na jednu ili samo nekoliko komponenti fluida i jednadžbe stanja različitih publikacija su rijetko istog tipa. Stoga se ove jednadžbe stanja ne mogu koristiti za dobivanje svojstava složenih smjesa fluida koje nisu eksperimentalno ispitane. Obično korištena pravila miješanja nisu strogo u skladu sa statističkom mehanikom. Istraživanja su pokazala da van der Waalova pravila miješanja mogu predvidjeti nerealna fizička ponašanja kao npr. povećanje volumena sa tlakom.

Drugi cilj ovog istraživanja je formulirati jednadžbu stanja koja će se moći koristiti za što je moguće više komponenti tako da se kasnije ova jednadžba stanja može koristiti i u složenim smjesama fluida.

U ovom eksperimentalnom dijelu formuliramo jednadžbu stanja polarnih i nepolarnih molekula koristeći teoriju perturbacija sa Lennard- Jonesovim potencijalom kao i u referentnom sustavu. Jednadžba stanja se koristi za 98 čistih organskih i anorganskih fluida, odnosno za njihove komponente i ima sljedeće značajke. Treba minimalni broj kalibracijskih parametara i njezino asimptotsko ponašanje pri visokom tlaku i temperaturi predviđa fizički točna svojstva fluida pri tim uvjetima. Oblik jednadžbe stanja je identičan za svih 98 fluida, odnosno njihove komponente i može se jednostavno proširiti na složene smjese fluida korištenjem pravila miješanja.

3.2. Termodinamički model

U ovom poglavlju raspravlja se samo o glavnim aspektima predložene jednadžbe stanja. Glavni doprinos potencijalne energije interakcije između dviju polarnih molekula i i j (jednadžba 116.) dan je zbrojem Lennard- Jonesovog potencijala (jednadžba 117.), dipol- dipol potencijala (jednadžba 118.) i interakcije dipol- inducirani dipol (jednadžba 119.).

$$u_{ij} = u_{ij}^{LJ} + u_{ij}^{dip-dip} + u_{ij}^{ind-dip} \quad (116)$$

$$u_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (117)$$

$$u_{ij}^{dip-dip} = \mu_i \mu_j \frac{-2 \cos \theta_i \cos \theta_j + \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)}{r_{ij}^3} \quad (118)$$

$$u_{ij}^{ind-dip} = - \frac{\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2}{r_{ij}^6} \quad (119)$$

Ovdje je r udaljenost između centara dviju molekula, θ i Φ su kutevi koji definiraju relativnu orijentaciju svojih dipola, σ i ϵ su specifični parametri interakcije Lennard- Jonesovog potencijala, α je prosječna polarizabilnost molekula i μ njezin dipolni moment. U ovom dijelu u obzir uzimamo samo interakcije između molekula iste vrste, jednačbe 116-119 podrazumjevaju interakciju između različitih molekula. U slučaju interakcije dviju nepolarnih molekula potencijali $u_{ij}^{\text{dip-dip}}$ i $u_{ij}^{\text{ind-dip}}$ su nula, što znači da ostaje samo potencijal u_{ij}^{LJ} . U kombinaciji s teorijom perturbacija ovi potencijali (jednačbe 116-119) mogu se iskoristiti za izvod jednačbe stanja molekularnih fluida. Budući da su nam termodinamička svojstva Lennard- Jonesovog potencijala dobro znana, zgodno je uzeti Lennard- Jonesov potencijal kao referentni sustav i podrazumjeti sve doprinose drugih interakcija (dipol- dipol, dipol- inducirani dipol) kao perturbacije tj. odstupanja od svojstava Lennard- Jonesovog fluida.

Molarni ostatak Helmholtzove slobodne energije A^{res} , doprinos zbog odstupanja od ponašanja idealnog plina (bez međumolekulske interakcije i nultog volumena molekule), može se općenito izraziti u obliku energije ekspanzije^{IX}:

$$A - A^{\text{ideal}} = A^{\text{res}} = A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + \dots \quad (120)$$

U nastavku se koristi skraćeni izraz:

$$A^{\text{res}} = A^{\text{LJ}} + A_1^{\text{dip-dip}} + A_2^{\text{dip-dip}} + A_3^{\text{dip-dip}} + A_1^{\text{ind-dip}} \quad (121)$$

gdje je A^{LJ} ostatak Helmholtzove slobodne energije Lennard- Jonesovog fluida kao referentnog sustava, $A_1^{\text{dip-dip}}$, $A_2^{\text{dip-dip}}$, $A_3^{\text{dip-dip}}$ su prvi, drugi i treći red doprinosa perturbacije dipol- dipol interakcije i $A_1^{\text{ind-dip}}$ je prvi red doprinosa perturbacije inducirani dipol- dipol interakcije. Zbog mnogo manjeg doprinosa u odnosu na dipol- dipol doprinos, inducirani dipol- dipol interakcija skraćena je već nakon prvog izraza.

Eksplisitni izrazi čistih fluida su:

$$A_1^{\text{dip-dip}} = 0 \quad (122)$$

$$A_2^{\text{dip-dip}} = -\frac{2\pi N_A^2 \rho \mu^4}{3kT \sigma^3} J \quad (123)$$

$$A_3^{\text{dip-dip}} = \frac{32\pi^3 N_A^3 \rho^2}{135(kT)^2} \left(\frac{14\pi}{5} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\mu^6}{\sigma^3} K \quad (124)$$

$$A_1^{\text{ind-dip}} = -4\pi N_A^2 \rho \frac{\alpha \mu^2}{\sigma^3} J \quad (125)$$

Ovdje je ρ gustoća fluida, μ je dipolni moment i α je polarizabilnost dotične molekule. Zbog simetrije interakcije pojam $A_1^{\text{dip-dip}}$ je nula. Oznake J i K predstavljaju integrale nad dvostrukom i trostrukom distribucijskom funkcijom referentnog Lennard- Jonesovog fluida, koji ovise o temperaturi, gustoći i Lennard- Jonesovim parametrima σ i ϵ .

U svrhu poboljšanja konvergencije^X perturbacijske ekspanzije, Stell i sur. (1972, 1974) su preporučili korištenje [0, 1] Pade'-ove aproksimacije^{XI} za dipol- dipol interakciju, što daje konačni izraz za Helmholtzovu slobodnu energiju sustava:

$$A^{\text{res}} = A^{\text{LJ}} + A_2^{\text{dip-dip}} \left(1 \frac{A_3^{\text{dip-dip}}}{A_2^{\text{dip-dip}}} \right)^{-1} + A_1^{\text{ind-dip}} \quad (126)$$

Termodinamička svojstva referentnog Lennard- Jonesovog sustava izračunata su s modificiranom Weeks- Chandler- Andersen teorijom perturbacija. Prema Lennard- Jonesovom doprinosu Helmholtzova slobodna energija može biti izražena:

$$A^{\text{LJ}} = A^{\text{HS}} + A^{\text{HTA}} + A^{\text{RPA}} \quad (127)$$

Ovdje je A^{HS} slobodna energija čvrstog sfernog sustava („hard sphere system“), A^{HTA} je visoko temperaturna aproksimacija („high temperature approximation“) i A^{RPA} aproksimacija slučajne faze („random phase approximation“).

Već spomenuta ekspanzija perturbacije pruža formulaciju Helmholtzove slobodne energije $A = A(T, \rho)$ sustava kao funkciju temperature i gustoće. Ostale termodinamičke veličine od interesa mogu biti izvedene diferenciranjem (npr. faktor kompresije^{XII} Z, unutarnja energija U i koeficijent fugacitivnosti^{XIII} ϕ):

$$Z = 1 + \rho \frac{\partial [A^{\text{res}} / (RT)]}{\partial \rho} \quad (128)$$

$$U = -T^2 \frac{\partial (A/T)}{\partial T} \quad (129)$$

$$\ln \frac{f}{P} = \ln \phi = \frac{A^{\text{res}}}{RT} - \ln(Z) + Z - 1 \quad (130)$$

3.3. Ograničenja predložene jednadžbe stanja

Gore predstavljena jednadžba stanja uključuje sljedeća pojednostavljenja. Prvo su molekule tretirane kao Lennard- Jonesove sfere sa stalnim dipolnim momentom. No, tipične poliatomske (višeatomske) molekule posjeduju također kvadrupolni moment ili moment nekog višeg reda što dovodi do dipol- kvadrupol, kvadrupol- kvadrupol i inducirani dipol- kvadrupol i drugih interakcija. Polarizabilnost složenih molekula bitno ovisi o odnosu njihove orijentacije prema primijenjenim električnim poljima dok jednadžba stanja u obzir uzima samo prosječnu izotropsku polarizabilnost. Mogu se pojaviti i dodatne interakcije između pojedinih molekula ako su im međumolekulske udaljenosti male i ako dolazi do preklapanja elektronskih ljuski. Za neke vrste doprinosi ovih sila u ukupnoj energiji interakcije mogu biti značajni.

Općenito postoji mnogo fizikalno realnih modela potencijala koje tu nismo spomenuli. Potencijali koji koriste ne- sferne jezgre (nisu kuglaste) su uspješniji na visokim tlakovima i eksponencijalni potencijali bolje oponašaju međumolekulsko odbijanje. Postoje praktični razlozi za korištenje gore navedenog potencijala. Teorijska jednadžba stanja nesfernih molekula je dostupna samo za modele krutih tijela. Međutim, korištenjem preciznijih potencijala dostupni su mnogi rezultati molekularne dinamike kao i Monte Carlo izračuni dok prikladna jednadžba stanja nije razvijena. S naše točke gledišta, model potencijala krutog tijela ima značajne nedostatke u usporedbi sa jednostavnijim Lennard- Jonesovim fluidom. Za razliku od Lennard- Jonesovog fluida model eksponencijala- 6 uključuje tri parametra koji se ne mogu procijeniti kao već spomenuti Lennard- Jonesovi parametri. Za polarne molekule situacija je još složenija jer je fazni dijagram modela eksp- 6+ nepoznat. Jedna od ideja ovog eksperimentalnog dijela je dati EOS (jednadžbu stanja) za fluide koji su vrlo malo eksperimentalno istraživani.

