

МЕХАНИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ И ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТЫ МГУ ИМ. М.В.ЛОМОНОСОВА  
МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ  
ШКОЛЫ МГУ

МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ХИМИИ

А. А. ЛОБОДА

Рекомендовано методической комиссией химического факультета и кафедрой математического анализа механико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия для студентов

*В современном мире компьютерные технологии внедрены практически во все научные и прикладные исследования. В свою очередь, это вызывает бурное развитие математических дисциплин, поскольку многие из математических дисциплин имеют важное прикладное значение и являются основой компьютерных технологий.*

*Для правильного и эффективного использования многих математических программ требуется умение сформулировать задачи, возникающие в процессе исследования математической модели изучаемого явления, выбрать подходящий алгоритм решения, осмыслить полученный результат. Для этого требуется достаточный уровень математической подготовки.*

*В серии методических разработок «математика для современной химии» в рамках проекта «Междисциплинарные научно-образовательные школы МГУ» рассматриваются вопросы, усвоение которых способствует повышению математической культуры учащихся, развитию их профессиональных компетенций. Выбор тем разработок не случаен. Он основан на методических исследованиях кафедры математического анализа, на учёте мнений кафедр химического факультета, на анализе результатов экзаменов.*

*Важная цель этих разработок – облегчить самостоятельную работу студентов и способствовать успешной сдаче экзаменов и зачётов. В этой методической разработке приведены примеры решения модельных химических задач с помощью таких понятий математического анализа, как бесконечные ряды, кратные интегралы и исследования графиков. Рассматриваются модели реальных газов, так как на этих моделях наиболее наглядно можно продемонстрировать пользу понятий математического анализа. В приведённых примерах хорошо видна связь между химическими понятиями и необходимыми математическими сведениями, которая демонстрирует, насколько тесно взаимодействуют определённые разделы математики и химии.*

Химия – интересная и разносторонняя наука, важность которой переоценить невозможно: она необходима в очень многих видах человеческой деятельности. В химии необходимо сочетание абстрактного мышления с умением ставить эксперименты, поэтому для этой науки важны и законы физики, и математические теоремы.

Математические методы применяются во многих разделах химии. Например, в органической химии используется теория графов, в статистической термодинамике – теория вероятностей, в квантовой химии широко применяются методы функционального анализа и теории групп, дифференциальные уравнения используются в химической кинетике, а в химической термодинамике находят применение методы математического анализа и дифференциальной геометрии. Отметим что три последние направления: квантовая химия, химическая кинетика и химическая термодинамика – составляют очень важный раздел химии – физическую химию.

Мы подробнее остановимся на применении методов математического анализа. Охватить детально все применения здесь не представляется возможным, поэтому мы продемонстрируем на нескольких примерах, как используются ряды и интегралы при изучении свойств реальных газов, хотя, конечно, задач, в которых полезен анализ, намного больше.

Читателю потребуется знание определений таких понятий, как энергия, температура и давление. Хотя эти понятия изучаются в школьном курсе, полезно будет прочитать о них перед изучением настоящего раздела. Определения всех рассматриваемых величин можно найти в любом справочнике по элементарной физике. Полезно, кроме того, разобраться в связи между основными термодинамическими величинами, которая содержится, например, в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица (параграф 16).

**Применение рядов в химии.** Здесь мы рассмотрим способы изучения термодинамических свойств реальных газов с помощью рядов.

Прежде всего отметим, что под *идеальным газом* понимается система, состоящая из одинаковых частиц, энергия взаимодействия между которыми пренебрежимо мала в сравнении с энергией каждой частицы. Уравнение состояния идеального газа записывается в виде

$$pV = nRT,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (равная произведению числа Авогадро на постоянную Больцмана),  $p$  – давление,  $V$  – объём газа,  $T$  – температура, а  $n$  – количество молей газа.

