

Ebben a cikksorozatban egy készülő kémiai termodinamikai könyv néhány fejezetét bocsátjuk az olvasó elé. A négy első cikk foglalkozik szűkebb értelemben az állapotegyenletekkel. Az ötödik cikkben megmutatjuk, miképpen használjuk az állapotegyenleteket általános termodinamikai összefüggések konkrét alakra hozásában. A két utolsó cikk a témakör számítás-

technikai vonatkozásait taglalja. Előbb a kalkulátor és az asztali számítógép használatát mutatjuk be, a sorozatot záró cikkben pedig ismertetünk egy ESZR számítógépre írt, termodinamikai tulajdonságok számítására szolgáló programrendszert és adatbázist.

Benedek Pál

## Részecskékből álló test mechanikája

A kémiai termodinamika bizonyos értelemben *contradictio in adjecto*. A termodinamika ugyanis a maga fenomenologikus változatában vizsgálódásának tárgyát — a kémiai értelemben vett anyagot és az energiát — kontinuumnak tekinti. A statisztikus termodinamika szakít a kontinuum felfogással, az anyag ebben a tárgyalásmódban részecskékből álló sokaság. A kémikus számára egyik felfogás sem okoz megértési nehézséget, de a kémikus tulajdonképpen molekulában gondolkodik, mégpedig olyan molekulában, amelyeknek nagyon is határozott és ismert szerkezete van. A kémikus ezért azt szeretné, ha az individuális anyag makroszkópos termodinamikai tulajdonságai, valamiképpen az individuális molekula szerkezetéből és az individuális molekulákból álló sokaság szerkezetéből adódnék. A kémiai termodinamikában — mint tudományban — a kémiai jelző ebben az értelemben kap értelmezést, vagyis nem olyan kontinuum fizikáról lesz szó a következőkben, amely számára a kémiai individuális sajátos jegyei a termodinamikában nem vizsgált exogén forrásból származó importként jelennek meg.

A kémiai termodinamika hierarchia, amelynek makro-szintjén a tárgyalásmód a kontinuum fizikából ered, molekuláris szintjén a statisztikus fizika szemléletmódja uralkodik, intramolekuláris szintjén pedig a kvantumfizika mérvadó.

A kémiai termodinamika a molekuláris szemléletű termodinamika szinonímája.

Egy molekuláris szemléletű termodinamika kiépítését helyes a klasszikus mechanika néhány fontos elvének felidézésével kezdeni. A klasszikus mechanikának szerepe lesz a tárgyalásban. Bizonyos feltételek mellett ugyanis a termodinamikai testet tekinthetjük olyan részecskékből állónak, amelyekre a klasszikus mechanika törvényei érvényesek.

### A modell

A modell a következő feltevéseknek tesz eleget:

1. A termodinamikai test részecskékből áll. Minden részecskének van tehetetlen tömege.

2. A részecskék egymáshoz képest mozgásban vannak.

3. A részecskék kölcsönhatásban vannak a klasszikus mechanika erőtvényei szerint.

\* Eötvös Loránd Tudományegyetem, TTK, Kémiai Kibernetika Laboratórium, Budapest

4. A termodinamikai test állapotát valamely időpillanatban meghatározza az őt alkotó valamennyi részecskének térbeli helyzete és sebessége (vagy ami egyre meg: impulzusa).

5. A részecskék a sebességükkel kapcsolatosan kinetikus energiával, kölcsönös térbeli helyzetükkel kapcsolatban potenciális energiával rendelkeznek.

6. A részecskéknek más tulajdonsága nincsen. Minden részecske egy rögzítettnek tekintett koordinátarendszerhez képest mozog. Ebben a koordinátarendszerben az  $i$  részecske tömege  $m_i$ , helyvektora  $r_i$  és ez a részecske súlypontjának helyvektora. A részecske ugyanis nemcsak tömegpont lehet, hanem tömegpontok adott geometriájú elrendezése is. A részecske lehet elektron, atom vagy molekula.

Az elektront a klasszikus mechanikában tömegpontként kezeljük.

Az atom magból és elektronokból áll. Ha egy vizsgált esetben a mag és az elektronok számottevően nem mozdulnak el egymástól, akkor az atomot tekintjük részecskének. Ha nem ez a helyzet, a magot és az elektronokat külön részecskének kell tekinteni.

A molekula atomokból áll. Bizonyos esetekben a molekulát belső szerkezetére való tekintet nélkül gömb alakú részecskének vesszük, más esetekben figyelembe vesszük a molekulák rugalmas szerkezetét is.

