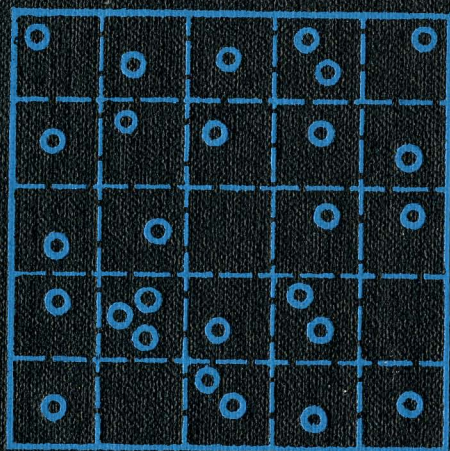


И. Р. Пригожин

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ



THE MOLECULAR THEORY OF SOLUTIONS

by I. Prigogine

Professor of Physical Chemistry, Universite Libre, Brussels
With the collaboration of
A. BELLEMANS and V. MATHOT



1957
NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY
AMSTERDAM
INTERSCIENCE PUBLISHERS, INC., NEW YORK

И. Р. Пригожин

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

(При участии А. БЕЛЛЕМАНСА и В. МАТО)
Перевод с английского
канд. хим. наук М. В. ГЛАЗОВА
Под редакцией
проф., докт. техн. наук В. М. ГЛАЗОВА



МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1990

Молекулярная теория растворов. Пригожин И.Р.: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1990. 360 с.

Изложены классическая термодинамика смесей и статистическая термодинамика многокомпонентных систем. Рассмотрены вопросы построения микроскопических моделей жидких систем, описаны методы оценки их термодинамических свойств. Приведено сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов.

Для научных работников и специалистов, занимающихся проблемами металлургии, физико-химии, молекулярной физики и статистической термодинамики. Ил. 104. Табл. 22. Библиогр. список: 354 назв.

П $\frac{2602000000 - 116}{040 (01) - 90}$ 15 - 90

ISBN 5-229-00473-8

© North-Holland Publishing Company
Interscience Publishers Inc., 1957

© Перевод на русский язык.
Издательство "Металлургия", 1990

ОГЛАВЛЕНИЕ

Развитие молекулярно-статистических представлений о растворах в трудах проф. И.Р.Пригожина (вместо предисловия)	9
Список обозначений	15
Введение	18
Глава 1. Классическая термодинамика смесей	25
1.1. Термодинамические потенциалы и фундаментальные уравнения	25
1.2. Химические потенциалы	28
1.3. Изменения термодинамических функций при смешении	29
1.4. Совершенные растворы	31
1.5. Коэффициент активности	33
1.6. Избыточные функции	35
1.7. Критические явления	39
Глава 2. Статистическая термодинамика: теорема о соответственных состояниях и силы межмолекулярного взаимодействия	40
2.1. Основные уравнения статистической термодинамики: сумма по состояниям	41
2.2. Большая сумма по состояниям	44
2.3. Теорема о соответственных состояниях	45
2.4. Теорема о соответственных состояниях в квантовой механике	49
2.5. Силы взаимодействия между неполярными сферическими молекулами	50
2.6. Силы взаимодействия в смесях сферических неполярных молекул: формальное описание	57
2.7. Силы взаимодействия в смесях сферических неполярных молекул: экспериментальное подтверждение полученных соотношений	59
Глава 3. Простая решеточная модель	64
3.1. Основные допущения	64
3.2. Строго регулярные растворы	65
3.3. Квазихимическое приближение	68
3.4. Общие замечания о проблеме упорядочения-разупорядочения	73
3.5. Молекулы различных размеров	75
3.6. Комбинационный фактор для смесей цепочечных молекул	77
3.7. Теплота смешения	83
Глава 4. Конформальные растворы	84
4.1. Один компонент	84
4.2. Смесии: конформальные растворы	86
4.3. Обсуждение теории конформальных растворов	90
Глава 5. Функции распределения и термодинамические функции многокомпонентных систем	93
5.1. Функции распределения для канонического ансамбля	93
5.2. Функции распределения для большого канонического ансамбля	94
5.3. Многокомпонентные системы	96
Глава 6. Одномерная модель растворов	101
6.1. Общие соотношения	101
6.2. Один компонент	106
6.3. Уравнение состояния смесей: избыточный объем	108
6.4. Свободная энергия, энтропия и энергия	110
Глава 7. Ячеечная модель жидкого состояния	113
7.1. Ячеечная модель	113
7.2. Экспериментальная проверка ячеечной модели	120
7.3. Ячеечная модель со сглаженным потенциалом	123

7.4. Ячеечная модель типа "гармонический осциллятор"	126
7.5. Доводы Кирквуда в пользу ячейочной модели.	127
7.6. Множественное занятие ячеек	131
7.7. Дырочная теория жидкого состояния	134
7.8. Ячеечно-кластерная теория	135
Глава 8. Применение ячейочной модели для описания растворов сферических молекул одинаковых размеров	140
8.1. Общие соотношения	140
8.2. Модели Леннард-Джонса и Девоншайра	142
8.3. Ячеечная модель со сглаженным потенциалом	144
8.4. Силы межмолекулярного взаимодействия и избыточные функции	145
Глава 9. Модель среднего поля для смесей: грубое приближение	148
9.1. Описание модели	148
9.2. Приближение среднего поля	149
9.3. Термодинамические функции	151
9.4. Графический метод определения избыточных функций	152
9.5. Точные выражения для избыточных функций в переменных θ , δ и ρ	160
9.6. Влияние давления на избыточную свободную энергию	163
Глава 10. Модель среднего поля для смесей (улучшенный вариант). Искажения решетки	165
10.1. Описание улучшенного варианта модели	165
10.2. Средние взаимодействия	167
10.3. Общие соотношения для избыточных функций	169
10.4. Точные выражения для избыточных функций	169
10.5. Обсуждение результатов по избыточным функциям: сравнение с грубым приближением модели среднего поля	173
10.6. Искажения решетки	175
10.7. Избыточные функции	178
10.8. Обсуждение результатов по избыточным функциям: влияние искажений решетки	180
10.9. Ограничения приближения среднего поля	180
Глава 11. Смесы молекул со сферически-симметричными потенциалами взаимодействия. Экспериментальные данные	183
11.1. Введение	183
11.2. Определение параметров ρ и δ	184
11.3. Количественное сравнение расчетов с использованием модели среднего поля и экспериментальных данных по избыточным функциям	187
11.4. Обсуждение некоторых конкретных систем	190
11.5. Обсуждение некоторых моделей	200
Глава 12. Критические явления в бинарных системах	202
12.1. Критическая точка для чистых компонентов	203
12.2. Критическая точка для бинарных смесей	204
12.3. Конформальные растворы	207
12.4. Члены второго порядка и критические явления при испарении бинарных смесей	209
12.5. Точное выражение для членов второго порядка: обсуждение результатов	213
12.6. Экспериментальное подтверждение	216
12.7. Критические явления в растворах	217
Глава 13. Взаимодействие между многоатомными молекулами: структурные дефекты в смесях глобулярных молекул	219

13.1. Общие сведения	219
13.2. Предварительное обсуждение	220
13.3. Теорема о соответственных состояниях для многоатомных молекул	225
13.4. Разложение функций от любых обратных степеней расстояния по полиномам Лежандра и Гегенбауэра	225
13.5. Взаимодействие между симметричными многоатомными молекулами	229
13.6. Свойства чистых глобулярных веществ	235
13.7. Смесы глобулярных молекул	238
Глава 14. Диполь-дипольные взаимодействия в растворах. Ориентационные эффекты	244
14.1. Общие сведения	244
14.2. Чистые дипольные вещества	247
14.3. Общий расчет в рамках теории возмущений для растворов	251
14.4. Приложения	254
14.5. Сопоставление с экспериментальными данными	257
Глава 15. Сильные ориентационные эффекты. Водородная связь	258
15.1. Водородные связи	258
15.2. Теоретические методы	261
15.3. Термодинамические свойства ассоциированных растворов	263
15.4. Спектроскопические и термодинамические свойства ассоциированных растворов	264
15.5. Избыточная свободная энергия	268
Глава 16. Статистическая термодинамика чистых γ-меров	271
16.1. Общие предположения	271
16.2. Сумма по состояниям в приближении ячейочной модели	273
16.3. Ячеечная модель для γ -меров	277
16.4. Модель гармонического осциллятора	278
16.5. Модель со сглаженным потенциалом	280
16.6. Теорема о соответственных состояниях для γ -меров	280
16.7. Применение теоремы о соответственных состояниях к углеводородам	283
Глава 17. Смесы полимеров	290
17.1. Теорема о соответственных состояниях для смесей полимеров	290
17.2. Средние взаимодействия	293
17.3. Термодинамические избыточные функции смесей γ -меров	294
17.4. Структурные особенности смесей полимеров	295
17.5. Точное выражение для избыточной свободной энергии	299
17.6. Точное выражение для избыточного объема	302
17.7. Изменение знака избыточных функций	303
17.8. Смесы мономеров и димеров	304
17.9. Растворы высокополимеров	305
Глава 18. Квантовые эффекты в жидкой фазе	308
18.1. Введение	308
18.2. Высокотемпературные разложения	312
18.3. Основное состояние	314
18.4. Ячеечная модель	316
18.5. Влияние квантовой статистики	319
18.6. Изотопный эффект и силы межмолекулярного взаимодействия	321
Глава 19. Смесы изотопов	322
19.1. Экспериментальные данные	322
19.2. Возмущение основного энергетического уровня для гармонических осцилляторов	323

19.3. Общее обсуждение: причина возникновения изотопного эффекта	327
19.4. Избыточные функции	332
19.5. Растворы изотопов водорода	334
19.6. Растворы изотопов гелия	336
19.7. Влияние давления на избыточные свойства	337
19.8. Графический метод определения избыточных функций	338
19.9. Примеры	341
19.10. Высокотемпературное разложение	342
Глава 20. Последние разработки	342
20.1. Новые данные о твердых и жидких смесях	343
20.2. Критические явления в бинарных системах	345
20.3. Водородная связь	348
20.4. Фазовые расслоения в смесях изотопов	348
Библиографический список	349
Библиографический список редактора русского издания	357
Предметный указатель	358

РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-СТАТИСТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О РАСТВОРАХ В ТРУДАХ ПРОФЕССОРА И.Р.ПРИГОЖИНА (вместо предисловия)

Имя профессора Ильи Романовича Пригожина — лауреата Нобелевской премии по химии, иностранного члена Академии наук СССР — хорошо известно отечественной научной общественности. Целый ряд написанных им монографий переведены на русский язык и пользуются заслуженным уважением у читателей.

К сожалению, изданная в 1957 г. "Молекулярная теория растворов" только теперь становится доступной для широких кругов физикохимиков. Этот факт нельзя объяснить иначе, как досадным недоразумением, которое мы рады исправить хотя бы теперь, по прошествии более 30 лет со времени выхода в свет английского издания книги.

Наша задача облегчается тем, что в основе своей книга И.Р.Пригожина не устарела. Поэтому, дав обзор результатов, полученных в "Молекулярной теории растворов", мы отметим лишь направление развития идей, выдвинутых в книге и обозначившихся за последние два десятилетия.

Известно, что основной задачей молекулярной теории растворов является расчет термодинамических характеристик, уравнения состояния только на основании данных о свойствах простых веществ, составляющих раствор. Математически задача сводится к расчету статистического интеграла

$$Z = \frac{1}{\prod_i N_i! h^{\sum_i f_i N_i}} \iint \exp[-H(p, q)/kT] dp dq \quad (1)$$

(в случае классической статистики Максвелла — Больцмана) или статистической суммы

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/kT) \quad (2)$$

(если речь идет об одной из квантовых статистик), где E_i — энергия i -того состояния. Дальнейшие расчеты термодинамических функций производятся с использованием классических соотношений статистической термодинамики.

В частности, энергия Гельмгольца определяется из соотношений вида:

$$F = kT \ln Z. \quad (3)$$

Следовательно, задача заключается в том, чтобы корректно записать выражение для гамильтониана системы и надежно рассчитать статистическую сумму или соответствующий интеграл.

Здесь возможны несколько путей. В связи с развитием вычислительной техники появляется возможность непосредственно, "в лоб" расчи-

тивать Z. Это достигается, например, методами Монте-Карло или молекулярной динамики. Начиная с основополагающей работы Метрополиса, появившейся еще в 1949 г., число подобных исследований росло экспоненциально. Обзор использования методов Монте-Карло в статистической физике сделан в работе [1].

Широко развитые приближенные методы связаны с предварительным упрощением (1)*, например представлением потенциала в виде суперпозиции двухчастичных взаимодействий. Альтернатива заключается в использовании цепочек интегрально-дифференциальных уравнений на многочастичные функции распределения Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона [ББГКИ]. В тех случаях, когда удается их "расцеплять", получаются замкнутые, например одночастичные, описания (так можно вывести кинетические уравнения Больцмана и Власова для самосогласованного поля).

Следует сразу отметить, что вся монография Пригожина посвящена именно *приближенным методам в теории растворов*. Фундаментальной задачей статистической механики является проведение редукции гигантского (порядка числа Авогадро) числа степеней свободы системы; это в свою очередь позволяет резко понизить размерность статистического интеграла и сравнительно легко рассчитывать его.

Для этих целей был разработан ряд приближенных моделей, которые и рассматриваются И.Р.Пригожиным.

"Традиционные" две первые главы монографии посвящены основам феноменологической термодинамики растворов и изложению аппарата статистической механики (микрканоническое, каноническое, большое каноническое распределения).

В гл. 3 описана так называемая "простая решеточная модель раствора", когда молекулы фактически лишь колеблются вокруг некоторых средних положений равновесия. Получение в дальнейшем решеточной и колебательной сумм по состояниям позволяет ввести целый класс моделей растворов, таких как строго регулярные растворы, квазихимическое приближение и др.

Дальнейшее развитие этих идей рассматривается в детальном обзоре проф. Н.А.Смирновой [2].

Описание конформальных растворов дается И.Р.Пригожиным в гл. 4, что связано с неудовлетворительными во многих отношениях результатами, которые дают простые решеточные модели.

Основная идея заключается здесь в использовании теоремы о соответственных состояниях, обобщенной на случай смесей, а также неко-

торой очень простой разновидности метода возмущений, причем за нулевое приближение принимается модель совершенного раствора¹.

Существенным недостатком *первого* приближения модели конформальных растворов является пропорциональность всех избыточных термодинамических функций друг другу. Разумеется, при удержании членов второго порядка этот "эффект", вообще говоря, пропадает.

Как отмечает И.Р.Пригожин, привлекательной чертой теории конформальных растворов является ее независимость от каких-либо модельных построений. Она равным образом применима к жидкостям, газам или твердым растворам.

В гл. 5 описываются функции распределения и термодинамические функции многокомпонентных систем. Гл. 6 посвящена одномерным моделям растворов, поскольку здесь удается наиболее простым образом получить некоторые количественные закономерности, которые затем могут (в той или иной мере) использоваться при анализе свойств реальных растворов.

Ячеечные модели жидкого состояния описаны в гл. 7 (их также часто называют "теориями свободного объема"). Важным понятием, используемым в этих вариантах теории, является представление о "среднем поле" со сферической симметрией, что обусловлено быстрыми флуктуациями, а значит и эффективным усреднением поля, воздействующего на каждую молекулу в своей ячейке. При этом дырочная теория жидкого состояния рассматривается лишь как частный случай ячейечной, когда ячейка может либо оставаться свободной, либо быть занятой одной молекулой. Рассматривается также и случай множественного занятия ячеек. На основании этой модели И.Р.Пригожин провел чрезвычайно интересное рассмотрение квантовых жидкостей (гл. 18), в частности, смесей изотопов $\text{He}^3 - \text{He}^4$. Он теоретически предсказал существование расслоения в таком "растворе", что впоследствии блестяще подтвердилось экспериментально (см. гл. 20).

В гл. 8 приведены результаты по применению ячейечной модели для описания растворов сферических молекул одинаковых размеров. При этом в монографии рассматриваются только молекулы со сферически-симметричным потенциалом взаимодействия. Разумеется, за прошедшее время акценты сместились в область потенциалов, не обладающих сферической симметрией (нецентральные взаимодействия), а также к изучению таких "простых" жидкостей, как дихлорметан (CH_2Cl_2) одновременно спектроскопически, с привлечением аналитических моделей и при помощи численного эксперимента [4]*.

* Хотя полная факторизация возможна лишь для идеального газа.

¹ Такой выбор стандартного состояния не является единственно возможным [3].

* См. по этому поводу в [4] об Общеввропейском проекте "Дельта".

В гл. 9 (и далее) И.Р. Пригожиным предложен новый метод оценки термодинамических свойств смесей. Как пишет в предисловии сам автор, метод сочетает в себе одновременно представления ячеечной модели и идеи теории конформальных растворов. При этом, с одной стороны, удастся полностью использовать возможности теоремы о соответственных состояниях, а с другой, ввести зависящие от состава параметры межмолекулярного взаимодействия. Последовательное, очень изящное развитие теории среднего поля дается в главах 9–11. Сопоставление получаемых результатов с экспериментом составляет привлекательную особенность изложения в данных разделах книги.

Крупным успехом явилось обобщение теоремы о соответственных состояниях на случай молекул – цепей или r -меров (гл. 13). Проблема заключается в том, что поведение системы определяется не только силами взаимодействия элементарных сегментов различных молекул, но и валентными силами, действующими в пределах одной и той же молекулы [3]. И.Р. Пригожин предложил разделить степени свободы таких r -мерных молекул на внутренние и внешние. Определение последних очевидно, что же касается внутренних, то таковыми считаются все степени свободы, не испытывающие сколько-нибудь существенного влияния "соседей". В результате оказывается, что конфигурационная статистическая сумма обусловлена лишь внешними степенями свободы. При описании взаимодействия двух сегментов r -мера широко используется разложение по ортогональным полиномам Гегенбаура, являющихся обобщением полиномов Лежандра, часто используемых в химической термодинамике и электростатике. Приводятся конкретные примеры расчетов для таких систем, как смеси CCl_4 – SiCl_4 , смеси алканов и др.

Статистическому рассмотрению критических явлений в бинарных системах посвящена гл. 12.

Нужно отметить, что решающий шаг вперед в этом направлении был сделан в 70-х годах К. Вильсоном, который, развивая качественные соображения Каданова, использовал метод ренормализационной группы и ϵ -разложения для описания критических явлений [5, 6].

В монографии нашли отражение такие интересные вопросы, как дипольные взаимодействия и ориентационные эффекты (гл. 14).

В теории растворов неоднократно бывает, что ряд представлений, первоначально разрабатывавшихся для растворов одного типа, потом наиболее плодотворно используется при описании смесей иной физико-химической природы. Разумеется, это связано с глубоким методологическим единством подходов молекулярно-статистической теории растворов.

Именно такая ситуация сложилась и с теорией ассоциированных растворов, в разработке которой И.Р. Пригожину принадлежит решающая роль [7]. Первоначально использованная для расчета термодинамических

свойств ассоциатов, образующихся, например, в спиртах и карбоновых кислотах за счет установления водородных связей, эта теория с успехом развивается в применении к металлическим и полупроводниковым системам с сильными межчастичными взаимодействиями [9, 10]. Несмотря на то, что природа химической связи в описываемых случаях совершенно различна, удается добиваться очень хорошего совпадения результатов опыта с расчетом¹, что подтверждается целым рядом результатов, полученных за последние 1,5 – 2 десятилетия по двойным металлическим и полупроводниковым системам [9, 10].

Как неоднократно отмечалось в литературе, успешное проведение расчета избыточных термодинамических свойств зависит от правильного определения состава устойчивых ассоциатов, образующихся в жидкой фазе. Однако, если в случае ассоциатов с водородными связями, это возможно при использовании, например, ИК-спектроскопии, то для металлических жидкостей необходимы EXAFS-спектроскопия (с последующим детальным анализом парциальных ФПП), а также метод ЯМР (тогда возможен "удачный" подбор соответствующего изотопа) или мессбауэровская спектроскопия (доступная лишь для сравнительно ограниченного круга систем).

Главы 16 и 17 посвящены развитию метода статистического описания смесей и их смесей. Как и в случае с критическими явлениями, решающий "прорыв" на этом направлении был достигнут уже после выхода в свет монографии И.Р. Пригожина и связан опять-таки с использованием представлений ренормализационной группы [11].

Большой интерес представляет гл. 18, посвященная квантовым эффектам в жидкой фазе. И.Р. Пригожин формулирует квантовый аналог теоремы о соответственных состояниях и дает количественные "квантовые" поправки для избыточных термодинамических функций смесей изотопов (наиболее существенным этот эффект оказывается для легких изотопов, например, водорода или гелия). О квантовом эффекте расщепления смеси жидких изотопов гелия уже упоминалось выше; соответствующие экспериментальные результаты читатель найдет в последней, двадцатой главе.