*Реальный газ* – более сложный объект, так как его физические свойства

отличаются от свойств идеальных газов. Например, для реальных газов важную роль играет фактор сжатия, который можно определить как отношение объёма реального газа к объёму идеального при одинаковых температуре и давлении. Уравнение идеального газа только приближённо описывает состояние реального газа, так как в идеальных газах фактор сжатия равен  $Z = 1$ , а в реальных газах фактор сжатия является переменной величиной:  $Z = \frac{pV}{RT}$ . Таким образом, при достаточно малых температурах или высоком давлении отличия в поведении реальных и идеальных газов могут быть весьма заметными.

Простейшее уравнение, описывающее состояние реального газа – это *уравнение Ван-дер-Ваальса*, которое для одного моля газа записывается в виде

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (1)$$

Здесь  $a$  и  $b$  – постоянные величины (физический смысл постоянных  $a$  и  $b$  таков:  $a$  характеризует взаимодействие между молекулами газа, а  $b$  – собственный объём молекул).

Если рассматривать давление как функцию от объёма и температуры, то график, на котором при отображена зависимость давления от объёма при фиксированной температуре называется изотермой. На рисунках ниже представлены изотермы идеального газа и реального газа, удовлетворяющего уравнению Ван-дер-Ваальса.

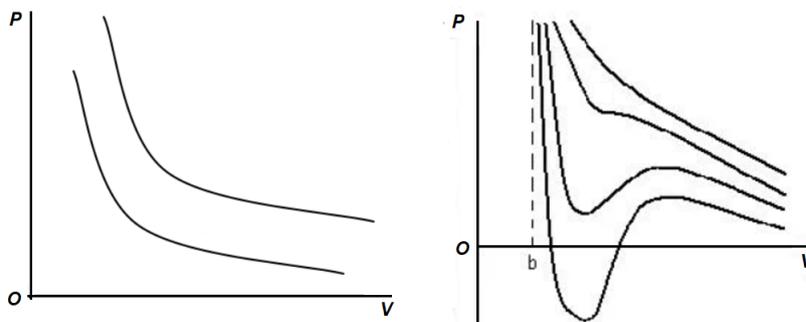


Рис. 1: Слева изотермы идеального газа, справа – реального.

Отметим, что чем выше температура, тем выше изотерма, и что с ростом температуры изотермы реального газа становятся похожи на изотермы идеального. Точки минимумов изотерм реального газа имеют важный физический смысл: при соответствующем значении объёма давление газа не меняется, а при дальнейшем уменьшении объёма давление начинает возрастать очень быстро. Точка минимума, то есть значение  $V$ , при котором  $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$  при фиксированной температуре  $T$  – это значение объёма, при котором газ конденсируется. Так как жидкость практически не сжимается, то дальнейшее

уменьшение объёма требует значительного давления, откуда и следует быстрый рост давления при уменьшении объёма. На изотермах идеального газа, для которого фактор сжатия постоянен, подобный эффект не наблюдается.

Для более детального изучения поведения реального газа используют *вириальное разложение* – способ представления уравнения состояния, который позволяет описать конкретный газ некоторым числом параметров, своим для каждого газа. Так как число параметров неограничено, то удобнее всего для получения параметров использовать бесконечные ряды. Чаще всего используется разложение по степеням  $1/V$ , то есть уравнение реального газа принимает вид

$$pV = RT \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{B_{n+1}}{V^n}. \quad (2)$$

Здесь  $B_n$  ( $n \in \mathbb{N}_0$ ) называют вириальными коэффициентами.  $B_1 = 1$ , а  $B_2$  (его называют *вторым вириальным коэффициентом*) обычно играет более важную роль, чем старшие коэффициенты, так как слагаемое  $B_1/V$  много больше, чем последующие.