Međumolekulske interakcije ovdje se tretiraju kao par dodataka. U realnim fluidima se interakcijska energija triju ili više molekula razlikuje od sume para doprinosa. No ta je razlika bitna samo ako su sve interakcijske molekule vrlo blizu. Pri niskim gustoćama fluida vjerojatnost istodobnih sudara više od dviju molekula je niska pa se interakcije viših redova pri tim uvjetima mogu zanemariti. Da bi se pri visokim gustoćama koristio model para dodataka moraju se uzeti u obzir interakcije trećeg i viših redova. Na takav način dobije se točan opis ponašanja fluida pri srednjim i visokim gustoćama.

Drugi problem je da je ekspanzija perturbacije razumna samo ako su svojstva dotičnog fluida bliska svojstvima referentnog sustava. U konkretnom slučaju ovo bi značilo da energija dipol- dipol interakcije treba biti mala u odnosu na doprinos Lennard- Jonesove interakcije. Računalni eksperimenti su pokazali da će predloženi oblik ekspanzije perturbacije biti vrlo precizan ako je kvadrat reduciranog dipolnog momenta < 3 , manje je precizan u rasponu $3 < \mu^2 < 4$ i netočan za vrijednosti > 4 .

$$\mu^{*2} = \frac{\mu^2}{(\epsilon \sigma^3)} \quad (131)$$

Kvadrat reduciranog dipolnog momenta slabo polarnih spojeva kao CO i HCl je < 3 , dok je za jake dipole kao H₂O u rasponu $3 < \mu^{*2} < 4$ ili čak veći. Dipolni se moment molekula fluida mijenja s obzirom na temperaturu, gustoću i sastav fluida dok je za H₂O konstantan.

3.4. Derivacijske metode parametara potencijala za čiste fluide

Gore opisana jednadžba stanja za svaki čisti fluid zahtjeva da sva četiri parametra: ϵ , σ , μ , i α budu procijenjena eksperimentalnim podacima. Ako su dostupni termodinamički podaci fluida (pVT- podaci, fazna ravnoteža) uvijek je prednost ako ϵ , σ , μ , i α direktno odgovaraju eksperimentalnim rezultatima. Navedeni parametri potencijala mogu biti izvedeni i iz drugih eksperimentalnih izvora. Vrijednosti električnog dipolnog momenta μ kao i polarizabilnost α molekula fluida dostupni su iz spektroskopskih mjerenja. Parametri Lennard- Jonesovog potencijala ϵ i σ mogu biti izvedeni iz eksperimentalnih određivanja drugog virijalnog koeficijenta ili viskoznosti fluida. Obje metode imaju ista ograničenja. Tako izvedeni parametri obično ne mogu opisati svojstva tekućine kao npr. gustoću ili ravnotežu para- kapljevina.

Zbog tih ograničenja najbolje je izvesti dotične parametre iz fazne ravnoteže. Lako su nam dostupna kritična svojstva čistih fluida kao i njihova ravnoteža para- kapljevina. Potoff i Panagiotopoulos su odredili kritična svojstva Lennard- Jonesovog potencijala računalnim simulacijama. Dali su vrijednosti za reduciranu (bezdimenzijsku) kritičnu temperaturu ($T_c^{*LJ} = kT_c / \epsilon$), kritičnu gustoću ($\rho_c^{*LJ} = \rho_c \sigma^3$) i kritični tlak ($P_c^{*LJ} = P_c \sigma^3 / \epsilon$) redom 1.312, 0.316 i 0.1279. Koristeći ove vrijednosti i kritičnu temperaturu T_c realnog fluida, ϵ se može dobiti jednadžbom (132) primjenom odgovarajuće teorije:

$$\epsilon = \frac{kT_c}{T_c^{*LJ}} \quad (132)$$

a σ se može izvesti iz jednadžbe (133) koristeći kritičnu gustoću:

$$\sigma^3 = \frac{\rho_c^{*LJ}}{\rho_c} \quad (133)$$

ili jednadžbe (134) koristeći kritični tlak:

$$\sigma^3 = \frac{P_c^{*LJ}}{P_c} \epsilon \quad (134)$$

Kod realnih fluida jednačbe (133) i (134) daju malo drugačije vrijednosti za σ . Ta razlika se može shvatiti kao mjera valjanosti Lennard- Jonesovog modela. Najbolje podudaranje tih vrijednosti nalazi se kod plemenitih plinova. Kod jednostavnih nepolarnih molekula razlika dobivenih vrijednosti za σ ne prelazi 1- 2 %. Kod nepolarnih molekula koje posjeduju jaki kvadrupolarni moment (npr. CO₂) ovo odstupanje je u rasponu 4- 5 %. Za jako polarne molekule ova razlika prelazi 10 %, što pokazuje da je izvod pomoću Lennard- Jonesove aproksimacije za te fluide neprihvatljiv. Dodatne komplikacije nastaju za plinove poput helija i vodika koji imaju niske kritične temperature. Za takve tvari važni su kvantni efekti. U ovom slučaju treba se primijeniti kvantna korekcija na promjeru kugle:

$$\sigma_{cor} = \sigma + \Lambda / \sqrt{8} \quad (135)$$

i

$$\Lambda = h \cdot (2\pi mkT)^{-1/2} \quad (136)$$

gdje je Λ de Broglieva toplinska valna duljina, h je Planckova konstanta, m je masa molekule i k Boltzmanova konstanta. Promjer kugle σ dobiven iz eksperimentalnih podataka na vrlo niskim temperaturama veći je od onog koji odgovara višim temperaturama. Stoga primjena helija i vodika na sobnoj i višim temperaturama zahtjeva da parametri Lennard- Jonesovog fluida budu određeni iz odgovarajućih eksperimentalnih rezultata.

Učinkovitu metodu određivanja Stockmayerovih parametara potencijala za polarne molekule fluida uveo je van Leeuwen. Ova metoda zahtjeva poznavanje kritične temperature T_c i gustoće vrenja tekućine $\rho_{L,0.75}$ na temperaturi $0,75 \cdot T_c$. Na temelju rezultata računalnih (kompjuterskih) simulacija specifična svojstva Stockmayerova fluida izražena su kao funkcija kvadrata reduciranog dipolnog momenta μ^{*2} :

$$T_c^{*ST} = 1,313 + 0,2999\mu^{*2} - 0,2837\ln(\mu^{*2} + 1) \quad (137)$$

$$\rho_{L,0.75}^{*ST} = 0,7197 - 0,00362\mu^{*2} + 0,00666\mu^4 - 0,00142\mu^{*6} + 0,0000863\mu^{*8} \quad (138)$$

gdje je $\rho_{L,0.75}^{*ST}$ reducirana gustoća na $0,75 \cdot T_c$:

$$\rho_{L,0.75L,0.75}^{*ST} = \sigma^3 \rho_{L,0.75} \quad (139)$$

μ^{*2} se može dobiti iz jednačbe (140) koja je kombinacija jednačbi 132, 138, 139 i definicije reducirane temperature ($T_c^{*ST} = kT_c / \varepsilon$) ako znamo vrijednost μ .

$$\mu^{*2} = \frac{T_c^{*ST}}{kT_c} \frac{\rho_{L,0.75}}{\rho_{L,0.75}^{*ST}} \mu^2 \quad (140)$$

Poznavajući μ^{*2} , ϵ i σ mogu biti izračunati iz jednažbi 132, 137, 138 i 139.

Ako je gustoća tekućine $\rho_{L,0.75}^{*ST}$ na $T^* = 0,75$ nepoznata umjesto nje se mogu koristiti kritična gustoća ili tlak i tada je jednažba (138) zamijenjena jednažbom 141 ili 142.

$$\rho_c^{*ST} = 0,3009 + 0,00785\mu^{*2} - 0,0198\mu^{*4} \quad (141)$$

$$p_c^{*ST} = 0,127 + 0,0023\mu^{*2} \quad (142)$$

Reducirani dipolni moment μ^{*2} se tada računa jednažbama 143 ili 144.

$$\mu^{*2} = \frac{T_c^{*ST}}{kT_c} \frac{\rho_c}{\rho_c^{*ST}} \mu^2 \quad (143)$$

$$\mu^{*2} = \left(\frac{T_c^{*ST}}{kT_c} \right)^2 \frac{p_c}{p_c^{*ST}} \mu^2 \quad (144)$$

Tada se parametri ϵ i σ računaju kao i gore. Međutim, drugi je pristup manje točan.

Treba imati na umu da se dotična teorija stanja može primjeniti samo na nepolarnim molekulama ($\mu=0$). Za takve fluide su pojmovi $A_2^{dip-dip}$, $A_3^{dip-dip}$, $A_1^{ind-dip}$ u jednažbi (121) jednaki nuli. Međutim, polarizabilnost nepolarnih molekula je različita od nule.

Van Leeuwenov pristup (za polarne molekule) također zahtjeva dodatne pretpostavke. Prema ovom pristupu potencijalna energija interakcije dviju molekula iste vrste dana je zbrojem Lennard- Jonesove i dipol- dipol interakcije. Interakcija dipol- inducirani dipol je zanemarena ($A_1^{ind-dip} = 0$) i implicitno uključena u Lennard- Jonesov i dipol- dipol izraz tj. molekulska polarizabilnost mora biti postavljena na nulu. Interakcija dipol- inducirani dipol postaje relevantna za smjese polarnih i nepolarnih molekula.

3.5. Rezultati i rasprava

U ovom poglavlju raspravlja se o potrebnim pojedinostima i parametrima jednadžbi stanja različitih molekula. Uključene su i vrste koje bi mogle biti zanimljive u geokemijskom smislu riječi i za koje se mogu pronaći potrebni kritični podaci. Različite bitne vrste kao $B(OH)_3$ i $Si(OH)_4$ izostavljene su jer se potrebni podaci za njih ne mogu pronaći. S druge strane, vrste poput BF_3 i SiF_4 uključene su jer mogu biti važne za vulkane. Neke od prikazanih vrsta nemaju očiti geokemijski značaj no uključene su zbog zanimljivosti u nekom drugom smislu.