Таков круг проблем, затронутых в монографии И.Р. Пригожина. Только на основании простого их перечня, сделанного выше, можно с уверенностью утверждать, что она составила эпоху в развитии молекулярно-статистических представлений о смесях самой разнообразной природы.

Естественно, что знакомство с этими проблемами (их постановкой и решением) по первоисточнику принесет огромную пользу всем рабо-

¹ Следует, впрочем, отметить имеющуюся в литературе точку зрения, согласно которой использование модели ассоциированных растворов для описания металлических расплавов внутренне противоречиво [8].

тающим в области теоретического и экспериментального исследования растворов самой различной физико-химической природы.

В дальнейшем И.Р.Пригожин выполнил ряд работ по феноменологической и статистической механике равновесных и неравновесных систем [7, 12, 13].

Однако затем он глубоко заинтересовался сильно неравновесными открытыми системами. Это привело к развитию представлений о диссипативных структурах – временных, пространственных и пространственно-временных и представлений о самоорганизации в сильно-неравновесных открытых системах [14, 15]*. Эффекты самоорганизации имеют место в биологических, химических, социологических, технических и др. системах.

Вместе с тем в металлургии подобные представления являются сравнительно новыми. Можно отметить попытку использования методов синергетики при описании воздействия концентрированных потоков энергии на вещество [21], а также при решении проблем усталостного разрушения металлов. Однако можно указать и на другие проблемы, допускающие синергетический подход.

Так, интересные перспективы сулит систематическое использование автоволновых методов при описании роста кристаллов. Эффекты самоорганизации, безусловно, должны обнаруживаться в таких сильно неравновесных системах, как аморфные металлические сплавы.

Представляется, что будущее материаловедение тесно связано с материалами, получаемыми в существенно неравновесных условиях. Развитию и становлению этого направления в нашей стране будут способствовать труды выдающегося ученого современности проф. И.Р.Пригожина, включая и данную монографию.

Проф., докт. хим. наук В.М.Глазов
Канд. хим. наук М.В.Глазов

* В настоящее время науку о самоорганизации в сильно неравновесных открытых системах называют синергетикой [16 – 20].

Список обозначений

A	– сродство
a	– расстояние между ближайшими соседями
B	– второй вириальный коэффициент (2.5.2)
C	– третий вириальный коэффициент (2.5.3)
C	– численное значение плотности (5.1.5)
C	– постоянная решетка (7.1.24)
$C_N^Y(x)$	– полиномы Гегенбауэра (13.4.7)
c_p	– теплоемкость при постоянном давлении
c_v	– теплоемкость при постоянном объеме
Z	– число внешних степеней свободы г-мера (16.3)
\bar{c}	– среднее значение C (17.1.9)
D	– постоянная решетки
d	– характеристическое расстояние для глобулярной молекулы (13.2.1)
d	– расстояние между двумя последовательными элементами г-мера
dQ	– теплота, полученная системой
d_{rs}	– параметр в конформальной теории растворов (4.2.18)
E	– энергия
e_j	– электрический заряд
E	– индекс, обозначающий избыточные функции
F	– свободная энергия Гельмгольца (1.1.8)
f	– мольная свободная энергия Гельмгольца
f_{rs}	– параметр в конформальной теории растворов (4.2.1)
G	– свободная энергия Гиббса (1.1.1)
GM	– интеграл функции радиального распределения (5.3.5)
g	– Гиббсова свободная энергия смешения (1.3.1)
g	– мольная свободная энергия Гиббса
g	– функция радиального распределения (5.1.6)
gE	– комбинационный фактор
gE	– избыточная свободная энергия Гиббса (на моль) (1.6.1)
g, g _l , g _m	– вспомогательные функции в теориях свободного объема Леннарда-Джонса и Девоншайра (7.1.26) – (7.1.29)
g _{rs}	– параметр в конформальной теории растворов (4.2.1)
H	– энтальпия или тепловая функция (1.1.3)
h	– гамильтониан (2.1.10)
h _l	– постоянная Планка
k	– парциальная мольная энтальпия компонента
ln	– постоянная Больцмана
l(y)	– натуральный логарифм
m	– вспомогательная функция (7.1.20) в теории свободного объема
m(y)	– масса
M	– вспомогательная функция (7.1.20) в теории свободного объема
N _{ij}	– индекс, обозначающий функции смешения
n _j	– число пар ближайших соседей (3.2.1)
$n^{(k)}(r_1 \dots r_n)$	– число молей компонента i
0	– функции распределения (5.1.3)
$P_n(x)$	– индекс, обозначающий чистые вещества
$P_m^{(x)}$	– полином Лежандра n-ного порядка (13.4.3)
p	– присоединенный полином Лежандра (13.4.7)
p	– давление
p	– приведенное давление
$p^{(h)}(r_1 \dots r_n)$	– плотность вероятности (5.1.1)

\vec{p}	- момент (2.1.10)
$Q(T, v)$	- конфигурационная сумма по состояниям (2.1.13)
q^3	- универсальная функция приведенных переменных \tilde{T}, \tilde{v} (2.3.10) и (16.6.4)
\bar{q}	- ближайшие соседи в молекуле r -мера (3.5.2)
R	- среднее значение q (17.1.9)
r	- газовая постоянная
r^*	- число позиций, занимаемых молекулой r -мера
S	- характерное расстояние (2.3.2)
S^E	- энтропия
S_i^E	- комбинированная избыточная энтропия растворов полимера (17.3.2)
s_i	- парциальная мольная энтропия i -того компонента
T	- абсолютная температура
T	- приведенная температура
$U(r_1 \dots r_N)$	- потенциальная энергия
V	- объем
\bar{V}	- мольный объем
\bar{V}	- приведенный объем
v_i	- парциальный мольный объем i -того компонента
v_B	- характеристический объем (2.5.6)
ω	- характеристическая энергия (3.3.1)
X_i	- поверхностная доля компонента i (17.1.6)
x_i	- мольная доля компонента i (1.1.22)
y	- сокращение для $(r/a)^2$ (7.1.18)
z	- число ближайших соседей в квазирешетке
α	- коэффициент термического расширения
α	- поляризуемость
α	- отношение вероятностей (3.6.1)
β	$= (kT)^{-1}$
β_A	- доля молекул в неассоциированном состоянии (15.4.12)
γ	- геометрическая постоянная (7.1.8)
γ	- множитель Лагранжа (7.5.17), (7.6.9)
γ_i	- параметр в теории возмущений (14.4.10–14.4.16)
Γ	- коэффициент активности i -того компонента
δ	- дипольный параметр
∇^2	- молекулярный параметр (2.6.6)
∇^2	- оператор Лапласа
ϵ^*	- среднее значение параметров взаимодействия (9.2.1)
$\epsilon_{ij}(r)$	- энергия взаимодействия (2.3.2)
ϵ_{ij}	- характеристическая энергия (2.3.2)
$\xi(\tilde{T}, \tilde{v})$	- универсальная функция приведенных переменных \tilde{T}, \tilde{v} (16.6.11)
$\eta(m, n)$	$= \frac{\partial^{m+n} \eta(T, p)}{\partial (1/T)^m \partial p^n} \quad (9.3.11)$
$\eta(\tilde{T}, \tilde{p})$	- универсальная функция приведенных переменных \tilde{T}, \tilde{p} (9.3.4)
θ	- молекулярный параметр (2.6.7)
x	- изотермическая стоимость
A	- приведенная длина волны де Бройля (2.4.6)
μ	- дипольный момент
μ_i	- химический потенциал i -того компонента (1.1.5)
v	- частота
v_{ij}	- число ближайших соседей (6.1.2) – (6.1.4)

$\xi(m+n)$	$= \frac{\partial^{m+n} \xi(T, v)}{\partial (1/T)^m \partial v^n} \quad (10.1.4)$
$\xi(\tilde{T}, \tilde{v})$	- универсальная функция приведенных переменных $\tilde{T}, \tilde{v} = -\ln q(\tilde{T}, \tilde{v})$ (9.3.3)
Ξ	- большая сумма по состояниям (2.2.4)
ρ	- молекулярный параметр (2.6.16)
$\rho(h)(r_1 \dots r_h)$	- функция распределения (5.2.2)
σ	- диаметр (2.3.5)
Φ_A, Φ_B	- объемные доли (3.5.5)
Φ	- внутренняя сумма по состояниям (15.4.2)
	$\int_0^\infty \exp - \left\{ \frac{\epsilon(r) + pr}{kT} \right\} dr \quad (6.1.27)$
φ	- универсальное обозначение для потенциальной энергии (2.3.2)
$\langle \varphi_i \rangle$	- среднее значение возмущения (14.3.5)
φ_{ij}	- возмущение (14.3.3)
$\chi(\tilde{T}, \tilde{p})$	- универсальная функция приведенных переменных \tilde{T}, \tilde{p} (17.2.14)
ψ	- ячейная сумма по состояниям (7.1.1)
ψ	- то же, на сегмент r -мера (16.2.11)
$\langle \psi_i \rangle$	- среднее значение возмущения (14.3.4)
ψ_{ij}	- возмущение (14.3.2)
$\omega(0)$	- среднее поле в центре ячейки (7.1.1)
$\omega(r)$	- среднее поле

Примечание. В тех случаях, когда это не может привести к недоразумениям, конфигурационные свойства системы записываются без дополнительных указаний.

1. История современной физической химии тесно связана с проблемой растворов. Так, например, осмотическое давление было тем основным понятием, с помощью которого Вант-Гофф построил свою систему химической термодинамики. Макроскопическая теория равновесных свойств многокомпонентных систем быстро достигла высокой степени совершенства. Это связано с работами таких выдающихся ученых, как Гиббс, Дюгем, Нернст, Ван-дер-Ваальс, Льюис и Де Донде. Почти одновременно получила блестящее развитие молекулярная теория смесей [Ван-дер-Ваальс, 1908; Ван-Лаар, 1936]. Ван-дер-Ваальс использовал свое хорошо известное уравнение состояния для изучения как чистых компонентов, так и смесей. В последнем случае предполагалось, что параметры "a" и "b" зависят от состава. В остальном же между чистыми компонентами и смесями не делалось никаких различий. Отклонения от законов поведения идеальных растворов возникли за счет различий в "энергиях когезии" или "коволуме", что в свою очередь связывали с особенностями в характере взаимодействия пар различных молекул, присутствующих в системе. На основании этих предположений Ван-дер-Ваальс построил детальную и состоятельную теорию многокомпонентных систем, которой нельзя не восхищаться. Мы хотели бы особенно привлечь внимание к его рассмотрению сложных явлений в критической области, в результате чего стало возможным предсказать для двухкомпонентных систем так называемую "ретроградную" конденсацию и "испарение". Несколькими годами позднее Кюпен экспериментально подтвердил эти выводы Ван-дер-Ваальса.

В некотором смысле модель среднего поля, широко используемая в настоящей книге (главы 9 – 13, 14, 17), является современной интерпретацией подхода Ван-дер-Ваальса.

Вместе с тем по очевидным на сегодняшний день причинам, применяя в основе своей экспериментальное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, нельзя сделать количественную оценку термодинамических свойств конденсированных фаз. Все возрастающее количество экспериментальных данных также свидетельствует о том, что у жидкого состояния есть много общего с кристаллами (высокие значения координационного числа, ближний порядок и т.д.). По этой причине в 1925 – 1930 гг. было предпринято несколько попыток построить теорию жидких растворов с привлечением представлений о решетке. Этот подход нашел наиболее последовательное выражение в монографии Гугенгейма "Смеси".

Мы обсудим такой подход в гл. 3. Он основывается на идее о том, что изменения всех термодинамических функций при смешении могут быть выражены через "решеточную сумму по состояниям". Входящие в нее

энергии соответствуют частицам в их равновесных позициях и состоянии покоя в решетке, которая рассматривается как абсолютно недеформируемая (принимается, что характерные размеры решетки не зависят от состава).

Главным успехом этой модели была оценка комбинационного фактора растворов полимеров [Флори, 1942], [Хаггинс, 1942], [Фаулер и Рашбрук, 1937], [Чанг, 1939], [Миллер, 1943].

Однако количественные предсказания на основании "упрощенной" решеточной модели (так мы будем ее называть) находятся в поразительном несоответствии с экспериментальными данными. Одним из основных выводов на основании модели является предсказание о приближенном равенстве избыточной свободной энергии [т.е. разницы между свободной энергией смешения реального раствора и идеального раствора того же состава (см. 1.7)] и теплоты смешения для молекул одинаковых размеров. Соответственно вклад избыточной энтропии в величину избыточной свободной энергии должен быть малым по абсолютной величине и отрицательным. Это связано с неслучайным характером смешения, при котором число возможных молекулярных конфигураций может только уменьшаться. Вместе с тем даже в простейших изученных системах вклад избыточной энтропии может быть того же порядка, что и теплота смешения, а ее знак оказывается как положительным, так и отрицательным. То же относится и к смесям молекул, существенно отличающихся размерами, если учесть составляющую избыточной энтропии, возникающую за счет различий молекулярных размеров (гл. 17). Более того, используя упрощенную решеточную модель, нельзя предсказать изменение величин при смешении, связанном с термическим уравнением состояния (объем, сжимаемость).

Очевидно, был необходим новый подход. Можно добиться интересных результатов, используя методы теории несовершенных газов (см. гл. 5) [Майер и Макмиллан, 1945], [Кирквуд и Бафф, 1951]. К сожалению, это возможно только для очень разбавленных растворов или растворов полимеров, когда различия между растворенным веществом и растворителем таковы, что можно пренебречь молекулярной структурой последнего. В этом случае проблема опять сводится к рассмотрению реальных газов.

Основные достижения теории концентрированных растворов связаны с двумя "взаимодополняющими" подходами. Решающий шаг вперед в понимании природы жидкого состояния был сделан в 1937 г. Леннард-Джонсом и Девоншайром, использовавшими теорию свободного объема (или ячеечную модель). До Леннард-Джонса и Девоншайра ячеечная модель использовалась многими авторами (в основном Эйрингом с сотр.). Однако именно эти исследователи были первыми, кому удалось выразить термодинамические свойства через характеристики межмоле-

кулярного взаимодействия (которые могут быть получены, например, из измерений вириальных коэффициентов).

Теперь стало ясно, что Леннард-Джонс и Девоншайр в значительной степени преувеличивали роль ближнего порядка в жидкостях; был предложен ряд улучшений первоначальной модели (см. гл. 7). Однако развитый ими подход позволяет выявить влияние ряда важных факторов на термодинамические свойства жидкостей.

Поэтому представлялось совершенно естественным обобщить эту модель для многокомпонентных систем [Пригожин и Гарикиан, 1950] и ввести таким образом уравнение состояния, отсутствовавшее в исходной упрощенной решеточной модели.

Ячеечную модель растворов можно успешно использовать для предсказаний взаимной связи молекулярных сил с избыточными функциями. Одним из важных факторов, вводимых в этой модели, является учет изменений средних молекулярных движений при изменениях в характере ближнего порядка. Вместе с тем, поскольку по этой теории имеем лишь грубое описание жидкого состояния, ее нельзя применять для получения достоверных результатов для чистых компонентов.

В 1951 г. Лонге-Хиггинс разработал свою теорию конформальных растворов (см. гл. 4). Исходным пунктом для него послужила теорема о соответственных состояниях в ее современной форме, разработанная Питцером, Гуггенгеймом, Де Буром и др. Используя простой подход теории возмущений, Лонге-Хиггинс смог показать, как, удерживая только члены первого порядка, можно непосредственно рассчитывать свойства смесей из данных о межмолекулярных взаимодействиях и термодинамических свойствах чистых компонентов (никакие статистические модели при этом не привлекаются). В гл. 4 мы объясним, почему в первом приближении теории возмущений нельзя дать корректную интерпретацию экспериментальных данных. Наиболее интересная особенность этой модели состоит в том, что в первый раз стало ясно, какие возможности открываются в теории многокомпонентных систем при использовании современной интерпретации теоремы о соответственных состояниях.

Модель "среднего поля" [Пригожин, Беллеманс и Энглерт-Квол, 1956] объединяет основные преимущества как ячейочной модели, так и теории конформальности растворов. Полностью удается использовать преимущества, которые дает теорема о соответственных состояниях. Более того, чтобы получить выражения для членов более высокого порядка, сохраняется единственная, но очень важная особенность ячейочной модели: вводятся усредненные, зависящие от состава параметры.

В случае конденсированных фаз, когда среднее число ближайших соседей велико (~ 10), такое предположение представляется обосно-

ванным. Если удерживаются только члены первого порядка, то приходим к случаю теории конформальных растворов.

Рассмотрим теперь более подробно классы смесей, которые будут изучены в настоящей работе.

2. В зависимости от природы рассматриваемых систем проблема растворов имеет множество различных аспектов. Здесь и смеси изотопов, и растворы высокополимеров, и сплавы, и растворы дипольных молекул.

В настоящем исследовании нас будет интересовать только молекулярная теория растворов, т.е. взаимосвязи между гамильтонианом системы и равновесными свойствами многокомпонентных систем. Мы не рассматриваем эмпирические подходы или корреляции, даже если они позволяют успешно описывать свойства растворов.

Более подробно эти подходы описаны в работах [Тиммерман, 1936], [Гильдебранд и Скотт, 1950].

Значительная часть книги посвящена смесям молекул приблизительно одинаковых размеров, в которых чистые компоненты подчиняются классической или квантовой теореме о соответственных состояниях. Потенциал межмолекулярного взаимодействия $\epsilon(r)$ имеет сферическую симметрию и характеризуется двумя параметрами. Они могут быть определены по координатам точки минимума потенциальной кривой $\epsilon(r)$. В этом случае отклонения от законов поведения идеальных растворов являются следствием размеров молекул, их масс и различий в характере парных взаимодействий. Массы молекул входят в теорию через так называемую приведенную длину волны де Бройля Λ (см. 2.5 и главы 18, 19). Если даже не учитывать специфические квантовые эффекты, соотношения между разными избыточными термодинамическими функциями (определяющими степень отклонения системы от идеальности) очень сложны и в значительной мере зависят от предположений о различиях в межмолекулярных взаимодействиях и размерах молекул. Например, смеси молекул одинаковых размеров, но с различными парциальными энергиями взаимодействия ведут себя не так, как смеси, в которых молекулы отличаются преимущественно размерами. Подобная чрезвычайная чувствительность избыточных функций свидетельствует о том, что изучение смесей может дать важную информацию о различиях в межмолекулярных взаимодействиях.

Однако, даже если все парциальные энергии взаимодействий равны, характерные отклонения от идеальности возникают за счет разницы в молекулярных массах компонентов.

Изучение подобных чисто квантовых эффектов особенно интересно в связи со странным поведением смесей $\text{He}^3 - \text{He}^4$.

Во многих случаях допущение о сферической симметрии потенциала взаимодействия недостаточно для адекватного описания экспери-

ментальных данных. Два крайних случая — это диполь-дипольные взаимодействия (см. главы 14, 15) и растворы полимеров (см. главы 16, 17).

Мы пытались рассматривать все перечисленные вопросы с единой точки зрения. В каждом случае вначале обсуждаются основные особенности, определяющие термодинамические свойства чистых компонентов. Далее мы рассматриваем, как изменяются величины этих свойств при смешении. По этой причине много внимания уделено обсуждению свойств чистых жидкостей. Так, в гл. 7 изложены общие вопросы жидкого состояния, гл. 13 посвящена рассмотрению структуры чистых жидкостей, гл. 16 — чистым полимерам и гл. 19 — квантовой теории жидкого состояния.

Вообще же можно сказать, что ситуация в области статистического рассмотрения многокомпонентных систем более благоприятна, чем для чистых компонентов. Есть очень немного случаев, когда удается удовлетворительно предсказать термодинамические свойства таких систем из первых принципов (реальные газы, двухмерная модель Изинга . . .). Для дальнейшего продвижения вперед необходимы новые идеи. Однако в теории многокомпонентных систем можно добиться хотя бы частично успеха, если ставить менее глобальные цели. Если постулировать, что решение проблемы описания однокомпонентных систем известно, можно попытаться выразить свойства многокомпонентных систем через характеристики чистых компонентов.

Появление последних в выражениях для избыточных функций — интересная особенность, имеющая глубокий физический смысл. В самом деле, мы можем выразить термодинамические функции через приведенные переменные — отношения макроскопических величин (температуры, объема, давления) и молекулярные параметры, входящие в выражение для закона взаимодействия. В известном приближении (которое рассматривается в гл. 10) величины указанных изменений будут такими же, как и при варьировании макроскопических величин с фиксированными молекулярными параметрами. Подобное варьирование может быть выражено через экспериментально определяемые свойства чистых компонентов. Эта процедура особенно очевидна в простых случаях (см. главы 9, 19), когда возможно предсказание свойств смесей из диаграмм в приведенных координатах для чистых компонентов.