**Пример 1.** *Запишем вириальное уравнение, описывающее газ, удовлетворяющий уравнению Ван-дер-Ваальса. Для этого преобразуем уравнение (1):*

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left( \frac{1}{1-b/V} - \frac{a}{RTV} \right).$$

*Раскладывая функцию  $\frac{1}{1-b/V}$  в ряд по степеням  $b/V$ , получим*

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V} \left( \sum_{n=0}^{+\infty} \left( \frac{b}{V} \right)^n - \frac{a}{RTV} \right) \Leftrightarrow pV = \\ &= RT \left( 1 + \left( b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots \right). \end{aligned}$$

*Таким образом,  $B_2 = b - \frac{a}{RT}$ , то есть представляет собой функцию, зависящую от температуры  $T$ , а  $B_n$  при  $n \neq 2$  постоянны:  $B_n = b^{n-1}$ .*

Отметим, что в более сложных случаях может потребоваться два или больше вириальных коэффициента, но примеры здесь мы не приводим. Для нахождения третьего и последующих коэффициентов уравнение Ван-дер-Ваальса уже не подходит.

Если обе части уравнения (2) разделить на  $RT$ , то мы получим представление фактора сжатия  $Z$  в виде ряда. Такое представление позволяет изучать факторы сжатия для различных газов. На иллюстрации ниже представлена зависимость факторов сжатия различных газов от давления.

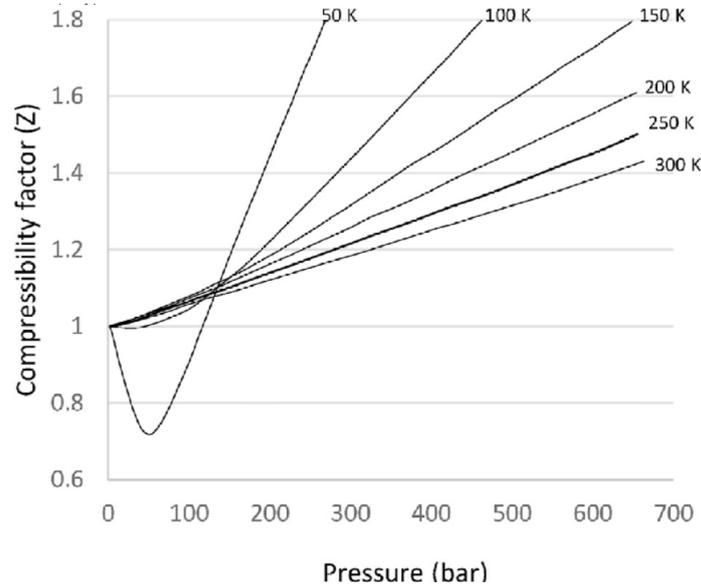


Рис. 2: Зависимость фактора сжатия  $Z$  от давления  $p$ .

Продолжим рассматривать различные модели газов и продемонстрируем, как в некоторых задачах полезны интегралы.

**Интегралы в химии.** Рассмотрим систему из  $N$  одинаковых частиц (молекул) реального газа.  $i$ -я частица задаётся своими координатами  $q_i = (x_i, y_i, z_i)$  и импульсами  $p_i = (p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i})$  ( $i = 1, \dots, N$ ). Таким образом, каждая частица характеризуется шестью параметрами. Фиксированное значение каждого параметра для каждой частицы называется в термодинамике *микросостоянием* системы, а  $6N$ -мерное пространство всех возможных значений параметров, то есть *микросостояний* рассматриваемой системы из  $N$  частиц, называется фазовым пространством.

Если  $H(p, q)$ , где  $p = (p_1, \dots, p_N)$  и  $q = (q_1, \dots, q_N)$ , – классическая функция Гамильтона (про функцию Гамильтона подробнее можно прочитать, например, в книге В. Г. Вильке «Теоретическая механика»), то интеграл по фазовому пространству

$$\mathbf{Z}(T, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} dq dp,$$

где  $dq = \prod_{i=1}^N dq_i$ ,  $dp = \prod_{i=1}^N dp_i$ , а  $k$  – постоянная Больцмана, называется *статистическим интегралом* или статистической суммой рассматриваемой системы частиц. Статистический интеграл содержит в себе всю термодинамическую информацию о системе.

