ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1978

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 30 Nr kol. 560

Jerzy KRZAK
Instytut Fizyki - Politechnika Śląska

UWAGI W SPRAWIE POTENCJAŁU ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWEGO W CIECZACH

Streszczenie. Wykazano, że potencjał sił międzycząsteczkowych jest sprzężony z objętością własną molekuł. Metodą akustyczną wywiedziono wyrażenie na ten potencjał w cieczach. Zbadano kształt otrzymanej krzywej potencjalnej dla dziesięciu cieczy prostych. Okazało się, że dno potencjału jest wystarczająco płaskie w całym zakresie istnienia stanu ciekłego. Wyciągnięto wniosek, że model quasikrystaliczny cieczy nie odpowiada rzeczywistości.

Niejednokrotnie stwierdza się zadziwiający fakt, że potencjał prostokątny oddaje lepiej rzeczywistość od potencjału typu Lennarda-Jonesa [1] [2]. Nie wyjaśniona zostaje przyczyna, dlaczego w jednym przypadku dobrze jest stosować potencjał quasiparaboliczny w innym zaś potencjał prostokątny, chociaż wielkość fizyczna winna zależeć jednoznacznie od jego przebiegu. W pracy podjęto próbę ustosunkowania się do tego problemu. Molekularną interpretację zjawisk przeprowadzić można na dwa sposoby:

1. Traktuje się molekuły jako punktowe źródła sił i opisuje stosunki przez przyjęcie określonego potencjału wzajemnego oddziaływania, np. potencjału Lennarda-Jonesa.
2. Z góry zakłada się, że molekuły posiadają swą objętość własną, że są one mniej lub więcej ściśliwe i przyjmuje się, iż siły międzycząsteczkowe są znacznie słabsze od sił wewnątrzcząsteczkowych, tak że np. zmianę tych ostatnich z temperaturą można pominąć.

Pokażemy poniżej, że potencjał oddziaływań międzycząsteczkowych w przypadku drugim jest inny niż w przypadku pierwszym i że wobec tego niedopuszczalne jest rozumowanie, w którym rozpatruje się cząsteczki jako sztywne kule, pomiędzy którymi panowałyby stosunki podobne, jak między cząsteczkami traktowanymi jako punktowe źródła sił.

Istota rzeczy nie ulega zmianie, gdy drogą arbitralnej umowy przyjmiemy pewne odległości pomiędzy punktowymi molekułami, określone przebiegiem krzywej potencjalnej, jako "średnice" molekuł [3]. Szczególnie jaskrawo - choć oczywiście nie wyłącznie - występują różnice między obiema metodami w rozważaniach dotyczących właściwości akustycznych.

Rozważmy np. ściśliwość izotermiczną

$$-\beta_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \tag{1}$$

przy czym w wyrażeniu tym V i p są wielkościami makroskopowymi. Ich pomiar prowadzi do wyznaczenia "efektywnej" wartości β_T. Przy przyjęciu molekuł za kule o określonej ściśliwości, należy napisać dla

$$V = V_1 + V_2, \tag{2}$$

gdzie:

V_1 - objętość własna cząsteczek,

V_2 - objętość swobodna,

wyrażenie

$$-\beta_T = \frac{1}{V}\left[\frac{\partial(V_1+V_2)}{\partial p}\right]_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T =$$

$$= \frac{V_1}{V}\frac{1}{V_1}\left(\frac{\partial V_1}{\partial p}\right)_T + \frac{V_2}{V}\frac{1}{V_2}\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T. \tag{3}$$

Jeśli teraz przyjąć, że cząsteczki są nieściśliwe, wtedy widać, że

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V_2}{V}\frac{1}{V_2}\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T. \tag{4}$$

To znaczy ściśliwość "rzeczywista" $\frac{1}{V_2}\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T$ nie jest równa ściśliwości efektywnej, tj. mierzonej.

Łatwo zauważyć, że w przypadku potraktowania cząsteczek jako punkty materialne, czyli przy przyjęciu $V_1 = 0$, będzie

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{V_2}\left(\frac{\partial V_2}{\partial p}\right)_T. \tag{5}$$

Tak więc nie rozróżniamy ściśliwości efektywnej i rzeczywistej, wynikającej z oddziaływania międzycząsteczkowego. Jest samo przez się zrozumiałe, iż w opisanych wyżej przypadkach potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego będzie różny, skoro prowadzić ma do wartości ściśliwości efektywnych wynikających ze związków (4) i (5).

