

УДК 541.8

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ И ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

В.Н. Карцев<sup>1</sup>, С.Н. Штыков<sup>1</sup>, К.Е. Панкин<sup>1</sup>, Д.В. Батов<sup>2</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, e-mail: texmexium@mail.ru<sup>2</sup>Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Иваново, e-mail: batov@isuct.ru

Статья поступила 24 ноября 2011 г.

С доработки — 26 марта 2012 г.

Решена задача о введении термина "внутреннее давление" с позиций межмолекулярных сил. Показано: внутреннее давление создается усредненным по макросистеме собственным силовым полем структурных единиц жидкости; внутреннее давление — это не энергетическая, а усредненная по макросистеме силовая характеристика взаимодействия структурных единиц жидкофазной системы, хотя и имеет размерность плотности энергии — [Дж/м<sup>3</sup>].

**Ключевые слова:** межмолекулярные силы, внутреннее давление.

## ВВЕДЕНИЕ

Внутреннее давление —  $P_i$  как термодинамический параметр жидкофазных систем почти 100 лет используется для решения различных задач физики жидкостей и физико-химии растворов [1—19]. Тем не менее единого взгляда на природу этого параметра нет. Об этом свидетельствуют различные определения внутреннего давления и возникающие в связи с этим дискуссии [20—22]. Отмеченная неопределенность в физическом понимании термина "внутреннее давление" побудила нас рассмотреть задачу о введении этого термина с позиций межмолекулярных сил. Надеемся, что это будет содействовать единому пониманию физического смысла внутреннего давления и обоснованному использованию этого параметра для изучения жидкофазных систем.

## О ПРИРОДЕ ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ

Макроструктуру и свойства конденсированных сред формирует только одно из фундаментальных взаимодействий — электромагнитное. По этой причине ответ на вопрос: какие фундаментальные силы ответственны за внутреннее давление конденсированных сред? — очевиден. Но как перейти от конкретной силы, действующей на структурную единицу вещества, к такой обобщенной, термодинамической характеристике макросистемы как внутреннее давление? Один из вариантов решения этой задачи был нами предложен в работе [21]. Ниже на основе идей этой работы представлено более совершенное изложение решения задачи о природе внутреннего давления жидкостей.

Рассмотрим жидкость как систему с переменными  $V$  и  $T$ , находящуюся в термодинамическом равновесии и занимающую макроскопический объем  $V$  вне гравитационного и иных внешних силовых полей. Естественной формой ее объема будет шар. Силовое поле межмолекулярного взаимодействия (ММВ) является потенциальным. По этой причине связь между силой  $\vec{F}_j^{\text{ММВ}}$ , действующей на каждую  $j$ -ю структурную единицу жидкости, и ее потенциальной

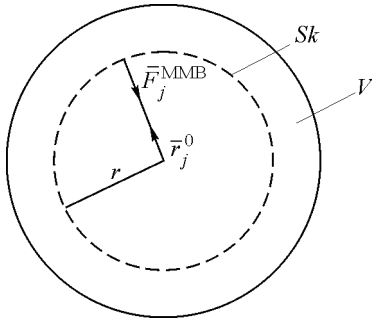


Рис. 1. Жидкость макроскопического объема, находящаяся в термодинамическом равновесии вне гравитационных и иных внешних силовых полей

энергией  $U_j^{\text{MMB}}$  во внутреннем поле межмолекулярных сил имеет (при каждой фиксированной температуре) известный вид:

$$\bar{F}_j^{\text{MMB}} = -\text{grad}U_j^{\text{MMB}} = -\bar{\nabla}U_j^{\text{MMB}}, \quad (1)$$

где  $\bar{\nabla}$  — оператор Гамильтона.

Симметрия межмолекулярного силового поля жидкости задает симметрию формы ее объема. Значит поле является центрально-симметричным: векторы  $\bar{F}_j^{\text{MMB}}$  в любой точке направлены по радиусу сферы, а их модули зависят только от длины радиуса-вектора точки приложения силы. Поэтому целесообразно рассмотреть уравнение (1) в сферической системе координат; начало системы координат совместим с центром шара (рис. 1).

