

Jednadžbe stanja realnih plinova

KUI – 22/2006
Prispjelo 18. travnja 2006.
Prihvaćeno 26. svibnja 2006.

V. Butorac* i V. Simeon

Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Sveučilište u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska

Prikazana su svojstva realnih plinova, a posebice njihova odstupanja od idealnosti. Dan je i kratak prikaz molekularnih međudjelovanja. Opisan je tradicijski model prikladan za jednoatomne plinove čije se molekule ponašaju kao klasične čestice. Prikazan je virijalni poučak, a od iskustvenih virijalnih jednadžbi stanja dan je Kamerlingh-Onnesov virijalni razvoj. Najpoznatija iskustvena jednadžba stanja – van der Waalsova – izvedena je s pomoću kanonske particijske funkcije. Predočene su i neke od važnijih jednadžbi stanja koje se rabe u tehničkoj termodinamici: Redlich-Kwongova, Peng-Robinsonova i Benedict-Webb-Rubinova jednadžba stanja. U pregledu statističkih modela izložen je rojni model, u kojemu se sva odstupanja od idealnosti opisuju konfiguracijskim integralom i navedena su njegova ograničenja, a prikazan je i Kirkwoodov model integralnih jednadžbi koji – za razliku od Mayerova rojnog modela – ne polazi od jednadžbe stanja idealnog plina, već gradi hijerarhiju raspodjelnih funkcija za mnoštvo molekula. Dan je i kratak pregled metoda za numeričku simulaciju (Monte Carlo i molekulska dinamika).

Ključne riječi: *Realni plinovi, kritična točka, molekulska međudjelovanja, virijalni razvoj, konfiguracijski integral, rojni model, numeričke simulacije*

Uvod

Problemom jednadžbi stanja realnih plinova fizičari i kemičari bave se već više od dva stoljeća, za što ima mnoštvo razlogâ. Tu treba posebno istaknuti brojne, vrlo raznovrsne tehničke/tehnološke primjene plinova, koje iziskuju visoke radne tlakove, gdje je ponašanje plinova bitno različito od idealnoga. Stoga su jednadžbe stanja realnih plinova važan predmet *tehničke termodinamike*.** Proučavanjem svojstava realnih plinova također se bavi i *molekulska fizika* koja se na taj način obogatila mnogim spoznajama o uzajamnim djelovanjima molekula i došla do vrlo korisnih modelnih predodžbi o građi i svojstvima fluidâ (tj. plinova i tekućinâ). Poznavanje jednadžbi stanja nužna je podloga i *eksperimentalnoj kemijskoj termodinamici*, npr. za računanje standardnih termodinamičkih svojstava, pri čemu treba primijeniti korekcije za odstupanja od idealnosti. Konačno, klika razvoja danas sve češće primjenjivanih metoda *numeričke simulacije* (supra)molekularnih struktura i dinamike može se naći upravo u nekim teorijskim modelima realnih plinova. Budući da se problemom jednadžbe stanja realnih plinova bave toliko različite znanstvene discipline, ne čudi da su se u krilu svake od njih postupno razvili različiti pristupi i metode. Vremenom te su discipline postupno divergirale, što je dovelo do smetnji u međusobnom (spo)razumijevanju pa i do neproduktivnih 'razgraničenja' među granama jedne iste discipline – termodinamike. Jedna je od svrha ovoga prikaza pripomoći boljemu uzajamnom razumijevanju tehničkih termodinamičara s kolegama fizikalno-kemijske provenijencije.

Odstupanja od idealnosti

Poznato je da se, pri dostatno malim gustoćama, svojstva plinova mogu opisati jednadžbom stanja idealnog plina.¹ Za *quasi-idealni* razrijeđeni plin kompresijski faktor definiran kao:

$$z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{Nk_B T}, \quad (1)$$

poprima vrijednost:

$$z^{\text{id}} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV_m}{RT} = 1. \quad (2)$$

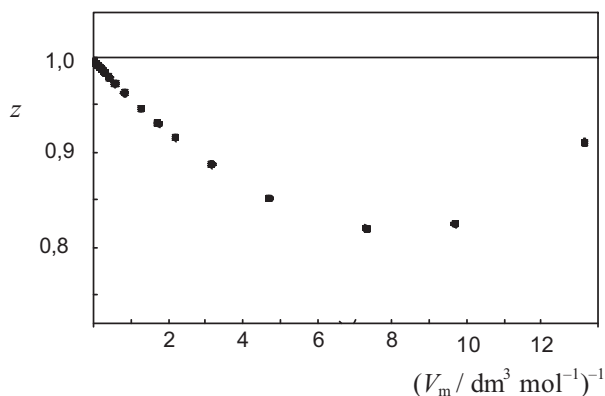
Realni se plinovi ne pokoravaju tomu zakonu, već kompresijski faktor poprima veće ili manje vrijednosti od jedinice, ovisno o tlaku i temperaturi. Odstupanja svojstava metana od jednadžbe stanja idealnog plina (1) pri temperaturi od 300 K, koja je znatno viša od kritične temperature metana (190 K), prikazana su na sl. 1 i 2. Na sl. 1 ucrtane su vrijednosti kompresijskog faktora $\text{CH}_4(\text{g})$ u ovisnosti o recipročnoj vrijednosti molarnog volumena, a na sl. 2 prikazan je graf funkcije $p(V_m^{-1})$.

Jedn. (1) može se razmjerno lako izvesti metodama statističke termodinamike: Sadržava li klasični plin N istovrsnih molekula u spremniku stalna volumena V , pri stalnoj temperaturi T , moguće je napisati tzv. kanonsku particijsku funkciju takvog sustava iz koje se izvode izrazi za sva termodinamička svojstva sustava. U klasičnom približenju, kanonska particijska funkcija definira se kao fazni integral:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-H/k_B T} dp_1 \dots dp_N dr_1 \dots dr_N \quad (3)$$

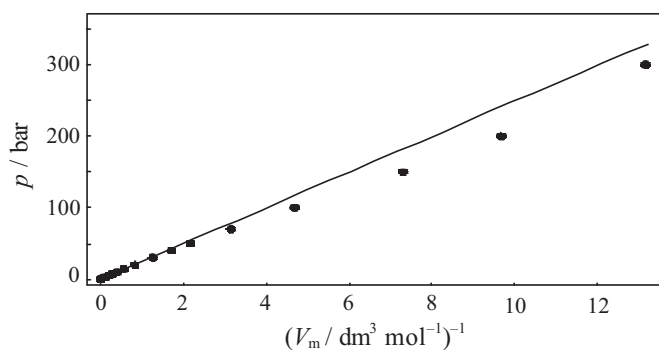
* Autor za komunikaciju; e-mail: vbutorac@chem.pmf.hr

** Unutar te discipline počinju se diferencirati strojarska i kemijsko-inženjerska termodinamika.



Slika 1 – Ovisnost kompresijskog faktora o recipročnom molarnom volumenu za metan² pri 300 K: izmjerene točke i pravac pretkazan idealnom jednadžbom stanja³

Fig. 1 – The compression factor of methane² versus reciprocal molar volume at 300 K: experimental values (circles), compared with the ideal-gas equation predictions (solid line)³



Slika 2 – Izmjerene točke (p , $1/V_m$) za metan² pri 300 K i pravac pretkazan idealnom jednadžbom stanja³

Fig. 2 – Comparison of experimental (p , $1/V_m$) points (circles) for methane² at 300 K to the values calculated by ideal-gas equation (solid line)³

gdje H označuje Hamiltonovu funkciju (tzv. klasični hamiltonian), tj. zbroj kinetičke i potencijalne energije, a vektorske oznake \mathbf{r}_i i \mathbf{p}_i označuju koordinate, dotično količine gibanja (impulse) i -te molekule. Fazni integral (3) usklađen je sa zakonima kvantne fizike samo u toliko što su u nj uvedeni djelitelji $N!$ (jer se permutacije istovrsnih molekula nikako ne mogu razlikovati jedna od druge) i h^{3N} (zbog Heisenbergova načela neodređenosti). Termodinamički potencijal (u kanonskim uvjetima, tj. pri N , V , T const.), to je Helmholtzova energija) razmjernan je logaritmu kanonske particijske funkcije:

$$A = -k_B T \ln Z. \quad (4)$$

Kada je potencijalna energija funkcija samo prostornog položaja molekula, a ne i vremena, klasični hamiltonian, tj.

$$H = E_k + W = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (5)$$

može se prikazati kao umnožak dvaju integrala, impulsnoga i konfiguracijskog:

$$Z = Z_p Z_r, \quad (6)$$

od kojih je prvi tablični integral čijim se uvrštavanjem u jedn. (6) dobiva:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \int \dots \int e^{-W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/k_B T} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{Z_r}{N!} \cdot \frac{1}{\Lambda^{3N}}, \quad (7)$$

pri čemu je

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (8)$$

termalna de Broglieova valna duljina.

Za idealan plin, u kojemu su interakcije među česticama zanemarive, ukupna je potencijalna energija međudjelovanja jednaka nuli te se primjenom formulâ:

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (9)$$

dolazi do jedn. (1), tj. do jednadžbe stanja idealnog plina.