Важный раздел, не затронутый в монографии, — водные растворы, включая электролиты. В настоящее время не существует удовлетворительной молекулярной теории таких растворов, хотя есть ряд интересных разработок [Майер, 1950], [Кирквуд и Пуарье, 1954].

Другой сознательно опущенный раздел — поверхностные явления. Они будут рассмотрены в английском издании книги "Tension Superficielle et Adsorption" Р. Дефея и И. Пригожина, 1951.

3. По-видимому, важно именно сейчас указать на ограничения мето-

дов, использованных в настоящей работе. В целом можно отметить, что мы всегда использовали одночастичные описания, сводя таким образом фундаментальную проблему многих тел к одночастичной задаче, соответствующей движению заданной молекулы в среднем поле остальных.

Такое решение, несомненно, является чрезмерно упрощенным, и даже использование теоремы о соответственных состояниях не позволяет преодолеть недостаточность одночастичного описания в статистической теории растворов. Незначительные улучшения вряд ли могут существенно поправить дело (см. гл. 7). Как и в случае остальных фундаментальных проблем теоретической физики, основная трудность заключается в выборе "хороших коллективных координат", которые позволили бы успешно описывать флуктуации плотности, неизбежно имеющие коллективный характер из-за высокой плотности жидкостей. Тем не менее, мы решили опубликовать данную книгу не только потому, что развитие мощных методов и их применение к смесям потребуют известного времени, но и по той причине, что даже применение элементарных подходов дает возможность получить интересную и часто неожиданную картину "физики" многокомпонентных систем. Несмотря на такой элементарный характер теории, удалось предсказать ряд новых явлений, например сжатие при смешении растворов некоторых классов [Пригожин и Гариан, 1950], что было подтверждено экспериментально [Мато и Десмитер, 1952]; существование критических явлений в смесях Ne^3 — Ne^4 [Пригожин, Бинген и Беллеманс, 1954] также было экспериментально обнаружено [Уолтерс и Фэйлберн, 1956].

Мы полагаем, что обсуждаемые в данной работе методы могут оказаться полезными при проведении полуколичественных расчетов, а также для интерпретации неожиданных экспериментальных результатов (таких, как изменение знака избыточных функций, обнаруженное Эверветом и обсуждаемое в гл. 16). Возможно также и введение новых представлений (таких, как "число внешних степеней свободы" — см. главы 16 и 17). Вместе с тем при численном расчете избыточных функций в большинстве случаев можно ожидать лишь совпадений по порядку величин.

4. Данная книга была написана при деятельной поддержке моих коллег-сотрудников. Особенно большая часть работы была выполнена А. Беллемансом и В. Мато. Беллеманс проводит теоретические исследования в области растворов полимеров и изотопов, а также развивает представления модели среднего поля. Он активно сотрудничал со мной в написании глав 9 — 11 (теория среднего поля) и 16, 17 (полимеры). Мато, принимавший участие в написании части главы 3 о растворах полимеров, работает также над обобщением ячеечной модели для случая многокомпонентных систем. Его вклад в этот раздел работы — это экспериментальные исследования по термодинамическим свойствам простых смесей.

В этой связи я пригласил Беллеманса и Мато быть соавторами этой книги.

Я также хотел бы выразить благодарность за активное сотрудничество Р.Балеску и Р.Брауту. Главы 13 и 14 (структурные эффекты и слабые дипольные взаимодействия) написаны при активном сотрудничестве с Р.Балеску. Браут оказал мне помощь в работе над гл. 5 (функции распределения многокомпонентных систем).

Я хочу также выразить признательность всем остальным членам нашей группы, которые так или иначе участвовали в работе: докторам Р.Бинчину, К.Колин-Наару, А.Десмитеру, А.Энглерт-Кволю, Г.Гарикяну, Дж.Генри, Дж.Хьюету, Дж.Джинеру, Ж.Марешалю, Л.Саролеа, Дж.П.Пупко, Г.Томэсу, Н.Траппанье, Ф.Вэлброку и мисс П.Цукербродт.

И.Пригожин

Глава 1. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ

В этой главе мы дадим обзор основных уравнений классической термодинамики смесей, которые понадобятся в последующих главах книги. Мы ни в коей мере не будем вдаваться в детали, поскольку полное изложение вопроса можно найти в книгах, посвященных химической термодинамике: [Гуггенгейм, 1949], [Пригожин и Дефей, 1950], [Эверетт, 1954], [Хаазе, 1956].

Мы также кратко обсудим метод описания экспериментальных данных при помощи активностей или в виде кривых для избыточных функций, показывающих отклонения свободной энергии, теплоты и энтропии смешения от идеальности.

1.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Термодинамические потенциалы имеют фундаментальное свойство: если один из них является функцией его естественных переменных¹, то все остальные термодинамические переменные можно выразить как функции этого потенциала и его производных.

Для конденсированных систем наиболее удобным набором переменных являются абсолютная температура T , давление p и число молей n_i каждого компонента i .

Соответствующим термодинамическим потенциалом является свободная энергия Гиббса G , определяемая как

$$G = E + pV - TS, \quad (1.1.1)$$

$$G = H - TS, \quad (1.1.2)$$

где H — энтальпия, или тепловая функция, связанная с внутренней энергией соотношением

$$H = E + pV, \quad (1.1.3)$$

а S — энтропия. Полный дифференциал G в переменных T, p, n_1, \dots, n_c записывается как

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.1.4)$$

где частные производные G равны:

$$\partial G / \partial T = -S; \partial G / \partial p = V; \partial G / \partial n_i = \mu_i. \quad (1.1.5)$$

Частная производная G по n_i называется химическим потенциалом i -того компонента. Другое полезное соотношение, непосредственно следующее из (1.1.2) — (1.1.5), — это уравнение Гиббса — Гельмгольца, связывающее энтальпию H и G :

$$H = G - T(\partial G / \partial T) = -T^2[\partial(G/T) / \partial T]. \quad (1.1.6)$$

¹Т.е. таких переменных, характеристической функцией которых он является. Прим. ред.

Теплоемкость при постоянном давлении связана с H соотношением

$$C_p = \partial H / \partial T \quad (1.1.7)$$

и поэтому может быть легко выражена через G и соответствующие частные производные. Во всех случаях, когда не оговаривается противоположное, в качестве независимых переменных при записи частных производных используются p , T и n_i .

Другой полезный набор переменных — T , V , n_1, \dots, n_c . Отвечающий им термодинамический потенциал — свободная энергия Гельмгольца. Она определяется как

$$F = E - TS. \quad (1.1.8)$$

F связана с G соотношением:

$$F = G - pV. \quad (1.1.9)$$

Полный дифференциал

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.1.10)$$

где

$$(\partial F / \partial T)_{V, n_i} = -S; (\partial F / \partial V)_{T, n_i} = -p; (\partial F / \partial n_i)_{V, T} = \mu_i. \quad (1.1.11)$$

Уравнение Гиббса — Гельмгольца, связывающее E и F , таково:

$$E = F - T(\partial F / \partial T)_{V, n_i} = -T^2 [\partial(F/T)]_{V, n_i}, \quad (1.1.12)$$

Теплоемкость при постоянном объеме определяется как частная производная E по T при постоянных V , n_1, \dots, n_c

$$C_V = (\partial E / \partial T)_{V, n_i}. \quad (1.1.13)$$

Такие величины, как объем V , масса m , числа молей компонентов n_i , термодинамические потенциалы, ... называются *экстенсивными*, поскольку их значения зависят от размеров системы. Температура, давление, молярные доли $x_i = n_i/n$ являются *интенсивными* переменными, поскольку их значения вполне определены для каждой точки системы и не зависят от ее размеров. Отношение двух экстенсивных переменных дает интенсивную переменную. Каждой экстенсивной переменной Y соответствует набор интенсивных y_i , определяемых как

$$y_i = \partial Y / \partial n_i. \quad (1.1.14)$$

Такие интенсивные переменные называются *парциальными молярными величинами*, связанными с экстенсивной переменной Y .

Химический потенциал μ_i является парциальной молярной величиной,

связанной со свободной энергией G [см. (1.1.5)]. Аналогично, переменной V соответствует парциальный молярный объем:

$$v_i = \partial V / \partial n_i. \quad (1.1.15)$$

Между экстенсивными переменными и соответствующими парциальными молярными величинами существует важная взаимосвязь. Она определяется теоремой Эйлера:

$$Y = \sum_i n_i y_i. \quad (1.1.16)$$

Частными случаями (1.1.16) являются такие соотношения:

$$G = \sum_i n_i \mu_i, \quad (1.1.17)$$

$$V = \sum_i n_i v_i. \quad (1.1.18)$$

Если в (1.1.4) мы заменим G на его выражение (1.1.17), то получим уравнение Гиббса — Дюгема

$$-Vdp + SdT + \sum_i n_i d\mu_i = 0, \quad (1.1.19)$$

в котором все дифференциалы берутся от *интенсивных* переменных p , T и μ_1, \dots, μ_c .

В системе из c компонентов α парциальных молярных величин y_i связаны соотношением:

$$\sum_i n_i dy_i = 0 \quad (\text{при } p \text{ и } T \text{ const})$$

Например, из (1.1.19) получаем:

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (T, p \text{ const}), \quad (1.1.20)$$

что является, по сути, некоторым частным случаем уравнения Гиббса — Дюгема.

Аналогично

$$\sum_i n_i dv_i = 0 \quad (T, p \text{ const}). \quad (1.1.21)$$

Будем обозначать через x_i молярную долю i -того компонента:

$$x_i = n_i / \sum_j n_j = n_i / n. \quad (1.1.22)$$

В бинарной системе молярные величины могут быть выражены как функции p , T единственной молярной доли x_2 :

$$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2). \quad (1.1.23)$$

Соотношение (1.1.20) теперь можно переписать в виде:

$$(1 - x_2)(\partial \mu_1 / \partial x_2) + x_2(\partial \mu_2 / \partial x_2) = 0. \quad (1.1.24)$$

Аналогично для парциальных мольных объемов имеем:

$$(1 - x_2)(\partial v_1 / \partial x_2) + x_2(\partial v_2 / \partial x_2) = 0. \quad (1.1.25)$$

Мы будем использовать также в среднем мольные величины Y , связанные с Y соотношениями:

$$Y = Y/n = \sum_i x_i Y_i. \quad (1.1.26)$$

Так, средний мольный объем (или просто мольный объем) связан с парциальными мольными объемами v_i соотношением:

$$v = \sum_i x_i v_i. \quad (1.1.27)$$

В дальнейшем для обозначения мольных величин мы всегда будем использовать строчные буквы.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Формула (1.1.17) позволяет выразить свободную энергию Гиббса через химические потенциалы. Используя фундаментальное свойство термодинамических потенциалов, описанное в 1.1, видим, что они однозначно определены, если химические потенциалы μ_i компонентов системы известны как функции независимых переменных T, p, n_1, \dots, n_c . Это первое фундаментальное свойство химических потенциалов.

Они тесно связаны со сродством A рассматриваемого физико-химического изменения [Де Донде, 1927], [Де Донде и Ван-Риссельберг, 1936], [Пригожин и Дефей, 1950, 1954]. Это соотношение таково:

$$A = - \sum_i \nu_i \mu_i, \quad (1.2.1)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент i -го компонента. Сродство, отвечающее изменению фазового состояния компонента i (переход из фазы α в β), записывается как

$$A = \mu_i^\beta - \mu_i^\alpha. \quad (1.2.2)$$

Условие термодинамического равновесия для химической реакции или фазового перехода определяется равенством нулю соответствующего сродства. Таким образом, если две фазы находятся в равновесии, то все компоненты, могущие участвовать в фазовом переходе, должны иметь одно и то же значение химического потенциала в обеих фазах. Это второе фундаментальное свойство химических потенциалов.

Из соотношений (1.1.5), (1.1.6) легко получить наиболее важные частные производные химических потенциалов. Например,

$$s_i = \partial S / \partial n_i = - \partial \mu_i / \partial T; \quad (1.2.3)$$

$$v_i = \partial V / \partial n_i = \partial \mu_i / \partial p; \quad (1.2.4)$$

$$h_i = \partial H / \partial n_i = - T^2 [\partial (\mu_i / T) / \partial T]. \quad (1.2.5)$$

Из (1.1.2) также получаем:

$$\mu_i = h_i - TS_i. \quad (1.2.6)$$

В 1.1 уже было введено важное соотношение Гиббса — Дюгема (1.1.19), связывающее изменения химических потенциалов друг с другом.

1.3. ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРИ СМЕШЕНИИ

Основная проблема, которая рассматривается в настоящей книге, связана со смешением двух или более веществ и сопровождающими его эффектами. Другими словами, мы будем сравнивать свойства смесей со свойствами чистых веществ. С целью отделить эффекты смешения от изменений температуры или давления, мы всегда будем сравнивать смесь с чистыми компонентами, взятыми при тех же значениях температуры и давления. Обычно давление будет приниматься равным одной атмосфере.

Для обозначения изменений термодинамических свойств при постоянных температуре и давлении мы воспользуемся специальным индексом "M". Такие величины будут называться термодинамическими функциями смешения. Например, для бинарной смеси

$$G^M = G(p, T, n_1, n_2) - G_1^0(p, T, n_1) - G_2^0(p, T, n_2) \quad (1.3.1)$$

есть изменение при смешении свободной энергии Гиббса. Индекс "M" относится к чистым компонентам. Используя мольные величины, получаем:

$$g^M = g(p, T, x_2) - x_1 g_1^0(p, T) - x_2 g_2^0(p, T). \quad (1.3.2)$$

Аналогично для энтропии смешения имеем

$$s^M = s - x_1 s_1^0 - x_2 s_2^0. \quad (1.3.3)$$

Другие имеющие большое значение функции смешения:

$$h^M = h - x_1 h_1^0 - x_2 h_2^0, \quad (1.3.4)$$

$$v^M = v - x_1 v_1^0 - x_2 v_2^0, \quad (1.3.5)$$

$$c_p^M = c_p - x_1 c_{p,1}^0 - x_2 c_{p,2}^0. \quad (1.3.6)$$

Все эти термодинамические функции могут быть непосредственно получены из соотношений (1.3.1), (1.3.2) с использованием фундаментальных уравнений разд. 1.1, связывающих указанные величины с термодинамическим потенциалом G .

Например,

$$s^M = -\partial g^M / \partial T, \quad (1.3.7)$$

$$h^M = -T^2 [\partial (g^M / T) / \partial T], \quad (1.3.8)$$

$$v^M = \partial g^M / \partial p. \quad (1.3.9)$$

Мы можем также записать:

$$g^M = h^M - Ts^M, \quad (1.3.10)$$

$$f^M = g^M - pv^M. \quad (1.3.11)$$

Для конденсированных фаз при обычных давлениях членом pv^M по сравнению с g^M можно пренебречь (само g^M — порядка T). Тогда можно записать [см. (1.1.3)]:

$$g^M = f^M \text{ и } h^M = e^M. \quad (1.3.12)$$

Можно ввести аналогичные функции для таких парциальных мольных величин, как химические потенциалы или парциальные мольные объемы. Например,

$$\mu_1^M = \mu_1 - \mu_1^0, \quad (1.3.13)$$

$$v_1^M = v_1 - v_1^0. \quad (1.3.14)$$

Гиббсова свободная энергия смешения может быть выражена через изменения всех химических потенциалов [см. (1.1.17)]. Для бинарной смеси имеем:

$$g^M = x_1 \mu_1^M + x_2 \mu_2^M. \quad (1.3.15)$$

Энтальпия смешения имеет простой физический смысл. Первый закон термодинамики, являющийся по сути законом сохранения энергии, может быть записан как

$$dQ = dH - Vdp. \quad (1.3.16)$$

Здесь dQ — теплота, полученная системой (за время от t до $t + dt$). Поскольку по предположению процесс смешения протекает при постоянном давлении, то согласно первому закону

$$dQ = dH. \quad (1.3.17)$$

Энтальпия смешения равна теплоте, полученной системой при смешении. По этой причине h^M называется *теплотой смешения*. Когда h^M положительно, происходит поглощение тепла, а при отрицательном h^M — его выделение. Теплота смешения может быть легко измерена калориметрически. Кроме того, имеем (см. 1.3.13):

$$h_1^M = \partial H^M / \partial n_1 = h_1 - h_1^0. \quad (1.3.18)$$

Изменение парциальной мольной энтальпии при смешении равно теплоте, поглощенной системой (в расчете на 1 моль компонента 1) при добавлении в нее малого количества этого компонента при постоянных T и p .

Эта величина называется также *теплотой растворения*, *теплотой разбавления* или *дифференциальной теплотой смешения* компонента 1.

1.4. СОВЕРШЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Раствор будет называться совершенным, если гиббсова свободная энергия смешения может быть представлена в форме:

$$g^M = RTx_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2. \quad (1.4.1)$$

Соответствующие теплота смешения h^M и объем v^M равны нулю, как следует из (1.3.8) и (1.3.9). И наоборот, равенство нулю этих величин может служить критерием "совершенства" изучаемой смеси. Для энтропии смешения такого раствора из (1.3.7) находим

$$s^M = -Rx_1 \ln x_1 - Rx_2 \ln x_2. \quad (1.4.2)$$

Таким образом, для совершенного раствора все термодинамические функции смешения, кроме энтропии, равны нулю.

Энтропия смешения (1.4.2) имеет простой физический смысл. Чтобы выявить его, мы должны использовать формулу Больцмана, связывающую число конфигураций, доступных для системы. Если в результате смешения это число возрастает на Ω , то энтропия смешения определяется выражением

$$s^M = k \ln \Omega. \quad (1.4.3)$$

Предположим, что молекулы сортов 1 и 2 настолько мало отличаются, что число доступных конфигураций для обоих чистых компонентов одно и то же. Предположим далее, что число доступных конфигураций для смеси определяется как

$$\Omega = N! / N_1! N_2!. \quad (1.4.4)$$

Это соответствует допущению, что любая молекулярная конфигурация чистых компонентов дает при смешении $N! / N_1! N_2!$ комбинаций, различающихся лишь взаимным расположением молекул сортов 1 и 2. Эффект смешения сводится, таким образом, к появлению *дополнительного вырождения*. Это вырождение может быть названо *вырождением взаимного расположения*, поскольку оно возникает исключительно из-за существования различных взаимных расположений молекул двух сортов в пространстве.

Соответствующее выражение для энтропии легко получается из (1.4.3) и оказывается равным энтропии смешения совершенного раствора (1.4.2).

Мы не будем более глубоко рассматривать условия, выполнение которых необходимо для образования таких растворов. Почти вся книга посвящена проблеме расчета величин отклонений от идеальности, определяемых через индивидуальные характеристики молекул (размер, масса . . .), и силы межмолекулярного взаимодействия.

Здесь мы лишь подчеркнем, что образование совершенного раствора вероятно, лишь если массы, размеры молекул и парциальные силы взаимодействия мало отличаются друг от друга. Законы совершенных растворов являются типичными предельными соотношениями: они выполняются тем лучше, чем больше сходство компонентов.

Интересно отметить, что при попытке последовательного проведения в жизнь концепция совершенных растворов оказывается внутренне противоречивой. В самом деле, если бы молекулы различных компонентов были полностью идентичными, у нас отсутствовала бы возможность различать их конфигурации. В этом случае представление о вырождении взаимного расположения становится неприменимым. С другой стороны, если молекулы различных компонентов не полностью идентичны, то возможные конфигурации для каждого из них вряд ли будут одинаковыми. Большое значение модели совершенного раствора следует из того факта, что во многих случаях молекулы (например, протоны, оптические изомеры . . .) отличаются лишь незначительно.

Это позволяет различать их, не меняя существенно числа возможных конфигураций и, как следствие, термодинамических свойств чистых компонентов.

Рассмотрим другие термодинамические свойства совершенных смесей. Из (1.4.1) получаем для изменений химических потенциалов при смешении:

$$\mu_i^M = RT \ln x_i \quad (1.4.5)$$

и, таким образом [см. (1.3.13)]

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i. \quad (1.4.6)$$

Такая форма записи справедлива только для совершенных растворов. Выражение (1.4.6) можно использовать как соответствующее определение.

Из (1.4.6) можно непосредственно получить ряд важных в термодинамическом отношении выводов, например закон Рауля для давления насыщенного пара, выражения для осмотического давления и условия равновесия между жидким раствором и твердой фазой.