В этой естественной системе координат энергия  $j$ -й частицы не будет зависеть от координатных углов (широты и долготы). По этой причине уравнение (1) примет вид:

$$\bar{F}_j^{\text{MMB}} = -\bar{r}_j^0 (\partial U_j^{\text{MMB}} / \partial r)_T, \quad (2)$$

где  $r$  — длина радиуса-вектора точки приложения силы  $\bar{F}_j^{\text{MMB}}$ ;  $\bar{r}_j^0$  — орт-вектор, задающий направление радиуса  $r$ . Перейдем от дифференцирования по  $r$  к дифференцированию по объему. С этой целью выполним очевидную замену переменных в уравнении (2)

$$\partial r = 1 / 4\pi r^2 \cdot \partial V.$$

После замены переменных получим:

$$\bar{F}_j^{\text{MMB}} = -\bar{r}_j^0 \cdot 4\pi r^2 \cdot (\partial U_j^{\text{MMB}} / \partial V)_T = -\bar{r}_j^0 \cdot Sk \cdot (\partial U_j^{\text{MMB}} / \partial V)_T, \quad (3)$$

где  $Sk = 4\pi r^2$  — площадь выделенной  $k$ -й сферической поверхности, к  $j$ -й структурной единице которой приложена сила  $\bar{F}_j^{\text{MMB}}$  (см. рис. 1). Сила  $\bar{F}_j^{\text{MMB}}$  коллинеарна орт-вектору  $\bar{r}_j^0$ , а вектор  $\bar{r}_j^0$  является нормалью к поверхности сферы. Следовательно, сила  $\bar{F}_j^{\text{MMB}}$  ортогональна поверхности  $Sk$  в точке своего приложения. Поделим уравнение (3) на вектор  $\bar{r}_j^0$ . Отношение двух коллинеарных векторов представляет собой скаляр. В данном случае  $\bar{F}_j^{\text{MMB}} / \bar{r}_j^0 = F_j^{\text{MMB}}$  есть величина результирующей силы, приложенной к  $j$ -й структурной единице со стороны всех структурных единиц жидкофазной системы, причем

$$F_j^{\text{MMB}} = -Sk (\partial U_j^{\text{MMB}} / \partial V)_T. \quad (4)$$

Если выделенную поверхность  $Sk$  формируют  $n$  структурных единиц жидкости, то для каждой из них справедливо уравнение, подобное (по математической форме) уравнению (4):

$$\left. \begin{aligned} F_1^{\text{MMB}} &= -Sk (\partial U_1^{\text{MMB}} / \partial V)_T \\ F_2^{\text{MMB}} &= -Sk (\partial U_2^{\text{MMB}} / \partial V)_T \\ &\dots\dots\dots \\ F_j^{\text{MMB}} &= -Sk (\partial U_j^{\text{MMB}} / \partial V)_T \\ &\dots\dots\dots \\ F_n^{\text{MMB}} &= -Sk (\partial U_n^{\text{MMB}} / \partial V)_T \end{aligned} \right\}. \quad (5)$$

Суммируя уравнения (5), получим величину силы, приложенной ко всем структурным единицам поверхности  $Sk$ :

$$F_{Sk}^{\text{MMB}} = \sum_{j=1}^n F_j^{\text{MMB}} = -Sk(\partial U_{Sk}^{\text{MMB}} / \partial V)_T, \quad (6)$$

где  $U_{Sk}^{\text{MMB}} = \sum_{j=1}^n U_j^{\text{MMB}}$  — потенциальная энергия всех структурных единиц, формирующих поверхность  $Sk$ . Отношение

$$F_{Sk}^{\text{MMB}} / Sk = -(\partial U_{Sk}^{\text{MMB}} / \partial V)_T \quad (7)$$

представляет собой величину силы ММВ, приложенной к единичной площади поверхности  $Sk$  со стороны силового поля, создаваемого всеми структурными единицами жидкости.