3.5.1. Polarni plinovi

3.5.1.1. H_2O

Voda je najčešći sastojak prirodnih fluida. Ona je također i jedan od fluida za koje je vrlo teško točno opisati termodinamička svojstva. Prije svega, kritična točka čiste vode (647,1 K, 22,1 MPa) je u p- T rasponu geoloških procesa. Poznato je da teorija perturbacija ne uspijeva opisati svojstva fluida u blizini kritične točke. Također, u blizini kritičnog područja teško je donositi stroge definicije. Detaljan opis anomalija u ponašanju vode blizu kritične točke dali su Johnson i Norton (1991). Oni su pokazali da se anomalije u ponašanju vode u kritičnoj točki protežu 100 do 150 K iznad kritične temperature i u rasponu $\sim 0,15$ do $0,5 \text{ g/cm}^3$ vezano za gustoću. Zbog složenog ponašanja H_2O u tim uvjetima ne može se unaprijed očekivati da će predložena jednadžba stanja biti zadovoljavajuća u tom području. Osim toga, veliki dipolni moment molekula vode je u neposrednoj blizini granice tolerancije predloženog modela ($\mu^{*2} = 4,79$). S druge strane, čista voda je izvrstan primjer za provjeru primjenjivosti predložene jednadžbe stanja. Ako jednadžba stanja prikazuje svojstva H_2O na zadovoljavajući način tada smo sigurni da ju možemo primijeniti i za manje polarne fluide sa nižim kritičnim temperaturama.

Umjesto da se za dobivanje parametara navedene jednadžbe stanja koriste originalni eksperimentalni termodinamički podaci korištena je jednadžba stanja Saula i Wagnera (1989) kako bi se dobili pVT podaci za vodu. Ova jednadžba stanja daje točne eksperimentalne podatke za vodu sve do 1273 K i 2500 MPa. Parametri su određeni smanjenjem odstupanja Helmholtzove slobodne energije u rasponu 0-1000 MPa i 373-1273 K. Izvedeni su sljedeći parametri:

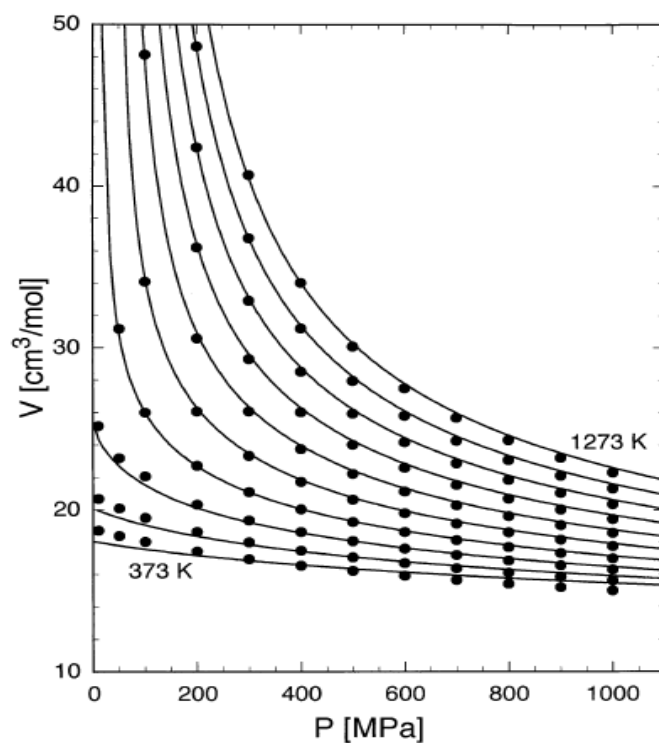
$$\sigma [\text{\AA}] = 2,97509 \quad (145)$$

$$\epsilon/k [\text{K}] = 192,814 \quad (146)$$

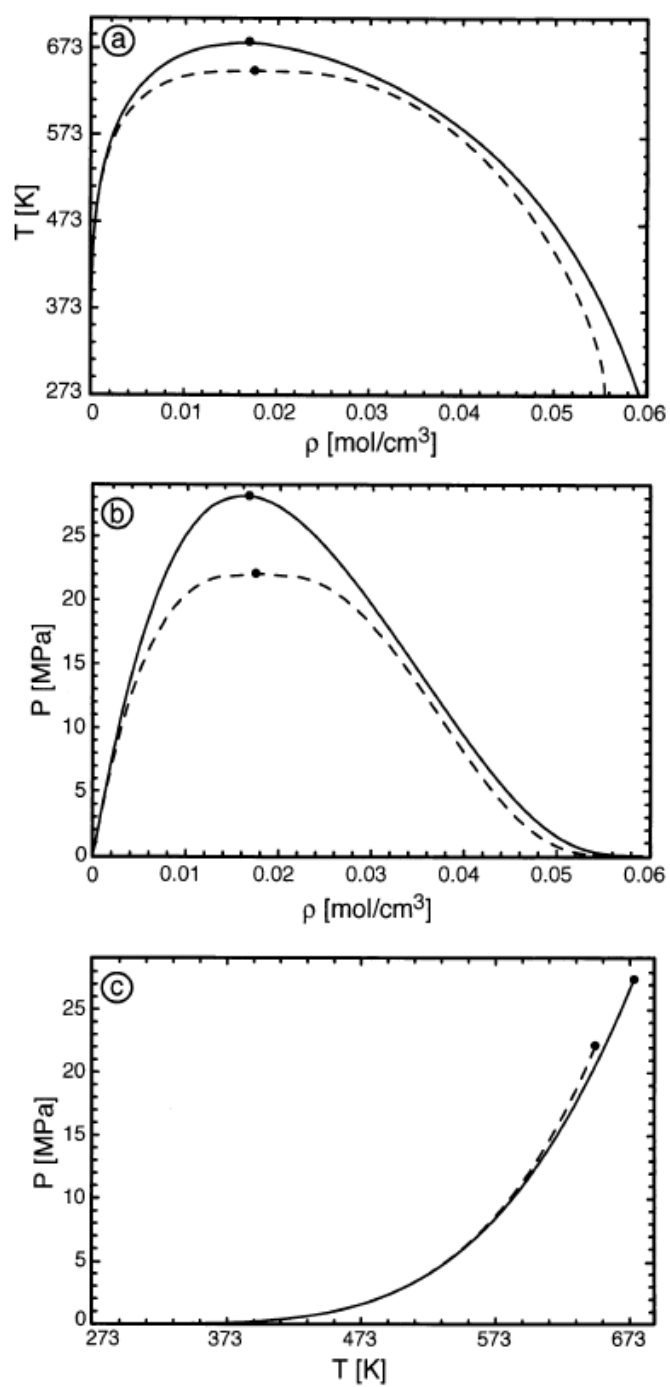
$$\mu [\text{D}] = 2,16312 + 68,2631 / (T + 13,1904) \quad (147)$$

$$\alpha [\text{\AA}^3] = 0,207114 + 76,2066 / (T + 100,453) \quad (148)$$

Na slici 10. nacrtani su molarni volumeni vode predviđeni jednađbom stanja i Saul-Wagnerove vrijednosti između 373 i 1273 K. Dogovor ne vrijedi u blizini ravnoteže para-kapljivina kao ni u blizini kritične regije. Odstupanja su naglašena u slikama 11a i 11b koje pokazuju izračunatu ravnotežu para- kapljivina u odnosu na zasićena svojstva realne vode. Izvedena jednađba stanja prikazuje točnu kritičnu gustoću dok je kritična temperatura (slika 11a) preračunata (precijenjena) za 30K, a kritični tlak (slika 11b) za 7 MPa. Zbog tog neslaganj gustoća zasićenih para je precijenjena dok je istodobno gustoća tekućine podcijenjena. Međutim, slika 10. pokazuje da na dovoljnoj udaljenosti od navedenih uvjeta jednađba stanja pruža točna pVT svojstva. Osim u povišenim uvjetima kritične točke, krivulja ravnoteže para- kapljivina dobro je prikazana u odnosu na tlak i temperaturu (slika 11c).



Slika 10. Molarni volumeni vode koje predviđa predstavljena jednađba stanja (krivulje) u odnosu na izvedene vrijednosti (točke) pomoću Saul- Wagnerove jednađbe stanja. Svaka linija na slici odgovara jednoj izotermi u rasponu 373,15 K- 1273,15 K.



Slika 11. Ravnoteža para- kapljevina vode kakvu predviđa jednačba stanja (puna linija krivulje) i podaci zasićenja (isprekidana krivulja).

Uočena odstupanja imaju tek minimalan utjecaj na termodinamička svojstva koja se računaju pomoću integrala volumena ili tlaka. Tablica 2. pokazuje usporedbu fugacitivnosti izračunatih pomoću Saul- Wagnera i jednadžbe stanja pri različitim uvjetima sve do 1273 K i 1000 MPa. Uočena odstupanja obično su dosta ispod 100 J i 0,25 %.