Podobne rozumowanie przeprowadzić można w stosunku do prędkości propagacji dźwięku. Jeżeli przyjmuje się, że cząsteczki to kule o określonej ściśliwości i średnicy D, przy wzajemnej odległości równowagowej między ich powierzchniami równej S, można napisać następujący ogólny związek

$$\frac{D}{W_D} + \frac{S}{W_s} = \frac{S + D}{W}. \tag{6}$$

W oznacza tu "efektywną" prędkość fali akustycznej, W_s jest prędkością w obszarze S i wynika ona z oddziaływania międzycząsteczkowego, zaś W_D - prędkością wewnątrz cząsteczki. Założenie o nieściśliwości samych cząsteczek prowadzi wtedy do nieskończenie dużej wartości prędkości W_D i zamiast równania (6) należy napisać po przekształceniu

$$W = \frac{S + D}{S} W_s. \tag{7}$$

Oznacza to, że prędkość rzeczywista W_s, wynikająca z oddziaływania, nie jest równa prędkości mierzonej W. Również w przypadku prędkości dźwięku znika różnica pomiędzy prędkością efektywną a rzeczywistą przy podejściu jak w punkcie 1. Jest wtedy bowiem D = 0, a zatem

$$W = W_s. \tag{8}$$

Ponieważ prędkość W_s wynika z oddziaływania międzycząsteczkowego więc inny będzie potencjał, gdy traktuje się cząsteczki jako punkty materialne (wzór 8), zaś inny, gdy uwzględniamy rozmiary cząsteczek (wzór 7), jeśli w obu przypadkach mamy otrzymać ten sam wynik dla prędkości mierzonej W. Ze wzoru (7) widać, że prędkość rzeczywista W_s jest mniejsza niż prędkość mierzona W. Oznacza to, że rzeczywisty moduł sprężystości jest znacznie mniejszy niż efektywny. Tak więc krzywa potencjalna ma dno o wiele bardziej płaskie niżby to wynikało z pomiaru prędkości W. Z powyższego widać, że poszukując molekularnego wyjaśnienia własności sprężystych należy zwrócić baczną uwagę na różnicę między sprężystością mierzoną a rzeczywistą, względnie między mierzoną prędkością propagacji fal elastycznych a rzeczywistą prędkością międzycząsteczkową. Innymi słowy wartość objętości własnej cząsteczek i potencjał sił międzycząsteczkowych są wielkościami sprzężonymi i nie wolno ich oddzielać. Pokażemy poniżej, że nieuwzględnienie tych faktów prowadzić może do poważnych konsekwencji.

Przypomnijmy w tym celu rozumowanie Lennarda-Jonesa i Devonshire'a z podstawowej ich pracy [4]. Autorzy poszukiwali równania stanu ciekłego, wyznaczając statystyczną sumę stanów Z molekuły znajdującej się w komórce, utworzonej przez jej sąsiadki. Jeśli zaniedbać możliwość migracji molekuły z komórki do komórki, to

$$Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\frac{a}{2}} 4\pi r^2 \exp\left|-\frac{\phi(r) - \phi(0)}{kT}\right|, \tag{9}$$

gdzie a jest promieniem komórki, natomiast $\phi(r) - \phi(0)$ jest zmianą potencjału molekuły przemieszczonej ze środka komórki o odległość r. Jeśli

c oznacza liczbę molekuł rozmieszczonych równomiernie na powierzchni komórki, to średni potencjał molekuły wewnątrz komórki wynosi

$$\phi(r) = \frac{c}{2}\int_0^{\pi}\varphi\left(\sqrt{r^2 + a^2 - 2ra\cos\theta}\right)\sin\theta d\theta. \tag{10}$$

Wprowadzając oznaczenie $(\frac{r}{a})^2 = y$ i przyjmując potencjał elementarny $\varphi(r)$ w postaci

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}, \tag{11}$$

otrzymuje się po wykonaniu całkowania

$$\phi(r) - \phi(0) = \Lambda\left[\left(\frac{V_o}{V}\right)^4 l(y) - 2\left(\frac{V_o}{V}\right)^2 m(y)\right]. \tag{12}$$

W wyrażeniu tym

$$l(y) = (1 + 12y + 25{,}2y^2 + 12y^3 + y^4)(1 - y)^{-10} - 1,$$

$$m(y) = (1 + y)(1 - y)^{-4} - 1,$$

V jest objętością molową, V_o - stałą o wymiarze objętości, natomiast Λ - stałą o wymiarze energii.