Проанализируем уравнения (3)—(7). Каждая сила  $\bar{F}_j^{\text{MMB}}$  ортогональна поверхности  $Sk$  в точке своего приложения. Традиционно сумму величин таких сил, приложенных ко всей поверхности, называют силой давления: уравнение (6) определяет силу давления  $F_{Sk}^{\text{MMB}}$ . Скалярная величина  $F_{Sk}^{\text{MMB}} / Sk$  не зависит от размера поверхности  $Sk$ . Это сила давления, приложенная к единице площади. Такой скаляр называют давлением. В рассматриваемой ситуации в роли силы давления выступают силы ММВ — внутренние силы системы (interaction forces). В связи с этим давление, создаваемое силой  $F_{Sk}^{\text{MMB}}$ , следует называть внутренним давлением, приложенным к выделенной поверхности  $Sk$ :

$$P_{i,Sk} = F_{Sk}^{\text{MMB}} / Sk = -(\partial U_{Sk}^{\text{MMB}} / \partial V)_T. \quad (8)$$

По уравнению (8) давление  $P_{i,Sk}$  определяет взятая со знаком минус частная производная по объему от  $U_{Sk}^{\text{MMB}}$ , являющейся частью, порцией потенциальной энергии структурных единиц всей жидкофазной системы. Это позволяет называть  $P_{i,Sk}$  парциальным внутренним давлением. Из (8) видно, что интегральная величина  $F_{Sk}^{\text{MMB}} / Sk$  равна локальной (дифференциальной) характеристике  $-(\partial U_{Sk}^{\text{MMB}} / \partial V)_T$ . Такое возможно при условии, что равенство (8) имеет место при сколь угодно малом значении размера единичной площадки (вплоть до стягивания ее в точку). Но не в каждой точке поверхности  $Sk$  расположена структурная единица вещества. По этой причине величина  $P_{i,Sk}$  представляет собой усредненную силу, приложенную не к конкретным структурным единицам вещества, покрывающим площадь единичного размера, а ко всем геометрическим точкам этой поверхности.

Объем жидкости представим совокупностью тонких концентрических сферических слоев. Для каждой из  $1 \leq k \leq m$  поверхностей сферических слоев, заполняющих объем жидкости  $V$ , справедливо уравнение (8). Поэтому верны следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} P_{i,S1} &= -(\partial U_{S1}^{\text{MMB}} / \partial V)_T \\ P_{i,S2} &= -(\partial U_{S2}^{\text{MMB}} / \partial V)_T \\ \dots\dots\dots \\ P_{i,Sk} &= -(\partial U_{Sk}^{\text{MMB}} / \partial V)_T \\ \dots\dots\dots \\ P_{i,Sm} &= -(\partial U_{Sm}^{\text{MMB}} / \partial V)_T \end{aligned} \right\}. \quad (9)$$

Сумму уравнений (9) запишем в виде

$$P_i = -(\partial U^{\text{MMB}} / \partial V)_T. \quad (10)$$

В уравнении (10) символ  $U^{\text{MMB}}$  представляет потенциальную энергию всех структурных единиц макросистемы

$$U^{\text{MMB}} = \sum_{k=1}^m U_{Sk}^{\text{MMB}}. \quad (11)$$

Сумма левых частей уравнения (9)

$$P_i = \sum_{k=1}^m P_{i,Sk} \quad (12)$$

является, по физическому смыслу, давлением. Это давление создается внутренним силовым полем всех структурных единиц жидкости  $u$ , в соответствии с (10), равно частной производной по объему от потенциальной энергии структурных единиц всей системы, умноженной на  $(-1)$ . В связи с этим давление  $P_i$  следует назвать внутренним давлением жидкости (internal pressure). Представление внутреннего давления выражением (12) означает: внутреннее давление жидкости равно сумме ее парциальных внутренних давлений. Отметим, что в уравнение (10) входят параметры, относящиеся к макросистеме в целом. Таким образом, в ходе преобразований от уравнения (1) к уравнению (10) осуществлена замена конкретной силы, приложенной к конкретной структурной единице вещества, на локальную, но усредненную по макросистеме силовую характеристику — внутреннее давление.