В случае совершенного раствора соотношение (1.4.6), определяющее

концентрационную зависимость химических потенциалов, выполняется при любом их взаимном отношении. Если же выражение

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \quad (1.4.7)$$

справедливо лишь в ограниченном интервале концентраций, то говорят об идеальных растворах. Здесь $\mu_i^0(T, p)$ — величина μ_i , экстраполированная к $x_i = 1$ при постоянных T и p . Она отличается от μ_i^0 — химического потенциала чистого i -того компонента. Экспериментально обнаружено, что многие растворы становятся почти идеальными при достаточном разбавлении. Такие системы называются идеальными разбавленными растворами. Если растворителю присвоить индекс "1", тогда

$$\mu_1^0(T, p) = \mu_1^0, \quad (1.4.8)$$

но для всех остальных компонентов

$$\mu_i^0(T, p) \neq \mu_i^0. \quad (1.4.9)$$

Изменение химического потенциала при смешении, отвечающее (1.4.7), очевидно, равно:

$$\mu_i^M = (\mu_i^0 - \mu_i^0) + RT \ln x_i. \quad (1.4.10)$$

Разница по сравнению с совершенным раствором (1.4.5)* составляет $(\mu_i^0 - \mu_i^0)$. Ясно, что эта величина не зависит от состава.

1.5. КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ

Отклонения от законов поведения совершенных растворов можно формально учесть, вводя коэффициенты активности γ_i в выражения для химических потенциалов (1.4.6). Этот метод был предложен Дж.Н.Льюисом [Льюис и Рэндалл, 1923]. Используя его, можно обобщить соответствующие выражения для совершенных растворов на реальные растворы.

В этом случае выражение для химического потенциала принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln \gamma_i x_i. \quad (1.5.1)$$

Для $x \rightarrow 1$ $\mu_i \rightarrow \mu_i^0$. Также имеем при

$$x_i \rightarrow 1 \quad \gamma_i \rightarrow 1. \quad (1.5.2)$$

Из (1.5.1) получаем для изменения химического потенциала компонента при смешении:

$$\mu_i^M = RT \ln \gamma_i x_i. \quad (1.5.3)$$

* Более детально вопрос об идеальных растворах и условиях их образования см. [Пригожин и Дефей, 1950, 1954].

Как следствие, из (1.3.15) имеем энергию Гиббса и все термодинамические функции смешения. Вот некоторые наиболее важные соотношения:

$$g^M = RTx_1 \ln \gamma_1 x_1 + RTx_2 \ln \gamma_2 x_2; \quad (1.5.4)$$

$$s^M = -Rx_1 \ln \gamma_1 x_1 - Rx_2 \ln \gamma_2 x_2 - x_1 RT(\partial \ln x_1 / \partial T) - x_2 RT(\partial \ln \gamma_2 / \partial T); \quad (1.5.5)$$

$$h^M = -x_1 RT^2(\partial \ln \gamma_1 / \partial T) - x_2 RT^2(\partial \ln \gamma_2 / \partial T); \quad (1.5.6)$$

$$v^M = -x_1 RT(\partial \ln \gamma_1 / \partial p) - x_2 RT(\partial \ln \gamma_2 / \partial p). \quad (1.5.7)$$

Стандартные методы экспериментального определения коэффициентов активности (давление насыщенных паров, осмотическое давление ...) описаны в учебниках по термодинамике, к которым мы и отсылаем заинтересованного читателя.

Уравнение Гиббса – Дюгема (1.1.19) или (1.1.24) показывает, что коэффициенты активности различных компонентов $\gamma_1 \dots \gamma_c$ связаны друг с другом. Для бинарной системы из (1.1.24) получаем

$$(1 - x_2)(\partial \ln \gamma_1 / \partial x_2) + x_2(\partial \ln \gamma_2 / \partial x_2) = 0. \quad (1.5.8)$$

В большинстве случаев логарифм коэффициента активности может быть разложен в ряд по степеням мольной доли, начиная со второй. Для достаточно разбавленных растворов ($x_2 \rightarrow 0$) мы можем записать $\ln \gamma_1 = \alpha x_2^\lambda$, где λ – наименьшая из степеней разложения $\ln \gamma_1$. Для неэлектролитов всегда $\lambda \geq 2$ [Пригожин и Дефей, 1954]¹. Если мы удержим первые два члена разложения, то получим:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 + \alpha_3 x_2^3. \quad (1.5.9)$$

Используя (1.5.8), можно записать:

$$\ln \gamma_2 = (\alpha_2 + 3/2 \alpha_3) x_1^2 - \alpha_3 x_1^3.$$

Наконец, рассмотрим настолько разбавленный компонент 2 в 1, что его можно считать идеальным. Химические потенциалы следует записать в форме [см. (1.4.7) – (1.4.9)]:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1, \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln x_2. \quad (1.5.11)$$

Если же раствор не настолько разбавлен, чтобы считаться идеальным, то следует воспользоваться соотношениями:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1^* x_1; \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln \gamma_2^* x_2, \end{aligned} \quad (1.5.12)$$

где μ_1^0, μ_2^0 определяются (1.5.11). По мере того, как раствор становится все более разбавленным, (1.5.12) переходит в (1.5.11). Таким образом, коэффициенты активности γ_1^*, γ_2^* , определяемые (1.5.12), удовлетворяют следующим условиям:

$$\begin{aligned} \gamma_1^* &\rightarrow \begin{cases} x_2 \rightarrow 0 \\ \gamma_2^* \rightarrow \end{cases} \\ \gamma_2^* &\rightarrow \begin{cases} x_1 \rightarrow 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (1.5.13)$$

Коэффициенты активности γ_1^*, γ_2^* легко выразить через γ_1, γ_2 , определяемые соотношением (1.5.1), или наоборот. Сопоставляя (1.5.12) и (1.5.1), имеем

$$\gamma_1 = \gamma_1^* \quad (1.5.14)$$

$$RT \ln(\gamma_2 / \gamma_2^*) = \mu_2^0 - \mu_2 = -RT \lim_{x_2 \rightarrow 1} \ln \gamma_2^* \quad (1.5.15)$$

или

$$\gamma_2^* / \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2^*. \quad (1.5.16)$$

Предположим, что мы определили γ_2^* как функцию состава; тогда соотношение (1.5.16) позволит рассчитать и γ_2 .

В данной книге мы всегда будем пользоваться коэффициентами активности γ_i в форме (1.5.1) (за исключением разд. 14.3).

1.6. ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Мы будем называть избыточной термодинамической функцией разность между величиной термодинамической функции смешения (обозначаемой верхним индексом M) и соответствующей функцией, отнесенной к совершенному раствору при тех же значениях T, p . При этом будет использоваться верхний индекс E .

Таким образом, избыточная свободная энергия Гиббса для бинарной смеси записывается следующим образом [см. (1.4.1), (1.5.4)]:

$$g^E = g - (x_1 g_1^0 + x_2 g_2^0 + RTx_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2) = g^M - (RTx_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2) = RTx_1 \ln \gamma_1 + RTx_2 \ln \gamma_2. \quad (1.6.1)$$

Избыточные функции позволяют наглядно указать на отклонения от идеальности и будут систематически использоваться в этой книге [Скэтчард, 1931].

Избыточные термодинамические функции отличаются от термодинамических функций смешения только на слагаемое, связанное с энтропией. Например, избыточная энтальпия h^E равна энтальпии смешения (1.5.6). Далее, избыточный объем v^E также равен объему смешения

¹ См. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. – М.: Наука, 1966. Прим. ред.

(1.5.7). Избыточная энтропия (выраженная через коэффициенты активности) определяется следующим образом [см. (1.5.5)]:

$$s^E = -R x_1 \ln \gamma_1 - R x_2 \ln \gamma_2 - x_1 R T \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} - x_2 R T \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}. \quad (1.6.2)$$

Даже в том случае, когда избыточные функции равны функциям смешения, мы часто будем использовать верхний индекс E (а не M) для сохранения стандартного вида записи.

В этой книге мы будем преимущественно рассматривать такие избыточные функции, как свободная энергия G^E , энтальпия H^E , энтропия S^E и объем V^E . Избыточная свободная энергия (1.6.1) может быть определена из данных по коэффициентам активности (обычно получаемых из тензиметрического эксперимента). Избыточная энтальпия — это теплота смешения при постоянном давлении в расчете на моль раствора; она определяется либо непосредственно из эксперимента или из данных по температурной зависимости коэффициентов активности [см. (1.5.6)]. Избыточная энтропия определяется так [см. (1.3.10)]:

$$T s^E = h^E - g^E. \quad (1.6.3)$$

Другая важная функция — это избыточный объем, определяемый из зависимости коэффициентов активности от давления [см. (1.5.7)]. Она непосредственно находится из измерений плотности смеси и чистых компонентов [см. (1.3.5)].

Другие важные избыточные функции — это избыточная удельная теплоемкость (1.3.6), а также изменение избыточного объема с давлением.

На рис. 1.6.1 – 1.6.4 представлены данные по избыточным функциям (g^E , h^E , s^E) для четырех систем (насыщенные углеводороды), полученные с удовлетворительной экспериментальной точностью. Эти четыре смеси таковы: н-гептан + н-гексадекан; н-гексан + циклогексан; н-октан + тетраметилметан; 2, 2, 4-триметилпентан + гексадекан.

Характерная особенность кривых заключается в сравнимости порядка величин избыточных энтальпии и энтропии (умноженной на температуру).

В таких системах, как метанол–четыреххлористый углерод (см. гл. 15), избыточные функции примерно в 10 раз больше, что связано с присутствием в растворе полярных молекул. С другой стороны, для растворов изотопов [$\text{He}^3 - \text{He}^4$, $\text{D}_2 - \text{H}_2$ (см. гл. 19)] избыточная свободная энергия составляет всего 1 кал (4,19 Дж) или меньше. Как показано на рис. 1.6.1, g^E для системы н-гептан + н-гексадекан отрицательна (коэффициенты активности < 1), тогда как для остальных трех систем — положительна. В случае рис. 1.6.1 говорят об отрицательных отклонениях от закона Рауля, поскольку если коэффициенты активности меньше

36

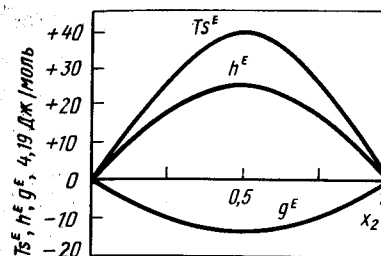


Рис. 1.6.1. Избыточные термодинамические функции для системы н-гептан (1) – н-гексадекан (2) при 20 °C

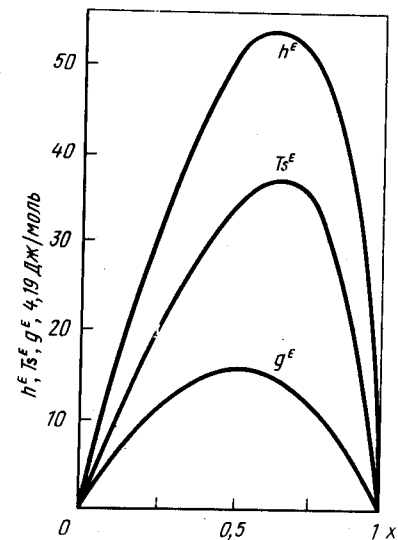


Рис. 1.6.2. Избыточные термодинамические функции для системы н-гексан (1) – циклогексан (2) при 20 °C

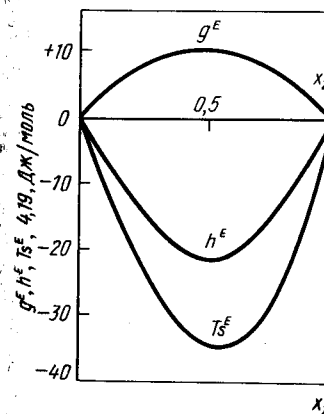


Рис. 1.6.3. Избыточные термодинамические функции для системы н-октан (1) – тетраметилметан (2) при 50 °C

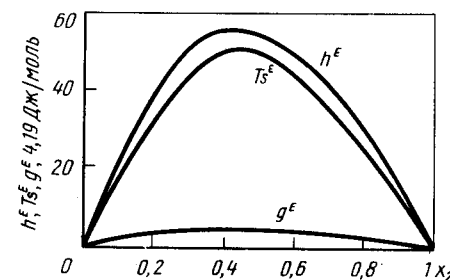


Рис. 1.6.4. Избыточные термодинамические функции для системы 2,2,4-триметилпентан (1) – н-гексадекан (2) при 24,9 °C

единицы, парциальные давления насыщенных паров меньше, чем в случае совершенных растворов¹.

В случае остальных систем имеют место положительные отклонения от закона Рауля, и парциальные давления паров компонентов выше, чем над совершенным раствором.

Вообще говоря, кривые концентрационной зависимости избыточных функций имеют простую параболическую форму, но для некоторых систем характер зависимости может усложняться. Так, почти во всем концентрационном интервале системы метанол – четыреххлористый углерод теплота смешения положительна, но в области высококонцентрированных спиртовых растворов становится отрицательной (при смешении происходит выделение тепла) (см. гл. 15).

Рассмотрим теперь более подробно избыточную сжимаемость, представляющую интерес в связи с изучением скорости звука в смесях. Изотермическая сжимаемость определяется соотношением:

$$\kappa = -(1/v)(\partial v/\partial p)_T. \quad (1.6.4)$$

Избыточная сжимаемость получается, если из полной величины вычесть сжимаемость совершенного раствора:

$$\kappa^E = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} \left(\frac{\partial (x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0)}{\partial p} \right)_T. \quad (1.6.5)$$

Здесь v_1^0, v_2^0 – мольные объемы чистых компонентов 1 и 2 при заданных T и p . При написании (1.6.5) мы учли, что для совершенного раствора [см. (1.5.7)]

$$v = x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0. \quad (1.6.6)$$

Вводя избыточный объем раствора, можно переписать (1.6.5), пренебрегая членом $[v^E/(x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0)]\lambda$ с $\lambda \geq 2$ в следующем виде:

$$\kappa^E = -\frac{1}{v} - \frac{v^E}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} \left[\frac{x_1 v_1^0}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} x_1^0 + \frac{x_2 v_2^0}{x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0} x_2^0 \right]. \quad (1.6.7)$$

В этом приближении κ состоит из двух членов, из которых один пропорционален v^E , а другой – $\partial v^E/\partial p$. Обе эти величины имеют простой физический смысл: v^E – это изменение объема при смешении, а $\partial v^E/\partial p$ является мерой изменения v^E и, таким образом, определяет кривизну $g^E(p)$. Вместе с тем κ^E – весьма сложная избыточная функция.

¹ Даже для совершенного раствора закон Рауля выполняется лишь в случае идеальной газовой фазы.

В последующих главах мы будем фактически изучать производную $\partial v^E/\partial p$, которую будем называть избыточной сжимаемостью (хотя это и не совсем точно).

1.7. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Более детально критические явления в бинарных системах (критическое испарение или критические температуры раствора) будут рассмотрены в гл. 12. Там же будут подробно обсуждены критерии протекания процессов фазового расслоения. Здесь же коротко даны основные соотношения, к которым мы потом будем обращаться во многих главах этой книги.

Условие устойчивости бинарной смеси может быть записано следующим образом:

$$\partial^2 g/\partial x_2^2 > 0. \quad (1.7.1)$$

Это неравенство допускает простую геометрическую интерпретацию. Если при заданных значениях T и p построить график зависимости $g(x_2)$, то условие (1.7.1) будет означать, что кривая обращена выпуклостью к оси абсцисс (рис. 1.7.1, а).

Если же на каком-то отрезке $[x_1, x_2]$ кривая обращена к оси абсцисс вогнутостью, то фаза перестает быть устойчивой и распадается на две.

Например, *n*-гексан и нитробензол при атмосферном давлении смешиваются в любых соотношениях при условии, что температура ниже 19 °С (рис. 1.7.2). При понижении температуры условие (1.7.1) выполняется уже не во всем концентрационном интервале.

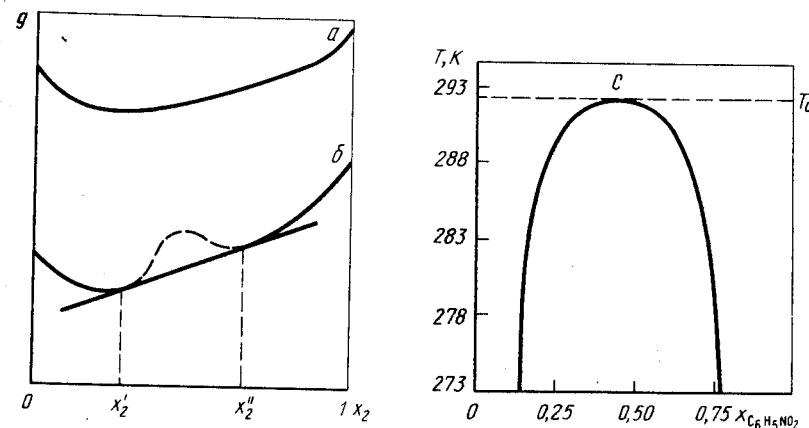


Рис. 1.7.1. Обсуждение условий фазового расслоения

Рис. 1.7.2. Верхняя критическая точка для системы *n*-гексан – нитробензол

Точка C (см. рис. 1.7.2), в которой два жидких слоя становятся полностью идентичными друг другу, называется критической точкой расщепления, или простой точкой расщепления.

Можно показать, что в критической точке выполняются следующие условия:

$$(\partial^2 g / \partial x_2^2)_C = (\partial^3 g / \partial x_2^3)_C = 0; (\partial^4 g / \partial x_2^4)_C > 0. \quad (1.7.2)$$

Условия (1.7.2) остаются справедливыми и для критической температуры испарения.

Если мы введем избыточную свободную энергию, то первое из этих условий запишется в виде:

$$(\partial^2 g / \partial x_2^2)_C = RT / x_1 x_2 + \partial^2 g^E / \partial x_2^2 = 0. \quad (1.7.3)$$

Рассмотрим простейший возможный случай, соответствующий параболической кривой концентрационной зависимости избыточной свободной энергии

$$g^E = \chi x_1 x_2, \quad (1.7.4)$$

где χ не зависит от состава. Из концентрационной симметрии по отношению к обоим компонентам сразу получаем для критической температуры:

$$x_1^C = x_2^C = 0.5. \quad (1.7.5)$$

Более того, (1.7.3) позволяет определить и величину критической температуры:

$$T_C = 2(\chi x_1^C x_2^C / R) \chi = (1/2R) \chi. \quad (1.7.6)$$

Если χ зависит от температуры, то величина χ , входящая в уравнение (1.7.6) относится к критической температуре.

Глава 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА: ТЕОРЕМА О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ И СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Мы дадим краткий обзор общих соотношений статистической термодинамики, необходимых для последующего изучения смесей. При этом детальные выкладки приводиться не будут, поскольку с ними можно ознакомиться в целом ряде великолепных руководств [Рашбрук, 1949], [Фаулер, 1936], [Майер и Майер, 1940]. [Тер-Хаар, 1954], [Фаулер и Гуггенгейм, 1939]*.

* Все указанные книги переведены на русский язык (см. список литературы). Прим. ред.

Кроме того, основные свойства функций распределения описаны в гл. 5.

Мы также рассмотрим кратко, как используется теорема о соответственных состояниях для описания однокомпонентных систем со сферически-симметричным потенциалом межмолекулярного взаимодействия, а впоследствии распространим эти результаты на многокомпонентные смеси.

Наконец, мы изучим имеющуюся в настоящее время информацию о силах межмолекулярного взаимодействия. При этом взаимодействия между одинаковыми молекулами будут изучены кратко, а между молекулами различных типов – более подробно. К сожалению, наши знания об этих силах в настоящее время весьма неполны.

В этой главе мы будем рассматривать лишь системы со сферически-симметричным потенциалом взаимодействия. В дальнейшем (главы 13 и 14) будут введены потенциалы, зависящие от углов, как для однокомпонентных систем, так и для смесей.

2.1. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ: СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ

Мы будем рассматривать систему с заданными температурой, объемом и составом. Макроскопические равновесные свойства такой системы получаются при усреднении по всем возможным квантовым состояниям системы, причем каждому такому состоянию приписывается вес $\exp(-\beta E_r)$, где E_r – энергия квантового состояния. Если уровень с энергией E_r имеет вырождение (т.е. уровень состоит из g_r состояний), то статистический вес, отвечающий энергии E_r , есть $g_r \exp(-\beta E_r)$. В соответствии с этим законом доля времени, проводимого системой при заданных T , V и составе в состоянии r , есть

$$\exp(-\beta E_r) / \sum_j \exp(-\beta E_j). \quad (2.1.1)$$

Это соотношение выражает также вероятность обнаружения данной системы в состоянии r *.

Вероятностный закон (2.1.1) характеризует так называемый канонический ансамбль¹. Если в состоянии r свойство P принимает значение P_r , то для среднего P получаем:

$$P = \sum_r P_r \exp(-\beta E_r) / \sum_r \exp(-\beta E_r). \quad (2.1.2)$$

Величина, стоящая в знаменателе (2.1.1) и (2.1.2), называется суммой по состояниям, и в дальнейшем будет обозначаться как

$$Z = \sum_r \exp(-\beta E_r). \quad (2.1.3)$$

Сумма по состояниям непосредственно связана со свободной энергией Гельмгольца F . Можно показать, что

$$F = -kT \ln Z. \quad (2.1.4)$$

* Это справедливо лишь для эргодических систем. Прим. перев.