Funkcija Z_r , koju su uveli supružnici *Joseph E. Mayer* i *Maria Goeppert Mayer*,⁴ pokazala se vrlo korisnom pri statističko-termodinamičkom opisu sustava u kojima su čestice međusobne, ali je domet silâ među njima kratak. U tom slučaju, naime, konfiguracijski integral određuje sva odstupanja od 'idealnosti', tj. od uzajamne neovisnosti molekula. Stoga se konfiguracijski integral mnogo rabi u teoriji realnih plinova i tekućina.⁷ Ako se ta funkcija može pronaći, sva termodinamička svojstva plina slijede iz Z u jedn. (7) uključuje vrlo komplicirane $3N$ -struke integracije koje se općenito ne mogu izvesti.

Kritična točka i usporediva (korespondentna) stanja

S pomoću tri kritična svojstva, (T_c , p_c , V_c), određeno je jedinstveno stanje tvari, koje se naziva kritičnim stanjem. Pojavu kritičnog stanja prvi je primijetio Ch. Cagniard de la Tour (1822.).⁵ Kritične konstante za niz tvari navedene su u tablici.

Uočivši jedinstvenost kritičnog stanja, J. D. van der Waals (1881.) predložio je da se stanje realnog plina – umjesto tlakom, volumenom i temperaturom – opiše tzv. *reduciranim veličinama*, dobivenima dijeljenjem odgovarajućim kritičnim veličinama. To znači da bi stanja (kemijski) različitih plinova s jednakim reduciranim svojstvima (p_r , V_r , T_r) trebala biti približno jednaka. Tada se kaže da se plinovi nalaze u *usporedivim* (odgovarajućim, korespondentnim) *stanjima*. Prema tomu, implicitna jednadžba stanja

$$F(p_r, V_r, T_r) = 0 \quad (10)$$

⁵ U hrvatskomu narodnom i književnom jeziku riječ tekućina znači "tijelo žitko, tekuće" [Rječnik HAZU, sv. XVIII], dakle isto što i engleska riječ "liquid". Još od B. Šuleka (1860, 1874) pa sve do danas, hrvatski kemičari i fizičari rabe riječ "tekućina" kao stručni naziv [v. npr. udžbenike *Osnove fizikalne kemije* R. Brdička (1969.) te *Opća i anorganska kemija* I. Filipovića i S. Lipanovića (1973., ...)]. Kasnije su neki tehnički termodinamičari počeli rabiti naziv "tekućina" u značenju "fluid", tj. kao rodni pojam za tekućinu i plin, a umjesto riječi tekućina predlažu (značenjski ne baš prikladan) naziv "kapljevinu" [Rječnik HAZU, sv. IV].

T a b l i c a – Kritične konstante i kompresijski faktori odabranih plinova⁶

T a b l e – Critical constants and compression factors of some gases and liquids⁶

Plin	T_c / K	p_c / bar	V_c / dm ³ mol ⁻¹	z_c
He	5,19	2,27	0,057	0,302
Ne	44,4	27,6	0,042	0,311
Ar	150,87	48,98	0,075	0,291
Kr	209,41	55,0	0,091	0,288
Xe	289,77	58,41	0,118	0,287
N ₂	126,21	33,9	0,090	0,290
O ₂	154,59	50,43	0,073	0,288
Cl ₂	416,9	79,91	0,123	0,285
NH ₃	405,5	113,5	0,072	0,244
H ₂ O	647,14	220,06	0,056	0,244
CH ₄	190,56	45,99	0,0986	0,288
C ₂ H ₆	305,32	48,72	0,1455	0,285
C ₃ H ₈	369,83	42,48	0,200	0,281
C ₄ H ₁₀	407,8	36,40	0,259	0,274
CCl ₄	556,6	45,16	0,276	0,272
CO	132,91	34,99	0,093	0,295
CO ₂	304,13	73,75	0,094	0,274

trebala bi biti jedinstvena, tj. vrijediti (barem približno) za svaki realni plin (dapače za svaki fluid). Prethodnim stavkom i jednadžbom (10) iskazano je van der Waalsovo načelo usporedivih stanja.

Pregledom posljednjeg stupca tablice uočava se da su vrijednosti kritičnoga kompresijskog faktora za 17 različitih plinova vrlo bliske: prosječna im vrijednost iznosi 0,282, s polurasponom od $\pm 0,034$ ($\hat{=}$ ± 12 %). Izuzmu li se iz računa podatci za He, Ne, H₂O i NH₃, prosječna se vrijednost tek neznatno mijenja: $\langle z_c \rangle = 0,284$, ali se poluraspon znatno smanjuje na $\pm 0,012$ ($\hat{=}$ ± 4 %). Podatke za He i Ne opravdano je izuzeti iz računa, jer njihove molekule nisu klasične, pa do izražaja dolaze kvantni učinci koji su znatni za vrlo lagane atome He ($A_r = 4,00$), ali su primjetljivi i za sedam puta teže atome Ne ($A_r = 28,18$). Vodu i amonijak razumno je izuzeti, jer u subkritičnom području (upravo: u tekućem stanju) njihove molekule tvore vodikove veze, stvarajući supramolekulske asocijate (klustere) različitih veličina. U takvim slučajevima, dakle, molekule nisu raspoznatljive jedinice, a ne može se očekivati ni da bi za nastale raznobrojne klustere vrijedio sferno simetričan klasični model. Za preostalih 13 plinova kritični kompresijski faktor u vrlo dobrom je približenju stalan.

Molekulska međudjelovanja

Već i samo postojanje kondenziranih faza (tekućinâ, krutinâ) navodi na zaključak da molekule (ako nisu jako udaljene) jedna na drugu djeluju nekim silama, i to dvojakima: jedne su privlačne: one su uzrok koheziji tekućinâ i krutinâ; druge su pak odbojne – njihova je posljedica neproniknost tijelâ. Logično je očekivati da su i odstupanja svojstava realnih plinova od idealnosti, kao i pojava kondenzacije plina u tekućinu, posljedice djelovanja tih sila. Budući da je *J. D. van der Waals* (1873.) u svojoj poznatoj jednadžbi stanja

među prvima pokušao matematički opisati učinke međumolekulskih sila, one se često nazivaju *van der Waalsovima silama*.

Prema tomu, u fizikalni opis plina i(li) tekućine, valja uključiti potencijalnu energiju *neveznih* (engl. non-bonding) interakcija molekula (atomâ, ionâ, ...), pri kojima molekule (atomi, ioni, ...) zadržavaju svoju raspoznatljivost. Gradient interakcijske potencijalne energije (s obzirom na međumolekulsku udaljenost) naziva se interakcijskom silom. Molekulska međudjelovanja mogu se podijeliti u tri skupine:

(a) **Indukcijska međudjelovanja.** Dobro je poznato da ioni i molekule sa stalnim dipolima induciraju razdvajanje naboja, tj. stvaranje dipola u susjednim molekulama. Za razliku od električnog monopola, čije električno polje slabi s kvadratom udaljenosti, polje električkoga dipola razmjerno je recipročnom kubu udaljenosti. Nalazi li se ion I (s nabojem $z_1 \cdot e_0$) na udaljenosti r od neutralne molekule B (s polarizabilnošću α_B), on će u njoj inducirati dipolni moment razmjernan $z_1 \cdot e_0 v^{-2}$, a potencijalna energija njihova međudjelovanja bit će:

$$E_{\text{ind}} = - \frac{z_1 e_0 \alpha_B}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^4} \quad (11)$$

Molekula A sa stalnim dipolnim momentom μ_A također će inducirati u molekuli B dipolni moment, ali će potencijalna energija međudjelovanja biti razmjerna recipročnoj šestoj potenciji udaljenosti inducirajućega i induciranog dipola:

$$E_{\text{ind}} = \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6} \quad (12)$$

Zbog indukcijskih međudjelovanja ioni (električki monopoli) kao i molekule s električkim dipolima (stalnim ili induciranim) nastoje se poredati u pravilne rasporede, koliko im to dopušta slučajno termalno gibanje, kako vlastito tako i ono okolnih molekula. Orijentacijskim učincima mnogo se bavio *W. H. Keesom* (1912., 1921.), a *P. Debye* (1920., 1921.) pomno je proučavao indukciju dipola.

(b) **Privlačna kvantna međudjelovanja:** *disperzijska energija.* I kada molekula nema permanentnoga električnog dipola (ili oligopola), pri neprestanim slučajnim gibanjima njezinih elektrona središte pozitivnih naboja jezgara neće se u svakom trenutku podudarati sa središtem negativnih naboja elektronâ, pa će gustoća naboja kolebati. Tako nastali 'oscilirajući dipoli' induciraju dipole u susjednim molekulama, pri čemu su, naravno, 'oscilacije' inducirajućih i induciranih dipola usklađene u fazi. Zbog toga dolazi do privlačenja molekula. *F. London* (1930.) prvi je dao kvantnomehanički opis takvih interakcija i pokazao da je interakcijska energija približno razmjerna r^{-6} , u skladu s klasičnom jedn. (12). Kako je privlačenje oscilirajućih dipola uzrok tzv. disperziji elektromagnetskih valova (tj. promjeni optičkih svojstava tvari, npr. indeksa loma ili rotacije polarizacijske ravnine s valnom duljinom), *F. London* je odgovorajuću potencijalnu energiju nazvao *disperzijskom energijom*. Gradienti disperzijske energije često se nazivaju *Londonovim silama*.