Mindezek tehát a modellezni kívánt jelenségtől függenek, a klasszikus mechanika szempontjából ezek a finomságok nem játszanak szerepet és ezért beszélünk az absztrakció nem túl magas fokán csupán részecskékről.

### A Newton és a Hamilton reprezentáció

A részecske természetétől függetlenül a termodinamikai test  $i$  részecskéjére írhatjuk a newtoni dinamikai egyenletet:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = m_i \frac{du_i}{dt} = \frac{dp_i}{dt} = F_i,$$

ahol

$m_i$  az  $i$  részecske tömege,

$r_i$  az  $i$  részecske helyvektora,

$u_i$  az  $i$  részecske sebessége,

$p_i$  az  $i$  részecske impulzusa,

$F_i$  az  $i$  részecskére ható erő.

A teljesítményre írhatjuk:

$$\frac{dW_i}{dt} = F_i \frac{dr_i}{dt} = F_i u_i = m_i \frac{du_i}{dt} u_i = \frac{dp_i}{dt} u_i,$$

ahol  $W_i$  az  $F_i$  erő által végzett munka.

A teljesítmény a sebesség (vagyis az impulzus) változásától függ.

Mindez a termodinamikai test  $i$  részecskéjére vonatkozik. A termodinamikai test állapotát az őt alkotó valamennyi részecske  $r_i$  helyvektorának és  $u_i$  sebességvektorának összege határozza meg. Ezért tehát  $t'$  és  $t''$  időpontok között integrálva és valamennyi részecskére szummázva kapjuk:

$$\sum_{i=1}^N \int_{u_i'}^{u_i''} m_i u_i du_i = \sum_{i=1}^N \int_{r_i'}^{r_i''} F_i[r_i] dr_i,$$

azaz

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} (u_i''^2 - u_i'^2) = W,$$

ahol  $N$  a termodinamikai test részecskéinek száma.

A bal oldalon az  $N$  részecskéből álló rendszer kinetikus energiájának megváltozása áll, a jobb oldalon a rendszeren végzett munka. Ennek számítása azon múlik, hogy ismeretes-e, miként változnak az  $F_i$  erők a rendszer  $t'$ -től  $t''$ -ig tartó mozgása során befutott koordináta íveken. Általános esetben az a helyzet, hogy  $W$  különböző értéket vehet fel attól függően, hogy milyen úton jut a rendszer  $t'$  időpontbeli kezdeti állapotából  $t''$  időpontbeli végállapotába. Azonban vannak olyan rendszerek, amelyekben az erők olyanok, hogy  $W$  csakis a kezdeti állapottól és a végállapottól függ és semmiféle szerepet nem játszanak a kezdeti és végállapot közötti koordináta ívek, vagyis a megtett út. Ha erről a speciális esetről van szó, a rendszert konzervatívnak nevezzük.

Konzervatív rendszerben:

$$-dW = dE_p = - \sum_{i=1}^N F_i^{(c)} dr_i,$$

ahol:

$F_i^{(c)}$  az  $i$  részecskére ható konzervatív erő,

$E_p = -W$  a potenciális energia.

A konzervatív erők miatt a potenciális energia ugyanis csakis a részecskék helykoordinátáitól függ:

$$E_p = f[r_1, r_2, \dots, r_N].$$

Matematikailag ez azt jelenti, hogy  $dE_p$  teljes differenciál és természetesen:

$$-W = \int_{t'}^{t''} dE_p = \Delta E_p = E_p[r_1'', r_2'', \dots, r_N''] - E_p[r_1', r_2', \dots, r_N'].$$

A potenciális energia negatív gradiense a konzervatív erő:

$$\frac{dE_p}{dr_i} = \bar{V}_i E_p = e_x \frac{\partial E_p}{\partial x_i} + e_y \frac{\partial E_p}{\partial y_i} + e_z \frac{\partial E_p}{\partial z_i} = -F_i^{(c)},$$

ahol:  $e_x, e_y$  és  $e_z$  az egységvektor elemei.

Térjünk vissza a kinetikus energiát és a  $W$  munkát tartalmazó egyenlethez és helyettesítsük be  $W$  munka konzervatív rendszerre kapott kifejezését:

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} (u_i''^2 - u_i'^2) = -(E_p'' - E_p').$$

Ezt még a következőképpen is írhatjuk, ha a kiinduló -, illetve a vég - állapot energiáit a jobb, illetve, a bal oldalra rendezzük:

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} u_i''^2 + E_p'' = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} u_i'^2 + E_p'.$$

Ez az egyenlőség azt mondja, hogy konzervatív rendszerben a kinetikus energia és a potenciális energia összege állandó.

