

Условие

Задача 2. Потенциал Леннарда-Джонса

Для жидкостей, состоящих из неполярных молекул, потенциальная энергия взаимодействия (по модулю) двух молекул приближенно выражается следующим образом:

$$E_0(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{r} \right)^6 \right),$$

где r — расстояние между центрами молекул, а ε и α — известные коэффициенты, определяемые строением молекул. Эта зависимость была предложена Джоном Эдвардом Леннардом-Джонсом и достаточно хорошо описывает взаимодействие неполярных молекул.

В данной задаче мы предлагаем Вам рассчитать некоторые свойства жидкости (плотность, удельную теплоту парообразования и коэффициент поверхностного натяжения), основываясь на достаточно простых представлениях о ее строении.

Часть 1. Две молекулы

1.1 Определите, при каком расстоянии потенциальная энергия взаимодействия минимальна и чему она равна. При каком r энергия взаимодействия равна нулю?

1.2 Качественно изобразите график зависимости $E_0(r)$.

Часть 2. Структура жидкости

Будем, для простоты, считать, что молекулы жидкости располагаются в узлах кубической решетки с периодом a , т. е. в вершинах кубов со стороной a . При вычислении потенциальной энергии молекулы Вам предстоит учесть взаимодействие со всеми соседями. Разделим соседние молекулы на три группы: «близкие соседи» — молекулы, находящиеся на расстоянии a , «средние соседи» — молекулы, находящиеся на расстоянии малой диагонали куба ($a\sqrt{2}$), и «дальние соседи» — молекулы, находящиеся на расстоянии большой диагонали куба ($a\sqrt{3}$).

2.1 Сколько соседей каждой группы имеет молекула находящаяся внутри жидкости?

2.2 Сколько соседей каждой группы имеет молекула находящаяся на плоской поверхности жидкости?

2.3 Учитывая взаимодействия со всеми соседями, определите при каком значении периода a энергия взаимодействия молекулы, находящейся внутри жидкости, со своими соседями будет минимальна и чему она равна?

Часть 3. Свойства жидкости

3.1 Пусть молярная масса жидкости равна M . Определите плотность жидкости ρ .

3.2 Считая, что парообразование происходит с поверхности, определите удельную теплоту парообразования жидкости L .

3.3 Определите коэффициент поверхностного натяжения жидкости σ .

Часть 4. Вычислительная

4.1 Для молекул азота: $M = 0,028$ кг/моль, $\varepsilon = 1,26 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\alpha = 3,70 \cdot 10^{-10}$ м. Приведите численные значения для плотности, удельной теплоты парообразования и коэффициента поверхностного натяжения жидкого азота. Постоянная Авогадро равна $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

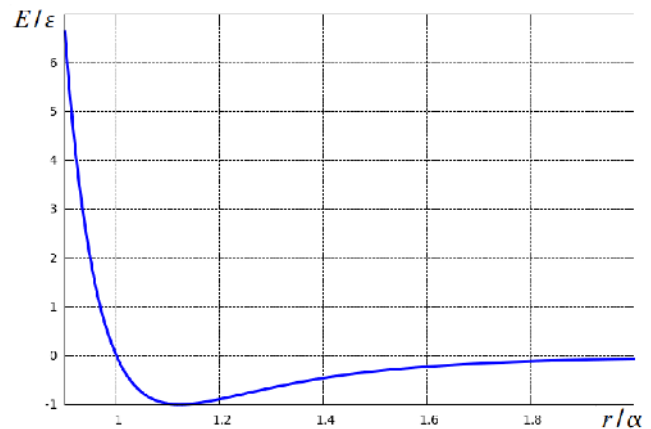
Решение

Задача 10-2 Потенциал Леннард-Джонса.

Часть 1. Две молекулы

1.1 Сделав замену $x = \left(\frac{\alpha}{r}\right)^6$, получим квадратичную зависимость:

$$y(x) = x^2 - x - E_0/4\varepsilon \quad (1)$$



Минимальное значение достигается при:

$$x_{min} = 1/2 \quad (2)$$

т. е. при:

$$r = \alpha \sqrt[6]{2} \quad (3)$$

и равно:

$$E_{min} = -\varepsilon \quad (4)$$

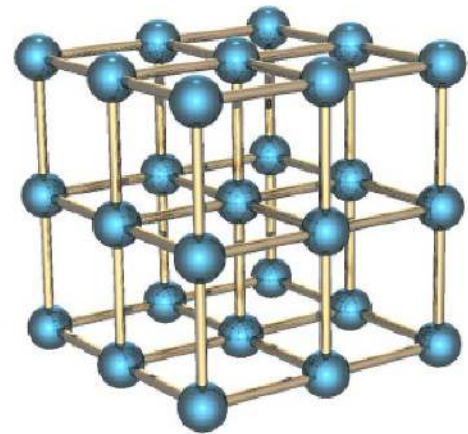
Энергия взаимодействия равна нулю при:

$$r = \alpha \quad (5)$$

1.2 График зависимости $E(r)$ представлен на рис. 1.