(c) **Odbojna kvantna međudjelovanja.** Kada se dvije molekule nađu dostatno blizu jedna drugoj, kombinacijom ('preklapanjem') njihovih elektronskih orbitala mogu na-

stati dvije zajedničke molekulske orbitale, jedna s nižom energijom od početne energije (vezno stanje), a druga s višom energijom (protuvezno stanje). Prema tomu, preklapanje orbitala dovodi ili do vrlo jakog privlačenja dviju molekula i nastanka kemijske veze ili pak do jakoga uzajamnog odbijanja, tako da se međumolekulska udaljenost povećava. Za fizikalni opis neveznih međudjelovanja važan je, naravno, samo protuvezni, odbojni doprinos interakcijskoj potencijalnoj energiji. Kada međumolekulske udaljenosti nisu premalene, energija protuveznog stanja može se procijeniti metodama kvantne mehanike, pa je tako za sustav dviju molekula nađeno da se ovisnost energije protuveznog stanja o udaljenosti, r , može točno opisati izrazom: $R(r) \cdot \exp(-r/r_0)$, gdje je $R(r)$ polinom koji sadržava pozitivne i negativne potencije r , a r_0 je empirijski ugodiv parametar. Vrlo često radijalna se ovisnost odbojne potencijalne energije jednostavnije (ali grublje) aproksimira izrazom $a \cdot r^{-n}$, u kojemu su koeficijent a i eksponent n također empirijski ugodive konstante ($9 < n < 14$).

Za prikaz realnih plinova ovdje će se primijeniti jednostavan model koji ćemo nazvati *tradicijskim* (neki ga zovu i 'primitivnim'). Taj se model zasniva na ovim pretpostavkama:

- molekule su klasične čestice približno kuglasta oblika;
- zanemaruju se indukcijska međudjelovanja tipa (a);
- na udaljenostima većima od zbroja molekulskih polumjera djeluje privlačna disperzijska sila tipa (b), s dometom koji nije veći od nekoliko molekulskih promjera;
- na udaljenostima kraćima od zbroja molekulskih polumjera javlja se vrlo jaka odbojna sila tipa (c);
- polja međumolekulskih sila imaju (barem približno) sfernu simetriju;
- polja međumolekulskih sila aproksimiraju se zbrojem doprinosa binarnih (dvomolekulskih) međudjelovanja, npr. za 'bliski susret' triju molekula, α , β i γ , interakcijska potencijalna energija bila bi dana izrazom:

$$W_{\alpha\beta\gamma} \approx W(r_{\alpha\beta}) + W(r_{\alpha\gamma}) + W(r_{\beta\gamma}). \quad (13)$$

Može se očekivati da će tradicijski model biti prikladan za jednoatomne (npr. plemenite) plinove, izuzevši najlakše (npr. helij, pa i neon), čije molekule nisu klasične čestice. Također, model ne će biti primjenjiv na izrazito polarne i/ili izduljene molekule (npr. molekule n -alkanâ ili alkenâ).

Jedn. (13) – tj. pretpostavka o aditivnosti interakcijâ parova molekula (engl. naziv: pairwise additivity) – vrijedi u dobrom približenju za uzajamna djelovanja električkih monopola kao i za disperzijska međudjelovanja. Nasuprot tomu, ona *ne vrijedi* za indukcijska međudjelovanja.⁷ Primjerice, ako se u blizini nepolarne molekule B nalaze ioni I i J, pod utjecajem električkih polja ionâ doći će do preraspodjele elektronske gustoće, a potencijalna energija toga tročestičnog sustava neće biti ni približno jednaka zbroju $W(r_{BI}) + W(r_{BJ})$, nego će ovisiti i o kutu IBJ.

Prema tomu, tradicijski model ne mora vrijediti za plin polarnih molekula.

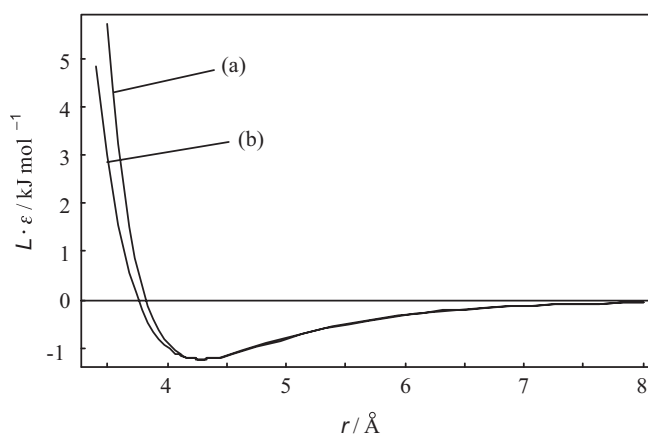
J. E. Lennard-Jones (1924.) uočio je da se ovisnost potencijalne energije međudjelovanja dviju molekula o njihovoj udaljenosti, r , može približno prikazati iskustvenom formulom općeg oblika:

$$W_{L-J}(r) = -\frac{\mu}{r^m} + \frac{\nu}{r^n}, \quad (14)$$

koja sadržava četiri parametra: μ , ν , m i n . Imajući na umu rezultate P. Debyeja i F. Londona sažete u toč. (a) i (b), razumno je odabrati vrijednost $m = 6$. U skladu s toč. (c), za eksponent u odbojnom članu najčešće se uzima $n = 12$. (stoga je Lennard-Jonesova funkcija (14) poznata i kao 'formula 6-12'). Pokazalo se zgodnim izvornu jedn. (14) preurediti u oblik:⁸

$$W_{L-J}(r) = \varepsilon_{\min} \cdot \left[(r^{\text{eq}}/r)^{12} - (r^{\text{eq}}/r)^6 \right], \quad (15)$$

gdje su interakcijska energija, ε_{\min} , i ravnotežna udaljenost dviju molekula, r^{eq} , iskustveni ugodivi parametri. Funkcija $W_{L-J}(r)$ ima minimum u točki $(r^{\text{eq}}, \varepsilon_{\min})$. Graf Lennard-Jonesove funkcije za $\text{CH}_4(\text{g})$ prikazan je krivuljom (a) na sl. 3 (zornosti radi, na slici je prikazana molarna interakcijska energija, LW_{L-J}).



Slika 3 – Potencijalna energija međudjelovanja dviju molekula metana, ε : (a) Lennard-Jonesova jednadžba (15), (b) Buckinghamova jednadžba (16); parametri su preuzeti od Waldrama⁹

Fig. 3 – Interaction potential energy of two methane molecules, ε : (a) Lennard-Jones equation (15), (b) Buckingham potential (16); parameters taken from Waldram⁹

R. A. Buckingham (1938.) predložio je alternativnu formulu (poznatu pod kraticom 'exp-6') koja ima stanovito uporište u kvantnoj mehanici, pa joj mnogi daju prednost pred Lennard-Jonesovom jedn. (15). U formulaciji W. Banda,¹³ Buckinghamova jednadžba glasi:

$$W_B(r) = \frac{\varepsilon_{\min}}{1 - 6/\alpha} \cdot \left\{ \frac{6}{\alpha} \cdot \exp[\alpha(1 - r/r^{\text{eq}})] - (r^{\text{eq}}/r)^6 \right\} \quad (16)$$

I tu su interakcijska energija, ε_{\min} , i ravnotežna udaljenost, r^{eq} , kao i parametar 'strmine', α , iskustveno ugodivi parametri. Graf Buckinghamove funkcije $L \cdot W_B$ prikazan je krivuljom (b) na sl. 3. (Parametar strmine, α , može se odabrati i tako da se obje krivulje podudare.)

Za razliku od 'tvrdih' modela u kojima je veličina molekule nepromjenjiva što znači da za $r = r_A + r_B$ funkcija $W(r_{AB})$ ima diskontinuitet jedn. (15) i (16) analitičke su funkcije, što olakšava njihovu uporabu u proračunima.

Virijalni razvoj

Virijalni poučak

Jednadžba stanja klasičnoga realnog plina može se, u načelu, izvesti primjenom virijalnog poučka R. Clausiusa (1870.). Na taj se način razmjerno lako dolazi ne samo do jednadžbe stanja idealnog plina, $z = 1$ već i do dvočlane 'virijalne' jednadžbe stanja, $z = 1 + B/V_m$, koja vrijedi u znatno širem rasponu tlakova.