Внутренняя энергия системы —  $U$  может быть представлена [ 23 ] суммой

$$U = U^{\text{MMB}} + U^{\text{ид}}, \quad (13)$$

где  $U^{\text{ид}}$  — внутренняя энергия гипотетического идеального газа, образованного такими же частицами, как и реальная система, но не взаимодействующими между собой; идеальный газ имеет те же параметры состояния, что и реальная система. Красивое математическое обоснование разложения внутренней энергии (13) дано в работе [ 24 ]. Так как  $U^{\text{ид}}$  является функцией только температуры, то частная производная уравнения (13) по объему есть

$$(\partial U / \partial V)_T = (\partial U^{\text{MMB}} / \partial V)_T. \quad (14)$$

Учитывая связь (14) в равенстве (10), мы приходим к принятому в термодинамике [ 1 ] определению внутреннего или статического давления

$$P_i = -(\partial U / \partial V)_T. \quad (15)$$

В своей первой работе по изучению внутреннего давления индивидуальных жидкостей с пространственной сеткой водородных связей [ 25 ] мы, заблуждаясь и находясь под гипнотическим воздействием работ Д.Г. Гильдебранда [ 2 ] и М. Дэка [ 3—5 ], считали (вслед за ними), что внутреннее давление тождественно частной производной

$$(\partial U / \partial V)_T \equiv P_i, \quad (16)$$

т.е. без учета знака в определении (15). Как мы уже отмечали [ 10 ], этой ошибки не избежали многие исследователи. Ошибки надо исправлять, а их умолчание не способствует взаимопониманию.

Приравнивание внутреннего давления частной производной (16) без учета знака во взаимосвязи (15) находится в противоречии с фундаментальной связью между консервативной силой и потенциальной энергией (см. уравнение (1)) и, по этой причине, не имеет физического обоснования.

Остановимся еще на одном представлении внутреннего давления. Энергию межмолекулярного взаимодействия структурных единиц макросистемы можно выразить суммой двух слагаемых

$$U^{\text{MMB}} = U^{\text{от}} + U^{\text{пр}}, \quad (17)$$

где  $U^{\text{от}}$  — энергия отталкивания;  $U^{\text{пр}}$  — энергия притяжения всех структурных единиц макросистемы. Подставляя (17) в (10), получим

$$P_i = -(\partial U^{\text{от}} / \partial V)_T - (\partial U^{\text{пр}} / \partial V)_T = P_i^{\text{от}} + P_i^{\text{пр}}, \quad (18)$$

где  $P_i^{\text{от}} = -(\partial U^{\text{от}} / \partial V)_T$  — составляющая внутреннего давления, обусловленная силами отталкивания (давление отталкивания);  $P_i^{\text{пр}} = -(\partial U^{\text{пр}} / \partial V)_T$  — составляющая внутреннего давления, обусловленная силами притяжения (давление притяжения).

Силы отталкивания по принятой договоренности — это по знаку положительные силы (большие нуля); силам притяжения приписывают отрицательный знак. По этой причине состав-

Рис. 2. Политермы внутреннего давления  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$ , рассчитанные по данным работ [26—31]

ляющие внутреннего давления (давление отталкивания и давление притяжения (18)) имеют разные знаки:  $P_i^{\text{от}} > 0$ , а  $P_i^{\text{пр}} < 0$ .

Внутреннее давление жидкостей, как правило, меньше нуля ( $P_i^{\text{от}} < |P_i^{\text{пр}}|$ ) [1, 8], но известны и исключения (рис. 2): внутреннее давление  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  равно нулю при температурах, соответствующих максимуму их плотности, и больше нуля (!) при более низких температурах. Для построения политерм на рис. 2 внутреннее давление рассчитывали по известному [1, 17] термодинамическому уравнению, справедливому для гомогенных систем с постоянным числом частиц

$$P_i = P - T \cdot (\partial P / \partial T)_V = P - T \cdot \alpha / \beta_T, \quad (19)$$

где  $P$  — гидростатическое давление;  $\alpha = V(\partial V / \partial T)_P / V$  — термический коэффициент объемного расширения;  $\beta_T = (\partial V / \partial P)_T / V$  — изотермическая сжимаемость. В расчетах использовали данные работ [26—31].