Tablica 2. Odstupanja izračunate Gibbsove slobodne energije iz jednadžbe stanja u odnosu na Saula i Wagnera

P (MPa)	T (K)	V (SW 89) (cm ³ /mol)	V (This work) (cm ³ /mol)	dev (%)	$RT \ln f_{H_2O}$ (SW 89) (kJ/mol)	$RT \ln f_{H_2O}$ (This work) (kJ/mol)	$\Delta RT \ln f_{H_2O}$ (kJ/mol)	dev (%)
1	473.15	3711.17	3747.48	0.98	8.847	8.875	0.028	0.31
10	473.15	20.68	19.94	-3.59	10.629	10.693	0.064	0.61
100	473.15	19.50	19.05	-2.32	12.432	12.445	0.012	0.10
1000	473.15	15.64	15.92	1.79	27.808	27.837	0.029	0.11
1	673.15	5523.62	5522.91	-0.01	12.815	12.813	-0.001	-0.01
10	673.15	475.90	478.83	0.62	24.997	25.005	0.008	0.03
100	673.15	26.00	26.01	0.05	31.174	31.142	-0.032	-0.10
1000	673.15	17.01	17.15	0.84	48.773	48.792	0.019	0.04
1	873.15	7226.06	7224.54	-0.02	16.683	16.681	-0.002	-0.01
10	873.15	691.10	689.84	-0.18	33.090	33.074	-0.016	-0.05
100	873.15	48.12	47.86	-0.53	46.850	46.726	-0.124	-0.26
1000	873.15	18.58	18.77	1.06	68.138	68.220	0.082	0.12
1	1073.15	8905.82	8905.71	0.00	20.528	20.528	0.000	0.00
10	1073.15	875.49	875.11	-0.04	40.922	40.918	-0.004	-0.01
100	1073.15	78.12	77.55	-0.73	60.170	60.101	-0.069	-0.12
1000	1073.15	20.37	20.64	1.32	86.465	86.576	0.112	0.13
1	1273.15	10,577.53	10,578.82	0.01	24.366	24.367	0.001	0.00
10	1273.15	1050.97	1051.66	0.07	48.670	48.678	0.008	0.02
100	1273.15	102.79	102.41	-0.37	72.570	72.565	-0.005	-0.01
1000	1273.15	22.32	22.61	1.30	104.072	104.174	0.102	0.10

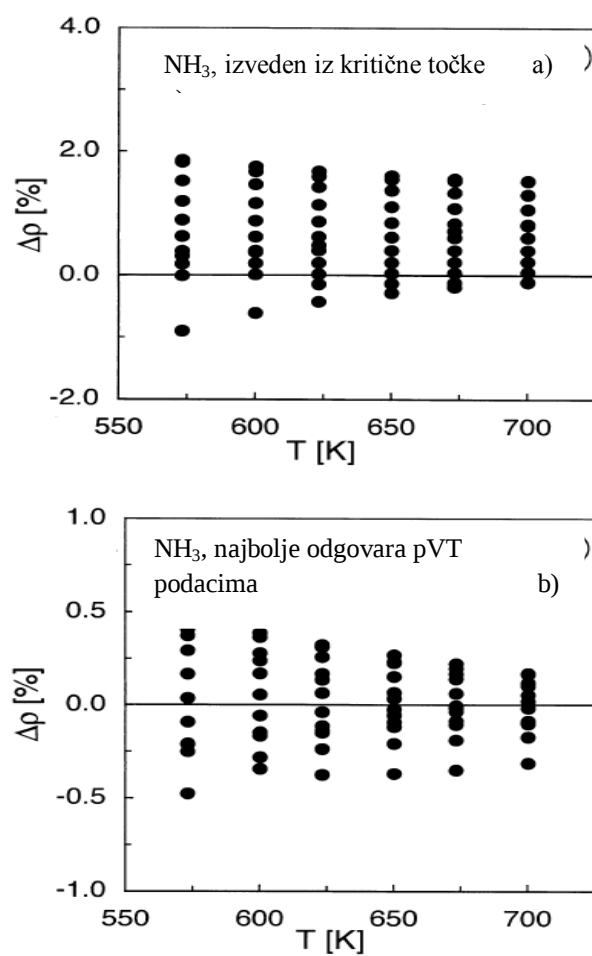
Da bi se procijenilo ponašanje jednadžbe stanja pri visokim tlakovima i temperaturama izračunate gustoće iz izvedene jednadžbe stanja su u tablici 3. uspoređene sa eksperimentalnim mjerenjima Withersa i suradnika (2000) i sa jednadžbama stanja Brodholta i Wooda (1993) i Saxena i Feia (1987). Dogovor između ovdje predstavljene jednadžbe stanja i i eksperimentalnih vrijednosti uvijek je unutar nesigurnosti mjerenja. Iako podaci Withersa i sur. nisu korišteni u dotičnom postupku uspješnost predviđanja u rasponu 1- 4 GPa pruža mogućnost korištenja jednadžbe stanja za ekstrapolaciju pri visokim tlakovima. Ovo je potkrijepljeno i proračunom fazne ravnoteže.

Tablica 3. Eksperimentalno izmjerene gustoće u usporedbi sa predviđanjima različitih jednadžbi stanja. Eksperimentalne vrijednosti Withersa i sur. temelje se na mjerenjima fluidnih inkluzija^X. U prvom stupcu, dane su izmjerene gustoće fluidnih inkluzija u kurundumu^{XI} pri sobnim uvjetima. Sljedeći stupac pokazuje korigirane podatke prema toplinskoj ekspanziji i kompresibilnosti minerala domaćina.

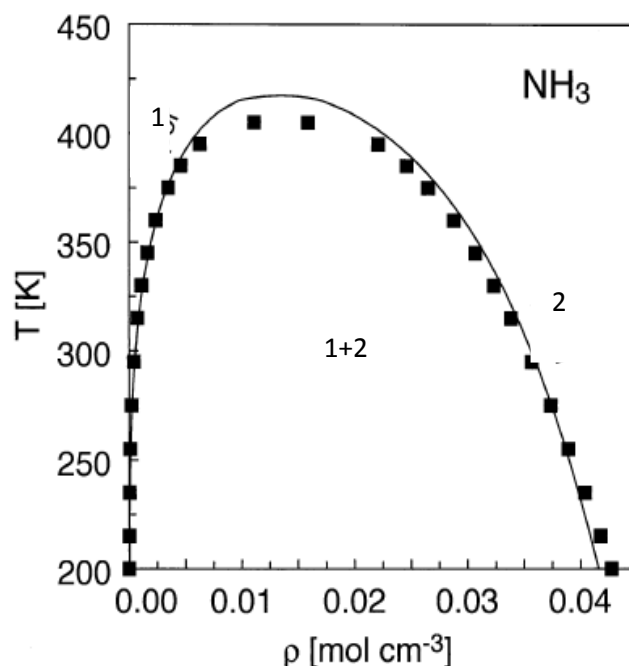
		Eksperimentalne gustoće, Withers i sur.		Izračunate gustoće iz jednadžbe stanja		
P (GPa)	T (K)	mjereno (g/cm ³)	korigirano (g/cm ³)	Brodholt and Wood (1993) (g/cm ³)	Saxena and Fei (1987) (g/cm ³)	Rad (g/cm ³)
3.50	1173.15	1.17	1.17	1.20	1.27	1.19
2.50	983.15	1.15	1.14	1.15	1.21	1.14
3.00	1373.15	1.11	1.09	1.10	1.19	1.09
1.40	983.15	1.00	0.99	0.99	1.05	1.00
3.00	1273.15	1.12	1.11	1.12	1.20	1.12
1.85	983.15	1.07	1.06	1.07	1.13	1.07
3.50	1373.15	1.16	1.15	1.15	1.24	1.14
2.50	1373.15	1.05	1.04	1.04	1.13	1.04
4.00	1373.15	1.19	1.18	1.19	1.28	1.18
3.00	1173.15	1.15	1.14	1.15	1.22	1.14

3.5.1.2. NH₃

NH₃ poput vode ima jaki dipolni moment. Precizni pVT odnosi dostupni su do 700 K i 1000 MPa. NH₃ je dobar za provjeru točnosti metode koju je predložio van Leeuwen (1994) za izvođenje parametara Stockmayerova potencijala. Sljedeće vrijednosti parametara potencijala dao je van Leeuwen: $\sigma = 3,261 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k = 262,2 \text{ K}$, $\mu = 1,47 \text{ D}$. Gustoće izračunate korištenjem ovih parametara uspoređene su sa onima Tillner- Rotha i sur. (1993) u rasponu temperatura 573– 700 K i tlakova 0- 1000 MPa (Slika 12a). Maksimalno odstupanje gustoća je $< 2\%$. Međutim, ovo nije najbolji set parametara jer su odstupanja sustavno pozitivna. Važno je naglasiti da su samo dvije eksperimentalne vrijednosti, kritična temperatura T_c i gustoća kapljevine $\rho_{L,0.75}$ uzete za određivanje ε i σ . S obzirom da je riječ o vrlo jednostavnoj metodi, dobiveno podudaranje je odlično. Štoviše, može se očekivati da će za manje polarne ili strogo linearne molekula ta odstupanja biti i manja od navedenih. Očito je da se korištenjem dostupnih pVT podataka parametri mogu poboljšati. Parametri dobiveni metodom najmanjeg kvadrata su: $\sigma = 3,294 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k = 200 \text{ K}$, $\mu = 1,849 \text{ D}$. Primijećeno je najveće odstupanje gustoće $< 0,5\%$ (Slika 12b). U odnosu na van Leeuwenove parametre vrijednosti parametara σ dobiveni na temelju pVT podataka vrlo su slične , dipolni moment je veći, a ε je manji. Slika 13. prikazuje izračunatu ravnotežu para- kapljevine i eksperimentalne rezultate Tillner- Rotha i sur. Osim u strogoj blizini kritične točke podudaranja predviđenih, eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti su izvrsna.



Slika 12. Odstupanja vrijednosti gustoća za NH_3 iz pVT rezultata predviđenih jednadžbom stanja koristeći parametre: a) van Leeuwenove , b) koji odgovaraju eksperimentalnim rezultatima.



Slika 13. Ravnoteža para- kapljevina za NH_3 predviđena jednačbom stanja (krivulja) u usporedbi sa Tillner- Rothovim eksperimentalnim rezultatima (kvadratići) (1 = para, 2 = kapljevina).

3.5.1.3. N_2O , NO , H_2S , SO_2 , COS , CO , PH_3 , HCN , i drugi različiti organski spojevi

Stockmayerov parametre potencijala za osam anorganskih polarnih plinova (tablica 4.) odredio je van Leeuwen koristeći ravnotežu para- kapljevina. Te vrijednosti uključene su u model bez ikakvih prethodnih promjena. Tablica 5. prikazuje izračunate volumene pored dostupnih eksperimentalnih rezultata (Robertson i Babb, 1970), i predviđanja jednačbe stanja Duana i sur. (1996). Van Leeuwen objavio je parametre za dodatna 53 organska spoja (tablica 6.).

Tablica 4. Stockmayerovi parametri interakcijskih potencijala različitih molekula (Van Leeuwen)

	ϵ/k (K)	σ (Å)	μ (D)	α (Å ³)
N_2O	235.7	3.658	0.161	0.0
NO	137.0	3.094	0.159	0.0
H_2S	277.2	3.680	0.97	0.0
SO_2	302.7	3.903	1.633	0.0
COS	286.9	4.099	0.715	0.0
CO	101.2	3.623	0.11	0.0
PH_3	302.7	3.903	0.55	0.0
HCN	149.7	3.796	2.984	0.0

Tablica 5. Izračunati molarni volumeni različitih plinova u odnosu na eksperimentalne podatke i predviđanja jednadžbe stanja Duana i sur.