¹ Более подробно по этому вопросу см. библиогр. список.

Таким образом, если сумма по состояниям известна, то используя (2.1.4), можно получить выражения для всех термодинамических свойств системы (см. также 1.1). Некоторые необходимые формулы приводятся ниже [см. (1.1.10 – 1.1.13)]:

$$E = kT^2(\partial \ln Z / \partial T)_V; \quad (2.1.5)$$

$$S = k \ln Z + kT(\partial \ln Z / \partial T)_V; \quad (2.1.6)$$

$$C_V = [(\partial / \partial T)(kT^2 \partial \ln Z / \partial T)_V]_V; \quad (2.1.7)$$

$$p = kT(\partial \ln Z / \partial V)_T. \quad (2.1.8)$$

Часто оказывается, что энергия каждого квантового состояния является суммой вкладов от различных степеней свободы. Как следствие [см. (2.1.3)] сумма по состояниям системы выражается в виде произведения сомножителей, относящихся к различным степеням свободы.

Наиболее важный пример связан с выделением (из полной суммы по состояниям) множителя, связанного с поступательным движением центров масс молекул. Все остальные степени свободы (связанные с вращением, колебаниями ...) часто называют внутренними.

В этом случае мы можем записать:

$$Z = Z_{int} Z_{tr}. \quad (2.1.9)$$

Такое приближение является достаточно хорошим для почти сферически-симметричных молекул типа CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$. Однако оно перестает выполняться для смесей молекул с сильными диполь-дипольными взаимодействиями типа спиртов или кислот. Поскольку силы таких взаимодействий зависят от углов (взаимной ориентации), вращение диполя будет определяться его ближайшим окружением и, как следствие, расположением центров масс.

Если (2.1.9) выполняется, то свободная энергия смещения (как и избыточная свободная энергия) определяется только сомножителем Z_{tr} , так как вклады от Z_{int} исчезают.

Рассмотрим более подробно трансляционную сумму по состояниям¹. Предположим, что гамильтониан, отвечающий движению центра масс, может быть дан в виде:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\vec{P}_i)^2 + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (2.1.10)$$

где \vec{P}_i – импульс центра масс i -той молекулы, а U – потенциальная энергия системы из N молекул как целого.

¹ Или сумму по состояниям поступательного движения системы. Прим. перев.

Мы считаем, что U зависит от $3N$ позиционных координат. Если не рассматривать случай низких температур, то вместо трансляционной суммы по состояниям системы с $3N$ степенями свободы мы можем записать статистический интеграл:

$$Z_{tr} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \exp(-\beta H) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.1.11)$$

Интегрирование по импульсам ведется от $-\infty$ до ∞ , а по координатам – по всему объему системы.

Если (2.1.10) подставить в (2.1.11), то Z_{tr} расщепляется на произведение двух сомножителей, связанных с кинетической и потенциальной энергией. Легко показать, что первый сомножитель равен

$$\left[\frac{1}{h} (2\pi mkT)^{1/2} \right]^{3N}. \quad (2.1.12)$$

Оно зависит только от температуры и не входит в выражение для свободной энергии смещения. Обычно мы будем записывать его вместе с выражением для внутренней суммы по состояниям. Второй сомножитель есть

$$Q = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (2.1.13)$$

Он будет называться *конфигурационным статистическим интегралом*. Для идеального газа ($U=0$):

$$Q = \frac{1}{N!} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{V^N}{N!}.$$

Если выполняются (2.1.9) и (2.1.11), то уравнение состояния зависит только от Q . Тогда (2.1.8) можно переписать в виде:

$$p = kT(\partial \ln Q / \partial V)_T. \quad (2.1.15)$$

Совершенно очевидно, что выражение (2.1.13) можно обобщить и для смесей:

$$Q = \frac{1}{N_A! N_B!} \int \dots \int \exp(-\beta U) (d\vec{r}_A)^{N_A} (d\vec{r}_B)^{N_B} \dots, \quad (2.1.16)$$

где $(d\vec{r}_i)^{N_i}$ – сокращенная форма записи для изменений координат центров масс N_i молекул сорта i .

Основная проблема статистической механики заключается в оценке конфигурационной суммы по состояниям.

Вводя (2.1.13) в Z_{int} , можем записать:

$$Z = Z_{int}Q. \quad (2.1.17)$$

Соответствующая свободная энергия (2.1.4) теперь складывается из двух членов:

$$F = F_{int} + F_{conf}, \quad (2.1.18)$$

причем

$$F_{conf} = -kT \ln Q. \quad (2.1.19)$$

В выражение для свободной энергии смешения (или избыточной свободной энергии) входит только F_{conf} . Мы можем определить также конфигурационную энергию и энтропию, связанные соотношениями:

$$E_{conf} = kT(\partial \ln Q / \partial T)_V, \quad (2.1.20)$$

$$S_{conf} = k \ln Q + kT(\partial \ln Q / \partial T)_V. \quad (2.1.21)$$

Эти выражения будут в дальнейшем неоднократно использоваться в данной книге.

2.2. БОЛЬШАЯ СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ

Выше мы рассмотрели систему при заданных значениях температуры, давления и состава (т.е. при заданном числе молекул N_1, N_2, \dots). При решении некоторых задач более полезно использовать в качестве независимых переменных T, V и химические потенциалы (μ_1, μ_2, \dots). Во всех учебниках по статистической механике показывается, что макроскопические равновесные свойства такой системы получаются при усреднении по всем доступным квантовым состояниям системы с энергией E_r и числом молекул N_1, N_2, \dots . В результате статистический вес каждого состояния есть

$$\exp(-\beta E_r) \exp(\beta \mu_1) \exp(\beta \mu_2). \quad (2.2.1)$$

В соответствии с этим законом вероятность обнаружения системы с состоянием E_r, N_1, N_2 есть

$$\frac{\exp(-\beta E_r + \beta \mu_1 + \beta \mu_2)}{\sum_r \sum_{N_1, N_2} \exp(-\beta E_r + \beta \mu_1 + \beta \mu_2)}. \quad (2.2.2)$$

Этот закон справедлив для большого канонического ансамбля. Макроскопическая равновесная величина \bar{P} свойства определяется как

$$\bar{P} = \frac{\sum_r \sum_{N_1, N_2} P_r(N_1, N_2) \exp(-\beta E_r + \beta \mu_1 + \beta \mu_2)}{\sum_r \sum_{N_1, N_2} \exp(-\beta E_r + \beta \mu_1 + \beta \mu_2)}. \quad (2.2.3)$$

Величина, входящая в знаменатель (2.2.2) и (2.2.3), называется *большой суммой по состояниям*:

$$\Xi(T, \mu_1, \mu_2) = \sum_{r, N_1, N_2} \exp(-\beta E_r + \beta \mu_1 + \beta \mu_2) = \sum_{N_1, N_2} Z(N_1, N_2) \times \exp(\beta \mu_1 + \beta \mu_2), \quad (2.2.4)$$

где $Z(N_1, N_2)$ — обычная сумма по состояниям (2.1.3) системы для N_1 молекул сорта 1 и N_2 молекул сорта 2. Можно показать, что Ξ связана с pV точно так же, как Z с F [Фаулер и Гуггенгейм, 1939]. Имеем, таким образом, соотношение:

$$\beta pV = \ln \Xi. \quad (2.2.5)$$

Приведем также следующее соотношение для термодинамического потенциала pV :

$$[\partial(pV) / \partial \mu_i]_{T, \mu'} = N_i. \quad (2.2.6)$$

Большой канонический ансамбль позволяет описывать системы с переменным числом различных молекул. Подобные системы, которые могут обмениваться веществом со средой, часто называются *открытыми*.

2.3. ТЕОРЕМА О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Рассмотрим однокомпонентную систему и вернемся к основным уравнениям разд. 2.1. Введем следующие допущения:

1. Возможна факторизация суммы по состояниям Z в соответствии с выражением (2.1.9), причем Z_{int} не зависит от молекулярного объема. Такое допущение автоматически выполняется для одноатомных молекул типа инертных газов, и может считаться вполне удовлетворительным для почти сферически-симметричных молекул ($\text{CH}_4, \text{CCl}_4, \text{N}_2, \dots$).

2. Для определения Z_{tr} можно использовать классическое приближение (2.1.11).

Уравнение состояния в этом случае определяется формулой (2.1.15). Это сразу исключает из рассмотрения H_2 и He , для которых квантовые эффекты имеют более большое значение (см. 2.4, гл. 18 и 19).

3. Потенциальная энергия U есть сумма парных взаимодействий $\epsilon(r_{ij})$ по всем возможным парам молекул i и j , причем ϵ зависит только от r_{ij} ; тогда

$$U = \sum_{i < j} \epsilon(r_{ij}). \quad (2.3.1)$$

Это предположение означает, что потенциальная энергия группы из трех молекул abc равна сумме энергий парных взаимодействий $ab, ac,$

бс (аддитивность сил межмолекулярного взаимодействия). Такое допущение очень хорошо "работает" по крайней мере при описании смесей неполярных молекул¹ и будет использовано в дальнейшем неоднократно.

4. Потенциальная энергия пары молекул может быть представлена некоторой универсальной функцией φ и двумя масштабными коэффициентами r^* , ε^* , характеризующими молекулы данных сортов:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon^* \varphi(r/r^*). \quad (2.3.2)$$

Как мы увидим в 2.5, такое предположение не противоречит имеющейся информации о силах межмолекулярного взаимодействия. Полезной аппроксимацией такой универсальной функции может служить так называемый закон (6 - 12) Леннард-Джонса (см. 2.5):

$$\varphi(r/r^*) = -(r^*/r)^6 + 2(r^*/r)^{12}. \quad (2.3.3)$$

Масштабные коэффициенты в этом случае имеют простой физический смысл: они характеризуют минимум на кривой $\varepsilon(r)$ (рис. 2.3.1).

В качестве альтернативы мы могли бы использовать как масштабный коэффициент диаметр σ , для которого $\varepsilon(\sigma) = 0$. Легко показать, что в этом случае закон (6 - 12) Леннард-Джонса принимает вид:

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon^* \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right]. \quad (2.3.4)$$

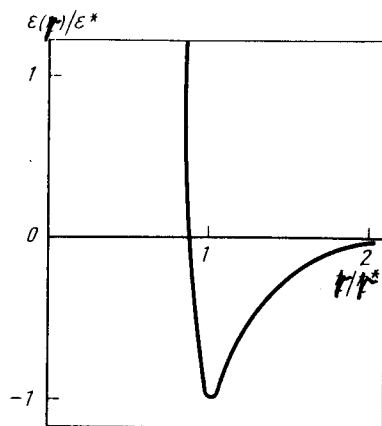


Рис. 2.3.1. Потенциал (6 - 12) Леннард-Джонса

¹Более подробно о теории сил межмолекулярного взаимодействия см. [Гиршфельдер, Кортис и Берд, 1954].

Соотношение между r^* и σ таково:

$$r^* = \sigma 2^{1/6}. \quad (2.3.5)$$

Теперь мы покажем, что эти предположения приводят к теореме о соответственных состояниях. Учтем (2.3.1) и (2.3.2) при вычислении конфигурационного интеграла (2.1.13) и используем приведенные координаты, полученные при делении $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ на масштабный коэффициент r^* . Тогда

$$Q = \frac{r^{*3N}}{N!} \int \dots \int \exp \left\{ -\beta \varepsilon^* \sum_{i < j} \varphi \left(\frac{r_{ij}}{r^*} \right) \right\} d \left(\frac{r_1}{r^{*3}} \right) \dots d \left(\frac{r_N}{r^{*3}} \right). \quad (2.3.6)$$

Помимо множителя r^{*3N} , конфигурационный интеграл зависит только от комбинации kT/ε^* , приведенного объема V/r^{*3} (в \vec{r} -пространстве), появляющегося при учете пределов интегрирования, и N . Таким образом, можно записать:

$$Q = r^{*3N} Q^*(kT/\varepsilon^*, V/r^{*3}, N), \quad (2.3.7)$$

причем функция Q^* зависит только от безразмерных величин.

Однако конфигурационная свободная энергия F_{conf} (2.1.19), связанная с Q соотношением

$$F_{conf} = -kT \ln Q, \quad (2.3.8)$$

является экстенсивной переменной (см. 1.1). Поэтому выражение для F_{conf} должно иметь вид:

$$F_{conf} = Nf(T, v), \quad (2.3.9)$$

где f зависит только от интенсивных переменных T и $v = V/N$. Сопоставляя с (2.3.7), видим, что получается следующий результат:

$$Q = r^{*3N} [q(kT/\varepsilon^*, v/r^{*3})]^N, \quad (2.3.10)$$

где q зависит только от интенсивных переменных.

Введем приведенные переменные:

$$\tilde{T} = kT/\varepsilon^*, \quad \tilde{v} = v/r^{*3}, \quad \tilde{p} = pr^{*3}/\varepsilon^*. \quad (2.3.11)$$

При использовании (2.3.10) уравнение состояния (2.1.15) принимает универсальную форму:

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}). \quad (2.3.12)$$

Подобная функция зависит только от вида потенциальной функции φ в (2.3.2). Уравнение (2.3.12) выражает теорему о соответственных состояниях.

Важно отметить, что приведенные переменные (2.3.11) определяются

через макроскопические величины T , v , p и молекулярные постоянные. Это обстоятельство имеет большое значение при обобщении теоремы о соответственных состояниях на квантовые системы и смеси.

В простейшем случае (рассматриваемом в данном разделе) универсальный характер отнесенных к критической точке постоянных p_c , v_c , T_c следует из (2.3.12), и условий $(\partial p/\partial v)_c = 0$, $(\partial^2 p/\partial v^2)_c = 0$. Аналогичным образом универсальными являются постоянные, отнесенные к тройной точке; по этой причине вместо параметров (2.3.11) далее мы будем использовать приведенные переменные

$$T/T_c, v/v_c, p/p_c \quad (2.3.13)$$

или относящиеся к тройной точке (T_b, v_b, p_b)

$$T/T_b, v/v_b, p/p_b. \quad (2.3.14)$$

В табл. 2.3.1 приводятся некоторые численные значения ϵ^* , r^* , σ .

Таблица 2.3.1. Численные значения ϵ^* и $\sigma (= v^*/2^{1/6})$, полученные из данных по вязкости [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954, с. 1110]¹ и вторым вириальным коэффициентам

Газ	Вязкость		Вторые вириальные коэффициенты	
	ϵ^*/k , К	σ , Å	ϵ^*/k , К	σ , Å
He	10,22	2,576	10,22*	2,556*
H ₂	33,3	2,968	37,00*	2,928*
Ne	35,7	2,789	35,60	2,749
Ar	124	3,418	119,8	3,405
	116	3,465	122	3,40
Kr	190	3,61	171	3,60
			158	3,597
Xe	229	4,055	221	4,100
			217	3,963
CH ₄	137	3,882	148,2	3,817
	144	3,796		
CO	110	3,590	100,2	3,763
	88	3,706		

¹ Гиршфельдер Дж.О., Кертисс С.Ф., Берд Р.Б. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: ИЛ, 1961, 930 с. Прим. ред.

* Приведено с поправкой на квантовые эффекты.

2.4. ТЕОРЕМА О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

В этом разделе мы очень кратко рассмотрим, каким образом теорема о соответственных состояниях используется в квантовой механике. Это важное обобщение было сделано Бином и де Буром (см. [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]). Полученный результат будет использован в гл. 18 и 19, посвященным изотопным смесям.

Мы опять сделаем то же предположения, что и в 2.3, но теперь не будем пользоваться при записи выражения для Z_{tr} классическим приближением (2.1.11). Вместо этого имеем точное определение (2.1.3):

$$Z_{tr} = \sum_r \exp(-\beta E_r), \quad (2.4.1)$$

где E_r — уровни энергии поступательного движения системы, которые следует определять из уравнения Шредингера. Используя (2.3.1) и (2.1.4), мы можем записать уравнение Шредингера в виде

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \epsilon^* \varphi \left(\frac{r_{ij}}{r^*} \right) - E_r \right] \psi_r(r_1, \dots, r_N) = 0, \quad (2.4.2)$$

где ψ_r — волновая функция, отвечающая энергетическому уровню; ∇_i^2 — оператор Лапласа:

$$\nabla_i^2 \equiv \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2. \quad (2.4.3)$$

Вводя приведенные переменные, можно переписать (2.4.2) в форме

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m \epsilon^* r^{*2}} \sum_i \tilde{\nabla}_i^2 + \sum_{i < j} \varphi \left(\frac{r_{ij}}{r^*} \right) - \frac{E_r}{\epsilon^*} \right] \psi_r = 0. \quad (2.4.4)$$

где $\tilde{\nabla}_i^2$ — "приведенный" лапласиан:

$$\tilde{\nabla}_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial(x_i/r^*)^2} + \frac{\partial^2}{\partial(y_i/r^*)^2} + \frac{\partial^2}{\partial(z_i/r^*)^2}. \quad (2.4.5)$$

Приведенные энергетические уровни $\tilde{E}_r = E_r/\epsilon^*$ могут зависеть от N , V/r^{*3} (через граничные условия $\psi_r = 0$) и от параметра:

$$h/r^* \sqrt{m \epsilon^*} \text{ или } h/\sigma \sqrt{m \epsilon^*}. \quad (2.4.6)$$

Мы будем использовать обозначение:

$$\tilde{\Lambda} = h/\sigma \sqrt{m \epsilon^*}. \quad (2.4.6')$$

Приведенное давление (2.3.11) теперь запишется в виде:

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{\Lambda}, (V/r^{*3}), N). \quad (2.4.7)$$

Однако \tilde{p} — интенсивная переменная, и поэтому может зависеть только от отношения V/N . Поэтому окончательно

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}, \tilde{\Lambda}). \quad (2.4.8)$$

Это квантовое обобщение соотношения (2.3.12). Новый параметр (2.4.6) пропорционален обратному квадратному корню из массы. Для тяжелых молекул $\Lambda \rightarrow 0$, и выполняется классическое приближение.

Выясним более детально физический смысл параметра Λ . Частице с импульсом p соответствует длина волны де Бройля: $\lambda = h/p$.

Таким образом, Λ — длина волны де Бройля движения двух молекул с относительной кинетической энергией ε^* , деленной на геометрический масштабный фактор σ . Можно отметить, что волновой характер поведения частиц, характеризуемый параметром Λ , будет в наибольшей степени проявляться для легких молекул (малое m) и слабых взаимодействий (малое ε^*). По этой причине Λ имеет особенно большое значение для гелия и меньшее — для водорода.

Роль массы молекулы в уравнении состояния проявляется только через параметр Λ . Изучение изотопных эффектов в уравнении состояния автоматически сводится поэтому к квантовым эффектам.

Приведенные параметры, например приведенная критическая температура $T_c = kT_c/\varepsilon^*$ больше не являются постоянными, а зависят от Λ . По этой причине, если мы не хотим "потерять" квантовые эффекты, то приведенные переменные (2.3.13) или (2.3.14) уже больше использовать нельзя.

Точная форма записи (2.4.7) зависит от вида функции $\varphi(r/r^*)$ в выражении (2.3.2). Часто используется потенциал Леннард-Джонса (2.3.4). Численные значения Λ приводятся в табл. 18.1.1. Следует подчеркнуть, что форма записи (2.4.8) для молекул, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна (например, He^4) и Ферми — Дирака (He^3), различна. При проведении суммирования по всем квантовым состояниям в (2.4.1) в первом случае учитываются только симметричные состояния, а во втором — антисимметричные.

Мы кратко коснемся этой проблемы еще раз в гл. 18.

2.5. СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ НЕПОЛЯРНЫМИ СФЕРИЧЕСКИМИ МОЛЕКУЛАМИ

Сначала обобщим именуемую информацию о силах взаимодействия между простыми молекулами, причем основное внимание уделим проблеме взаимодействия молекул различных сортов (разд. 2.6, 2.7).

В данном разделе мы рассмотрим неполярные сферические молекулы (типа Ne , Ar , Kr , Xe , а также в известной степени N_2 , CO , CH_4 и т.п.).

Потенциал межмолекулярного взаимодействия $\varepsilon(r)$ зависит в этих случаях только от расстояния r .

У нас есть три основных источника получения информации о силах межмолекулярного взаимодействия: 1) термодинамические свойства разреженных газов (вириальные коэффициенты, эффект Джоуля—Томсона); 2) транспортные свойства разреженных газов (вязкость, диффузия, теплопроводность, термодиффузия . . .); 3) термодинамические свойства кристаллов около 0 К (уравнение состояния, сжимаемость . . .).

Рассмотрим кратко каждый из этих случаев.