Za plin istovrsnih molekula veličina zvana *virijal** definira se izrazom:

$$\zeta = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i ; \quad (17)$$

DEF.

položaj i -te molekule dan je vektorom $\mathbf{r}_i = (r_x, r_y, r_z)$, a sa \mathbf{f}_i je označena sila koja djeluje na i -tu molekulu. Primijeni li se II. Newtonov zakon, dobiva se:

$$\zeta = -\frac{1}{2} \sum_i m \cdot \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \cdot \mathbf{r}_i = -\frac{1}{2} \sum_i m \cdot \frac{d(\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_i)}{dt} + \frac{1}{2} \sum_i m v_i^2, \quad (18)$$

(m označuje molekulsku masu, a i je brojilo molekulâ: $i = 1, 2, \dots, N$). Zbog sudarâ molekulâ (što međusobnih što sa stijenkama spremnika) virial će biti podložan nepredvidivim trenutnim fluktuacijama. No molekule plina mogu se u spremniku stalna volumena, V , gibati amo-tamo, ali samo unutar konačnih granica, pa niti $|\mathbf{r}|$ niti $|\mathbf{v}|$ ne mogu bezgranično rasti. Stoga vremenski prosjek virijala mora biti konačan. Bude li vrijeme uprosječivanja, τ , dostatno dugo, prosjek će se nužno ustaliti. Time je dokazan opći oblik Clausiusova *virijalnog poučka* koji, izrečen riječima, glasi: *Prosječni virijal jednak je prosječnoj kinetičkoj energiji.*

$$\bar{\zeta} = \frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle. \quad (19)$$

Na molekule plina djeluje vanjska sila, kojom se stijenke spremnika suprotstavljaju tlaku plina, a pored nje javljaju se i međumolekulske sile. Stoga se virijal može podijeliti u dva pribrojnika, vanjski (eksterni) i unutarnji (interakcijski):

$$\zeta = \zeta_{\text{ext}} + \zeta_{\text{int}} = -\frac{1}{2} \sum_i \mathbf{f}_i^{\text{ext}} \cdot \mathbf{r}_i - \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{f}_i^{\text{int}} \cdot \mathbf{r}_i. \quad (20)$$

Doprinos vanjske sile može se lako izračunati ako spremnik ima jednostavan oblik. Primjerice, ako se plin nalazi u kocki s bridom a , pod tlakom p , svaka od šest stijenki tlači plin silom iznosa $p a^2$. Prema tomu, svaki od tri para nasuprotnih stijenki pridonosit će eksternom virijalu $p \cdot a^2 \cdot a/2 = pV/2$, pa se može napisati:

$$\bar{\zeta} = \frac{3}{2} p V + \bar{\zeta}_{\text{int}} \quad (21)$$

Poznato je iz načela ekvipartitije^{9b} da za translacijsku kinetičku energiju vrijedi:

$$\frac{1}{2} m \cdot \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (22)$$

* Izvedenica od lat. vis = sila.

pa se iz (19), (21) i (22) i dobiva izraz:

$$\frac{3}{2} p V = \frac{3}{2} N k_B T - \bar{\zeta}_{\text{int}} \quad (23)$$

Za posebni slučaj $\langle \zeta_{\text{int}} \rangle = 0$, iz jedn. (23) izravno slijedi jednadžba stanja idealnog plina. Da bi se došlo do jednadžbe stanja za neidealni plin, treba podrobnije razmotriti unutarnji doprinos ukupnom virijalu.

U idealnom plinu molekule su uzajamno neovisne, pa je gustoća vjerojatnosti da se bilo koja molekula nađe na udaljenosti r od neke druge molekule stalna i neovisna o r . Kada pak međumolekulske sile postoje, gibanja molekulâ postaju međuovisna, *korelirana*. U općem slučaju, korelacije (suodnosi) gibanjâ međuovisnih molekula silno su zamršene pa ih je vrlo teško matematički opisati.

Radijalna raspodjelna funkcija

Gustoća vjerojatnosti nalaženja neke molekule na udaljenosti r od neke druge molekule dana je funkcijom $g(r)$, koja se naziva radijalnom raspodjelnom funkcijom. Volumen normirana gustoća vjerojatnosti dana je umnoškom $C \cdot g(r)$, gdje je C brojnosna koncentracija molekulâ: $C = N/V$. Pri malenima međumolekulskim udaljenostima radijalna raspodjelna funkcija teži nuli, zbog jake odbojne sile tipa (b). Pri velikim pak udaljenostima $g(r)$ teži jedinici, a u intervalu između tih dviju granica $g(r)$ ima barem jedan maksimum koji odgovara nekoj znatnijoj interakciji dviju molekula. Valja istaknuti da je $g(r)$ mjerljiva veličina: ona se može odrediti difraktometrijski, tj. metodama zasnovanim na ogibu Röntgenovih zraka ili neutronâ.

Interakcijski virijal ζ_{int} sadržava doprinose parova molekulâ na udaljenosti r . Ako je privlačna sila $f(r)$, odgovarajući doprinos ζ_{int} je $f(r) \cdot r/2$. Usrednjavajući ζ_{int} preko položaja svih molekula za prosječnu vrijednost dobiva se

$$\bar{\zeta}_{\text{int}} = \frac{N^2}{4V} \int_0^\infty f(r) \cdot r \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (24)$$

gdje je dodatni faktor $1/2$ uključen da bi se izbjeglo brojanje svakog doprinosa dva puta. Uvrštavajući (24) u (25) dobiva se^{9b}

$$pV = Nk_B T - \frac{N^2}{6V} \cdot \int_0^\infty 4\pi r^3 f(r) g(r) dr. \quad (25)$$

To je *virijalna jednadžba stanja* kojom se tlak izražava s pomoću radijalne funkcije raspodjele $g(r)$ i međumolekulske privlačne sile $f(r)$. Ako nema međumolekulskih sila, iz nje izravno slijedi jednadžba stanja za idealni plin. Poznaje li se $g(r)$ kao funkcija C i T , iz jedn. (25) može se izvesti jednadžba stanja.

Iskustvene jednadžbe stanja¹¹

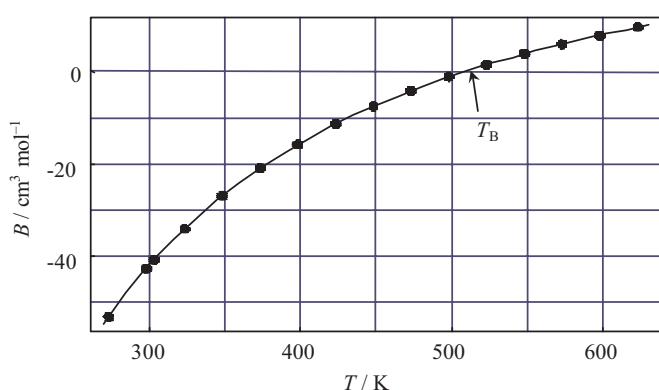
Iskustveni virijalni razvoj

H. Kamerlingh-Onnes (1901.) predložio je da se izmjerene vrijednosti kompresijskog faktora prikazuju *virijalnim redom*, tj. proširenom izotermnom jednakošću:

$$z = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots, \quad (26)$$

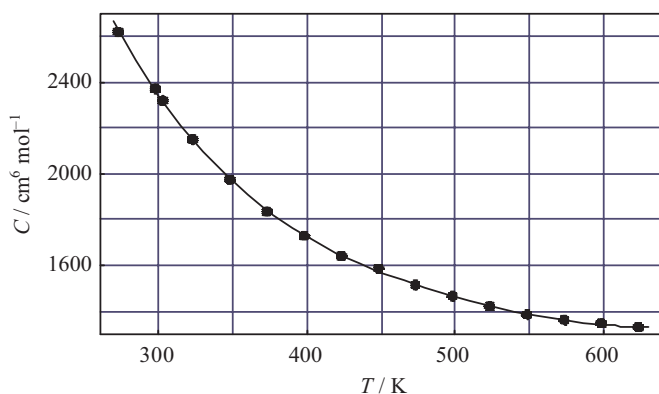
s time da virijalni koeficijenti $B(T)$, $C(T)$, ... budu optimalno prilagođeni iskustvenim podacima (p , V_m , T). Obično se virijalni koeficijenti određuju metodom najmanjih kvadrata, i to tako da se potraži polinom najnižega stupnja koji aproksimira funkciju $z(V_m|T)$ u granicama eksperimentalne pogreške. Valja istaknuti da virijalna jednadžba stanja nije samo korisna iskustvena formula kojom se mogu sažeti gromazne tablice podataka. Naime, metodama statističke termodinamike niži se virijalni koeficijenti mogu i teorijski proračunati.

Temperaturne ovisnosti drugoga i trećeg virijalnog koeficijenta za $\text{CH}_4(\text{g})$ prikazane su redom na sl. 4 i 5.