T (K)	P (MPa)	Duan et al. (1996)		Eksperimentalno $\hat{V}$ (cm ³ /mol)	Rad i	
		V (cm ³ /mol)	dev (%)		V (cm ³ /mol)	dev (%)
CO (Robertson and Babb, 1970)						
308	200	40.15	1.36	39.61	38.80	-2.04
308	500	31.11	0.89	30.84	30.37	-1.52
308	1000	26.20	0.46	26.08	25.85	-0.87
373	200	43.00	0.82	42.65	41.88	-1.80
373	500	32.38	0.33	32.27	31.75	-1.60
373	1000	26.86	-0.15	26.90	26.65	-0.93
373	200	47.43	0.17	47.35	46.58	-1.62
373	500	34.37	0.14	34.32	33.82	-1.47
373	1000	27.97	-0.28	28.05	27.82	-0.81
573	250	47.11	0.24	47.00	46.44	-1.19
573	500	36.39	0.31	36.28	35.82	-1.28
573	1000	29.17	0.27	29.09	28.94	-0.50
CH ₄ (Douslin et al., 1964; Tsiklis and Linshits, 1967)						
273	1.64	1333.46	0.01	1333.33	1330.84	-0.19
623	4.18	1253.88	0.31	1250	1250.15	0.01
323	202.65	40.20	0.00	40.2	40.59	0.96
323	861.26	29.01	-0.99	29.3	29.51	0.71
673	202.65	55.29	-0.91	55.8	56.66	1.53
673	810.60	33.76	-1.29	34.2	34.65	1.32
673	861.26	33.16	-0.72	33.4	34.06	1.97
1214	1893.50	30.26	-0.87	30	30.94	3.13
589	2343.60	24.72	1.12	25	25.73	2.94
H ₂ (Tsiklis et al., 1975)						
373	500	19.91	1.48	20.21	20.32	-0.55
373	600	18.64	0.59	18.75	18.92	-0.88
373	700	17.62	0.00	17.62	17.85	-1.32
423	500	20.99	0.10	21.01	21.25	-1.15
423	600	19.53	0.86	19.7	19.71	-0.03
423	700	18.43	-1.43	18.17	18.54	-2.06
Cl ₂ (Angus et al., 1985)						
550	1	4504.52	0.17	4497	4492.58	-0.10
550	10	384.81	1.40	379.5	373.63	-1.55
550	15	117.02	-1.17	118.4	120.16	1.49
900	10	736.58	-1.79	737.9	734.30	-0.49
900	25	290.59	-0.42	291.8	291.50	-0.10

Tablica 6. Parametri ostalih molekula, van Leeuwen

	ϵ/k (K)	σ (Å)	μ (D)	α (Å ³)		ϵ/k (K)	σ (Å)	μ (D)	α (Å ³)
CCl ₂ O (phosgene)	342.3	4.548	1.17	0.0	C ₂ H ₄ O (ethylene ether)	324.7	4.079	1.89	0.0
CH ₄ O (methanol)	359.0	3.803	0.71	0.0	C ₄ H ₈ O (tetrahydrofuran)	403.4	4.856	1.63	0.0
C ₂ H ₆ O (ethanol)	373.3	4.299	0.73	0.0	CH ₅ N (methylamine)	315.1	3.910	1.29	0.0
C ₃ H ₈ O (n-propanol)	398.1	4.691	0.69	0.0	C ₂ H ₇ N (dimethylamine)	329.8	4.444	1.03	0.0
C ₃ H ₈ O (2-propanol)	376.8	4.699	0.66	0.0	C ₃ H ₉ N (trimethylamine)	329.4	4.918	0.63	0.0
C ₄ H ₁₀ O (n-butanol)	421.8	5.047	0.66	0.0	C ₂ H ₇ N (ethylamine)	342.1	4.431	1.22	0.0
C ₄ H ₁₀ O (2-butanol)	401.1	5.037	0.66	0.0	C ₄ H ₁₁ N (diethylamine)	377.2	5.212	0.91	0.0
C ₄ H ₁₀ O (2-methyl-1-propanol)	410.4	5.041	0.64	0.0	C ₆ H ₁₃ N (trimethylamine)	407.0	5.798	0.83	0.0
C ₄ H ₁₀ O (2-methyl-2-propanol)	378.1	5.061	0.67	0.0	CH ₃ NO ₂ (nitromethane)	290.4	4.347	3.57	0.0
C ₆ H ₆ O (phenol)	524.9	5.079	1.45	0.0	C ₂ H ₃ N (acetonitrile)	175.7	4.284	3.92	0.0
C ₃ H ₆ O (acetone)	326.2	4.691	2.88	0.0	C ₃ H ₃ N (acrylonitrile)	244.3	4.606	3.87	0.0
C ₄ H ₈ O (2-butanone)	370.4	5.036	2.80	0.0	C ₅ H ₅ N (pyridine)	453.3	4.956	2.25	0.0
C ₅ H ₁₀ O (2-pentanone)	402.5	5.380	2.72	0.0	CH ₄ S (methyl mercaptan)	343.7	4.190	1.52	0.0
C ₅ H ₁₀ O (3-pentanone)	401.9	5.345	2.72	0.0	C ₂ H ₆ S (dimethyl sulphide)	375.1	4.637	1.50	0.0
C ₅ H ₁₀ O (3-methyl-2-butanone)	393.9	5.338	2.77	0.0	C ₂ H ₆ S (ethyl mercaptan)	371.2	4.659	1.56	0.0
CH ₂ O (formaldehyde)	206.5	3.731	2.33	0.0	CH ₃ F (fluoromethane)	186.7	3.766	1.82	0.0
C ₂ H ₄ O (acetaldehyde)	268.3	4.248	2.69	0.0	CH ₂ F ₂ (difluoromethane)	213.0	3.881	1.96	0.0
C ₃ H ₆ O (propionaldehyde)	335.5	4.648	2.52	0.0	CHF ₃ (trifluoromethane)	199.6	4.007	1.62	0.0
C ₂ H ₄ O ₂ (acetic acid)	435.6	4.356	1.74	0.0	C ₂ H ₅ F (fluoroethane)	253.3	4.268	1.94	0.0
C ₂ H ₄ O ₂ (methyl formate)	352.6	4.374	1.77	0.0	C ₂ H ₄ F ₂ (1,1-difluoroethane)	248.5	4.429	2.30	0.0
C ₃ H ₆ O ₂ (ethyl formate)	371.9	4.806	0.94	0.0	C ₂ H ₃ F ₃ (1,1,1-trifluoroethane)	221.2	4.535	2.28	0.0
C ₄ H ₈ O ₂ (n-propyl formate)	402.9	5.159	0.70	0.0	CH ₃ Cl (chloromethane)	279.8	4.097	1.94	0.0
C ₃ H ₆ O ₂ (methyl acetate)	376.3	4.781	0.67	0.0	CHCl ₃ (trichloromethane)	406.5	4.829	1.05	0.0
C ₄ H ₈ O ₂ (ethyl acetate)	390.3	5.153	0.78	0.0	C ₂ H ₄ Cl ₂ (1,1-dichloroethane)	381.7	4.900	2.06	0.0
C ₂ H ₆ O (dimethyl ether)	297.1	4.386	0.30	0.0	C ₆ H ₅ Cl (chlorobenzene)	476.3	5.319	1.69	0.0
C ₃ H ₈ O (methyl ethyl ether)	329.5	4.793	0.23	0.0	C ₂ H ₅ Br (bromoethane)	370.2	4.684	1.79	0.0
C ₄ H ₁₀ O (diethyl ether)	353.4	5.166	0.13	0.0					

3.5.1.4. HF, HBr

Parametri HF-a i HBr-a procijenjeni su (tablica 7.) iz svojstava ravnoteže para- kapljevina na $0,75 \cdot T_c$ u skladu sa van Leeuwenovom metodom. Gustoće tih kapljevina uzete su od Strunka i Wingatea (1954) odnosno Francka i Spalthoffa (1957), a dipolni momenti molekula od Lidea (1993).

3.5.1.5. NO₂, HCl, HI, C₃H₆ (Propen), C₄H₆ (Izobuten), SiFCl₃

Parametri jednadžbi stanja ovih polarnih plinova određeni su iz podataka kritične točke (van Leeuwen). Potrebna kritična svojstva spojeva kao i njihovi dipolni momenti molekula uzeti su od Ambrosea (1993) i Lidea (1993). U tablici 7. prikazani su izračunati parametri jednadžbi stanja.

3.5.1.6. SiF₃Cl, SiF₂Cl₂

Koliko je poznato direktno eksperimentalno mjerenje električnog dipolnog momenta ovih molekula nije moguće. Stoga su vrijednosti određene *ab-initio* (od početka) kvantnom mehanikom (QM) za izračune molekulskih orbitala. Izračuni su izvedeni B3LYP metodom (Becke- 3- parametar funkcionalne gustoće) i 6- 311 + G (3df, 2p) temeljnim skupom Gaussian94 paketa. Dipolni momenti predviđeni QM- kalkulacijama obično su veći od eksperimentalnih vrijednosti i smatraju se aproksimacijama. Na primjer, Lideov eksperimentalni dipolni momet molekule SiFCl₃ je 0,49 D, a vrijednost predviđena B3LYP//6-311 + G(3df, 2p) kalkulacijom je 0,586 D. Ostali parametri (tablica 7.) izvedeni su iz kritičnih podataka Ambrosea i Simmorocka sa sur. (1986).

Tablica 7. Parametri Stockmayerova potencijala nepolarnih molekula izvedeni iz gustoća na 0,75 T_c ili kritičnih gustoća, kritične temperature (Ambrose), dipolni momenti (Lide) , koristeći van Leeuwenov pristup.