Ezt az állandó összenergiát adja meg a rendszer Hamilton-függvénye:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} u_i^2 + E_p[r_1, r_2, \dots, r_N] = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2 m_i} + E_p[r_1, r_2, \dots, r_N],$$

ahol  $H$  a Hamilton-függvény.

A Hamilton-függvényből következik, hogy egyrészt:

$$\frac{dr_i}{dt} = \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right)_{p_j, r_N},$$

másrészt:

$$\frac{dp_i}{dt} = \left( \frac{\partial H}{\partial r_i} \right)_{r_j, p_N}$$

Ezek a Hamilton-féle (kanonikus) mozgásegyenletek. Ezek elsőrendű differenciálegyenletek, míg a newtoni dinamikai egyenlet másodrendű differenciálegyenlet. Az előbbieket energiacentrikusnak, az utóbbi erőcentrikusnak.

### Az intermolekuláris erők

Nem okoz nehézséget a következő tárgyalásban konkrét alakot adni a kinetikus energiának. A potenciális energia konkrét alakját illetően azonban előzetesen bizonyos megfontolásokat kell tennünk.

Tekintsük végre mindenekelőtt két azonos fajtájú és gömbszimmetrikus molekulát (mint amilyen például az argon molekula). Ha ez a két molekula egymástól elvben végtelen, gyakorlatilag több mint ötszörös molekulaátmérő távolságra van, akkor a közöttük ható vonzóerő a zérushoz tart és a két molekula egymásra vonatkozó potenciális energiája is zérus. A vonzóerők azonban a molekulákat egymástól véges  $r$  távolságba

A potenciális energia járuléka

Anyag	Dipólus	Indukció	Diszperzió
He			1,23
Ne			4,67
A			55,4
Kr			107
Xe			233
Cl <sub>2</sub>			321
CH <sub>4</sub>	0	0	112
CO	0,0034	0,057	67,5
HI	0,35	1,68	382
HBr	6,2	4,05	176
HCl	18,6	5,4	105
NH <sub>3</sub>	84	10	93
H <sub>2</sub> O	190	10	47

A háromféle különböző eredetű potenciális energia additív. Ebben az értelemben az  $1/r^6$  szorzó tényezőinek relatív nagyságát mutatja az 1. táblázat.

hozzák, a vonzóerők a végtelen és  $r$  között munkát végeznek: ez a molekulák potenciális energiája. Fordítva azt is lehet mondani, hogy az a munka, amit külső erőknek kell végezni, hogy  $r$  távolságban levő két molekulát végtelen távolságra távolítsanak egymástól egyenlő a molekulapár potenciális energiájával.

Röviden érintenünk kell azt a kérdést, hogy mi a vonzóerők természete. Mi a magyarázata a vonzásnak, mondjuk a nemesgáz esetén, hiszen ennek molekulái egyatomosak, gömb alakúak és elektromosan semlegesek. Az elektromos semlegesség időátlagban tényleg fennáll, de vannak olyan pillanatok, amikor az elektronfelhő „elcsúszik” és a molekula pozitív, ill. negatív elektromos töltésének súlypontja nem esik egybe. Ez azt jelenti, hogy az „elcsúszás” idejére a molekula dipólussá változik és ez a dipólus „elcsúszást” vagyis dipólust indukál a szomszédos molekulában. Végülis a dipólusok közötti elektrosztatikus vonzóerő hatását észleljük. Az indukált dipólus nagysága London szerint az atom polarizálhatóságával van kapcsolatban vagyis azzal, hogy az „elcsúszás” milyen könnyen jön létre. Két azonos molekula között ható London-erő (amit más néven diszperziós erőknek hívnak):

$$F = \frac{9 I \alpha^2}{2 r^7}$$

ahol:

$I$  az első ionizációs energia\*,

$\alpha$  a polarizálhatóság,

$r$  a két molekula távolsága.

A megfelelő potenciális energia tehát:

$$\varepsilon = -\frac{3 I \alpha^2}{4 r^6}$$

A polarizálhatóság az elektronok számától függ, a London-erő viszont a molekula tömegével növekszik.

Feltéve, hogy a molekula nem semleges, hanem permanens dipólus, ez vonz egy másik permanens dipólust. Permanens dipólus és indukált dipólus között is létrejöhet vonzás. E két esetben a potenciális energia rendre:

$$\varepsilon = -\frac{2}{3 kT} \frac{\mu}{r^6}$$

illetőleg:

$$\varepsilon' = -\frac{\mu^2 \alpha}{r^6}$$

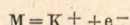
ahol:  $\mu$  a dipólus momentum,  $k$  a Boltzman-állandó.