Slika 4 – Temperaturna ovisnost drugoga virijalnog koeficijenta, B , za $\text{CH}_4(\text{g})$; krivulja: virijalna funkcija,³ točke: mjerni podatci;² T_B Boyleova temperatura

Fig. 4 – Temperature dependence of the second virial coefficient, B , for $\text{CH}_4(\text{g})$; curve: virial function,³ circles: experimental points;² T_B : Boyle temperature



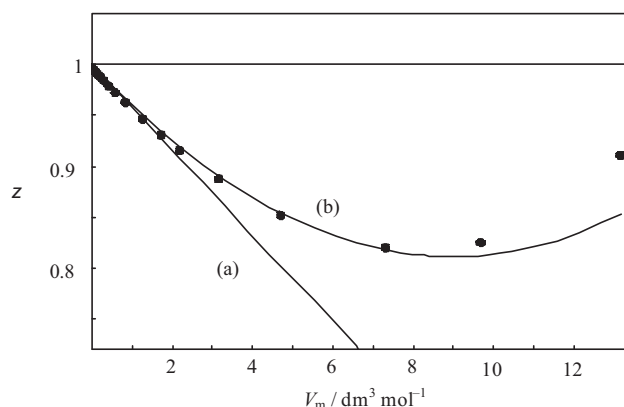
Slika 5 – Temperaturna ovisnost trećega virijalnog koeficijenta, C , za $\text{CH}_4(\text{g})$; krivulja: virijalna funkcija,³ točke: mjerni podatci²

Fig. 5 – Temperature dependence of the third virial coefficient, C , for $\text{CH}_4(\text{g})$; curve: virial function,³ circles: experimental values²

Na sl. 4 može se uočiti da je $B(T)$ monotono uzlazna funkcija te da je pri nižim temperaturama koeficijent $B(T)$ negativan i većeg iznosa, a pri višima poprima manje, pozitivne vrijednosti. To znači da pri nižim temperaturama prevlada-

vaju privlačne (van der Waalsove) sile, pa je plin lakše stlačiv. Pri višim pak temperaturama, kada se molekule brže gibaju, njihovi su 'bliski susreti' češći, pa odbojne sile dolaze do izražaja. Pri temperaturi T_B funkcija $B(T)$ mijenja svoj predznak, tako da je $B(T_B) = 0$. Budući da je pri toj temperaturi ponašanje plina najbliže idealnomu, ona se naziva Boyleovom temperaturom.

Na sl. 6 prikazane su vrijednosti kompresijskog faktora metana, izmjerene pri temperaturi od 300 K, u ovisnosti o recipročnoj vrijednosti molarnog volumena. Usporedbe radi, ucrtani su i grafovi dvo- i tročlanih virijalnih funkcija $z(V_m^{-1})$ za istu temperaturu.



Slika 6 – Ovisnost kompresijskog faktora $\text{CH}_4(\text{g})$ o recipročnomu molarnom volumenu za metan pri 300 K; točke: mjerni podatci,² krivulje izračunane s drugim (a) te s drugim i trećim virijalnim koeficijentom (b)³

Fig. 6 – The compression factor of methane versus reciprocal molar volume at 300 K; circles: experimental points;² (a) curves calculated with the second virial coefficient only and (b) with both the second and the third virial coefficients³

Van der Waalsova jednadžba stanja

Najpoznatija iskustvena jednadžba stanja realnog plina nedvojbeno je van der Waalsova (1873.),* koja napisana s pomoću kanonske partijske funkcije glasi:

$$Z = \frac{(VL - Nb)^N}{N! \Lambda^{3N}} \cdot \exp\left(\frac{aN^2}{VL^2 k_B T}\right). \quad (27)$$

Služeći se poznatom relacijom (9), dobiva se eksplicitni izraz za tlak

$$p = \frac{cRT}{1 - bc} - ac^2, \quad (28)$$

gdje $c = n/V = N/(VL)$ označuje množinsku koncentraciju. Nije teško razabrati da je (28) kubna jednadžba s obzirom na V .

Drugim članom u jednakosti (28), ac^2 , van der Waals je izrijekom postulirao postojanje privlačnih međumolekul-

* Za tu jednadžbu stanja van der Waalsu je kasnije bila dodijeljena i Nobelova nagrada (1913.).

skih sila o kojima se u ono vrijeme još gotovo ništa nije znalo. No iz same pretpostavke o njihovu postojanju slijedi zaključak da se privlačne sile među molekulama u unutrašnjosti spremnika uzajamno poništavaju. Nasuprot tomu, molekule blizu stijenke bivaju privučene prema unutrašnjosti, čime se smanjuje tlak na stijenke spremnika. Taj se učinak može opisati ekvivalentnom silom koja će biti razmjerna brojnosnoj koncentraciji (N/V) privučenih molekula kao i brojnosnoj koncentraciji molekula koje ih privlače. Prema tomu, očekuje se da će ekvivalentna sila biti razmjerna kvadratu recipročnog volumena. Budući da međumolekulsko privlačenje smanjuje tlak plina na stijenke, izmjereni tlak treba uvećati pribrajanjem člana a/V^2 , razmjernoga kvadratu recipročnog volumena.

Uvaživši da su molekule nepronične čestice konačna volumena, van der Waals je ukupni volumen umanjio za tzv. 'isključeni volumen', b , i tako *implicitno* uveo odbojne sile u svoju formulu. Budući da molekulama stoji na raspolaganju manji volumen od ukupnoga, one se češće sudaraju sa stijenka spremnika, dakle postojanje isključenog volumena pridonosi povećanju tlaka.

Vrijednosti parametara a i b mogu se izvesti iz jedn. (28), s pomoću kritičnih podataka. Kako kritična izoterma ima infleksiju u kritičnoj točki, (p_c, V_c, T_c), sva se tri rješenja podudaraju, a prva i druga parcijalna derivacija po V iščezavaju:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{NL^2k_B T}{(VL-Nb)^2} + \frac{2ac^2}{V} = 0, \quad (29)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2NL^3k_B T}{(VL-Nb)^3} - \frac{6ac^2}{V^2} = 0. \quad (30)$$

Te se dvije jednadžbe mogu riješiti po a i b :

$$a = \frac{9L^2 k_B T_c V_c}{8N} \quad b = \frac{L V_c}{3N}. \quad (31)$$

S pomoću van der Waalsove jedn. (28) te se formule za a i b mogu preinačiti tako da umjesto V_c sadržavaju p_c (koji se da točnije izmjeriti):

$$a = \frac{27(L k_B T_c)^2}{64p_c} \quad b = \frac{L k_B T_c}{8p_c}. \quad (32)$$

Prema tomu, van der Waalsovi su parametri konstante karakteristične za svaki plin, određene dvjema od njegovih triju kritičnih konstanti, što znači da a i b ne bi trebale ovisiti o temperaturi. U tomu se van der Waalsova jednadžba ne slaže s iskustvenim nalazima prikazanim u sl. 4 i 5.

Za više tlakove, gdje se 'isključeni volumen', b , zbog odbojnih sila među molekulama ne može zanemariti, razlika $1/c - b$ ima jasan fizikalni smisao, pa se uvođenjem b jednadžba poboljšava. Ipak, taj dodatni parametar nije dostatan da bi se van der Waalsovom jednadžbom mogli točno pretkazati podatci (p, V, T) pri višim tlakovima, a pogotovo u blizini kritične točke. Iako je van der Waalsova relacija pouzdan prediktor tek u ograničenom području (nižih) tlakova, ona se pokazala vrlo korisnom u proučavanju ravnoteža plinske i tekuće faze.

Redlich-Kwongova i Peng-Robinsonova jednadžba stanja

U tehničkoj se termodinamici danas rabi više iskustvenih jednadžbi stanja koje se oslanjaju na van der Waalsovu relaciju i načelo korespondencije. Vrlo se često rabi kubna formula *O. Redlicha* i *J. N. S. Kwonga*¹⁷ (1949.):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)\sqrt{T}}, \quad (33)$$

a također i znatno zamršenija jednadžba stanja *D. Y. Penga* i *D. B. Robinsona* (1976.):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha(\omega)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (34)$$

Parametri a i b u jedn. (33) i jedn. (34) mogu se dobiti ili prilagodbom tih formula mjernim podacima (p, V, T) ili se pak mogu izračunati iz kritičnih podataka T_c i p_c . Funkcija $\alpha(\omega)$ u formuli (34) definirana je izrazom:

$$\alpha = \left[1 + (a' + b'\omega + c'\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})\right]^2; \quad (35)$$

njezini se parametri a' , b' i c' u jedn. (35) također određuju prilagodbom jedn. (34) iskustvenim podacima (p, V, T). Parametar ω označuje Pitzerov acentrički faktor:

$$\omega = -\lg\left(\frac{p_s}{p_c}\right) - 1 \quad (36)$$

p_s je tu tlak zasićene pare pri reduciranoj temperaturi $T_r = 0,7$. *K. S. Pitzer* (1958.) uveo je acentrički faktor da bi izbjegao ograničenje "primitivnog modela" o sfernom obliku molekula plina. Definijska jedn. (36) izgrađena je tako da za (sferne) molekule plemenitih plinova vrijedi $\omega = 0$.

Neke od iskustvenih jednadžbi razvijene su samo za određenu klasu sustava. Primjerice *Benedict-Webb-Rubinova jednadžba (BWR)* primjenjiva je poglavito za ugljikovodike, a sadržava osam parametara koji su konstante za dani plin:

$$p = \frac{RT}{V_m} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0/T^2}{V_m^2} + \frac{bRT - a}{V_m^3} + \frac{a\alpha}{V_m^6} + \frac{c}{V_m^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V_m^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_m^2}\right) \quad (37)$$

Ti se parametri određuju prilagodbom jedn. (37) iskustvenim podacima (p, V, T). *R. T. Jacobsen* i *R. B. Stewart* (1973) preinačili su BWR jednadžbu u sljedeći oblik:

$$p = \sum_{n=1}^9 \frac{a_n}{V_m^n} + \exp\left(-\frac{V_c}{V_m}\right) \sum_{n=10}^{15} \frac{a_n}{V_m^{2n-17}}, \quad (38)$$

gdje se broj ugodivih parametara povećava na 32. Neke od tih jednadžbi (posebice one koje sadržavaju više ugodivih parametara) sasvim dostatno opisuju eksperimentalne podatke u širokom području temperatura i tlakova,¹³ ali je fizikalno značenje ugodivih parametara vrlo teško interpretirati.