Рис. 1. График зависимости $E(r)$

рис. 2.
«близких
ук.
жидкости,
их».

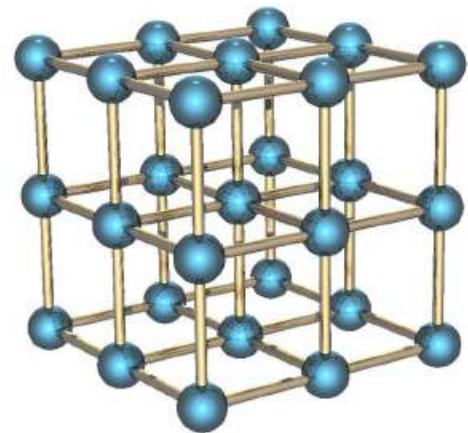


Часть 2. Структура жидкости

2.1 Кубическая решетка изображена на рис. 2. Молекула, находящаяся внутри жидкости, имеет 6 «близких соседей», 12 «средних» и 8 «дальних». Всего 26 штук. 2.2 Молекула, находящаяся на поверхности жидкости, имеет 5 «близких соседей», 8 «средних» и 4 «дальних».

Рис. 2. Кубическая решетка

2.3 Потенциальная энергия взаимодействия молекулы со всеми соседями равна:



$$E_{\text{вн}} = 6 \cdot 4\varepsilon \left(\left(\frac{\alpha}{a} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{a} \right)^6 \right) + 12 \cdot 4\varepsilon \left(\left(\frac{\alpha}{a\sqrt{2}} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{a\sqrt{2}} \right)^6 \right) + 8 \cdot 4\varepsilon \left(\left(\frac{\alpha}{a\sqrt{3}} \right)^{12} - \left(\frac{\alpha}{a\sqrt{3}} \right)^6 \right) \quad (6)$$

Сделав замену $x = \left(\frac{\alpha}{a} \right)^6$ и приведя подобные слагаемые, получим:

$$y(x) = 6,2x^2 - 7,8x - E_{\text{вн}}/4\varepsilon \quad (7)$$

Минимальное значение энергии реализуется при:

$$x_{min} = 0,629 \quad (8)$$

т. е. при:

$$a = \frac{\alpha}{\sqrt[6]{0,63}} \quad (9)$$

Минимальное значение энергии равно:

$$E_{BH} = -9,81\varepsilon \quad (10)$$

Часть 3. Свойства жидкости

3.1 В объеме V жидкости находится $N = V/a^3$ штук молекул. Их масса равна $m = \frac{N}{N_A}M$. Тогда плотность равна:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{a^3 N_A} = \frac{M\sqrt[6]{0,629}}{a^3 N_A}. \quad (11)$$

3.2 Молекула должна получить энергию равную (по модулю) энергии взаимодействия со своими «соседями» на поверхности жидкости (п. 2.2):

$$E_{\text{ПОВ}} = 5 \cdot 4\varepsilon(x^2 - x) + 8 \cdot 4\varepsilon\left(\frac{x^2}{64} - \frac{x}{8}\right) + 4 \cdot 4\varepsilon\left(\frac{x^2}{729} - \frac{x}{27}\right) = 4\varepsilon(5,1x^2 - 6,1x) = -7,35\varepsilon \quad (12)$$

При испарении массы m необходимо разорвать $\frac{m}{M}N_A$ связей, т.е:

$$Lm = \frac{m}{M}N_A|E_{\text{ПОВ}}|, \quad (13)$$

откуда:

$$L = 7,35\varepsilon \frac{N_A}{M}. \quad (14)$$

3.3 Для выхода молекулы на поверхность ей необходимо сообщить энергию равную:

$$E_{\text{ВН-ПОВ}} = |E_{\text{ВН}} - E_{\text{ПОВ}}| = 2,46\varepsilon. \quad (15)$$

При образовании поверхности с площадью S , на нее выходит S/a^2 молекул, тогда:

$$\sigma S = \frac{S}{a^2}E_{\text{ВН-ПОВ}}, \quad (16)$$

откуда

$$\sigma = \frac{2,46\varepsilon \sqrt[3]{0,629}}{a^2}. \quad (17)$$

Часть 4. Вычислительная

4.1 Численные значения плотности, удельной теплоты парообразования и коэффициента поверхностного натяжения:

$$\rho = 728 \text{ кг/м}^3, \quad (18)$$

$$L = 199 \text{ кДж/кг}, \quad (19)$$

$$\sigma = 0,0194 \text{ Н/м}. \quad (20)$$

Табличные значения равны:

$$\rho = 800 \text{ кг/м}^3, \quad (21)$$

$$L = 200 \text{ кДж/кг}, \quad (22)$$

$$\sigma = 0,011 \text{ Н/м}. \quad (23)$$

Очень даже неплохо!