Mindhárom erő a távolság hetedik hatványával, mindhárom potenciális energia a távolság hatodik hatványával csökken.

Az 1. táblázatból látható, hogy legnagyobb jelentősége a London-erőknek van, még permanens dipólusok esetén is.

Az 1. táblázatból továbbá azt a tanulságot vonhatjuk le, hogy a molekulákat érdemes legalábbis

\* Annak az endoterm reakciónak az energiaigényét nevezik az első ionizációs energiának, amelynek során semleges molekula pozitív töltésű ionra és elektrorra bomlik:



két csoportra osztani és attól függően, hogy a London-erők mellett van-e szerepe vagy sem az indukált és/vagy permanens dipólusok közötti vonzóerőknek: lehet poláros, illetőleg apoláros molekulákat megkülönböztetni.

Most egyelőre apoláros molekulák osztályába tartozó komponensekről lesz szó, s ezek közül is a táblázat elején a metánig található anyagokról. Ezek további jellegzetessége, hogy — a klór kivételével — gömbszimmetrikusak. A molekula mérete és alakja egy további osztályozási szempont. Eszerint megkülönböztetünk gömbszimmetrikus és nem gömbszimmetrikus molekulákat. Míg az előbbi osztályba tartozik a metán, az utóbbiba sorolható például a propán és az aceton, polaritás szempontjából azonban e kettő külön anyagosztályba tartozik.

A szokatlanul nagy, csaknem a kémiai kötési energiájának nagyságrendjébe illő dipólus-dipólus potenciális energia NH<sub>3</sub> és H<sub>2</sub>O esetében észlelhető. Ez enyhe kémiai kölcsönhatásra, az ún. hidrogénkötés jelenlétére utal.

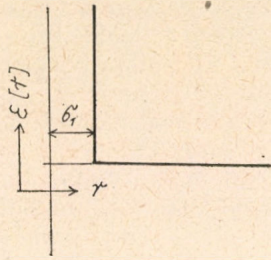
Eddig azokról az erőről tárgyaltunk, amelyek a molekulapárt egymás közelébe vonzzák. Ellenkező irányú erő is létezik, amely a molekulákat taszítja, eltávolítja egymástól. A taszításnak akkor van szerepe, ha a molekulák igen közel kerülnek egymáshoz. A taszítás következtében a molekulák közötti távolság nem tarthat zérushoz.

A vonzó és taszító erők egymástól függetlenül hatnak, additívek és az eredő erő munkája határozza meg a két molekula: egy molekulapár potenciális energiáját. Párpotenciálnak nevezzük azt a függvényt, amely egy molekulapár potenciális energiáját hozzárendeli a köztük levő távolsághoz.

### A párpotenciál

A párpotenciál alakja attól függ, hogy milyen matematikai alakot veszünk fel a fizikai jelenség leírására. Itt természetesen a matematikai modell valóság-hűsége és a kezelhetőség közötti kompromisszumról van szó.

1. Ha adott esetben megelégedhetünk azzal a feltevéssel, hogy a molekulák merev gömbök, amelyek ütközéskor nem deformálódnak és a molekulák között nem működik vonzóerő, a párpotenciál a következő alakú (1. ábra):



1. ábra. Párpotenciál merevgömbök között, vonzás nélkül

$$\begin{aligned} \varepsilon [r] &= \infty & (r < \sigma) \\ \varepsilon [r] &= 0 & (r \geq \sigma) \end{aligned}$$

Ez a modell kielégítő eredménnyel használható akkor, ha olyan testeket akarunk leírni, amelyben a molekulák viszonylag nagy távolságra vannak egymástól.

2. A legegyszerűbb modell, amely a vonzást is figyelembe veszi, továbbra is fenntartja a tasztítást illetően a merev gömb feltevését. Emiatt a párpotenciál végtelen, ha a távolsága kisebb, mint az ütközési átmérő, ennél nagyobb távolságon nincs tasztítás csak vonzás, amely állandó párpotenciált

$$\begin{aligned} \varepsilon [r] &= \infty & r \leq \sigma_1 \\ \varepsilon [r] &= -\varepsilon_0 & \sigma_1 < r < \sigma_2 \\ \varepsilon [r] &= 0 & r \geq \sigma_2 \end{aligned}$$

hoz létre, majd bizonyos távolságon túl a vonzás is megszűnik; a párpotenciál nagyobb távolságon zérus. Ez a legegyszerűbb modell, amely a vonzást is figyelembe veszi tulajdonképpen matematikai leegyszerűsítése, és emiatt „szögletessé” tétele egy folytonos, sima párpotenciálnak, amely mind a vonzást, mind a tasztítást figyelembe veszi.