Rojni model ^{4,14,15,16}

Konfiguracijski integral

Budući da su molekule realnih plinova međuovisne, u jedn. (1) valja uzeti u obzir i ukupnu potencijalnu energiju međudjelovanja svih molekula u plinu. Brojnosna koncentracija molekula plina, $C = N/V$, nužno raste s povećanjem tlaka, pa valja očekivati da će i učestalost 'bliskih susreta' molekula – tzv. 'rojeva' ili klusterâ – biti u upravnoj relaciji s tlakom. Formalno, roj se može definirati kao skup molekula od kojih se svaka nalazi u polju sile barem jedne od ostalih molekula u roju. Prema toj definiciji interakcije među rojevima nisu predviđene. Rojni model realnog plina uveo je američki fizikokemičar *J. E. Mayer* te je na osnovi njega razvio općenit postupak kojim se mogu proračunati virijalni koeficijenti.

Prema tradicijskom modelu (odl. 2.), potencijalna se energija aproksimira zbrojem potencijalnih energija interakcija svih mogućih parova molekula, $w_{ij} = w(r_{ij})$:

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} w(r_{ij}), \quad (39)$$

gdje je $w(r_{ij})$ potencijalna energija međudjelovanja molekula i i j kao funkcija udaljenosti r_{ij} između tih molekula.

J. E. Mayer (1940.) uveo je korisnu funkciju:

$$f_{ij} = e^{-w(r_{ij})/k_B T} - 1, \quad (40)$$

koja najčešće ima oblik prikazan na sl. 7. S pomoću te funkcije integrand u jedn. (7) može se prikazati kao umnožak po svim parovima za koje je $f_{ij} > 0$:

$$\begin{aligned} e^{-W/k_B T} &= \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} w(r_{ij})/k_B T\right) = \\ &= \prod_{1 \leq i < j \leq N} \exp(-w(r_{ij})/k_B T) = \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij}). \end{aligned} \quad (41)$$

Ako se taj produkt izmnoži, dobiva se:

$$e^{-W/k_B T} = 1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij}f_{kl} + \dots \quad (42)$$

u kojemu drugi član sadržava doprinose dvočlanih rojeva, treći član doprinose tročlanih rojeva, itd.

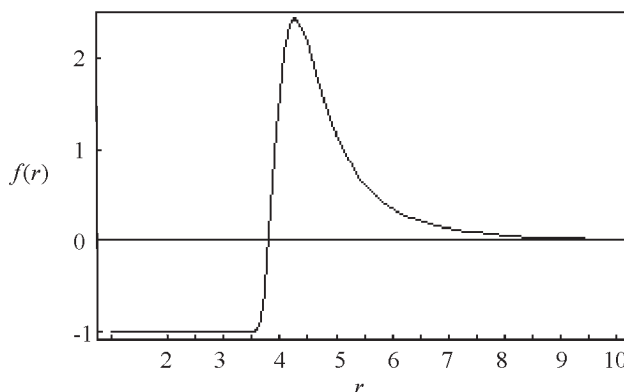
Uvodeći funkcije f , učinci međumolekulskih sila mogu se preglednije prikazati. U nepostojanju međumolekulskih sila (idealni plin) svi f iščezavaju, pa preostaje samo vodeći član na desnoj strani jedn. (42). U tom je slučaju $Z = V^N$. U svakoj konfiguraciji N molekula, $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, faktori f u jedn. (42) doprinos su međumolekulskih sila izrazu $e^{-W/k_B T}$.

U jedn. (42) postoji po jedan član koji odgovara svakoj mogućoj kombinaciji od nula do svih $N(N-1)/2$ funkcija f . Svaki od članova može se predočiti dijagramom, tzv. *grafom*, u kojemu su molekule označene krugovima, a svaka funkcija $f_{ij} > 0$ (tj. interakcija i -te i j -te molekule) linijom, npr. za $N = 3$ (sl. 8).

Grafovi u sl. 8 mogu se prikazati analitičkim izrazom:

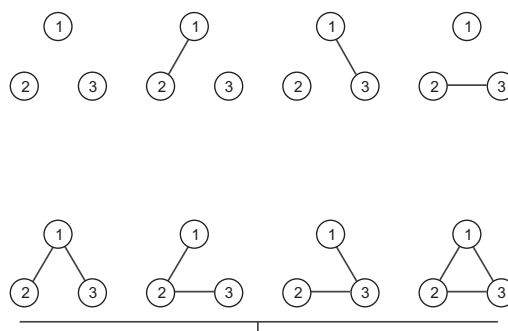
$$\begin{aligned} \prod_{i < j = 2}^3 (1 + f_{ij}) &= 1 + f_{1,2} + f_{1,3} + f_{2,3} + \\ &+ f_{1,2}f_{1,3} + f_{1,2}f_{2,3} + f_{1,3}f_{2,3} + f_{1,2}f_{1,3}f_{2,3} \end{aligned} \quad (43)$$

Za svaki od članova u jedn. (42) postoji jedan takav dijagram, a i za svaki dijagram postoji jedan član. U svakom dijagramu molekule koje su izravno ili posredno povezane linijama tvore roj ili kluster.



Slika 7 – Mayerova funkcija $f(r)$ (jedn. 40); kao potencijalna energija međudjelovanja dviju molekula primjenjuje se Lennard-Jonesova funkcija (jedn. 15) s parametrima $\epsilon_{min} = 1,231 \text{ kJ mol}^{-1}$; $r^{eq} = 4,288 \text{ \AA}$.

Fig. 7 – The Mayer function $f(r)$ (eqn. 40); the potential energy of interaction between two molecules is Lennard-Jones potential (eqn. 15) by two parameters $\epsilon_{min} = 1,231 \text{ kJ mol}^{-1}$; $r^{eq} = 4,288 \text{ \AA}$



Slika 8 – Dijagrami svih mogućih članova u jedn. (42) za sustav $N = 3$ prema Uhlenbecku¹⁴

Fig. 8 – Diagrams of all possible terms in equation (42) for $N = 3$ according to Uhlenbeck¹⁴

Rojni i ireducibilni rojni integrali

Članovi u jedn. (42), koji prikazuju različite rojeve istog skupa molekula, samo su u malom djeliću konfiguracijskog prostora različiti od nule, jer su drugdje molekule roja odviše daleko jedna od druge da bi 'osjećale' jedna drugu. Prema tomu, može se očekivati da pojedini rojevi neće biti ovisni jedni o drugima. Stoga je korisno uvesti pomoćnu varijablu, tzv. *rojni integral*, općenito definiranu izrazom:

$$b_j(V, T) = \frac{1}{j!V} \int_V \dots \int_V \prod_{1 \leq i < j \leq N} f_{ij} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_j, \quad (44)$$

DEF

u kojemu se zbrajaju svi umnoški funkcijâ f za svaki pojedini roj. Uvođenje rojnih integrala samo je matematički međukorak u rješavanju rojnog problema. Može se pokazati da se mnogi članovi u jedn. (7) u daljnjim računima krates, tako da preostaju samo doprinosi pojedinih rojeva koje zovemo ireducibilnima. Ireducibilnim se naziva onaj roj koji se presijecanjem jedne linije grafa ne može podijeliti u dva manja roja. Na sl. 9 dani su primjeri ireducibilnih rojeva za $j = 2, 3$:



Slika 9 – Dijagrami ireducibilnih rojeva za $j = 2, 3$ prema Hillu¹⁵

Fig. 9 – Diagrams of irreducible clusters for $j = 2, 3$ according to Hill.¹⁵

Slično rojnim integralima moguće je definirati ireducibilni rojni integral β_k :¹⁷

$$\text{DEF.} \quad \beta_k = \frac{1}{k!V} \int_V \dots \int_V \prod_{1 \leq i < j \leq N+1} f_{ij} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{k+1} \quad (45)$$

pri čemu je k red ireducibilnog roja. Vidi se da ireducibilni roj reda k sadržava $k + 1$ molekula. *J. E. Mayer* i *S. F. Harrison* (1938.)⁴ su iz jedn. (45) izveli sljedeću jednadžbu:

$$b_j = \frac{1}{j^2} \sum_n \prod_{k=1}^{j-1} \frac{(j\beta_k)^{n_k}}{n_k!}, \quad (46)$$