	T_c (K)	$\rho_{L,0.75}^{*ST} \times 10^2$ (mol/cm ³)	$\rho_c^{*ST} \times 10^2$ (mol/cm ³)	ϵ/k (K)	σ (Å)	μ (D)	α (Å ³)
HBr	363.2	2.3480 ^a		272.4	3.705	0.827	0.0
HF	461.0	4.3029 ^b		237.0	3.058	1.826	0.0
NO ₂	431.2		1.2392	328.1	3.431	0.316	0.0
HCl	324.7		1.2346	230.9	3.455	1.109	0.0
HI	424.0		0.7536	322.5	4.050	0.448	0.0
NH ₃ ^c				200.0	3.294	1.849	0.0
C ₃ H ₆ (propene)	364.9		0.5525	277.7	4.490	0.366	0.0
C ₄ H ₈ (isobutene)	417.9		0.4184	318.0	4.927	0.503	0.0
SiClF ₃	307.7		0.4785 ^d	233.5	4.715	0.686 ^e	0.0
SiCl ₂ F ₂	369.0		0.4049 ^d	280.3	4.984	0.7329 ^e	0.0
SiCl ₃ F	438.6		0.3521 ^d	333.8	5.218	0.49	0.0

^a Strunk i Wingate (1954).

^b Franck i Spalthoff (1957).

^c odgovaraju pVT podacima.

^d Simmorock i sur. (1986).

^e Dipolni momenti *ab-initio* kvantne mehanike.

3.5.2. Nepolarni plinovi

3.5.2.1. CO₂

Molekule ugljikovog dioksida nemaju stalni dipolni moment i stoga se opisuju samo Lennard-Jonesovim interakcijskim potencijalom. Međutim, pošto CO₂ ima jaki kvadrupolni moment teško ga je točno izvesti jednadžbom stanja temeljenom na jednostavnom interakcijskom potencijalu. Uspješan pokušaj dobivanja parametara jednadžbe stanja sličnih onima koji se koriste ovdje imao je Shmulovich sa sur. (1982). Da bi se poboljšala točnost jednadžbe stanja parametri σ i ϵ su funkcije temperature. Zbog fizikalnih razloga funkcionalni oblik temperature ovisnosti tih parametara uzet je kao stalna, konstantna vrijednost pri visokim temperaturama. Na visokim temperaturama zbog molekulske rotacije doprinos kvadrupolarne interakcije postaje manji u odnosu na Lennard- Jonesovu interakciju i molekula CO₂ se počinje ponašati kao sferno simetrična molekula. Budući da je ovdje predstavljena jednadžba stanja različita od jednadžbe Shmulovich i sur. u odnosu na A^{RPA} izraz (jednadžba 127.) parametri σ i ϵ moraju se ponovno računati koristeći eksperimentalna pVT- mjerenja čistog ugljikovog dioksida (Shmonov i Shmulovich, 1974) i izračunate Helmholtzove slobodne energije iz Span i Wagnerove (1996) jednadžbe stanja.

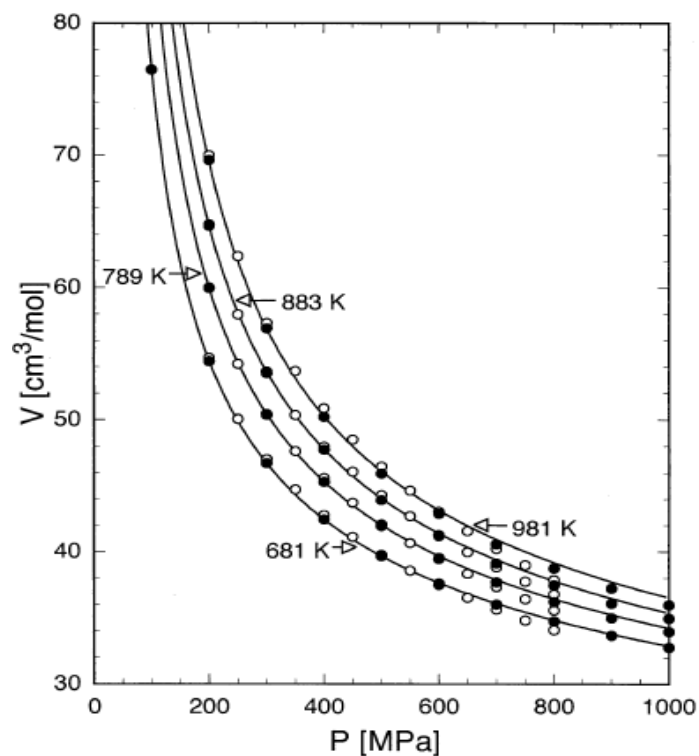
$$\sigma [\text{\AA}] = 3,81773 - 0,2037820 \cdot \exp (- 0,00101206 \cdot T) \quad (149)$$

$$\epsilon/k [\text{K}] = 192,192 - 136,307 \cdot \exp (- 0,00353196 \cdot T) \quad (150)$$

$$\mu [\text{D}] = 0 \quad (151)$$

$$\alpha [\text{\AA}^3] = 2,65 \quad (152)$$

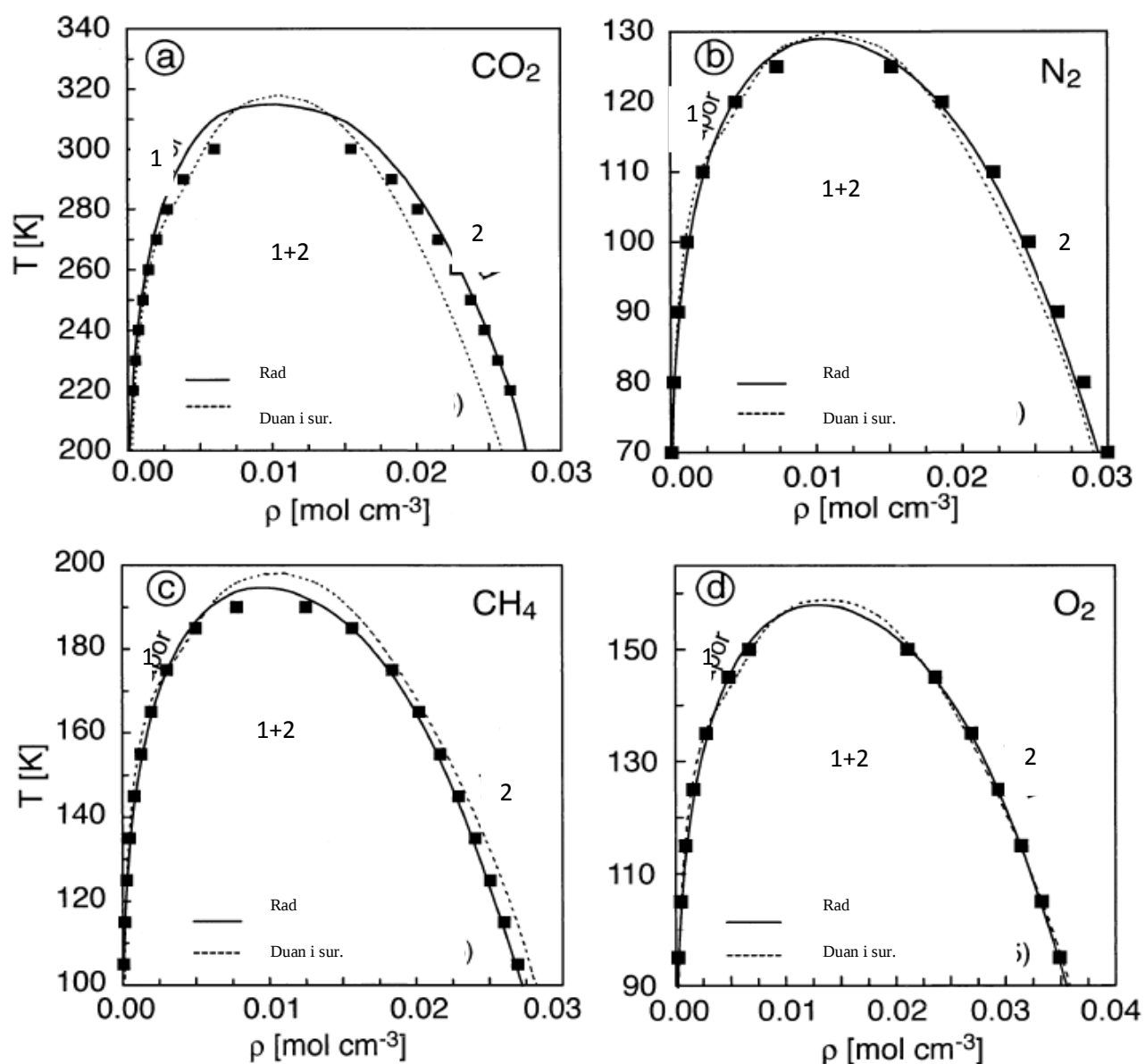
Na slici 14. prikazano je dobro podudaranje molarnih volumena izračunatih korištenjem jednadžbe stanja, Shmonov i Smulovichovih eksperimentalnih podataka i Span i Wagnerovih izračunatih vrijednosti.



Slika 14. Molarni volumeni CO_2 molekule izračunati korištenjem jednadžbe stanja (krivulje) u odnosu na Shmonov i Smulovichove eksperimentalne podatke (puni krugovi) i Span i Wagnerove izračunate vrijednosti (prazni krugovi).

I pri ekstremnim uvjetima primjećeno je odlično podudaranje vrijednosti predviđenih predloženom jednadžbom stanja sa eksperimentalnim rezultatima.

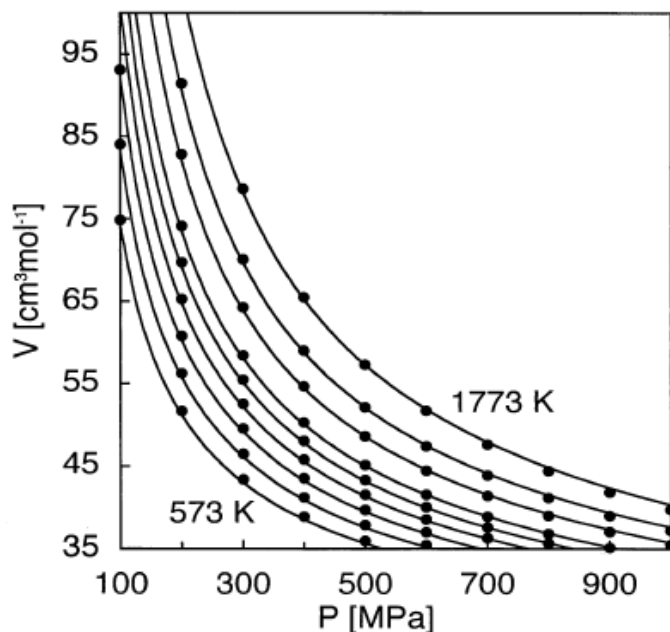
Slika 15.a) prikazuje izračunatu ravnotežu para- kapljevina izvedenu iz jednadžbe stanja, standardne uvjete čistog ugljikovog- dioksida i predviđanja jednadžbe stanja Duana i sur. Bez obzira na činjenicu da je jednadžba stanja Duana i sur. razvijena za prikazivanje ravnoteža para- kapljevina nepolarnih plinova prikazana jednadžba stanja pokazuje isto, ako ne i bolje podudaranje sa eksperimentalnim podacima.