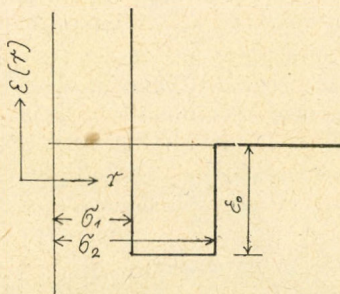
3. A vonzóerők természetét diszkutálva az imént azt találtuk, hogy ezek a reciprok molekula-távolság hatodik hatványával arányosak, és célszerű gyorsabb lecsengő tasztítást a reciprok molekula-távolság tizenkettedik hatványával figyelembe venni (3a. ábra)

$$\varepsilon = A_1 r^{-12} - A_2 r^{-6}$$

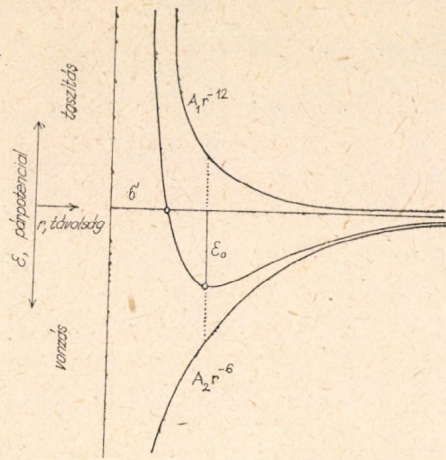
Ez a Lennard—Jones-féle párpotenciál. Ebben az összefüggésben  $A_1$  és  $A_2$  a molekula anyagai minőségétől függő paraméter.

### A megfelelő állapotok tétele: négy feltevés

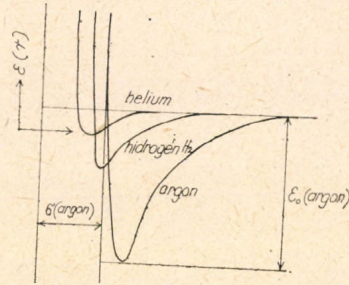
1. Két vagy több különböző anyag párpotenciálja fedésbe hozható alkalmas skálafaktorok be-



2. ábra. Párpotenciál merev gömbök között, vonzással



a)



b)

3. ábra. Lennard—Jones párpotenciál (a), hélium, hidrogén és argon párpotenciálja (b)

vezetésével (3b. ábra). Az abszcissa tengelyen alkalmas skála faktor  $\sigma$ , az a hely, ahol a potenciálgörbe metszi a tengelyt. Ez a két molekulának az a távolsága, ahol a vonzó és tasztító erő kompenzálja egymást, s ezt a távolságot szokták a molekula ütközési átmérőjének tekinteni. Az ordinátatengely skálafaktora  $\varepsilon_0$  a párpotenciál minimuma. Ezzel a transzformációval bevezettük a  $r/\sigma$  redukált távolságot és az  $\varepsilon/\varepsilon_0$  redukált potenciált.

A redukált változókkal írhatjuk:

$$f\left[\frac{r}{\sigma}, \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right] = 0.$$

Ez azt jelenti, hogy egyszerű gömbszimmetrikus molekulák redukált változókkal felírt párpotenciálja univerzális függvény. Úgy is fogalmazhatjuk, hogy két különböző fajtájú molekulapár megfelelő állapotban van, ha redukált távolságuk azonos (hiszen a redukált potenciált ez meghatározza).

Ez a tartalmában egyenértékű, de mégis eltérő két fogalmazás a megfelelő állapotok tétele. A Lennard—Jones kitevőket használva:

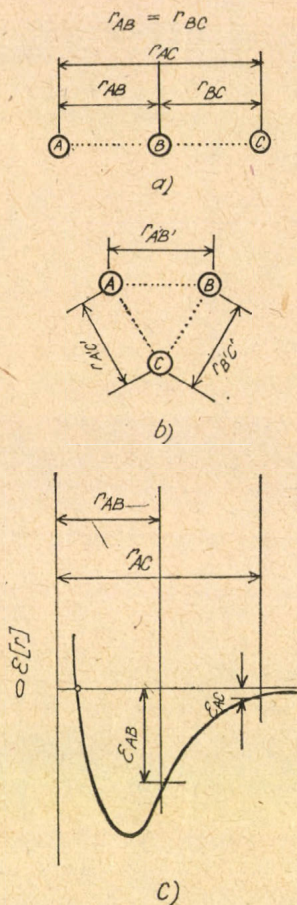
$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 4 \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right].$$

2. A párpotenciál használatának értelme abban van, hogy segítségével ki lehet számolni  $N$  részecske potenciális energiáját.