čime su iskazali b_j s pomoću β_k . Zbroj u jedn. (46) ide po svim skupovima \mathbf{n} uz uvjet

$$\sum_{k=1}^{j-1} k n_k = j - 1.$$

Virijalni razvoj

Razvoj $p/k_B T$ u red potencija po brojnosnoj gustoći (N/V) uključuje formalizam velekanonskog ansambla (T, V, μ const.) i primjenu složene teorije kompleksne varijable. Stoga će ovdje biti dan samo konačan izraz za virijalni razvoj

$$\frac{pV}{N k_B T} = 1 + B_2 \left(\frac{N}{V} \right) + B_3 \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots, \quad (47)$$

gdje su virijalni koeficijenti B_n povezani s ireducibilnim rojnim integralima iznenađujuće jednostavnom relacijom¹⁵

$$B_n = -\frac{n-1}{n} B_{n-1} \quad (48)$$

Kritika rojnog modela

Na prvi se pogled čini da bi Mayerov virijalni razvoj mogao biti potpuna teorija jednadžbe stanja, ali nije tako. Kako se gustoća povećava, potrebni su virijalni članovi sve višeg stupnja, a odgovarajuće koeficijente sve je teže izračunati. Čini se da je nemoguće izračunati koeficijente iznad B_7 ,

zbog toga što je teško konstruirati sve grafove. Naime, za sedam molekula postoji 21 par, a broj mogućih grafova doseže 2^{21} , dakle više od dva milijuna (ipak, svi ti grafovi nisu ireducibilni). Tako glomaznim računom postiže se relativna točnost od 1 % pri temperaturama znatno ispod kritične, pri kojoj su gustoće upola manje od gustoće kristala.^{9b} Za veće gustoće metoda postaje neuporabljiva: kako se V/N približuje recipročnomu molekulskom volumenu, članovi u virijalnom razvoju prestaju se smanjivati s n , pa red ne može konvergirati. Dakle, virijalni je razvoj metoda koja počinje s idealnim plinom i vrijedi za male rojeve, pa se ne može primijeniti za tekućine i krutine, gdje su sve molekule zgusnute u jedan gigantski roj. Ipak, Mayerov rojni model realnog plina može se prosuditi korisnim, jer daje teorijsku podlogu iskustvenim virijalnim jednadžbama stanja. Model je, za razliku od iskustvenih virijalnih jednadžbi, primjenjiv u širem području gustoća. Budući da se četvrti i viši virijalni koeficijenti ne mogu točno izmjeriti, s pomoću Mayerova rojnog modela moguće ih je teorijski izračunati.

Integralne jednadžbe^{7b,9}

U dosadašnjem razmatranju realnih plinova, valjanost jednadžbi stanja, bile one iskustvene ili teorijski izvedene, prosuđivala se usporedbom izmjerenih i pretkazanih vrijednosti triju makroskopskih ("volumetrijskih") svojstava plina, tj. p, V_m i T . Ranije je spomenuto da se mjerenjem ogiba (difrakcije) Röntgenovih zraka ili neutronâ može doći do podataka o međumolekulskim udaljenostima, tj. izračunati radijalnu raspodjelnju funkciju. Alternativa Mayerovu pristupu problemu jednadžbe stanja jest integralna jednadžba koju je predložio *J. G. Kirkwood* (1935.), uvodeći 'hijerarhiju' raspodjelnih funkcija za 2, 3, ..., n molekula, pri čemu je n -ta raspodjelna funkcija razmjerna gustoći vjerojatnosti nalaženja n molekula u konfiguraciji određenoj skupom koordinata ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$). Raspodjelne se funkcije normiraju tako da pri velikim međumolekulskim udaljenostima teže k jedinici. Prednost je Kirkwoodova hierarhijskog pristupa u tomu što za odabranu (po volji veliku) gustoću plina vrijedi cijeli skup raspodjelnih funkcija, za razliku od Mayerova pristupa gdje se polazi od graničnog slučaja razrijeđenog plina pa se postupno dodaju izrazi za rojeve s 2, 3, 4, ... članova. Na žalost, Kirkwoodove jednadžbe nije moguće riješiti analitički, već se valja zadovoljiti približnim rješenjima.

Pored Kirkwoodove metode primjenjuje se srodna metoda *J. Yvona, M. Borna* i *H. S. Greena*, a razvijeni su i bitno različiti pristupi (npr. metode *J. K. Percusa* i *G. J. Yevicka* te *Ornsteina* i *F. Zernikea* te metoda 'premreženog lanca' [engl. hypernetted chain]^{7,9}).

Numeričke simulacije¹⁸

Budući da je teorijski proračun makroskopskih svojstava sustava međuovisnih čestica (tj. realnih plinova, tekućina ili krutina) analitički nerješiva zadaća, treba se zadovoljiti približnim rješenjima. No vrlo se često događa da ni približan teorijski model (osobito oni realističniji koji su nužno složeni) ne bude analitički rješiv, tj. da iz njega slijedi neka jednadžba koja ili uopće nema analitičkog rješenja ili pak rješenja nisu, iz bilo kojeg razloga, prihvatljiva. Ipak, i u takvim slučajevima često postoji izlaz, a to je primjena računskih, numeričkih metoda, tzv. *numerička simulacija*. S teorijskog stajališta, rezultati numeričkih simulacija kud i

kamo su skromniji: naime, iz njih se teško može zaključiti zašto se neka pojava zbiva ili zašto neka relacija vrijedi. Unatoč tomu, numeričke simulacije imaju veliku heurističku vrijednost, jer se njihovom primjenom verificiraju teorijski modeli, a može se doći i do posve novih pristupa. Uporaba simulacijskih metoda iziskuje opsežno numeričko računanje, koje se katkad može pokazati nesavladivom zaprekom. Ipak, na današnjem stupnju razvitka elektroničkih računala mnoge su zadaće postale rješive.

Metode numeričke simulacije mogu se razvrstati u dvije glavne skupine:

- metode ‘Monte Carlo’,*
- molekulska dinamika.

Oba se pristupa zasnivaju na metodi ansamblâ, s time da se obično, ali ne i nužno, u metodi Monte Carlo rabi kanonski ($N, T, V \text{ const.}$), a u metodi molekulske dinamike mikrokansonski ansambl ($N, U, V \text{ const.}$). Ansambl se sastoji od stanovitog broja članova, M , a svaki od njih sadržava stanovit broj, N , jedinki – molekula, ionâ ili sl. Izbor veličine ansambla i njegovih podsustava (tj. brojnosti M i N) ograničen je veličinom memorije i brzinom računala (za sada je, najčešće, $N \leq 1000$, $M \leq 10^6$).

Model koji se želi riješiti numeričkom simulacijom treba biti formuliran tako da se traženo svojstvo može izračunati za svaki prostorni razmještaj jedinki (‘konfiguraciju’), tj. treba poznavati ili pretpostaviti eksplicitnu ili rekursivnu relaciju toga svojstva s raspoloživim ulaznim podacima. Nadalje, potrebno je poznavati ili pretpostaviti vjerojatnost svake moguće konfiguracije. (U kemijskim primjenama ta je po- najčešće dana klasičnom Boltzmannovom funkcijom.)

Metoda Monte Carlo

Zornosti radi, osnovna načela metode Monte Carlo bit će prikazana na jednostavnom primjeru:

U nekim teorijama realnih plinova pretpostavlja se da potencijalna energija molekulskih međudjelovanja, W , ovisi samo o razmještaju (‘konfiguraciji’) molekula, tj. o njihovim koordinatama: $W = W(\mathbf{r})$. Dakle, ne promatra se čitav fazni prostor, već samo konfiguracijski potprostor.

Da bi se numeričkom simulacijom mogao izračunati npr. doprinos molekulskih međudjelovanja unutarnjoj energiji, U_{int} , potrebno je, naravno, zadati relaciju W i \mathbf{r} , no za prikaz logičke okosnice simulacije nije ju nužno izriječno navoditi – pretpostavit će se da je takva relacija zadana. Nadalje, za račun je potrebno poznavati vjerojatnost svake konfiguracije. Najčešće se vjerojatnost nalaženja težišta i -te molekule ($i = 1, 2, \dots, N$) u točki određenoj koordinatama \mathbf{r}_i uzima razmjernom Boltzmannovoj funkciji:

$$P_i \propto \exp(-W(\mathbf{r}_i)/k_B T) \quad (49)$$

Račun započinje tako da se proizvoljno zada početna konfiguracija (tj. skup koordinata, $\{\mathbf{r}_i\}$) i za nju se izračuna vrijednost W . U sljedećem se koraku generatorom slučajnih brojeva (normiranih u skladu s dimenzijama spremnika) za-

daje pomak jedne od molekula i računa odgovarajuća promjena potencijalne energije, ΔW . Ako je $\Delta W < 0$, pomak se prihvaća, a u suprotnom slučaju odluka o prihvatu donosi se na slučajan način, i to tako da vjerojatnost prihvata bude u skladu s jedn. (49). U slučaju da pomak ne bude prihvaćen, zadaje se novi slučajni pomak i račun se ponavlja. Sada nije teško zaključiti da će se primjenom tog algoritma iz proizvoljne – dakle neravnotežne – početne konfiguracije na kraju dobiti niz konfiguracija, čije će vjerojatnosti (učestalosti) slijediti Boltzmannovu raspodjelu, dakle nastat će ‘ansambl’ ravnotežnih konfiguracija. Traženo svojstvo (u ovdje razmatranom primjeru U_{int}) bit će jednostavno izračunati uprosječivanjem po ansamblu:

$$U_{\text{int}} = \langle W \rangle = \frac{1}{M} \cdot \sum_i W_i. \quad (50)$$

Molekulska dinamika

U metodi molekulske dinamike, koju su uveli *B. J. Alder* i *T. E. Wainwright* (1957.) motri se promjena stanja izoliranoga izohornog sustava N molekula. Stanje se predočuje skupom točaka u μ -prostoru, tj. računaju se faze trajektorije (putanje) molekula. Pretpostavlja se da molekule djeluju jedna na drugu stanovitim silama koje ovisе o konfiguracijskim koordinatama molekula. Relacija silâ i koordinata, tzv. ‘zakon sile’,** sastavni je dio teorijskog modela koji se želi provjeriti simulacijom. Može se pokazati da se iz podataka (\mathbf{p}, \mathbf{r}) mogu izračunati različita fizikalna svojstva sustava, kako ravnotežna tako i ona koja se mijenjaju tijekom vremena.