Slika 15. Ravnoteža para- kapljevina za različite nepolarne molekule izračunata iz jednadžbe stanja (krivulja), u odnosu na eksperimentalne rezultate ili tabelirane standardne uvjete (kvadrati) i predviđanja jednadžbe stanja Duana i sur. Ravnoteže para- kapljevina uzete su: za CO₂ od Elya i sur. (1987), za N₂ od Jacobsena i sur. (1986), za CH₄ od Setzmanna i Wagnera (1991), i za O₂ od Schmidta i Wagner (1985).

3.5.2.2. N₂

PVT odnosi dušika poznati su do vrlo visokih tlakova i temperatura. Svojstva ovog fluida mogu se koristiti za provjeru točnosti metode kako bi se odredili Lennard- Jonesovi parametri nepolarnih fluida pomoću njihovih kritičnih svojstava. Parametri jednadžbe stanja određeni iz kritične temperature i gustoće za N₂ iznose: $\epsilon/k = 96,2$ K i $\sigma = 3,615$ Å. Slika 16. prikazuje dobro podudaranje izračunatih volumena dušika sa podacima Jacobsena i sur (1986) u rasponu 573- 1773 K i 100- 1000 MPa. Slika 15.b) prikazuje rezultate istog izvora u svrhu dokazivanja sposobnosti predstavljene jednadžbe stanja da predviđa ravnotežu para-kapljevina dušika pri niskim temperaturama.



Slika 16. Molarni volumeni dušika predviđeni predstavljenom jednadžbom stanja (krivulje) u odnosu na vrijednosti (točke) Jacobsena i sur.

3.5.2.3. Plemeniti plinovi, CH₄, O₂, H₂, Cl₂, F₂, CS₂, SiF₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₄, S, BF₃, BCl₃, Br₂, I₂, SiH₄, SiCl₄, C₄H₁₀

Parametri Lennard- Jonesove interakcije su za sve ove nepolarne plinove, osim za H₂ i He određeni iz vrijednosti kritične temperature i gustoće. Parametri za H₂ i He procijenjeni su iz pVT podataka. Parametri su prikazani u tablici 8. U tablici 5. neki su eksperimentalni rezultati za CH₄, H₂ i Cl₂ uspoređeni sa predviđanjima jednadžbe stanja.

Tablica 8. Parametri Lennard- Jonesove interakcije i molekulske polarizabilnosti nepolarnih molekula određeni iz kritične temperature i gustoće korištenjem kritičnih parametara Lennard- Jonesovog fluida.

	T_c (K)	$\rho_c^* \times 10^2$ (mol/cm ³)	ϵ/k (K)	σ (Å)	μ (D)	α (Å)
He	5.19	1.7544	3.96	3.104	0.0	0.204956
Ne	44.4	2.3810	33.84	2.804	0.0	0.3956
Ar	150.87	1.3333	114.99	3.402	0.0	1.6411
Kr	209.41	1.0989	159.61	3.628	0.0	2.4844
Xe	289.73	0.8475	220.83	3.957	0.0	4.044
F ₂	144.13	1.5152	109.86	3.260	0.0	1.38
Br ₂	588	0.7874	448.17	4.055	0.0	7.02
I ₂	819	0.6452	624.24	4.333	0.0	10 ^a
Cl ₂	416.9	0.8130	317.76	4.012	0.0	4.61
O ₂	154.59	1.3699	117.83	3.371	0.0	1.5812
S	1314	0.6329	1001.52	4.361	0.0	2.9
N ₂	126.21	1.1111	96.20	3.615	0.0	1.7403
H ₂	32.97	1.5385	25.13	3.243	0.0	0.81
CS ₂	552	0.5780	420.73	4.495	0.0	8.74
CO ₂			^b	^b	0.0	2.65
CH ₄	190.53	1.0101	145.22	3.732	0.0	2.593
C ₂ H ₆ (ethane)	305.4	0.6757	232.77	4.267	0.0	4.47
C ₃ H ₈ (propane)	369.82	0.4926	281.88	4.741	0.0	6.29
C ₂ H ₄ (ethylene)	282.34	0.7634	215.20	4.097	0.0	4.252
C ₄ H ₁₀ (butane)	425.14	0.3922	324.04	5.115	0.0	8.2
BF ₃	260.8	0.8696	198.78	3.923	0.0	3.31
BCl ₃	455	0.4184	346.80	5.006	0.0	9.38
SiF ₄	259	0.5981	197.41	4.444	0.0	5.45
SiH ₄	269.7	1.0000	205.56	3.744	0.0	5.44
SiCl ₄	508.1	0.3067	387.27	5.552	0.0	12 ^a

^a Procijenjena polarizabilnost

^b Temperaturno ovisni parametri za CO₂

Slike 15.c) i 15.d) prikazuju izračunate ravnoteže para- kapljevina za CH₄ i O₂ korištenjem predstavljene jednadžbe stanja, pVT podatke i predviđanja jednadžbe stanja Duana i sur. Na niskim temperaturama jednadžba stanja Duana i sur. dobro se podudara sa eksperimentalnim podacima no na visokim temperaturama nije primjenjivati jer je fizički netočna za visoke gustoće. Zbog empirijske prirode ove jednadžbe stanja, s porastom tlaka uzduž različitih

izotermi gustoća dostiže maksimum, i daljnje povećanje tlaka rezultira fizički neispravnim smanjenjem gustoće. Predstavljena jednadžba stanja ne pokazuje ovakvo ponašanje. Također, u ekstremnim p- T uvjetima odstupanja od eksperimentalnih rezultata prilično su velika (npr. za O_2 ~ 18 % pri 25 601 K i 134 GPa), a predviđanja predstavljene jednadžbe stanja su točna.

Eksperiment je pokazao da se čak i jake polarne molekule poput vode mogu prilično točno opisati sa četiri parametra jednadžbe stanja temeljene na strogo razmatranju dipol- dipol i Lennard- Jonesove interakcije. Iznad kritične točke jednadžba stanja pokazuje izvrsno ekstrapolacijsko ponašanje na visokim tlakovima i temperaturama. Međutim, u neposrednoj blizini kritičnih uvjeta postoji slab opis termodinamičkih svojstava jako polarnih fluida. Očito je da je za tu regiju predložena jednadžba stanja prejednostavna i da su njena poboljšanja prijeko potrebna. Za molekule koje su manje polarne od vode i imaju niže kritične temperature u uvjetima od geološkog interesa jednadžba stanja pokazuje dobro podudaranje sa eksperimentalnim rezultatima.

Nepolarni plinovi, sa relativno malim kvadrupolarnim momentom (npr. N_2) mogu se uspješno opisati Lennard- Jonesovim fluidom, sa parametrima potencijala dobivenim iz njihovih kritičnih svojstava. Jednadžba stanja može se koristiti za predviđanja kako ravnoteže para- kapljevina pri niskim temperaturama tako i pVT svojstava jednofaznog fluida do ekstremnih gustoća. Nepolarne molekule sa jakim kvadrupolarnim momentom teško se opisuju jedostavnim Lennard- Jonesovim modelom. Međutim, mogu se postići značajna poboljšanja ako se u jednadžbi stanja koriste parametri ovisni o temperaturi.

Predstavljena jednadžba stanja ne može se natjecati s onima namijenjenima za ograničene podsustave. Takve jednadžbe stanja obično pokazuju veću preciznost. Predstavljena jednadžba stanja nudi svestranost no primjenjiva je samo za veće skupove fluidnih molekula. Zbog toga što predstavljena jednadžba stanja istom formulom opisuje različite vrste može se koristiti i za složene smjese što se smatra njezinom velikom prednošću.

4.ZAKLJUČAK

Lennard- Jonesovim potencijalom mogu se dobro izvesti jednačbe stanja mnogih materijala, a posebno onih sa nepolarnim molekulama.

NAPOMENE:

I Kohezija (lat. *cohaerere* „držati se skupa“) je fizikalna osobina supstance, uzrokovana međumolekularnim privlačenjem između sličnih molekula unutar tijela ili supstance koja ih nastoji ujediniti. To je unutarnja sila koja djeluje između molekula nekog tijela držeći ih na okupu.¹⁰

II Entropija je termodinamička veličina koja opisuje stupanj nereda. Ona je funkcija stanja što znači da ovisi samo o konačnom i početnom stanju sustava, a može imati pozitivnu i negativnu vrijednost. To je onaj dio energije koji se više ne može pretvoriti u rad.¹⁰

III Graf funkcije f triju varijabla je trodimenzionalna ploha u četverodimenzionalnom prostoru (tzv. hiperploha), s jednadžbom $w = f(x, y, z)$ itd. Graf funkcije triju ili više varijabli ne možemo grafički predočiti, a problemi nastaju i kod funkcija dviju varijabla. Ipak, razvijaju se metode za približno dočaravanje grafova takvih funkcija.¹¹

IV Ako imamo veliku koncentraciju elektrona ili iona u nekom području, tada često možemo zanemariti atomističku strukturu i raspodjelu čestica možemo shvatiti kao oblak električnog naboja.