Vegyünk most három molekulát. A három molekula összes energiája:

$$|\varepsilon| = |\varepsilon_{AB}| + |\varepsilon_{BC}| + |\varepsilon_{AC}|$$

Ha a három molekula lineárisan helyezkedik el (4a ábra) vagyis



4. ábra. Potenciális energia, lineáris elrendezés (a), háromszög elrendezés (b), párpotenciál (c)

$$r_{AB} = r_{BC} = \frac{1}{2} r_{AC},$$

akkor egészen bizonyos, hogy

$$|2\varepsilon_{AB}| < \varepsilon < |3\varepsilon_{AB}|.$$

Ellenben, ha a molekulák egyenlőoldalú háromszög csúcsain helyezkednek el (4b. ábra), vagyis

$$r_{AB} = r_{BC} = r_{AC},$$

akkor a három molekula összes potenciális energiája:

$$|\varepsilon| = |3\varepsilon_{AB}|.$$

A számítás általánosítása azon a megfontoláson alapszik, hogy  $N$  részecske potenciális energiája, az  $N$  részecskéből alkotott minden lehetséges molekulapár potenciális energiájának (párpotenciáljának) összege.

Egy molekula átlagos potenciális energiája:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0 \left[ \sum_i^N \sum_k^N f \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} \right) \right]}{2N}.$$

Ez a szummázás természetesen csak akkor végezhető el, ha ismerjük a részecskék geometriai elhelyezkedését, azaz minden lehetséges molekulapár  $r_{ik}$  távolságát.

3. A cél ezzel a szummázással az, hogy  $N$  részecskéből álló test makrotulajdonságaihoz jusjunk el. Ez a klasszikus statisztikus mechanika apparátusával tényleg keresztülvihető.

4. Ha a párpotenciál és a geometriai elhelyezkedés ismeretében eljuthatunk makrováltozókhöz, akkor redukált makrováltozókkal is kifejezhetjük a megfelelő állapotok tételét. A molekula paraméterek és a makroparaméterek kölcsönösen megfeleltethetők egymásnak.

Éppen ezzel összefüggésben kell a halmazállapotokról és a kritikus állapotról beszélnünk.

### A kritikus állapot

Definiáljuk adott geometriai elrendezésben levő  $N$  számú molekula átlagos távolságát a következőképpen:

$$\bar{r} = \frac{\sum_{i,k}^N r_{ik}}{2N}.$$

Tételezzük fel, hogy a molekulák  $\varepsilon$  átlagos potenciális energiája megadható  $\bar{r}$  függvényében:

$$\varepsilon = f[\bar{r}].$$

Itt természetesen nem a párpotenciálról van szó, hanem a párpotenciálból és az átlagos távolságból számítható átlagos potenciális energiáról. Ezzel az átlagos potenciális energiával szemben hat a molekulák kinetikus energiája. A potenciális energia ugyanis — nem túl kicsiny átlagos molekula távolságnál — összetartja a molekulákat, a kinetikus energia viszont eltávolítja azokat egymástól. Attól függően, hogy a kinetikus vagy a potenciális energia dominál, a molekulák két elrendezésben létezhetnek:

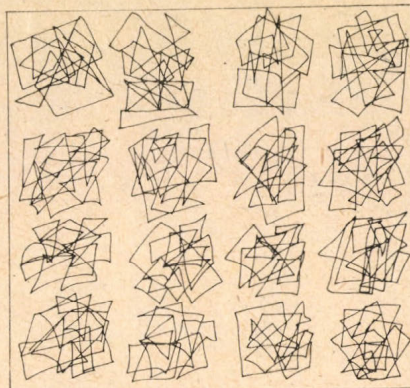
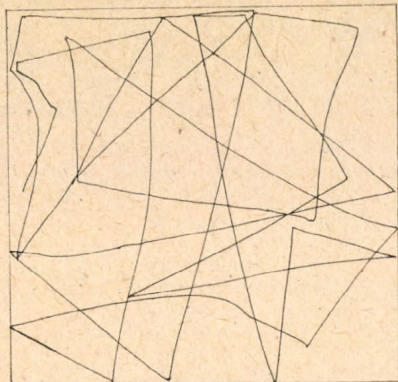
- elég távol vannak egymástól és ezért szabad számukra az egész rendelkezésre álló térfogat, (ez a gázkonfiguráció 5a. ábra),
- elég közel vannak egymáshoz, minden molekula csupán a legközelebbi molekulák által határolt térfogatban: cellában mozoghat, ez a folyadék konfiguráció (5b. ábra).

