

Роль квазисвязанных и континуальных состояний в термодинамических свойствах неидеальных молекулярных газов при повышенных температурах. Классический и квантовый подход.

А.Столяров^а, С.Суржиков^б

^а*Химический факультет, МГУ,
119991, Москва, Ленинские горы 1/3, Россия;*

^б*Институт проблем механики им. А.Ишлинского РАН,
119526, Москва, пр-т Вернадского 101/1, Россия*

Обсуждаются эффективные методы расчета термодинамических свойств сильно нагретых реальных газов в диапазоне температур 10 000 – 50 000К с учетом межатомного и внутримолекулярного (неадиабатического) взаимодействия образующих их частиц.

В частности, мы выполнили в широком интервале температур сравнительный анализ квантового, классического и квази-классического методов расчета термодинамических свойств молекулярного водорода и азота. Были вычислены внутренняя сумма по состояниям и теплоемкость данных веществ. При относительно низких температурах наблюдается хорошее согласие с имеющимися литературными данными, которое, однако, резко падает с ростом температуры из-за заметного вклада квази-связанных и континуальных уровней энергии. Утверждается, что учет несвязанных состояний, лежащих выше энергии диссоциации, является весьма существенным для корректного расчета термодинамических свойств, так как традиционный учет только вклада связанных состояний неизбежно ведет к нефизическому нарушению гладкости термодинамических функций системы при повышенных температурах.

Численно показано, что при низких температурах расчеты следует выполнять квантовым методом. При этом часто необходимо учитывать эффекты внутримолекулярного взаимодействия. При высоких и повышенных температурах приемлемую точность можно получить уже в рамках классического подхода, причем заметную погрешность метода, наблюдаемую при промежуточных температурах, можно эффективно учесть, введя поправки на квази-классичность движения.

Работа частично поддержана инициативным грантом РФФИ №11-03-00307а и в рамках 7ой европейской научно-исследовательской программы (грант №242311).