Вычисление статистического интеграла – это задача, далеко не всегда разрешимая, но сейчас мы рассмотрим простую модель газа, для которой это вычисление представляется возможным.

Отметим прежде всего, что классическая функция Гамильтона имеет следующий физический смысл: она является полной механической энергией системы частиц, причём чаще всего от координат зависит потенциальная энергия, а от импульсов – кинетическая. Многие жидкости и газы при обычных температурах описываются функцией Гамильтона вида

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \mathbf{V}(q_1, \dots, q_N),$$

где  $m$  – масса каждой частицы, а  $\mathbf{V}$  – потенциальная энергия взаимодействия частиц. В этом случае статистический интеграл можно преобразовать (мы используем то, что все частицы одинаковы):

$$\begin{aligned} \mathbf{Z}(T, V, N) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2mkT}} \cdot e^{-\frac{\mathbf{V}(q_1, \dots, q_N)}{kT}} dq dp = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \left( \int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} dp_1 \right)^N \int e^{-\frac{\mathbf{V}(q_1, \dots, q_N)}{kT}} dq = \frac{1}{N!} \left( \frac{Q_{\text{пост}}}{V} \right)^N \int e^{-\frac{\mathbf{V}(q_1, \dots, q_N)}{kT}} dq, \end{aligned}$$

где  $Q_{\text{пост}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$  и называется поступательной суммой по состояниям (здесь под  $V$  понимается объём, в котором движется молекула). Значение интеграла  $\int e^{-\frac{p_1^2}{2mkT}} dp_1$  мы находим, пользуясь тем, что это интеграл Пуассона, так как координаты импульса  $p_1 = (p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1})$  могут принимать любые действительные значения, то есть область интегрирования – это всё  $\mathbb{R}^3$ . Интеграл

$$Z_{\text{конф}} = \int e^{-\frac{\mathbf{V}(q_1, \dots, q_N)}{kT}} dq$$

берущийся по пространству координат (конфигурационному пространству), называется *конфигурационным интегралом*. Этот интеграл выявляет зависимость статистического интеграла от объёма. Далее нам потребуется известная из термодинамики формула, связывающая давление и конфигурационный интеграл ( $T$  равно константе):

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right). \quad (3)$$

Вывод этой формулы можно найти в главе 16 (т. 1) учебника В. В. Еремينا, С. И. Каргова, И. А. Успенской, Н. Е. Кузьменко и В. В. Лунина «Основы физической химии». Таким образом, давление полностью определяется конфигурационным интегралом.

Теперь мы готовы к тому, чтобы рассмотреть модель газа, для которой конфигурационный интеграл можно найти в явном виде.

Решеточный газ – модель газа, в которой  $N$  частиц газа заключены в объёме  $V$ , разделённом на ячейки объёма  $b$  каждая, причём ячейки большие по сравнению с размером молекул, а их количество  $V/b$  намного больше, чем  $N$ . В каждой ячейке находится не более одной частицы. В такой модели потенциальная энергия взаимодействия частиц равна 0 внутри ячейки и бесконечно велика за ее пределами.

**Пример 2.** Требуется найти конфигурационный интеграл и второй вириальный коэффициент для решёточного газа, а также выразить давление как функцию объёма и температуры (термическое уравнение состояния).

Обозначим  $V/b = n$  и рассмотрим фиксированное расположение частиц по ячейкам. Так как частицы не взаимодействуют друг с другом, то потенциальная энергия  $\mathbf{V}$  равна нулю и конфигурационный интеграл принимает вид

$$\begin{aligned} Z_{\text{конф}} &= \int e^{-\frac{\mathbf{V}(q_1, \dots, q_N)}{-kT}} dq = \\ &= \frac{n!}{N!(n-N)!} \int dq = \frac{n!}{N!(n-N)!} \prod_{i=1}^N \int dq_i = \frac{n!}{N!(n-N)!} b^N. \end{aligned}$$

Множитель  $\frac{n!}{N!(n-N)!}$  – это количество способов разместить  $N$  частиц по  $n$  ячейкам (напомним, что  $n > N$ ), а  $\int dq_i = \iiint_{G_i} dx_i dy_i dz_i = b$ , где  $G_i$  – ячейка, содержащая  $i$ -ю частицу, а объём каждой ячейки равен  $b$ .