Уравнение состояния реального газа может быть записано в виде:

$$p/p_c = 1 + B(T)/v + C(T)/v^2 + \dots, \quad (2.5.1)$$

где B и C — функции температуры, называемые вторым, третьим и т.д. коэффициентами, используя которые можно учесть отклонения реального газа от идеальности. В статистической механике¹ можно выразить каждый из вириальных коэффициентов через потенциал межмолекулярного взаимодействия. Для второго и третьего коэффициентов имеем соответственно:

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int \{ \exp(-\beta \varepsilon(r)) - 1 \} dr, \quad (2.5.2)$$

$$C(T) = -\frac{1}{3} \int \int \{ \exp(-\beta \varepsilon(r_{12})) - 1 \} \{ \exp(-\beta \varepsilon(r_{13})) - 1 \} \times \\ \times \{ \exp(-\beta \varepsilon(r_{23})) - 1 \} dr_1 dr_2. \quad (2.5.3)$$

Для молекул, удовлетворяющих классической теореме о соответственных состояниях (2.3.12), вириальные коэффициенты B/σ^3 и C/σ^6 должны быть универсальными функциями приведенной температуры. Можно также рассматривать приведенные величины (2.3.13) и записать

$$B/v_c = B^*(T/T_c); \quad C/v_c^2 = C^*(T/T_c), \quad (2.5.4)$$

где v_c , T_c — критические молярные объемы и температура, соответственно. На рис. 2.5.1 представлена зависимость приведенного второго вириального коэффициента B/v_c от приведенной температуры T/T_c для различных веществ. Хотя многие из них, безусловно, не удовлетворяют требованиям теоремы о соответственных состояниях, экспериментальные точки ложатся на одну и ту же кривую, почти совпадающую с построенной на основании закона "6 — ∞".

Альтернативный выбор приведенных величин проводится в интересной работе [Кихар, 1953]:

¹ См. библиогр. список.

$$B^* = (B/v_B)(T_B/T) = B^*(T/T_B),$$

$$C^* = (C/v_B^2)(T_B/T) = C^*(T/T_B), \quad (2.5.5)$$

где T_B – температура Бойля ($B(T_B) = 0$), а v_B определяется соотношением

$$v_B = [T(dB/dT)]_{T=T_B}. \quad (2.5.6)$$

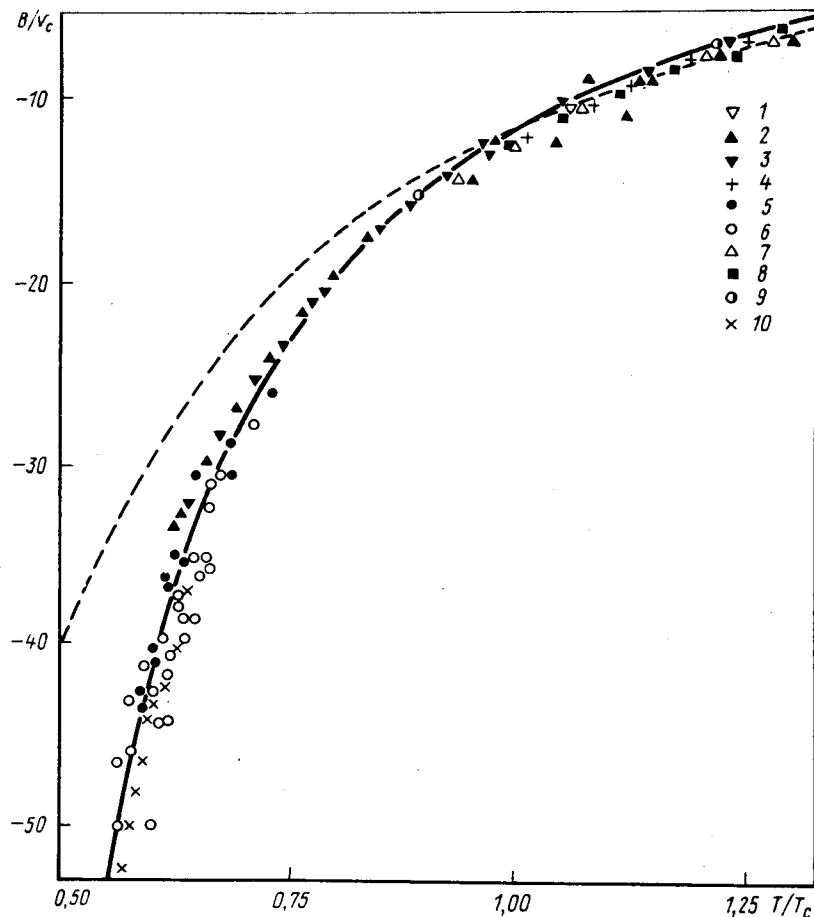


Рис. 2.5.1. Зависимость приведенного второго вириального коэффициента $B^* = B/v_c$ от приведенной температуры T/T_c ; теоретические кривые для потенциала (6 – 12) Леннарда-Джонса ($\epsilon^*/k T_c = 0,780$, $2\pi N_A \sigma^3/3 v_c = 0,738$) (---) и потенциала Сазерленда ($\epsilon^*/k v_c = 2,277$; $2\pi N_A \sigma^3/3 v_c = 0,4324$) (—); экспериментальные точки: 1 – CO_2 ; 2 – C_2H_6 ; 3 – C_3H_8 ; 4 – н-бутан; 5 – циклогексан; 6 – C_6H_6 ; 7 – пропан; 8 – изобутан; 9 – н-гексан; 10 – CCl_4 .

С учетом (2.5.5) B^* нормируется:

$$B^*(1) = 0, [dB^*/(dT/T_B)]_{T=T_B} = 1. \quad (2.5.7)$$

На рис. 2.5.2 приведено сопоставление экспериментальных данных с расчетами на основании уравнения (2.5.2) с использованием потенциала (6 – 12) Леннарда-Джонса:

$$\epsilon(r) = -\mu/r^6 + \nu/r^n. \quad (2.5.8)$$

Для второго вириального коэффициента удается добиться прекрасного согласия при $9 \leq n \leq 12$.

Использование иных потенциалов межмолекулярного взаимодействия обычно позволяет в равной мере успешно описывать данные по температурной зависимости второго вириального коэффициента.

Помимо потенциала (6 – n) Леннарда-Джонса, можно отметить также модель Сазерленда (рис. 2.5.3)

$$\epsilon(r) = \infty, r < \sigma;$$

$$\epsilon(r) = -c/r^m, r > \sigma. \quad (2.5.9)$$

Такой потенциал соответствует притяжению жестких сфер диаметром σ в соответствии с некоторым степенным законом r^{-m} . Обычно принимают

$$m = 6. \quad (2.5.10)$$

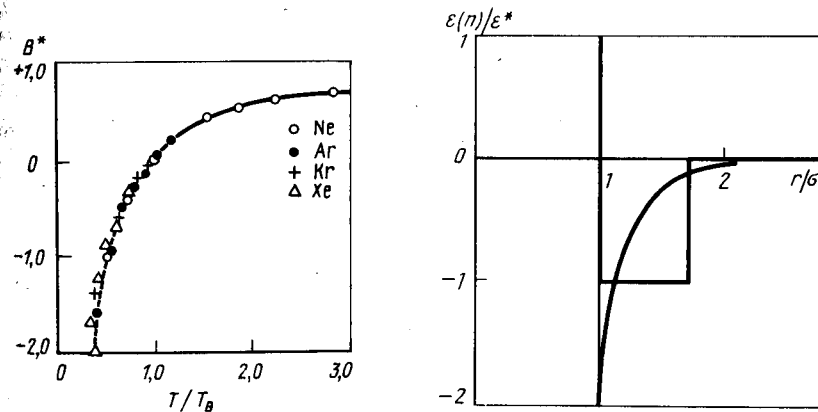


Рис. 2.5.2. Зависимость приведенного второго вириального коэффициента от T/T_B

Рис. 2.5.3. Потенциал типа "прямоугольная яма" (а) и модель Сазерленда (б)

Очень простой, но полезный потенциал межмолекулярного взаимодействия – так называемая "прямоугольная яма":

$$\varepsilon(r) = \infty, r < \sigma; \varepsilon(r) = -\varepsilon^*, \sigma < R\sigma; \varepsilon(r) = 0, r > R\sigma. \quad (2.5.11)$$

Такая модель описывает поведение жестких сфер диаметра σ в прямоугольной яме (отвечающей притяжению) до расстояния $R\sigma$. Она позволяет, хотя и весьма грубо, учесть наличие как притягивательных, так и отталкивательных сил, но содержит три подгоночных параметра (в отличие от потенциалов Леннарда-Джонса или Сазерленда, где достаточно двух).

Согласие с экспериментальными данными для второго вириального коэффициента при использовании всех трех простых потенциалов примерно одного порядка [Гуггенгейм и Мак-Глэшан, 1951].

Более сложные потенциалы обычно содержат четыре параметра [Букингейм и Хорнер, 1947], [Гиршфельдер с сотр., 1954].

На рис. 2.5.2 видно, что нельзя однозначно определить потенциал межмолекулярного взаимодействия, пользуясь только данными по второму вириальному коэффициенту. Если же, наоборот, задаются каким-либо выражением для потенциала, то из температурной зависимости этого коэффициента можно получить все параметры, входящие в модель. Именно так были получены данные в табл. 2.3.1.

Рассмотрим теперь, какую информацию мы можем получить из данных о транспортных свойствах разреженных газов. Можно показать [Гиршфельдер с сотр., 1954], что они позволяют рассчитать так называемые эффективные поперечные сечения процессов. Эти сечения очень чувствительны к виду потенциальной функции. На рис. 2.5.4 приведены данные по температурной зависимости вязкости для неона. Видно, что наилучшего согласия с экспериментом удастся добиться при использовании потенциала (6 – 12) Леннарда-Джонса. Более того, параметры ε^* , r^* , рассчитанные из данных по вязкости, остаются практически неизменными и при описании температурной зависимости второго вириального коэффициента. Этого не удастся добиться, если воспользоваться моделью Сазерленда или потенциалом "прямоугольной ямы". Аналогичные результаты получается для других транспортных свойств и остальных инертных газов. Это сильный аргумент в пользу потенциала (6 – 12) Леннарда-Джонса.

Вместе с тем с повышением температуры при аппроксимации (транспортных) свойств наблюдаются расхождения.

На рис. 2.5.5 приводятся экспериментальные данные по приведенной вязкости [см. определение ν_B в (2.5.6)]

$$\eta (mkT)^{-1/2} \nu_B^{2/3} \quad (2.5.12)$$

результаты расчета в приближении модели Леннарда-Джонса [потенциал (6 – 12)].

По-видимому, истинный потенциал межмолекулярного взаимодействия имеет более жесткую отталкивательную часть и протяженное широкое углубление [Кихара, 1953].

Наконец, мы можем получить информацию из данных о свойствах кристаллов при температуре, близкой к абсолютному нулю. Используя потенциал (n – m) Леннарда-Джонса, потенциальную энергию кристалла при абсолютном нуле можно записать в виде:

$$U = v(C_n/a^n) - \mu(C_m/a^m), \quad (2.5.13)$$

где a – расстояние между ближайшими соседями, C_n, C_m – постоянные, которые рассчитаны для различных типов кристаллических решеток [Леннарда-Джонс и Ингхам, 1925], [Кихара и Кобе, 1952]. Если для доста-

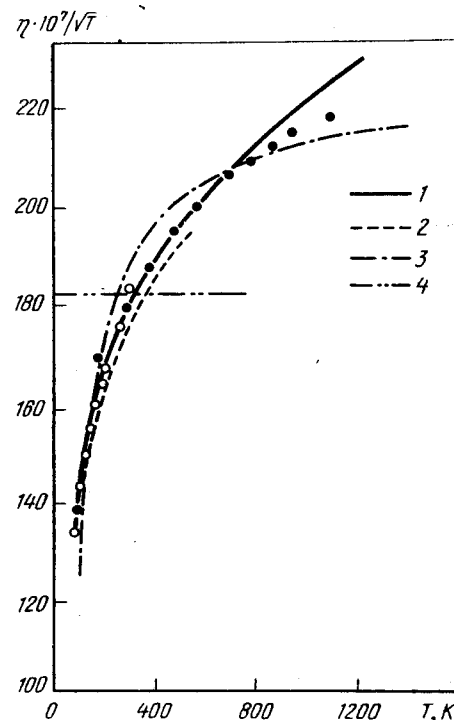


Рис. 2.5.4. Зависимость коэффициента вязкости неона от T , рассчитанного с использованием различных молекулярных моделей [Гиршфельдер с сотр., 1954]: 1 – Леннарда-Джонс; 2 – "прямоугольная яма"; 3 – Сазерленд; 4 – жесткие сферы

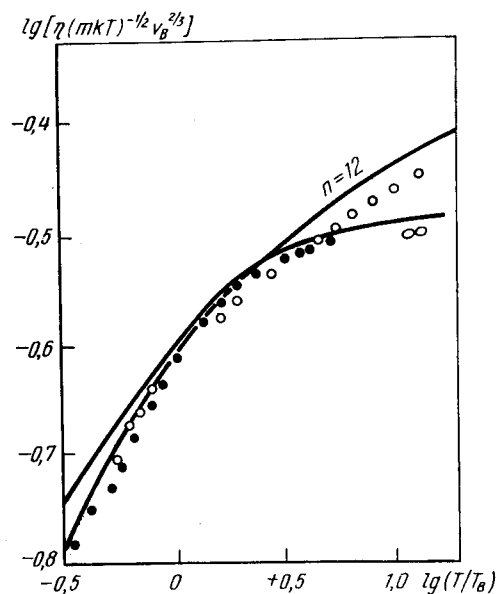


Рис. 2.5.5. Зависимость приведенной вязкости (2.5.12) от T и расчет с использованием потенциала (6 - n) Леннарда-Джонса: 1 - Ne, 2 - Ar

точно тяжелых молекул пренебречь энергией нулевого колебательного уровня (см. гл. 18), то равновесное расстояние определяется формулой:

$$dU/da = 0. \quad (2.5.14)$$

Ясно, что два параметра, входящие в выражение для потенциала межмолекулярного взаимодействия, можно получить из соотношений (2.5.13), (2.5.14), если использовать экспериментальные данные по плотности и теплоту сублимации (экстраполированные к ОК). Дополнительную информацию получим из эксперимента по сжимаемости или энергии нулевого колебательного уровня. Например, подгонка потенциала (6 - n) потенциала Леннарда-Джонса [Корнер, 1948], [Гиршфельдер с сотр., 1954] для неона была осуществлена по данным для второго вириального коэффициента, расстоянию a между ближайшими соседями в кристалле при 0 K и теплоте сублимации кристалла при этой же температуре. При этом получили $n = 12$, $\epsilon^* = 5,01$, $\sigma = 2,82$ Å, что находится в хорошем согласии с результатами табл. 2.3.1 (полученными только на основании данных о втором вириальном коэффициенте). Трехпараметри-

ческие потенциалы (например, Букингема) позволяют добиться лишь незначительного улучшения результатов.

Можно сделать вывод, что среди различных двухпараметрических потенциалов (6 - 12) модель Леннарда-Джонса позволяет при описании простых сферических молекул (типа инертных газов) добиться наилучших результатов.

2.6. СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ СФЕРИЧЕСКИХ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ: ФОРМАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ

Рассмотрим теперь силы взаимодействия в смесях сферических неполярных молекул. Для простоты мы изучим бинарную смесь из компонентов A и B. Тогда будем иметь три взаимодействия $\epsilon_{AA}(r)$, $\epsilon_{AB}(r)$, $\epsilon_{BB}(r)$. Предположим, что каждое из них описывается двухпараметрической функцией

$$\epsilon_{ij}(r) = \epsilon_{ij}^* \phi(r/r_{ij}^*), \quad (2.6.1)$$

где ϕ - универсальная функция, а ϵ_{ij}^* и r_{ij}^* - масштабные факторы, зависящие от типа пары (AA, AB, BB).

В качестве разумного приближения мы можем использовать потенциал (6 - 12) Леннарда-Джонса (2.3.3)

$$\phi(r/r_{ij}^*) = -(r_{ij}^*/r)^6 + 2(r_{ij}^*/r)^{12}. \quad (2.6.2)$$

Одна из основных проблем, которая будет решаться в последующих главах, - определение избыточных термодинамических функций растворов через величины ϵ_{ij}^* и r_{ij}^* из соотношения (2.6.1). Если предположить, что

$$\epsilon_{AA}^* = \epsilon_{AB}^* = \epsilon_{BB}^*, \quad r_{AA}^* = r_{AB}^* = r_{BB}^*, \quad (2.6.3)$$

то все силы взаимодействия одинаковы, и раствор будет совершенным (в пренебрежении квантовыми эффектами, связанными с различием масс молекул). Даже в простейшем рассматриваемом здесь случае избыточные функции будут зависеть от четырех параметров:

$$\epsilon_{AB}^* - \epsilon_{AA}^*, \quad \epsilon_{BB}^* - \epsilon_{AA}^*, \quad r_{AB}^* - r_{AA}^*, \quad r_{BB}^* - r_{AA}^*. \quad (2.6.4)$$

Укажем на частный случай равенства радиусов молекул обоих сортов:

$$r_{AA}^* = r_{AB}^* = r_{BB}^*. \quad (2.6.5)$$

Отклонения от идеальности в этом случае возникают только из-за различий в парциальных энергиях $\epsilon_{ij}(r)$. Полезно ввести следующие обозначения:

$$\delta = \frac{1}{\epsilon_{AA}^*} (\epsilon_{BB}^* - \epsilon_{AA}^*); \quad \epsilon_{BB}^* = \epsilon_{AA}^* (1 + \delta); \quad (2.6.6)$$

$$\theta = \frac{1}{\epsilon_{AA}^*} \left[\epsilon_{AB}^* - \frac{\epsilon_{AB}^* + \epsilon_{BB}^*}{2} \right] \quad (2.6.7)$$

Параметр δ определяет разницу в характере взаимодействия молекул АА и ВВ. Он "нормирован" на ϵ_{AA}^* , чтобы получить малую (по сравнению с единицей) величину. Это обстоятельство будет неоднократно использовано при разложении избыточных функций в ряд по δ и θ . При этом часто достаточно удерживать лишь два члена разложения.

Параметр θ отражает разницу между ϵ_{AB}^* и средним арифметическим ϵ_{AA}^* и ϵ_{BB}^* . Он нормируется делением на ϵ_{AA}^* .

Полезно рассмотреть некоторые конкретные случаи.

1. При описании взаимодействия между сферическим неполярными молекулами различных сортов хорошим приближением является

$$\epsilon_{AB}^{*2} = \epsilon_{AA}^* \epsilon_{BB}^* \quad (2.6.8)$$

Если пренебречь малыми более высокого порядка, то получим

$$\theta = -\delta^2/8. \quad (2.6.9)$$

Мы рассмотрим также случай

$$\epsilon_{AB}^* = (\epsilon_{AA}^* + \epsilon_{BB}^*)/2. \quad (2.6.10)$$

$$\text{Ясно, что здесь } \theta = 0. \quad (2.6.11)$$

Различие между (2.6.9) и (2.6.11) довольно мало. Однако среднее арифметическое соответствует более сильным межмолекулярным взаимодействиям. В тех случаях, когда выполняются правила (2.6.8) и (2.6.9) мы будем говорить о *дисперсионных силах*. В самом деле, эти правила могут быть частично обоснованы с помощью Лондоновской теории дисперсионных сил [Гиршфельдер с сотр., 1954].

2. Если для чистых веществ А и В величины параметров ϵ_{AA}^* и ϵ_{BB}^* одного порядка, а ϵ_{AB}^* от них существенно отличается, на основании (2.6.6) и (2.6.7) получим

$$\delta = 0; \theta > 0. \quad (2.6.12)$$

По аналогии со смесями типа хлороформ-эфир мы будем говорить в этом случае о *дополнительном соединении*.

3. Если энергия взаимодействия пар ВВ существенно больше, чем АВ или АА, то хорошим приближением будет:

$$\epsilon_{AA}^* \approx \epsilon_{AB}^* \ll \epsilon_{BB}^*, \theta = -(|\delta|/2). \quad (2.6.13)$$

4. Наконец, если величина ϵ_{AA}^* гораздо меньше, чем ϵ_{AB}^* или ϵ_{BB}^* , то

$$\epsilon_{BB}^* \approx \epsilon_{AB}^* \gg \epsilon_{AA}^*, \delta = +(|\delta|/2). \quad (2.6.14)$$

Эти четыре граничных случая соответствуют различным соотношениям между избыточными функциями.