U svakoj točki oblaka imamo gustoću ρ i brzinu v , s kojom se naboj na tom mjestu kreće. Ako zamislimo malu površinu df okomitu na brzinu tada u vremenu dt prođe kroz odabranu površinu električni naboj, koji ispunjava stupac s osnovkom df i visinom vdt . Naboj koji u vremenu dt prođe kroz površinu df jednak je $\rho \cdot df \cdot vdt$. Gustoća struje jednaka je tom naboju, podijeljenom površinom df i vremenom dt :

$$j = \rho v. \quad (1)$$

Gustoća struje jednaka je umnošku gustoće naboja i brzine. Gibanja čestica i kontinuuma očituju se kao struje. Između gustoće mase i gustoće struje može se u hidromehanici postaviti određena veza. Ako promatramo masu u nekom zatvorenom području, cjelokupna masa tog područja dana je integralom:

$$M = \int \rho \, d\tau.$$

Ta masa se mijenja ako se mijenja gustoća mase u zatvorenom području. Vremenska promjena mase jednaka je:

$$\dot{M} = \int \dot{\rho} d\tau.$$

No cjelokupna masa ne može nastati ni nestati. Prema tome, ako se masa u uzetom području umanjila, tad je izvjesna struja protekla kroz plohu, koja zatvara to područje. Kroz plošni element df proteče pro sekundu masa jednaka $j_n df$. Cjelokupna masa, koja proteče u jedinici vremena kroz plohu, jednaka je plošnom integralu:

$$\int j_n df.$$

Prema zakonu o očuvanju mase mora biti:

$$\int \dot{\rho} d\tau = - \int j_n df.$$

Predznak minus je zato što se masa na lijevoj strani jednadžbe umanjuje ako je struja pozitivna, tj. teče prema van. Plošni integral možemo pretvoriti u volumni, pa imamo jednadžbu:

$$\int \dot{\rho} d\tau = - \int \text{div } \mathbf{j} d\tau.$$

Ova jednadžba ispunjena je za sva moguća područja samo onda ako su integrandi jednaki:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0. \quad (2)$$

Ova jednadžba zove se jednadžbom kontinuiteta. Ona izražava zakon o neuništivosti mase.²

V *A priori* (lat. za "ono što dolazi prije"; a posteriori za "ono što dolazi poslije") je atribut koji se rabi za zaključivanje ili prihvatanje nekog stava (ili mišljenja) na osnovi pretpostavke koje iskustveno nije doživljeno i empirijski nije provjereno. Nešto što je neovisno od iskustva, nešto što mu prethodi.¹⁰

VI Koeficijent acentričnosti, ω , broj karakterističan za svaki realni fluid, koji je za plemenite plinove (sferične čestice) jednak nuli, a za nesferične čestice ima pozitivnu vrijednost, u načelu to veću za izduženije i polarnije čestice. ω jednoznačno opisuje nagib krivulje isparavanja, i time pridonosi boljem opisu svojstava realnog fluida u blizini binodalne krivulje.³

VII Perturbacija- narušavanje reda, smetnja¹⁰

VIII EOS- eng. skraćenica jednačbe stanja „equations of state“

IX Ekspanzija- širenje¹⁰

X Konvergencija- približavanje¹⁰

XI Pade'-ova aproksimacija posjeduje dvije osnovne značajke:

a) Padeova aproksimacija koristi vrijednosti funkcije u točkama bez da nam je poznat izraz za računanje funkcije (znamo samo diskretne vrijednosti)

b) Padeova aproksimacija uključuje vrijednosti funkcije i vrijednosti derivacije funkcije (u susjednim točkama) u traženje vrijednosti derivacije funkcije u točki. Svojstvo b) čini da je Padeov algoritam implicitan i da kao rezultat dobivamo odjednom sve tražene vrijednosti derivacija u točkama (ili sve ili niti jednu).

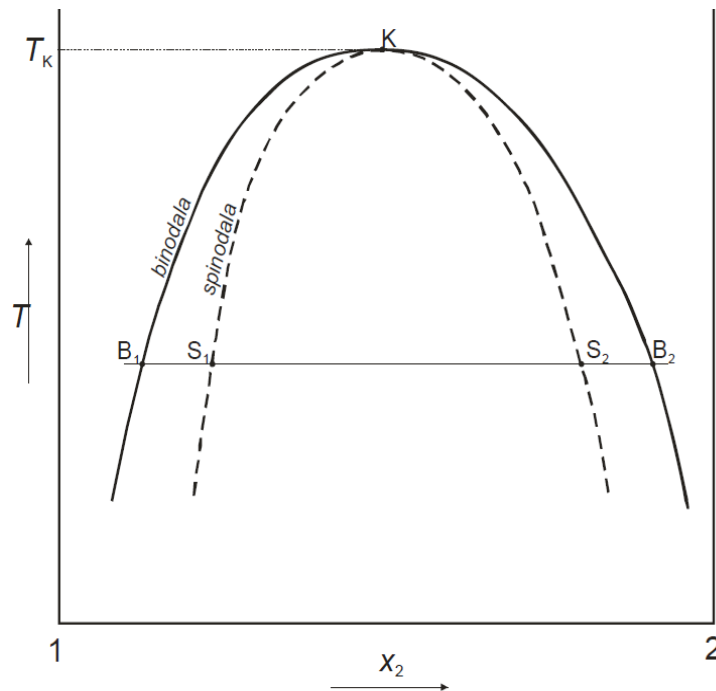
Padeova shema je lokalna u smislu da u shemu ulaze samo vrijednosti u susjednim točkama, a globalna u smislu da je algoritam implicitan i da se sve točke dobivaju odjednom.¹²

XII Kompresija- stlačivost¹⁰

XIII Koeficijent fugacitivnosti, ϕ , mjera je odstupanja plina od idealnog ponašanja, odnosno težnja nekog sustava da izađe iz nekog termodinamičkog stanja. A sama fugacitivnost, f , jest tzv. efektivni ili korigirani tlak koji uzima u obzir međumolekulska djelovanja (privlačenja pri srednjim vrijednostima tlakova ili odbijanja pri visokim tlakovima). Fugacitivnost postaje jednaka tlaku pri beskonačno malim tlakovima.¹³

IX Binodalna krivulja, primjer

U načelu, svojstva kapljevina znatno se mijenjaju s temperaturom, ali neznatno ovise o tlaku. Stoga se može očekivati da će sastavi kapljevitih faza ovisiti o temperaturi, te da će sustav s promjenom temperature moći prelaziti iz jednofaznog u dvofazni i obratno. Na slici # prikazan je shematski primjer ovisnosti ravnotežnih sastava o temperaturi, i to njegov najčešći oblik, gdje se s povišenjem temperature povećava međusobna topljivost komponenata.



Slika 1. Fazni dijagram – shematski prikaz ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi. Točke B_1 i B_2 označavaju ravnotežne sastave kapljevitih faza. Povezivanjem tih sastava pri različitim temperaturama dobiva se tzv. binodalna krivulja, slično kao kod ravnoteže para-kapljevina. Binodalna krivulja razdvaja područje stabilnih od područja metastabilnih i nestabilnih otopina. Povezivanjem točaka S_1 i S_2 dobiva se tzv. spinodalna krivulja, koja razdvaja metastabilno od pravog nestabilnog područja. Binodalna i Spinodalna krivulja sastaju se u točki K pri kritičnoj temperaturi otopine (KTO, ili CTS, engl. *critical solution temperature*). U prikazanom slučaju dvije kapljevina iznad KTO postaju potpuno mješljive.¹⁴

X Inkluzija (lat. *inclusio*- uključivanje)¹⁰

XI Korund je vrsta minerala, kristalni oblik aluminijum oksida Al_2O_3 . Na Mohsovoj skali se nalazi pod brojem 9 što znači da je na toj skali drugi najtvrdi mineral poslije dijamanta. Varijeteti korunda rubin i safir se svrstavaju u drago kamenje.¹⁰

LITERATURA

1. Mušicki, Đ. (1984) Uvod u teorijsku fiziku II Statistička fizika. II dopunjeno izdanje Beograd
2. Supek, I. (1992) Teorijska fizika i struktura materije I dio. VI izdanje Zagreb: Školska knjiga.
3. Rogošić, M. Volumetrijska svojstva realnih fluida: Jednadžbe stanja realnih plinova. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za fizikalnu kemiju. Zagreb [predavanje].
4. Galović, A. (2008) Termodinamika I. IV izdanje Zagreb: FSB.
5. Atkins, P.W. i Clugston M.J. (1990) Načela fizikalne kemije. II izdanje Zagreb: Školska knjiga.
6. Budin, R. i Mihelić-Bogdanić, A. (2002) Osnove tehničke termodinamike. II, dopunjeno i izmijenjeno izdanje Zagreb: Školska knjiga.
7. Filipović, I. i Lipanović, S. (1995) Opća i anorganska kemija I dio. IX izdanje Zagreb: Školska knjiga.
8. Rumer, Yu.B. i Ryvkin, M.Sh. (1980) Thermodynamics, statistical physics, and kinetics. Moscow.
9. Churakov, S. V. i Gottschalk, M. (2001, 2002) Perturbation theory based equation of state for polar molecular fluids: Pure fluids. GeoForschungs Zentrum Potsdam, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany.
10. Klaić, B. (2007) Rječnik stranih riječi. Zagreb: Školska knjiga.
11. Gusić, I. Lekcije iz matematike II: Lekcija VII: Pojam funkcije dviju varijabla, grafa i parcijalnih derivacija [online]. Dostupno na:
http://matematika.fkit.hr/novo/matematika%202/predavanja/Mat2_Lekcija7.pdf [17. travnja 2012.]

12. Kožar, I. OZR- Uvod u numeričko rješavanje diferencijalnih jednadžbi (nepotpuni tekst- samo za internu upotrebu!) [online]. Dostupno na:
http://www.gradri.hr/~ivicak/OZR_Sanitarni.pdf [22. travnja 2012.]
13. Košutić, K. (2011) Fizikalna kemija II. Zagreb [online]. Dostupno na:
<https://pierre.fkit.hr/files/nastava/novi/5/Fizikalna%20kemija%20II.pdf> [22. travnja 2012.]
14. Rogošić, M. Ravnoteža kapljevina- kapljevina [online]. Dostupno na:
<http://pierre.fkit.hr/files/nastava/novi/5/09RavnotezaKapljevinaKapljevina.pdf> [23. travnja 2012.]