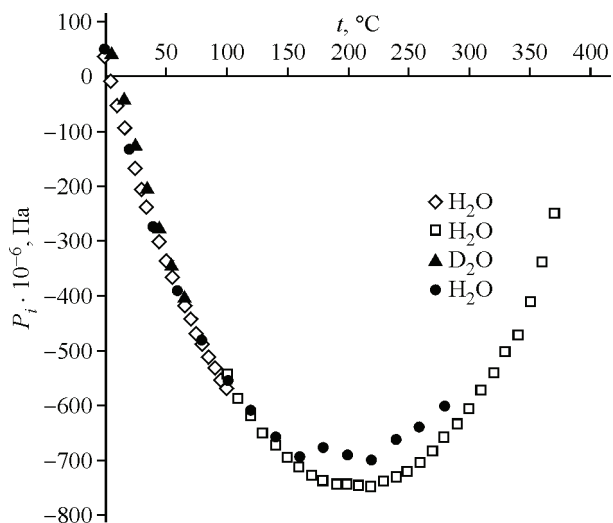
Два обстоятельства рис. 2 требуют пояснений: 1) немонотонность (скачок) температурной зависимости внутреннего давления  $\text{H}_2\text{O}$  при 100 °С; 2) широкий разброс точек в области 120—280 °С. Как первое, так и второе обусловлено разной точностью расчета  $P_i$  с использованием данных различных авторов: расчеты значений точек  $P_i$ , обозначенных символом ( $\diamond$ ), выполнены для атмосферного давления в температурном интервале 0—100 °С по данным работы [27] с погрешностью  $\approx 0,5\%$ ; расчеты значений точек  $P_i$ , обозначенных символом ( $\square$ ), выполнены на линии насыщения в температурном интервале 100—374 °С по данным работы [30] с погрешностью  $\approx 3\text{—}5\%$ ; расчеты значений точек  $P_i$ , обозначенных символом ( $\bullet$ ), выполнены для изобары  $P = 0,1$  МПа в температурном интервале 0—280 °С по данным работы [31] с погрешностью  $\approx 10\text{—}20\%$ . Если учесть погрешности указанных расчетов, то все точки политермы  $P_i(\text{H}_2\text{O})$  укладываются на гладкую кривую.

Температурная зависимость внутреннего давления  $\text{D}_2\text{O}$  рассчитана для атмосферного давления в температурном интервале 5—65 °С по данным [26, 28, 29] с погрешностью менее 3% (точки рис. 2, обозначенные символом ( $\blacktriangle$ )).

В работе [12] выполнен анализ температурных зависимостей внутреннего давления индивидуальных жидкостей с различной ассоциацией молекул; оказалось, что политермы внутреннего давления слабо ассоциированных жидкофазных систем являются монотонно возрастающими функциями с асимптотой  $P_i = 0$ , а ассоциированных жидкостей — проходят через минимум и асимптотически стремятся к нулю при  $T \rightarrow \infty$  (см. рис. 3 работы [12]). Хорошо выражен минимум функции  $P_i(T)$  и для воды (см. рис. 2).

Асимптотическое стремление внутреннего давления всех жидкостей к нулю при  $T \rightarrow \infty$  закономерно, так как межмолекулярные взаимодействия в идеальном газе отсутствуют и внутреннее давление, естественно, равно нулю. Меняющаяся с температурой конкуренция давления отталкивания и давления притяжения (см. уравнение (18)) объясняет отмеченные особенности поведения политерм внутреннего давления всех жидкофазных систем [12].

В минимуме функции  $P_i(T)$  температурный коэффициент внутреннего давления ( $\partial P_i / \partial T$ ) ассоциированных жидкостей меняет знак с отрицательного на положительное значение; коэффициент ( $\partial P_i / \partial T$ ) слабо ассоциированных жидкостей всегда больше нуля [12]. С учетом этой эмпирической закономерности [12] понятно, что смена знака коэффициента ( $\partial P_i / \partial T$ ) обусловлена перестройкой силового поля ассоциированных жидкостей. Но что именно происходит со





структурой силового поля и ассоциацией молекул? Не исключено, что на этот вопрос может дать ответ компьютерный эксперимент.