Ha azonban az átlagos kinetikus energia egyenlő vagy nagyobb, mint az átlagos potenciális energia legnagyobb értéke, akkor ez az utóbbi konfiguráció nem jöhet létre. Bármilyen kicsiny átlagos molekula-távolság esetén is a rendelkezésre álló teljes térfogatban mozoghatnak a molekulák. Azt a kitüntetett állapotot, amelyben az  $N$  molekula akkor, van amikor az átlagos kinetikus energia épp akkora, mint az átlagos potenciális energia maximuma, kritikus állapotnak nevezzük. A kritikus állapotban a molekulák átlagos távolsága  $r_c$ . Ez jellemző individuális molekuláris paraméter. A kritikus állapotban a  $v_c$  móltérfogat:

$$v_c = N_A r_c^3,$$

ahol  $N_A$  az Avogadro-szám.

A kritikus térfogat jellemző individuális makroparaméter.



5. ábra. Molekulapályák gázfázisban (a), molekulapályák folyadékfázisban (b)

A párpotenciálból az ismeretes, hogy a legszorosabb illeszkedés esetén egy elemi cella térfogata  $\sigma^3$ , az ebből számított móltérfogat:  $N_A \sigma^3$ .

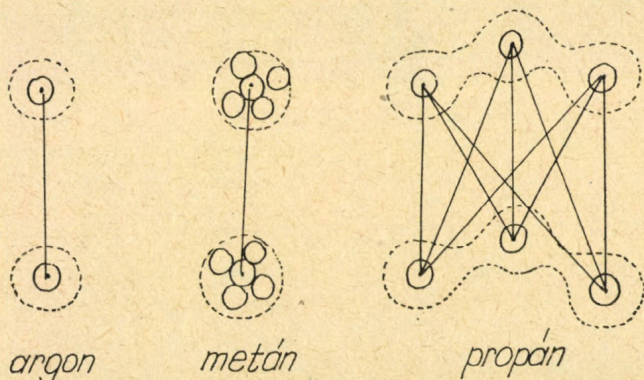
A megfelelő állapotok tétele szerint az  $r_c/\sigma$  arány az anyagi minőségtől független — mindaddig, amíg az egyszerű molekulák osztályában maradunk. Ez annyit tesz, hogy  $\sigma$  molekuláris paraméter és  $v_c$  makroparaméter között egyértelmű megfeleltetés van.

Most elegendő annyit említeni, hogy hasonló gondolatmenettel más molekuláris és makroparaméterek között is kidolgozható megfeleltetés.

#### A megfelelő állapotok tételének kiterjesztése nem szimmetrikus apoláros anyagokra

A kémikus számára azonnal nyilvánvaló, hogy a gömbszimmetrikus vagy akként kezelhető egyszerű molekulafajták (nemesgázok, oxigén, nitrogén, szén-monoxid) száma csekély és nagyságrendekkel nagyobb a gyakorlati szempontból szintén előforduló aszimmetrikus molekulafajták száma.

Az aszimmetriát a molekulák alakjában ellentmond az imént mondott kikötésnek, hogy ti. a párpotenciál csakis a két molekula közötti távolság függvénye. Ha ugyanis a molekula nem tekinthető gömbszimmetrikusnak (mint pl. a propán, 6. ábra), akkor az nem világos, hogy mit kell két molekula közötti távolságnak tekinteni.



6. ábra. Molekulatávolság Homomorf molekulák: propán-áceton

Akárhogy is áll a dolog, a párpotenciál görbéje metszi az abszcissa tengelyt s a metszéspontnak az origótól mért távolsága (távolságparaméter) továbbra is megfelelő skálafaktor, az ordináta skálafaktora pedig a potenciálgödör legnagyobb mélysége. Lényeges, hogy a párpotenciál függvényalakja nem változik meg, megtarthatjuk a Lennard—Jones kitevőket. A két skálafaktor megváltozása egyetlen harmadik molekuláris paraméterből, a molekula alaktényezőjéről függ. Alaktényezőnek nevezzük a molekula legnagyobb átmérőjének és a távolságparaméter hányadosát. Az alaktényező dimenziómentes. A megfelelő állapotok tétele tehát apoláros, nem szimmetrikus molekulára kiterjesztve így hangzik:

$$f\left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \frac{r}{\sigma}, \frac{l}{\sigma}\right] = 0.$$

Az apoláros, nem szimmetrikus molekulák három redukált változóval felírt párpotenciálja univerzális függvény. Ezt úgy is fogalmazhatjuk, hogy két aszimmetrikus molekula-pár megfelelő állapotban van, ha redukált távolságuk, redukált potenciáljuk és alaktényezőjük azonos. Ez a háromparaméteres megfelelő állapotok tétele.