Рассмотренные возможности обобщены на схеме:

$$\begin{array}{ccccc} \epsilon_{BB}^* & \epsilon_{BB}^* & \epsilon_{BB}^* & \epsilon_{BB}^* = \epsilon_{AB}^* & \\ & \epsilon_{AB}^* & \epsilon_{AB}^* & & \\ & \epsilon_{AB}^* & \epsilon_{AB}^* & & \\ & & \epsilon_{AB}^* & & \\ & & \epsilon_{AB}^* & & \\ \epsilon_{AA}^* & \epsilon_{AA}^* & \epsilon_{AA}^* = \epsilon_{BB}^* & \epsilon_{AA}^* = \epsilon_{AB}^* & \epsilon_{AA}^* \\ \theta = 0 & \theta = -\delta^2/8 & \delta = 0 & \theta = -\delta^2/2 & \theta = +\delta/2 \end{array}$$

Теперь учтем различия в размерах молекул. Имеющаяся информация о силах взаимодействия между сферическими неполярными молекулами различных размеров не противоречит правилу:

$$r_{AB}^* = \frac{1}{2}(r_{AA}^* + r_{BB}^*), \quad (2.6.15)$$

которое строго выполняется для жестких сфер. Экспериментальные возможности проверки (2.6.15) обсуждаются в разд. 2.7.

Удобно ввести нормированный параметр, учитывающий разницу в размерах молекул:

$$\rho = (r_{BB}^* - r_{AA}^*)/r_{AA}^*. \quad (2.6.16)$$

Как мы увидим ниже, даже малые значения ρ оказывают существенное влияние на знак и величину избыточных функций.

2.7 СИЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСЯХ СФЕРИЧЕСКИХ НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ

Рассмотрим имеющиеся на сегодня экспериментальные данные о взаимодействии между сферическими неполярными молекулами различного типа. Особенно интересны случаи, когда выполняются соотношения (2.6.8), (2.6.15).

Когда речь идет о взаимодействиях между одинаковыми молекулами, информация основывается в основном на изучении термодинамических свойств разреженных газов и их транспортных свойств. Данных о силах взаимодействия в смешанных кристаллах при температурах около 0 К практически нет.

Второй вириальный коэффициент В для бинарной смеси можно записать как [Гиршфельдер с сотр., 1954]:

$$B(T) = x_A^2 B_{AA} + 2x_A x_B B_{AB} + x_B^2 B_{BB} \quad (2.7.1)$$

где B_{AA} , B_{BB} – вторые вириальные коэффициенты, связанные с взаимодействиями AA и BB [определение см. (2.6.2)]. Аналогично B_{AB} определяется как

$$B_{AB} = -\frac{1}{2} \int \{ \exp(-\beta \epsilon_{AB}(r)) - 1 \} d\vec{r} \quad (2.7.2)$$

В принципе из (2.7.1) и (2.7.2) можно вывести закон взаимодействия молекул разноименных типов. Однако второй вириальный коэффициент для смеси зависит не только от характера взаимодействий между молекулами различных сортов, но и от сил, действующих между одинаковыми молекулами. Поэтому нужно пользоваться очень надежными экспериментальными данными о чистых компонентах, чтобы с помощью (2.7.1) получить информацию о $\epsilon_{AB}(r)$. Такие данные сегодня известны лишь для некоторых веществ.

Интересный тест на выполнимость соотношений (2.6.8) и (2.6.15) был предложен в работах [Гуггенгейм и Мак-Глэшан, 1951], [Гуггенгейм, 1952].

Используя (2.6.1), при помощи простого анализа размерностей (2.5.2) и (2.7.2) получаем:

$$B_{ij}/(r_{ij}^*)^3 = \tilde{B}(kT/\epsilon_{ij}^*), \quad (2.7.3)$$

где \tilde{B} – некоторая универсальная функция. С учетом (2.6.8) и (2.6.15) получим для вириального коэффициента B_{AB} :

$$B_{AB}/[(r_{AB}^* + r_{BB}^*)/2]^3 = \tilde{B}[kT/(\epsilon_{AA}^* \epsilon_{BB}^*)^{1/2}]. \quad (2.7.4)$$

Чистые вещества A и B удовлетворяют теореме о соответственных состояниях. Поскольку r_{AA}^* пропорционально критическому объему $v_{A,C}$, а ϵ_{AA}^* – критической температуре $T_{A,C}$ (см. 2.3, 2.5), то можно записать:

$$\frac{B_{AB}}{[0,5(v_{A,C}^{1/3} + v_{B,C}^{1/3})]^3} = B^* \left(\frac{T}{T_{A,C}^{1/2} T_{B,C}^{1/2}} \right). \quad (2.7.5)$$

Здесь B^* – та же универсальная функция, что и в выражениях для вириальных коэффициентов (2.5.4), график которой представлена на рис. 2.5.1 сплошной кривой.

На рис. 2.7.1 приведены экспериментальные значения $B_{AB}/\{1/2(v_{A,C}^{1/2} + v_{B,C}^{1/2})\}^3$ в зависимости от отношения $T/(T_{A,C}^{1/2} T_{B,C}^{1/2})$, а также $B_{AA}/v_{A,C}$ в зависимости от $T/T_{A,C}$ для чистых компонентов. Все точки тесно ложатся на одну кривую.

Результаты такой проверки не зависят от каких-либо предположений о форме потенциальной функции (2.6.1).

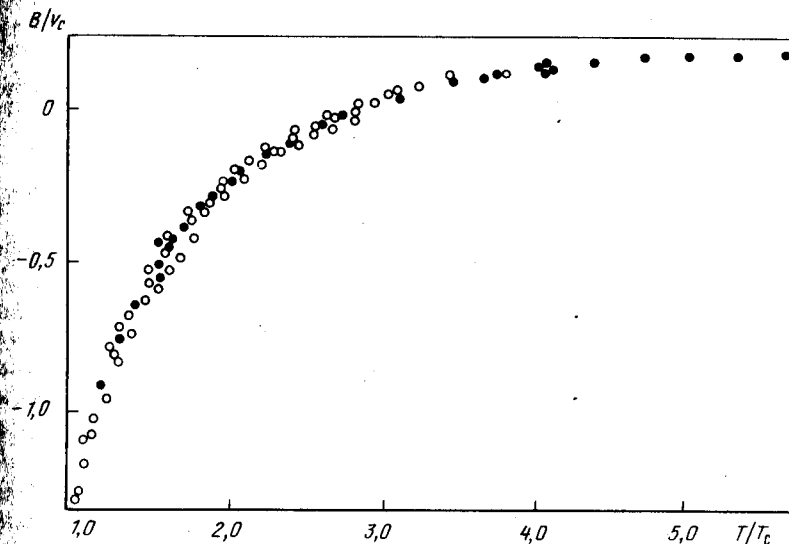


рис. 2.7.1. Зависимость вторых вириальных коэффициентов B_{AA} и B_{AB} , приведенных к помощи уравнений (2.5.4) и (2.7.5); светлые значки – чистые вещества (Kr , He , N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CMe_4), темные – смеси $H_2 - N_2$, $H_2 - CO_2$, $N_2 - O_2$, $N_2 - CO_2$, $CO_2 - O_2$, $CH_4 - C_2H_6$, $N_2 - CO$, $H_2 - C_2H_4$.

Мы хотели бы особо отметить чрезвычайно интересные эксперименты [Вэлброк, 1955] по определению вириальных коэффициентов для бензола, циклогексана и их смесей. Опять подтверждается справедливость предположений (2.6.8) и (2.6.15).

Определенные экспериментальные величины приведенных вириальных коэффициентов (2.5.7) ложатся на кривую рис. 2.7.2, а, полностью совпадающую со сплошной кривой на рис. 2.5.1.

Параметр δ можно оценить из данных о критической точке на основании теоремы о соответственных состояниях. Имеем [Кобе и Линн, 1953]: $\delta = (T_{C, C_6H_6} - T_{C, C_6H_{12}})/T_{C, C_6H_{12}} = 0,0163$. Используя теперь (2.6.8), получаем для θ следующее значение:

$$\theta = -0,00003. \quad (2.7.6)$$

Если мы возьмем, например, величину $\theta = -0,033$, то значения B_{AB} лягут на кривую в. Это подтверждает справедливость (2.6.8) в рассматриваемом случае. Мы вернемся к этому результату при обсуждении теории конформальных растворов в гл. 4.

Можно непосредственно получить B_{AB} при определении объема

смешения двух газов [Эдвардс и Бурбоом, 1953] при заданных давлении и температуре.

Из (2.5.1) и (2.7.1), пренебрегая вкладом вириальных коэффициентов более высокого порядка, можно получить:

$$v^M = v - x_A v_A - x_B v_B = B - x_A B_{AA} - x_B B_{BB} = x_A x_B (2B_{AB} - B_{AA} - B_{BB}), \quad (2.7.6)$$

где v — мольный объем смеси, v_A , v_B — мольные объемы чистых компонентов А, В при тех же температуре и давлении.

Если из данных по сжимаемости чистых газов мы имеем B_{AA} , B_{BB} то используя (2.7.6), несложно определить и B_{AB} . Михелс и Бурбоом сообщают о подобных результатах для целого ряда смесей. При расчетах они предполагают, что для всех трех типов взаимодействия AA , BB и AB можно воспользоваться потенциалом (6 — 12) Леннард-Джонса, а также выполнение (2.6.15). При описании полярных молекул CH_3F используется другое соотношение, которое будет рассмотрено ниже (см. 14.1.11). Из экспериментальных данных по B_{AB} авторы вычислили величины ϵ_{AB}^* и сопоставили с расчетом на основании (2.6.8). Результаты приведены в табл. 2.7.1.

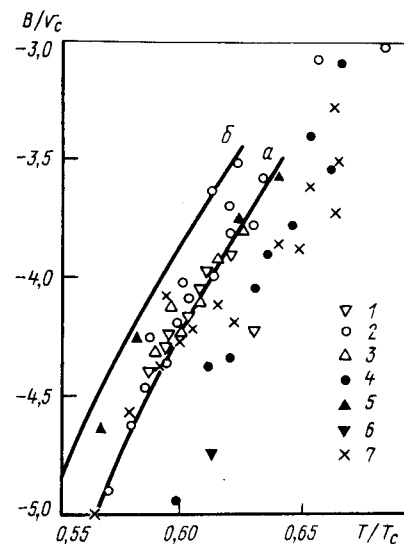


Рис. 2.7.2. Зависимость вторых вириальных коэффициентов для бензола (1, 4, 5, 6, 7), циклогексана (2) и их смеси (3), приведенных по (2.5.4) и (2.5.7) от приведенной температуры по данным разных авторов

Для полярных молекул CH_3F наблюдается большое расхождение между расчетами и экспериментом. Для остальных веществ согласие можно считать удовлетворительным, особенно если учесть значительную экспериментальную погрешность в определении ϵ_{AB}^* по методу Михелса и Бурбоома [1953].

Рассмотрим теперь кратко информацию, получаемую из данных q

Таблица 2.7.1. Значения ϵ_{AB}^* , полученные из данных по изменению объема при смешении [Михелс и Бурбоом, 1953]

Газ	$\epsilon_{AB}^* \cdot 10^9$ Дж			Газ	$\epsilon_{AB}^* \cdot 10^9$ Дж		
	эксперимент	из (2.6.8)	из (14.1.11)		эксперимент	из (2.6.8)	из (14.1.11)
$\text{N}_2 - \text{H}_2$	76	72,7	—	$\text{CO}_2 - \text{H}_2$	123,4	103	—
$\text{N}_2 - \text{CO}_2$	184,5	185	—	$\text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}_2$	114,4	105,3	—
$\text{N}_2 - \text{CH}_3\text{F}$	215,0	194,6	221	$\text{CO} - \text{N}_2$	135,8	135,3	—
$\text{CO}_2 - \text{CH}_3\text{F}$	355,3	273	291	$\text{CO} - \text{CH}_3\text{F}$	237,0	199	228

транспортных свойствах. Любое из них (теплопроводность, вязкость) в принципе можно использовать для оценки характера взаимодействий между молекулами различных сортов. Однако здесь возникают те же трудности, что и в случае с вириальными коэффициентами. Наблюдаемые свойства зависят как от взаимодействий между различными, так и однотипными молекулами, и поэтому необходимы очень надежные экспериментальные данные. Единственное исключение — это коэффициент диффузии [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954], зависящий в первом приближении только от взаимодействия между разноименными молекулами. Это означает, что изучение температурной зависимости коэффициента диффузии — наилучший метод определения силовых констант ϵ_{AB}^* , γ_{AB}^* . К сожалению, на сегодняшний день такие экспериментальные данные практически отсутствуют.

Поэтому обычная процедура для неполярных молекул заключается в использовании соотношений (2.6.8), (2.6.15) и последующем сопоставлении данных расчета и эксперимента. Подобный метод систематически используется Гиршфельдом с сотр. Согласие обычно получается вполне удовлетворительным.

Роулинсон и Таупли предложили два прямых метода проверки выполнимости (2.6.8), (2.6.15). В первом из них рассматривается вязкость бинарной смеси похожих газов, причем слово "похожие" понимается в следующем смысле.

Предположим, что массу B можно записать в виде:

$$M_B = M_A(1 + \delta M), \quad (2.7.7)$$

где δM — малая величина, более высокими степенями которой можно пренебречь. То же должно выполняться для молекулярных диаметров и потенциалов взаимодействия. Тогда "избыточная вязкость" $\eta - x_A \eta_A - x_B \eta_B$ должна быть линейной функцией величин

$$(1/r_{AA}^*)[r_{AB}^* - (1/2)(r_{AA}^* + r_{BB}^*)] \text{ и } (1/\epsilon_{AA}^*)[\epsilon_{AB}^* - (1/2)(\epsilon_{AA}^* + \epsilon_{BB}^*)].$$

Измерения для пяти неполярных жидкостей с мало отличающимися массами, диаметрами и энергиями показали, что соотношения (2.6.8) (2.3.15) выполняются с точностью 1,5 %.

Второй метод основан на сопоставлении коэффициентов самодиффузии чистых газов с коэффициентами диффузии в смесях. Этот метод очень похож на процедуру Гуггенгейма и Мак-Глэшана.

В заключение можно сказать, что уравнения (2.6.8) и (2.6.15), по-видимому, достаточно хорошо описывают поведение неполярных молекул. Однако дать надежные оценки пока трудно — необходима дальнейшая экспериментальная работа.

Глава 3. ПРОСТАЯ РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ

3.1. ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

Мы приступаем к изучению статистической механики жидких растворов. В начале будет рассмотрена так называемая "классическая" модель раствора. В ее разработке принимало участие большое количество авторов [Портер, 1920], [Ван Лаар и Лоренц, 1925], [Гайтлер, 1926], [Гильдебранд, 1929], [Гуггенгейм, 1935], [Фаулер и Гуггенгейм, 1939], [Гильдебранд и Скотт, 1949]. Однако наибольший вклад в развитие проблемы сделал Гуггенгейм, написавший великолепную монографию "Смеси". Мы увидим, однако, что такая модель недостаточна для корректного описания термодинамических функций растворов. Несмотря на это, модель чрезвычайно интересна, поскольку при ее разработке ставились такие важные вопросы, как проблема "порядок — беспорядок", расчет комбинационного фактора для растворов молекул существенно различных размеров. Эти же вопросы возникают и при использовании более сложных моделей. По этой причине изучение статистической механики растворов мы начинаем именно с данной модели.

Перечислим основные допущения модели:

1. Мы будем пользоваться решеточной моделью. Иначе говоря, предполагается, что движение молекул сводится лишь к колебаниям вокруг некоторых равновесных положений. Это безусловно верно для твердых растворов, но является весьма грубым предположением для жидкостей. Однако исследования жидкостей методом дифракции рентгеновских лучей показали, что характер ближнего порядка приблизительно одинаков как в жидкостях, так и в твердых телах.

В самом деле, объем на одну частицу в жидкой фазе около точки плавления лишь ненамного ($\approx 10\%$) больше, чем в твердых телах. Основное различие в том, что число ближайших соседей имеет четко определенную величину в кристаллах, тогда как для жидкостей можно говорить лишь о некоторых средних значениях. Кроме того, в жидкостях есть только ближний порядок атомов и нет дальнего (как в твердых кристаллических телах).

Флуктуации характерных расстояний между ближайшими молекулами в жидкостях быстро возрастают по близости от критической точки, где решеточная модель обычно становится неприменимой.

2. Мы будем рассматривать системы, для которых возможно проведение факторизации суммы по состояниям [см. (2.1.9)]. Внутренняя сумма по состояниям Z_{int} не зависит от объема, а свободная энергия смешения зависит только от конфигурационной суммы по состояниям Q (2.1.13), включающей в себя потенциальную энергию $U(r_1, \dots, r_N)$. Дальнейшее упрощение заключается в разбиении U на два независимых члена. Один представляет собой энергию системы, когда каждая молекула находится в равновесии в центре своей ячейки. Мы будем называть этот член "энергией решетки", или решеточной энергией. Второй учитывает вклад от движения молекул вокруг своих положений равновесия. Соответствующие суммы по состояниям обозначим Q_{latt} и Q_{vibr} . Нужно подчеркнуть, что рассматриваемые здесь колебания связаны с относительным перемещением центров масс молекул. Тогда можно записать:

$$Q = Q_{latt} Q_{vibr}. \quad (3.1.1)$$

В этой модели предполагается, что от состава системы зависит только Q_{latt} , а Q_{vibr} при смешении не меняется.

Позднее мы покажем, однако, что это предположение не справедливо.

3. Решетка рассматривается как жесткая. Мы не принимаем во внимание изменений межмолекулярных расстояний при смешении

$$vM = vE = 0. \quad (3.1.2)$$

Равным образом не учитывается и термическое расширение решетки. Мы опять-таки увидим, что и это предположение выполняется только при очень низких температурах и что изменения расстояний в решетке с составом дают важный вклад в избыточные функции.

4. Каждой молекуле в решетке соответствует свое положение равновесия.

Выполнение этих допущений приводит [Гуггенгейм, 1935] к образованию строго регулярного раствора¹.

Если не учитывать последнее допущение, а наоборот, предположить, что некоторые молекулы могут занимать в решетке целый ряд ближайших позиций, то получим стандартный метод рассмотрения полимеров.

Вначале мы рассмотрим смеси молекул одинакового размера (3.2 — 3.4), а затем — статистическую теорию полимеров (3.5 — 3.7).

3.2. СТРОГО РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Мы будем изучать бинарную смесь, содержащую N_A молекул сорта A и N_B сорта B в решетке из $N = N_A + N_B$ позиций с координационным числом z . Каждая молекула имеет z ближайших соседей; общее число пар таких молекул равно $1/2 zN$, причем пары возможных трех типов — AA , AB , BB . Мы будем обозначать их количества через N_{AA} , N_{AB} , N_{BB} . Суммируя по всем соседям A молекул сорта A , получим

$$zN_A = 2N_{AA} + N_{AB}$$

и аналогично

¹ Название "регулярные растворы" было предложено [Гильдебранд, 1929] для описания смесей с нулевой избыточной энтропией (по данным эксперимента). Термин же, предложенный Гуггенгеймом, обозначает некоторый гипотетический класс смесей, удовлетворяющих предположениям 1 — 4.

$$zN_B = 2N_{BB} + N_{AB} \quad (3.2.1)$$

Предположим, далее, что каждой паре молекул AA соответствует энергия взаимодействия u_{AA} , паре BB — u_{BB} и AB — u_{AB} . Если обозначить через a расстояние между ближайшими соседями, то, используя (2.3.1), имеем:

$$u_{AA} = \varepsilon_{AA}(a); \quad (3.2.2)$$

аналогично — для пар AB и BB . Мы будем здесь пренебрегать взаимодействиями молекул, не являющихся ближайшими соседями. В результате для энергии решетки получим

$$E_{latt} = N_{AA}u_{AA} + N_{AB}u_{AB} + N_{BB}u_{BB} \pm 1/2zN_Au_{AA} + 1/2zN_Bu_{BB} + N_{AB}(u_{AB} - 1/2u_{AA} - 1/2u_{BB}), \quad (3.2.3)$$

где использовано (3.2.1).

Все величины u_{AA} , u_{AB} , u_{BB} зависят только от расстояния a между ближайшими соседями.

Используя первое предположение, заметим, что $1/2zN_Au_{AA}$ есть энергия решетки чистого компонента A , поскольку по предположению a не меняется при смешении. В результате

$$E_{latt} = E_{AA} + E_{BB} + N_{AB}(u_{AB} - 1/2u_{AA} - 1/2u_{BB}) = E_{AA} + E_{BB} + N_{AB}\omega. \quad (3.2.4)$$

Здесь $\omega = u_{AB} - 1/2(u_{AA} + u_{BB})$ — энергия смешения при образовании пар молекул AB ; E_{AA} , E_{BB} — энергии решеток чистых веществ A и B . Энергия решетки смеси зависит от N_{AB} .