W szczegółowym rozumowaniu autorzy wykazali, że kształt krzywej potencjalnej (12) zależny jest od wartości parametru $\frac{V_o}{V}$, charakteryzującego stopień wypełnienia przestrzeni: dla małej wartości tego parametru przebieg potencjału zbliżony jest do prostokątnego, zaś dla dużej - do parabolicznego. Stosownie do tego dość rozpowszechnionym jest pogląd, że w niskich temperaturach ciecz posiada właściwości zbliżone do właściwości ciała stałego, a w wysokich temperaturach - do właściwości gazu.

Pogląd taki stanowi czasem podstawę molekularnej interpretacji propagacji fali akustycznej w cieczach. Stanowisko takie budzi poważne wątpliwości [5]. Należy bowiem wyraźnie podkreślić, że rozumowanie Lennarda-Jonesa i Devonshire'a słuszne jest tylko w przypadku, gdy molekuły traktuje się jako punktowe źródła sił.

Jeśli uwzględnić objętość własną cząsteczek, wtedy w całym zakresie istnienia stanu ciekłego liczyć można, przyjmując płaski dół potencjalny. Prowadzi to do bardzo istotnych wniosków; w szczególności zaś widać, że tzw. quasikrystaliczny model cieczy, w którym równocześnie uwzględnia się objętość własną cząsteczek, nie odpowiada rzeczywistości. Łatwo to wykazać, jeśli wyznaczyć wyrażenie dla $\phi(r) - \phi(0)$ na drodze akustycznej.

Wyjdźmy w tym celu ze wzoru Kudriawcewa na prędkość dźwięku w cieczach

$$W^2 = \frac{\phi''(r)}{\varrho r}, \tag{13}$$

gdzie $\phi''(r)$ oznacza drugą pochodną potencjału $\phi(r)$ względem odległości r, zaś ϱ jest gęstością cieczy, r - odległością między sąsiednimi molekułami. W przypadku, gdy uważa się molekuły za sztywne kule o średnicy D,prędkość opisana formułą (13) jest prędkością W_s - wynikającą z oddziaływania. Mamy wtedy na mocy równania (7)

$$\phi''(r) = W^2 \varrho \left(\frac{S}{S + D}\right)^2 r. \tag{14}$$

Dwukrotne całkowanie tej zależności z uwzględnieniem warunków

$$\phi'(r) = 0 \quad \text{i} \quad \phi(r) = \phi(0) \quad \text{dla} \quad r = S + D = r_0 \tag{15}$$

prowadzi do akustycznego analogonu wyrażenia (12):

$$\phi(r) - \phi(0) = W^2 \varrho \left(\frac{S}{S+D}\right)^2 \left| \frac{r^3}{6} - \frac{(S+D)^2 r}{2} + \frac{(S+D)^3}{3} \right|. \tag{16}$$

Aby zbadać kształt otrzymanego potencjału, wykonano obliczenia dla różnych przemieszczeń molekuły z położenia równowagi. Maksymalne przemieszczenie ograniczono przy tym do 0,1 r_0, ponieważ we wszystkich rozpatrywanych przypadkach $\frac{S}{S+D} \approx 0{,}1$. Średnice cząsteczek obliczono metodą akustyczną [6], pozostałe dane liczbowe potrzebne do obliczeń odczytano z tablic [7]. Otrzymane wyniki zebrano w tabeli. Jak widać z przedstawionego zestawienia zmiana potencjału przy maksymalnym przemieszczeniu molekuł z położenia równowagi wynosi średnio zaledwie 0,05%.

Wywody powyższe prowadzą do bardzo istotnych wniosków dotyczących molekularnej teorii stanu ciekłego:

Uwzględniając objętość własną cząsteczek należy odrzucić quasiparaboliczny przebieg krzywej potencjalnej i przyjąć, że jej dno jest dostatecznie płaskie. Płaskie dno potencjalne, lecz o skończonej, zależnej od temperatury (przy stałym ciśnieniu) głębokości, wyraźnie odróżnia sformułowany wyżej pogląd od starej teorii "gazowej". Nieuwzględnienie tego faktu prowadzić może do nieporozumień [8].