Для того, чтобы найти давление, необходимо использовать формулу (3). Мы считаем, что  $N$  достаточно велико, так как число частиц в газе велико, а  $n$  достаточно велико по сравнению с  $N$ , так как объём газа намного больше суммы объёмов частиц. При достаточно больших  $N$  мы (см. формулу Стирлинга) можем считать  $\ln N!$  приближённо равным  $N \ln N - N$  (с  $n$  аналогично), поэтому

$$\ln Z_{\text{конф}} = N \ln b + n \ln n - N \ln N - (n - N) \ln(n - N).$$

Здесь  $N$  и  $b$  – константы, а  $n = V/b$ , поэтому

$$\begin{aligned} (\ln Z_{\text{конф}})' &= \left( N \ln b + \frac{V}{b} \ln \frac{V}{b} - N \ln N - \left( \frac{V}{b} - N \right) \ln \left( \frac{V}{b} - N \right) \right)' = \\ &= \frac{1}{b} \ln \frac{V/b}{V/b - N}, \end{aligned}$$

откуда, по формуле (3), для давления получаем

$$p = \frac{kT}{b} \ln \frac{n}{n - N} = -\frac{kT}{b} \ln \left( 1 - \frac{Nb}{V} \right). \quad (4)$$

Уравнение (4) называется термическим уравнением состояния решётчного газа. Величина  $Nb/V$  достаточно близка к нулю, поэтому для нахождения второго вириального коэффициента воспользуемся разложением логарифма в ряд Тейлора и получим

$$p = \frac{kT}{b} \sum_{i=1}^{+\infty} \frac{(Nb)^i}{i} \left(\frac{1}{V}\right)^i = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{V}{Nb} \sum_{i=2}^{+\infty} \frac{(Nb)^i}{i}\right),$$

откуда второй вириальный коэффициент  $B_2$  равен  $Nb/2$ .

Из термического уравнения следует, что производная давления по объёму никогда не обращается в нуль. Для решётчного газа наличие собственного объёма молекул означает, что на малых расстояниях между частицами происходит отталкивание с бесконечной силой, то есть конденсация такого газа в жидкое состояние невозможна.

Некоторые конкретные выражения для потенциальной энергии  $\mathbf{V}$ , с одной стороны, являются хорошими приближениями, характеризующими реальные газы, а с другой стороны, позволяют находить статистический и конфигурационный интегралы. Здесь мы рассмотрим случай, когда потенциальная энергия может быть представлена в виде суммы потенциальных энергий, зависящих только от расстояния между двумя конкретными частицами. Каждое такое слагаемое в выражении для полной потенциальной энергии называется *парным потенциалом*. Если рассматривается система из  $N$  частиц, то для  $i$ -й и  $j$ -й частицы парный потенциал будем обозначать  $u(r_{ij})$ , где  $r_{ij}$  – расстояние между этими частицами, а сама потенциальная энергия в этом случае примет вид

$$\mathbf{V}(q_1, \dots, q_N) = \sum_{i>j}^N \sum_{j=1}^{N-1} u(r_{ij}). \quad (5)$$

В случае так заданной потенциальной энергии (при некоторых естественных предположениях на функции  $u$ ) можно не только получить очень хорошие оценки конфигурационного интеграла, но и, например, обосновать теоретически свойства вириальных коэффициентов. Мы не будем останавливаться здесь на технических подробностях (их опять же можно найти в книге В. В. Еремина, С. И. Каргова, И. А. Успенской, Н. Е. Кузьменко и В. В. Лунина «Основы физической химии»), а отметим только, что можно показать, что коэффициент  $B_k$  – это вклад в давление, который создают взаимодействия между частицами в группах по  $k$  частиц.