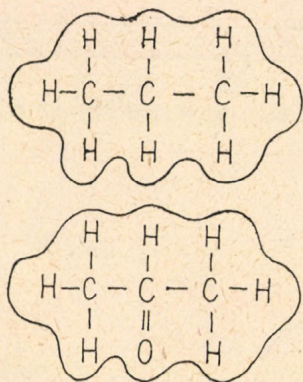
A háromparaméteres megfelelő állapotok tételének létezik makroszkópos változókkal kifejezett alakja is.

#### A megfelelő állapotok tételének kiterjesztése poláros anyagokra

Ez a kiterjesztés nem okoz nehézséget, ha feltezzük, hogy azonos alaktényezőjű vagyis homomorf (7. ábra) apoláros, ill. poláros molekulapár potenciálja közötti különbség azonos redukált távolság mellett csupán a  $\mu/\varepsilon_0\sigma$  redukált dipólusmomentumtól függ. Itt  $\mu$  — vagyis a dipólusmomentum — a negyedik molekuláris paraméter.

Ezért tehát kimondhatjuk, hogy poláros anyagokra a négyparaméteres megfelelő állapotok tétele érvényes:

$$f\left[\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \frac{r}{\sigma}, \frac{l}{\sigma}, \frac{\mu}{\varepsilon_0\sigma}\right] = 0.$$



Poláros molekulák négy redukált változóval felírt párpotenciálja univerzális függvény. Ezt úgy is fogalmazhatjuk, hogy két poláros molekulapár megfelelő állapotban van, ha redukált távolságuk, redukált potenciáljuk, alaktényezőjük és redukált dipólusmomentumuk azonos. Ez a négyparaméteres megfelelő állapotok tétele és létezik ennek makroszkópos változókkal kifejezett alakja is.

#### A megfelelő állapotok tétele és az asszociálódó molekulák

A homomorf molekulák koncepcióját alkalmaztuk arra, hogy a megfelelő állapotok tételét poláros anyagokra is kiterjesszük.

Mégis bizonyos molekulák esetében (alkoholok, organikus savak) ez a koncepció nem bizonyul helytállónak. Részletesebb vizsgálat arra vetett fényt, hogy bizonyos poláros molekulák dimerizálódnak, mégpedig gáz-fázisban kevésbé, folyadékfázisban nagyobb mértékben. Ez annyit jelent, hogy az anyag nem egykomponensű, hiszen monomer és dimer molekulák elegye, másrészt a dimer nem homomorf azzal az apoláros moleku-

lával, amellyel a monomer. Ilyen esetben új műfogásra van szükség.

A kézirat beérkezett: 1982. márc. 30.

#### JELÖLÉSEK

$A_1, A_2$	Lenard—Jones együtthatók
$E_p$	potenciális energia
$F$	erő
$H$	Hamilton függvény
$I$	első ionizációs energia
$k$	Boltzmann állandó
$l$	a molekula legnagyobb átmérője
$m$	tömeg
$N_A$	Avogadro-féle szám
$p$	impulzus
$r$	helyvektor
$T$	hőmérséklet
$t$	idő
$u$	sebesség
$v$	moláris térfogat
$W$	munka

#### Görög betűk

$\alpha$	polarizálhatóság
$\sigma$	ütközési átmérő
$\varepsilon$	párpotenciál
$\varepsilon_0$	párpotenciál minimum
$\mu$	dipólus momentum
$\Delta$	nabla operátor

#### Indexek

$i$	i-edik molekula
$c$	kritikus

#### РЕЗЮМЕ

Основны классической механики тела, состоящего из многих частиц. Природа межмолекулярного притяжения. Потенциал взаимодействия пары частиц. Молекулярные параметры:  $\sigma$  и  $\varepsilon_0$ .

#### SUMMARY

Basic principles of classical mechanics Nature of the attraction forces between molecules. The pair potential. The molecular parameters:  $\sigma$  and  $\varepsilon_0$ .