Tabela

Ciecz	$\Delta r=0$	$\Delta r = \frac{1}{50} r_o$		$\Delta r = \frac{1}{40} r_o$		$\Delta r = \frac{1}{30} r_o$		$\Delta r = \frac{1}{20} r_o$		$\Delta r = \frac{1}{10} r_o$	
	$-\phi(0).10^{13}$	$\Delta\phi.10^{16}$	$\left\lvert\frac{\Delta\phi}{\phi(0)}\right\rvert$	$\Delta\phi.10^{16}$	$\left\lvert\frac{\Delta\phi}{\phi(0)}\right\rvert$	$\Delta\phi.10^{16}$	$\left\lvert\frac{\Delta\phi}{\phi(0)}\right\rvert$	$\Delta\phi.10^{16}$	$\left\lvert\frac{\Delta\phi}{\phi(0)}\right\rvert$	$\Delta\phi.10^{16}$	$\left\lvert\frac{\Delta\phi}{\phi(0)}\right\rvert$
	erg	erg	%	erg	%	erg	%	erg	%	erg	%
Chloroform	1,383	0,041	0,003	0,063	0,005	0,113	0,008	0,251	0,018	0,0989	0,072
Czterochlorek węgla	1,590	0,039	0,002	0,060	0,004	0,107	0,007	0,240	0,012	0,942	0,059
Jodoetan	1.610	0,037	0,002	0,058	0,004	0,103	0,006	0,231	0,014	0,911	0,057
Pirydyna	1,849	0,036	0,002	0,056	0,003	0,098	0,005	0,220	0,012	0,866	0,047
Benzen	1,615	0,041	0,003	0,063	0,004	0,112	0,007	0,251	0,016	0,986	0,061
Bromobenzen	2,323	0,045	0,002	0,070	0,003	0,125	0,005	0,280	0,012	1,103	0,048
Chlorobenzen	2,041	0,038	0.003	0,059	0,003	0,105	0,005	0,235	0,012	0,926	0,045
Jodobenzen	2,662	0,041	0,002	0,064	0,003	0,114	0,004	0,257	0,010	1,011	0,038
Toluen	1,792	0,040	0,002	0,063	0,004	0,111	0,006	0,249	0,014	0,978	0,055
n-oktan	1,799	0,046	0,003	0,072	0,004	0,127	0,007	0,284	0,016	1,115	0,062

LITERATURA

[1] Bernstein R.B.: "Molecular Beam Scattering as a Route to the Intermolecular Potential. Study Week on Molecular Forces, North-Holland Pub. Co. - Amsterdam 1967, s. 25.

[2] Wall C.N.: Phys Rev. 54, 1938, 1062.

[3] Briegleb G.: Zwieschenmolekulare Krafte und Molekülstruktur. Verlag von Ferdinand Enke - Stuttgart 1937, s. 13.

[4] Lennard-Jones J.E., F.R.S. and Devonshire A.F.: Proc. Roy. Soc. London A 163, 1937, 53.

[5] Kuczera F.: O elementarnym mechanizmie propagacji impulsu akustycznego w cieczach. Nie publikowany referat na Kolokwium z Akustyki Molekularnej, Jaszowiec 1975.

[6] Kuczera F.: Proc. Vibr. Problems 3, 6, 1965, 315.

[7] Landolt-Börnstein: Zahlenw. und Funkt. aus Naturwis. und Technik.Berlin-Heidelberg-New York 5, 1967.

[8] Michajłow I.G. i in.: Osnowy molekularnoj akustiki. Izd. Nauka,Moskwa 1964, s. 84.

ПРИМЕЧАНИЕ К ПРОБЛЕМУ ПОТЕНЦИАЛА
МЕЖДУМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЛИЯНИЯ В ЖИДКОСТЯХ

Р е з ю м е

Доказано,что потенциал междумолекулярных сил связаный с собственным объёмом молекул. Акустическим методом выведено выражение на этот потенциал в жидкостях. Прослежено вид полученной кривой потенциала для десяти простых жидкостей. Оказалось, что дно потенциала является достаточно плоское во всём диапазоне существования жидкого состояния. Сделано заключение,что квазикристалическая модель жидкости не соответствует действительности.

CONTRIBUTION IN THE QUESTION OF THE POTENTIAL
OF INTERMOLECULAR FORCES IN LIQUID STATE

S u m m a r y

It has been proved in this paper that both, the potential of intermolecular forces and the molecular own volume, are conjugated quantities. The expression for this potential in liquid state has been derived from the acoustical considerations. The calculations for ten simple liquids were made to investigate the shape of the potential courve. It has been found that the bottom of the potential courve is sufficiently flat in the whole range of existence of liquid state. It is shown in this way that the quasi-crystalline model of liquid does not correspond with the facts.