Кроме того, не останавливаясь на выводе формулы (который также можно найти в «Основах физической химии»), отметим, что второй вириальный

коэффициент в случае газа, потенциальная энергия которого задаётся формулой (5), можно вычислить по формуле

$$B_2 = 2\pi N \int_0^{+\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{u(r)}{kT}}\right) dr,$$

где  $r$  – переменное расстояние между двумя частицами.

Для примера рассмотрим *потенциал Сазерленда*, то есть потенциальную энергию взаимодействия, которая задаётся следующими условиями: если расстояние  $r$  между молекулами меньше некоторого  $r_0$ , то эта потенциальная энергия бесконечно велика, а если  $r \geq r_0$ , то потенциальная энергия равна  $-u_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^m$ , где  $m$  – фиксированный параметр, а  $u_0$  – константа ( $r_0$  называют радиусом действия потенциала, а  $u_0$  – его амплитудой).

**Пример 3.** Найдём второй вириальный коэффициент газа, в котором взаимодействие частиц задаётся с помощью потенциала Сазерленда с параметром  $m = 6$ , если температура достаточно велика.

Воспользуемся формулой (5). При  $r < r_0$  потенциальная энергия бесконечно большая, поэтому в этом случае  $e^{-\frac{u(r)}{kT}} = 0$ . Тогда

$$\begin{aligned} B_2 &= 2\pi N \left( \int_0^{r_0} r^2 dr + \int_{r_0}^{+\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{u_0 r_0^6}{kT} \frac{1}{r^6}}\right) dr \right) = \\ &= 2\pi N \left( \frac{r_0^3}{3} + \int_{r_0}^{+\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{u_0 r_0^6}{kT} \frac{1}{r^6}}\right) dr \right). \end{aligned}$$

Пусть  $c = \frac{u_0 r_0^6}{kT}$ . В предположении, что температура  $T$  достаточно велика, а потенциальная энергия взаимодействия частиц небольшая, мы найдём несобственный интеграл, используя приближённое равенство  $e^{-\frac{u(r)}{kT}} \approx 1 - \frac{u(r)}{kT}$ , то есть

$$\int_{r_0}^{+\infty} r^2 \left(1 - e^{-\frac{c}{r^6}}\right) dr \approx \frac{1}{kT} \int_{r_0}^{+\infty} r^2 \left(-\frac{c}{r^6}\right) dr = \frac{-c}{3r_0^3 kT}.$$

Таким образом, при высоких температурах можно считать, что  $B_2 = 2\pi N \left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{c}{3r_0^3 kT}\right)$ .

Вспоминая, что для уравнения Ван-дер-Ваальса  $B_2 = b - \frac{a}{RT}$ , мы можем получить следующие равенства:  $a = \frac{2\pi N^2 c}{3r_0^3}$ ,  $b = \frac{2\pi N r_0^3}{3} = 4\nu$ , где  $\nu =$

$\frac{4}{3}\pi \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 N$  – это собственный объём всех молекул газа, причём радиус молекулы равен половине радиуса действия потенциальной энергии  $r_0/2$ . Это означает, что, измеряя с помощью параметров потенциала Сазерленда зависящее и не зависящее от температуры слагаемые второго вириального коэффициента, мы можем оценить радиус, объём и силу взаимодействия между молекулами газа.

Разумеется, можно рассматривать модели газов с другими потенциальными энергиями, что приводит к необходимости оценивать более сложные интегралы, но мы ограничимся приведёнными примерами.

Автор благодарит профессора Вадима Владимировича Ерёмину за полезные беседы о математике в химии и постоянное внимание к работе. Кроме того, автор выражает благодарность профессору Владимиру Григорьевичу Чирскому за вдохновляющие идеи и серьёзную работу по развитию актуальных в современном мире междисциплинарных связей.