Početna je konfiguracija N molekula proizvoljna, no najčešće se odabire neki pravilan razmještaj. Svakoju se molekuli tada pridruži slučajni vektor količine gibanja (poštujući pritom uvjet da ukupna energija skupa N molekula ostane stalna) te se, primjenom Newtonovih zakona gibanja, izračuna njezin položaj i brzina nakon vrlo kratkoga vremenskog intervala (nekoliko fs). U svakomu daljnjem koraku računaju se sile na molekulu u njezinu trenutačnom položaju, pa se iz njih i iz trenutačne brzine unaprijed proračunaju položaj i brzine nakon sljedećega vremenskog intervala. Nakon nekoliko tisuća takvih računskih ‘koraka’ početna se pravilnost konfiguracije gubi, pa se od tada počinju bilježiti položaji molekula i odgovarajuće količine gibanja. Iz tih se podataka svojstva sustava računaju uprosječivanjem po vremenu:

$$\langle F \rangle = \frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M F(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N). \quad (51)$$

Metoda molekulske dinamike ima šire područje primjenjivosti nego metoda Monte Carlo jer se njome mogu računati ne samo ravnotežna nego i vremenski ovisna svojstva sustava. U metodi molekulske dinamike uzastopne konfiguracije sustava vremenski su povezane. To ne vrijedi za metodu Monte Carlo, u kojoj svaka konfiguracija ovisi samo o prethodnoj, a ne o ranijim konfiguracijama jer se metodom Monte Carlo konfiguracije generiraju nasumično. Valja pripomenuti da su molekulsko-dinamički računi znatno glomazniji nego analogni računi metodom Monte Carlo.

* Oznaku ‘Monte Carlo’ nosi više metodâ. U fizici i fizikalnoj kemiji obično se rabe inačice metode koju su predložili N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller i E. Teller (1953).

** Doslovan prijevod engl. naziva ‘force law’.

Popis simbola List of symbols

A	– Helmholtzova energija, J – Helmholtz energy (function), J	V_c	– kritični volumen, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ – critical volume, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
α	– polarizabilnost – polarizability	$V_{m,c}$	– kritični molarni volumen, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ – critical molar volume, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
B	– virijalni koeficijent, drugi, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ – virial coefficient, second, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	V_r	– reducirani volumen, dm^3 – reduced volume, dm^3
b	– rojni (klusterski) integral – cluster integral	$V_{m,r}$	– reducirani molarni volumen, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ – reduced molar volume, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
β	– ireducibilni rojni (klusterski) integral – irreducible cluster integral	W_w	– potencijalna energija, J – potential energy, J
C	– brojnosna koncentracija, dm^{-3} – number concentration, dm^{-3}	Z	– klasična kanonska particijska funkcija – classical canonical partition function
c	– množinska koncentracija, mol dm^{-3} – amount concentration, mol dm^{-3}	Z_p	– impulsni fazni integral – momentum phase integral
e_0	– elementarni električki naboj, $1,602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ – elementary electric charge, $1,602\,177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Z_r	– konfiguracijski integral – configuration integral
E_k	– kinetička energija, J – kinetic energy, J	z	– kompresijski faktor (faktor stlačivosti), 1 – compression factor, 1
E_p	– potencijalna energija, J – potential energy, J		
g	– radialna raspodjelna funkcija – radial distribution function		
H	– klasični hamiltonian, J – classical Hamilton function, J		
h	– Planckova konstanta, $1,626\,176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ – Planck constant, $1,626\,176 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$		
k_B	– Boltzmannova konstanta, $1,380\,662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ – Boltzmann constant, $1,380\,662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$		
L	– Avogadrova konstanta, $6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ – Avogadro constant, $6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$		
Λ	– de Broglieeva valna duljina, nm – de Broglie wavelength, nm		
μ	– dipolni moment, Cm – (electric) dipole moment, Cm		
N	– brojnost (jedinki), 1 – number of entities, 1		
ω	– acentrički faktor – acentric factor		
p	– tlak plina, bar – gas pressure, bar		
p_c	– kritični tlak, bar – critical pressure, bar		
p_r	– reducirani tlak, bar – reduced pressure, bar		
R	– opća plinska konstanta, $8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ – gas constant, $8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$		
S	– Ursellova rojna (klusterska) suma – Ursell cluster function (cluster sum)		
S'	– ireducibilna rojna (klusterska) suma – irreducible cluster sum		
T	– termodinamička temperatura, K – thermodynamic temperature, K		
T_c	– kritična temperatura, K – critical temperature, K		
T_r	– reducirana temperatura, K – reduced temperature, K		
V_m	– molarni volumen plina, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$ – molar volume, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$		

Literatura References

- (a) *L. D. Landau, E. M. Lifšic*, Statističeskaja fizika, 2. izd., Nauka, Moskva 1964, str. 124.
(b) *L. D. Landau, E. M. Lifšic*, Statistička fizika, Naučna knjiga, Beograd, 1960, str. 115-118.
- N. B. Vargaftik*, Spravočnik po teplofizičeskim svojstvama gazov i židkosteji, 2. izd., Nauka, Moskva 1972.
- J. H. Dymond, E. B. Smith*, The Virial Coefficients of Gases. A Critical Compilation, Clarendon Press, Oxford 1969.
- J. E. Mayer, M. G. Mayer*, Statistical Mechanics, J. Wiley, London, 1946, str. 262-326.
- J. R. Partington*, Fundamental Principles. The Properties of Gases, u An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. **1**, Longmans, Green and Co, London, 1949, str. 623-624.
- R. C. Weast*, ur., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58. izd. (CRC Press, Cleveland, 2001-2), str. 6-49ff.
- J. N. Murrell, A. D. Jenkins*, Properties of Liquids and Solutions, 2. izd., Wiley, Chichester, 1994, str. 29; b) str. 49.
- R. Fowler, E. A. Guggenheim*, Statistical Thermodynamics, University Press, Cambridge, 1956, str. 285.
- J. R. Waldram*, The Theory of Thermodynamics, Cambridge University Press, Cambridge, 1985, a) str. 150; b) str. 165-166.
- W. Band*, An Introduction to Quantum Statistics, D. Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey, 1955, str. 123.
- E. A. Guggenheim*, Thermodynamics, North-Holland Personal Library, Amsterdam, 1988, str. 99-101.
- K. Wark, Jr.*, Advanced Thermodynamics for Engineers, McGraw-Hill, New York 1995, str. 184-185.
- S. I. Sandler*, Chemical Engineering Thermodynamics, 3. izd., Wiley, New York, 1999, str. 195-199.
- G. E. Uhlenbeck, G. W. Ford*, The Theory of Linear Graphs With Applications to the Theory of the Virial Development of the Properties of Gases, u *J. De Boer, G. E. Uhlenbeck* (ur.), Studies in Statistical Mechanics, Vol. **1**, North-Holland Publ., Amsterdam, 1962, str. 130-139.
- T. L. Hill*, Statistical Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York, 1956, str. 123-129; 136-144.
- T. L. Hill*, An Introduction to Statistical Thermodynamics, Dover Publications, Inc. New York, 1986, str. 261-278.
- E. W. Montroll, J. E. Mayer*, J. of Chem. Physics **9** (1941) 626.
- R. Leach*, Molecular Modelling Principles and Applications, Longman, 1996, str. 261-268.

SUMMARY**The Equations of State of Real Gases***V. Butorac and V. Simeon*

The properties of classical real gases, especially their deviations from ideal behaviour, are reviewed. After a brief overview of molecular interactions, the so-called traditional ('primitive') model is presented and shown to be applicable not only to monoatomic but also for many polyatomic classical gases. Two-coefficient equation of state was derived by using virial theorem. The best known equation of state for real gases – van der Waals equation – was derived by using canonical partition function. Among the empirical equations of state, Kamerlingh-Onnes' virial expansion was described, as well as some equations of state frequently used in technical thermodynamics (Redlich-Kwong, Peng-Robinson and Benedict-Webb-Rubin). A review of statistical models of real gases is given. Cluster model is presented where all deviations from perfect gas behaviour are described by configuration integral. In addition, the limits of the cluster model are given. The Kirkwood's model of integral equation is also discussed. This model, unlike the Mayer's cluster model, is based on a hierarchy of radial distribution functions for many molecules. Finally, the methods of numerical simulation (Monte Carlo and molecular dynamics) are shortly reviewed.

*Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Zagreb, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Croatia*

*Received April 18, 2006
Accepted May 26, 2006*