Выделим основные, на наш взгляд, итоги сообщения:

— внутреннее давление создается усредненным по макросистеме собственным силовым полем структурных единиц жидкости;

— величина внутреннего давления определяется как эквивалентными уравнениями (10) и (15), так и алгебраической суммой давления отталкивания и давления притяжения (уравнение (18));

— внутреннее давление — это не энергетическая, а усредненная по макросистеме силовая характеристика взаимодействия структурных единиц жидкофазной системы, хотя и имеет размерность плотности энергии —  $[Дж/м^3]$ . Обратим внимание на то, что давление любой природы имеет размерность  $[Дж/м^3] = [Н/м^2] = [Па]$ . Известно дифференциальное уравнение, связывающее плотность энергии когезии  $\epsilon^{ког}$  и внутреннее давление жидкостей  $P_i = \epsilon^{ког} + V \cdot \partial \epsilon^{ког} / \partial V$  [10, 21]. Оно подчеркивает огромное различие между этими двумя параметрами и, следовательно, ошибочность приписывания эквивалентности их физического смысла.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 12-03-00450а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
2. Гильдебранд Д.Г. Растворимость неэлектролитов. — М.: Редакция хим. лит-ры ГОНТИ НКТП, 1938.
3. Dack M.R.J. // Austr. J. Chem. — 1975. — **28**. — Р. 1643.
4. Dack M.R.J. // Austr. J. Chem. — 1976. — **29**. — Р. 771.
5. Dack M.R.J. // Austr. J. Chem. — 1976. — **29**. — Р. 779.
6. Ravi S., Kalidoss M., Srinivasamoorthy R., Jame Amoros // Fluid Phase Equilibria. — 2001. — **178**. — Р. 33.
7. Goharshadi E.K., Nazari F. // Fluid Phase Equilibria. — 2001. — **187-188**. — Р. 425.
8. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й. и др. // Журн. физ. химии. — 2002. — **76**, № 6. — С. 1016.
9. Иванов Е.В., Абросимов В.К., Иванова Н.Г. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 6. — С. 1196.
10. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 1. — С. 99.
11. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 1. — С. 94.
12. Карцев В.Н. // Журн. структур. химии. — 2004. — **45**, № 5. — С. 877.
13. Киселев В.Д., Болотов А.В., Сатонин А.П. и др. // Уч. Зап. Казанского гос. ун-та. — 2008. — **150**, № 3. — С. 76.
14. Карцев В.Н., Овчинникова И.А., Панкин К.Е. // Изв. Саратовского ун-та. Сер. физика. — 2007. — **7**, вып. 1. — С. 43.
15. Moeini V. // J. Phys. Chem. B. — 2006. — **110**. — Р. 3271.
16. Зайчиков А.М., Крестьянинов М.А. // Журн. структур. химии. — 2009. — **50**, № 4. — С. 676.
17. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. и др. // Журн. физ. химии. — 2003. — **77**, № 8. — С. 1456.
18. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синева А.В. и др. // Коллоид. журн. — 2003 — **65**, № 3. — С. 429.
19. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С. // Коллоид. журн. — 2005 — **67**, № 4. — С. 479 — 484.
20. Колкер А.М., Королев В.П., Батов Д.В. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 5. — С. 959.
21. Карцев В.Н., Панкин К.Е., Батов Д.В. // Журн. структур. химии. — 2006. — **47**, № 2. — С. 291.
22. Иванов Е.В., Абросимов В.К. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 5. — С. 887.
23. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов — Л.: Химия, 1987.
24. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Журн. физ. химии. — 2001. — **75**, № 12. — С. 2135.
25. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Цепулин В.В. и др. // Журн. физ. химии. — 1994. — **68**, № 10. — С. 1915.
26. Рабинович И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. — М.: Наука, 1968.
27. Fine R.A., Millero F.I. // J. Chem. Phys. — 1973. — **59**, N 10. — Р. 5529.
28. Карцев В.Н., Самойлов О.Я., Забелин В.А. // Журн. физ. химии. — 1979. — **53**, № 3. — С. 757.
29. Millero F.I., Lepple F.K. // J. Chem. Phys. — 1971. — **54**, N 3. — Р. 946.
30. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. — Махачкала, АН СССР, Дагестанский филиал, 1969.
31. Ривкин С.А., Александров А.А., Кременёвская Е.А. Термодинамические производные для воды и водяного пара. — М.: Энергия, 1977.