Сумма по состояниям для решетки может быть записана в виде:

$$Q_{latt} = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp \{ -\beta(E_{AA} + E_{BB} + N_{AB}\omega) \} = \exp \{ -\beta(E_{AA} + E_{BB}) \} \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp(-\beta N_{AB}\omega), \quad (3.2.5)$$

где $g(N_A, N_B, N_{AB})$ — число сочетаний из N_A молекул сорта A и N_B сорта B такое, что всего можно образовать N_{AB} пар AB из ближайших соседей. Свободная энергия смешения в этой модели изменяется только за счет Q_{latt} (см. предположение 4 в 3.1). Вклад решеточной суммы по состояниям в свободную энергию смеси выражается соотношением [см. (2.1.4)]:

$$-kT \ln Q_{latt} = E_{AA} + E_{BB} - kT \ln \left\{ \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp(-\beta N_{AB}\omega) \right\}. \quad (3.2.6)$$

Вычитая соответствующие вклады, которые дают чистые компоненты, получаем свободную энергию смешения:

$$F^M = -kT \ln \left\{ \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp(-\beta N_{AB}\omega) \right\}. \quad (3.2.7)$$

Из этого уравнения мы можем получить и все остальные термодинамические функции смеси, используя методы, описанные в гл. 1.

В настоящее время не существует достаточно строгих методов подсчета $g(N_A, N_B, N_{AB})$ за исключением некоторых специальных случаев (см. 3.3, 3.4 и гл. 6, 2). Вместе с тем существует ряд хороших приближений, вполне достаточных для наших целей.

$$\text{Отметим прежде всего, что } \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = (N_A + N_B)! / N_A! N_B! \quad (3.2.8)$$

Данная сумма равна числу способов, которыми можно разместить N_A молекул A и N_B молекул B в решетке с $N = N_A + N_B$ мест.

Отсюда следует, что если в (3.2.7) положить $\omega = 0$, получим

$$F^M = -kT \ln (N! / N_A! N_B!). \quad (3.2.9)$$

Получено выражение для свободной энергии совершенного раствора (см. 1.4). Таким образом, равенство $\omega = 0$ является достаточным условием образования идеального раствора. Однако следует отметить, что сделанный вывод справедлив только в рамках настоящей модели. Ниже мы увидим (см. главы 8 — 11), что даже при выполнении условия $\omega = 0$ раствор может и не быть идеальным.

Вторым интересным свойством является

$$N_{AB}^* = \frac{\sum_{N_{AB}} N_{AB} g(N_A, N_B, N_{AB})}{\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB})} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B}, \quad (3.2.10)$$

где N_{AB}^* — среднее значение N_{AB} . Оно практически равно значению N_{AB} при случайном смешении¹, так как именно этот процесс вносит преобладающий вклад в суммы (3.2.10) [Кирквуд, 1938]. В этом случае не существует корреляции между расположением атомов в ближайших позициях (например, I и II) решетки. Таким образом, вероятность расположения атома A в позиции I равна $N_A / (N_A + N_B)$, а вероятность расположения атома B в позиции II — $N_B / (N_A + N_B)$. Следовательно, вероятность $I)B(II) = N_A N_B / (N_A + N_B)^2$, аналогично — вероятность $B(I)$ и $A(II)$.

Таким образом, вероятность того, что пара мест (I), (II) даст вклад в величину N_{AB} равна $2 N_A N_B / (N_A + N_B)^2$.

Эту величину следует умножить на общее число пар соседних мест, равное $1/2 z(N_A + N_B)$. В соответствии с (3.2.10) получим окончательно:

$$N_{AB}^* = (1/2) z (N_A + N_B) [2 N_A N_B / (N_A + N_B)^2] = z N_A N_B / (N_A + N_B).$$

Третье полезное свойство заключается в возможности с достаточной

¹ Имеется в виду отсутствие ближнего порядка в смеси — как топологического, так композиционного. Прим. ред.² По вопросу о моделях растворов см. также: Деве-ро О.Ф. Проблемы металлургической термодинамики: Пер. с англ. — М.: — Металлургия, 1986. Прим. ред.

степенью точности заменить сумму в (3.2.8) на ее максимальный член, отвечающий случайному распределению частиц. Поэтому¹ $N_{AB} = N_{AB}^*$,

$$g(N_A, N_B, N_{AB}^*) = N! / N_A! N_B! \quad (3.2.11)$$

Теперь мы можем ввести так называемое нулевое приближение. Оно заключается в замене в (3.2.7) N_{AB} на его значение при случайном смешении N_{AB}^* . Более подробно предпосылки, лежащие в основе этого приближения, будут рассмотрены в 3.3. Используя (3.2.10), (3.2.11), получаем:

$$F^M = -kT \ln(N! / N_A! N_B!) + N_{AB}^* \omega = +kT [N_A \ln x_A + N_B \ln x_B] + z \omega N_A N_B (N_A + N_B). \quad (3.2.12)$$

Первый член — это значение F^M для совершенного раствора. Второй дает избыточную свободную энергию. Таким образом, на моль (см. 1.6) при нулевом давлении:

$$g^E = f^E = z \omega x_A x_B \quad (3.2.13)$$

и

$$h^E = e^E = z \omega x_A x_B, \quad (3.2.14)$$

$$s^E = 0. \quad (3.2.15)$$

Таким образом, избыточная свободная энергия в этой модели возникает за счет чисто "энергетических" причин. Она точно равна изменению решеточной энергии смешения, причем объем предполагается постоянным. Избыточная свободная энергия, возникающая за счет отклонений от закона Рауля, должна быть равна теплоте смешения, определяемой, например, прямыми калориметрическими экспериментами. Ниже мы увидим (гл. 11), что этот вывод противоречит существующим экспериментальным данным, которые свидетельствуют о приблизительном равенстве вкладов теплоты смешения и энтропии в общую величину избыточной свободной энергии.

Рассмотрим теперь более детально проблему порядка — беспорядка, возникающую в связи с подсчетом комбинационного фактора $g(N_A, N_B, N_{AB})$.

3.3. КВАЗИХИМИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Ясно, что нулевое приближение, использованное в 3.2 и соответствующее совершенно случайному распределению молекул, не может быть верным. Различия в энергиях взаимодействия будут приводить к

¹ Приведенный вывод аналогичен данному Майером и Майер (1940).

реализации распределений, снижающих полную энергию решетки. Как следствие, истинное среднее значение N_{AB} будет больше или меньше, чем рассчитанное по (3.2.10). Другими словами, отличие ω от нуля приведет к возникновению определенного упорядочения во взаимном расположении молекул. Прежде чем переходить к количественным расчетам, рассмотрим возможную поправку по порядку величины.

Используя определение ω (3.2.4) и (3.2.2), получим:

$$\omega = \varepsilon_{AB}(a) - \frac{1}{2} [\varepsilon_{AA}(a) + \varepsilon_{BB}(a)]. \quad (3.3.1)$$

Предположим, что для каждого из трех парциальных взаимодействий AA , AB и BB выполняется двухпараметрический закон взаимодействия (2.3.2), а размеры молекул равны ($r_{AA} = r_{AB} = r_{BB}$). Тогда с учетом определения (2.6.7) параметра θ :

$$\omega = \left[\varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \varphi \left(\frac{a}{r^*} \right) = \theta \varepsilon_{AA} \varphi \left(\frac{a}{r^*} \right). \quad (3.3.2)$$

Мы видим, что параметр ω пропорционален θ . Выражения для избыточных функций в нулевом приближении таковы:

$$\begin{cases} g^E = h^E = \theta z \varepsilon_{AA} \varphi \left(\frac{a}{r^*} \right) x_A x_B = \theta z u_{AA} x_A x_B \\ s^E = 0 \end{cases} \quad (3.3.3)$$

где $1/2 z u_{AA}$ — энергия решетки чистого компонента A в расчете на одну молекулу. Можно ожидать, что при учете неслучайного характера распределения в эти выражения нужно внести поправки, как минимум пропорциональные θ^2 . Но мы уже убедились, что в случае неполярных сферических молекул θ весьма мало (порядка δ^2) [см. (2.6.9), (2.6.11)]. Поэтому можно предполагать, что в тех случаях, когда подобная модель раствора вообще применима, поправкой на упорядочение в избыточных функциях g^E и h^E можно пренебречь.

Другое ограничение на параметр ω , которые мы обязаны иметь в виду, связано с критическими явлениями. Используя термодинамические условия (1.7.2), имеем в нулевом приближении [см. (1.7.4) — (1.7.6)]:

$$x_A = x_B = 1/2, \quad kT_c = (1/2) \omega z. \quad (3.3.4)$$

Отсюда имеем верхний предел для

$$z \omega / kT < z \omega / kT_c = 2. \quad (3.3.5)$$

Разработан целый ряд интересных методов для решения проблемы порядок — беспорядок при смешении. Мы перечислим их в гл. 4. Здесь же лишь коротко опишем так называемую квазихимическую модель [Гугенгейм, 1952]. Если бы мы могли предположить, что число configura-

ций, соответствующее данному значению N_{AB} (а также N_{AA} , N_{BB}) можно рассчитывать, пренебрегая взаимодействием между молекулами, то для $g(N_A, N_B, N_{AB})$ получили бы:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{[(1/2)z/N]!}{N_{AA}!(N_{AB}/2)!(N_{AB}/2)!N_{BB}} \quad (3.3.6)$$

В числителе имеем общее число пар: $(1/2)zN = (1/2)z(N_A + N_B)$.

В знаменателе имеем два сомножителя $(N_{AB}/2)!$. Это означает, что рассматриваются различные перестановки AB и BA .

Различные пары атомов связаны условиями (3.2.1). Подсчет по формуле (3.3.6), несомненно, приводит к завышенной оценке для числа различных пар, поскольку при этом не учитывается их взаимное влияние. Если мы рассмотрим двухмерную квадратную решетку (рис. 3.3.1), то

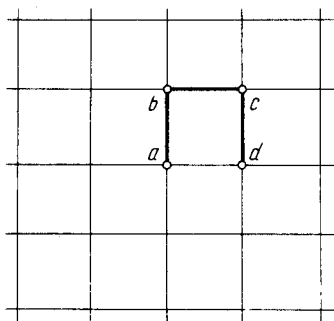


Рис. 3.3.1. Соприкосновение соседних пар в решетке

сразу увидим, что четыре пары ab , bc , cd , da не являются независимыми: если зафиксировать атомные конфигурации ab , bc , cd , то это автоматически определяет атомный состав и ориентацию четвертой пары. Очевидно, что то же самое справедливо и в отношении трехмерных решеток. По этой причине рассчитанная согласно (3.3.6) сумма по N_{AB} дает завышенное значение. Основная идея квазихимической модели заключается в устранении этой ошибки путем домножения (3.3.6) на не зависящий от N_{AB} коэффициент (N_A, N_B) так, чтобы получалось правильное значение, предсказываемое уравнением (3.2.8).

Разумеется, подобный подход является полуэмпирическим, поскольку невозможно *a priori* предсказать, какую именно аппроксимацию нужно использовать. Мы вернемся к этому вопросу в 3.4.

Используя указанную процедуру, имеем на основании (3.3.6):

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = h(N_A, N_B) \frac{[(1/2)z(N_A + N_B)]!}{[(zN_A - N_{AB})/2]![(N_{AB}/2)]^2[(zN_B - N_{AB})/2]!} \quad (3.3.7)$$

Для N_{AB} возникает максимальный член, отвечающий случайному распределению [см. (3.2.10)]. Таким образом, используя (3.2.11), видим, что условие нормировки таково:

$$\frac{N!}{N_A!N_B!} = h(N_A, N_B) \frac{[(1/2)z(N_A + N_B)]!}{[(zN_A - N_{AB})/2]![(N_{AB}/2)]^2[(zN_B - N_{AB})/2]!} \quad (3.3.8)$$

Это условие позволяет определить $h(N_A, N_B)$.

Теперь можно выписать выражение для комбинационного фактора в явной форме:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{N!}{N_A!N_B!} \frac{[(zN_A - N_{AB})/2]![(N_{AB}/2)]^2[(zN_B - N_{AB})/2]!}{[(zN_A - N_{AB})/2]![(N_{AB}/2)]^2[(zN_B - N_{AB})/2]!} \quad (3.3.9)$$

Рассчитаем решеточную сумму по состояниям [см. (3.2.7)]:

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp(-\beta N_{AB} \omega). \quad (3.3.10)$$

Как обычно, мы заменим эту сумму на ее максимальный член:

$$g(N_A, N_B, \bar{N}_{AB}) \exp(-\beta \bar{N}_{AB} \omega), \quad (3.3.11)$$

где \bar{N}_{AB} определяется из соотношения

$$\frac{\partial}{\partial N_{AB}} [g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp(-\beta N_{AB} \omega)] = 0, \quad N_{AB} = \bar{N}_{AB}. \quad (3.3.12)$$

Если при расчете $g(N_A, N_B, N_{AB})$ мы используем выражение (3.3.9), то получим:

$$1/2 \ln(zN_A - \bar{N}_{AB}) + 1/2 \ln(zN_B - \bar{N}_{AB}) - \ln \bar{N}_{AB} - \beta \omega = 0 \quad (3.3.13)$$

или

$$\bar{N}_{AB}^2 / (zN_A - \bar{N}_{AB}) = \exp(-2\beta \omega). \quad (3.3.14)$$

Поскольку 2ω — это энергия, которую необходимо затратить для замены пар AA и BB на две пары AB , полученное выражение точно совпадает с законом действующих масс в химических реакциях. Здесь различные химические вещества заменяются на различные пары. По этой причине метод получил название квазихимического приближения.

Число пар N_{AB} [см. (3.3.14)] будет уменьшаться, если $\omega > 0$ (тенденция к фазовому расслоению) и увеличиваться в противоположном случае (тенденция к образованию чередующихся упорядоченных пар AB). Обычно в случае неполярных, сферических молекул $\omega > 0$, что следует из (3.3.2), (3.3.3) и (2.6.9) при учете отрицательного знака энергии решетки (для чистых конденсированных компонентов при нормальном давлении основную роль играют силы притяжения). Используя верхний предел

(3.3.5), видим, что для системы при температуре выше критической получается ($\omega > 0$)

$$\beta\omega < 2/z, \quad (3.3.15)$$

где z порядка 10. Можно провести разложение экспоненты в правой части (3.3.14) в ряд и удержать только линейный по $\beta\omega$ член. Это дает:

$$\bar{N}_{AB} = N_{AB}^* (1 - 2x_A x_B \beta\omega). \quad (3.3.16)$$

Рассмотрим теперь модифицированные выражения для избыточных функций. Заменяя (3.2.7) на соответствующий максимальный член, имеем для свободной энергии смешения:

$$F^M = -kT \ln(N_A, N_B, \bar{N}_{AB}) + \bar{N}_{AB} \omega, \quad (3.3.17)$$

где \bar{N}_{AB} определяется выражением (3.3.14).

Избыточная свободная энергия равна [см. (3.3.9)]:

$$F^E = -kT \ln(N_A, N_B, \bar{N}_{AB}) + kT \ln(N! / N_A! N_B!) + \bar{N}_{AB} \omega. \quad (3.3.18)$$

Это выражение записано в неявном виде, поскольку \bar{N}_{AB} определяется квазихимическим приближением (3.3.14). Однако легко разложить βF^E в ряд по степеням $\beta\omega$. Мы удержим при этом члены до $(\beta\omega)^2$ включительно¹. Тогда проще всего представить βF^E в виде

$$\beta F^E = \beta F^{E*} + \beta \left(\frac{\partial F^E}{\partial N_{AB}} \right)_{N_{AB}^*} (\bar{N}_{AB} - N_{AB}^*) + \frac{\beta}{2} \left(\frac{\partial^2 F^E}{\partial N_{AB}^2} \right)_{N_{AB}^*} (\bar{N}_{AB} - N_{AB}^*)^2, \quad (3.3.19)$$

где F^{E*} — величина избыточной свободной энергии в нулевом приближении (3.2.13). Поскольку член $(\partial \ln g / \partial N_{AB})_{N_{AB}^*}$ с очевидностью исчезает (при $N_{AB} = N_{AB}^*$ имеем максимум распределения), то получаем:

$$\beta (\partial F^E / \partial N_{AB})_{N_{AB}^*} = \beta\omega. \quad (3.3.20)$$

Так как это уже член первого порядка по $\beta\omega$, мы можем использовать (3.3.16). Расчет второй производной в (3.3.19) также проводится непосредственно. Окончательный результат таков

$$\beta F^E = x_A x_B \beta z \omega (1 - x_A x_B \beta\omega). \quad (3.3.21)$$

Избыточная энтропия:

$$s^E/k = -x_A^2 x_B^2 z (\beta\omega)^2 < 0. \quad (3.3.22)$$

¹Разложение вплоть до $(\beta\omega)^6$ [Гуггенгейм, 1952].

Таким образом, поправки на неслучайный характер смешения оказываются очень маленькими. Даже при $\beta z \omega = 2$, поправочный коэффициент (βF^E) достигает лишь величины

$$1 - x_A x_B \beta\omega = 1 - (1/4)(2/z) \approx 1 - 1/20. \quad (3.3.23)$$

При настоящем уровне развития статистической теории смесей такими поправками к избыточным функциям можно спокойно пренебречь.

Отрицательный знак избыточной энтропии — не исключение, а общая закономерность. В самом деле, отклонения от случайного характера распределения могут приводить лишь к уменьшению числа возможных конфигураций. Однако в целом ряде случаев (см. гл. 11) избыточная энтропия положительна и по абсолютной величине гораздо больше, чем оценка на основании (3.3.22). Это сильный довод против расчета избыточной энтропии на основе моделей с упорядочением.

3.4. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ПРОБЛЕМЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ — РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

В 3.3 при рассмотрении этого вопроса мы использовали квазихимическое приближение. Мы выбрали этот метод, поскольку он дает "интуитивное" представление о взаимосвязи параметра ω и числа пар N_{AB} . Вместе с тем квазихимическое приближение, будучи основанным на догадке о виде функции $g(N_A, N_B, N_{AB})$, нуждается в сопоставлении с более точными методами.

Последнее можно разбить на две группы: в первую входят методы, связанные с представлением решеточной суммы по состояниям (3.3.10), либо в виде разложения в ряд по степеням $\beta\omega$ (высокотемпературное разложение), либо по степеням kT/ω (низкотемпературное разложение). К сожалению, в окрестностях критической точки такие ряды сходятся очень медленно [Кирквуд, 1938], [Рашбрук, 1953], [Тер-Хаар, 1954].

С другой стороны, в 3.3 мы представили результаты квазихимического подхода в виде разложений в ряды по степеням $\beta\omega$. Сопоставление с точным рассмотрением показывает [Гуггенгейм, 1952], что коэффициент при $(\beta\omega)^3$ рассчитывается правильно, однако уже для $(\beta\omega)^4$ и последующих членов появляется существенная ошибка. Это означает, что квазихимическое приближение полезно лишь для небольших степеней $\beta\omega$.

Был разработан точный метод учета упорядочения [Крамерс и Ванье, 1941], используя который удалось получить замкнутые решения задачи расчета упорядочения на двумерных решетках [Онзагер, 1944], [Хаутаннелль, 1950], [Ванье, 1950], [Каду и Варду, 1952], [Тер-Хаар, 1954]. В наши намерения не входит углубление в детали. Мы лишь хотели бы подчеркнуть, что рассмотрение Онзагера дает возможность получать точные выражения для комбинационного фактора в случае квадратной плоской решетки, считая $N_A = N_B$ [Пригожин, Саролеа и Ван-Хов, 1952]. Эти результаты легко сопоставить с квазихимическим приближением (рис. 3.4.1).

Из рис. 3.4.1 видно, что квазихимическое приближение удовлетво-

рительно в области, отвечающей полному беспорядку ($g^{1/4} \approx 2$), но дает сильно заниженные значения для комбинационного фактора упорядоченных систем ($g^{1/4} \rightarrow 1$). Отметим, что Пригожину, Саролеа и Ван-Хову

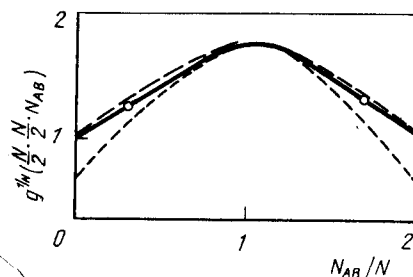


Рис. 3.4.1. Определение зависимости комбинационного фактора от N_{AB}/N : 1 – точное выражение для квадратной плоской решетки; 2 – квазихимическое приближение; 3 – модифицированное квазихимическое приближение [Пригожин, Саролеа, ван Хов, 1952]

удалось развить более совершенное квазихимическое приближение для любых значений N_{AB}/N , но здесь мы его использовать не будем.

Можно также отметить очень интересный метод, дающий хорошие результаты несмотря на свою простоту [Кикучи, 1951, а, в], [Курата, Кикучи и Ватари, 1953], [Хийманс и Де Бур, 1955, а, в, с].

В этой книге мы будем обычно пренебрегать вкладом процессов упорядочения и предполагать, что смешение носит случайный характер. В самом деле, в 3.3 мы видели, что соответствующий вклад в избыточную свободную энергию и другие избыточные функции весьма мал. В любом случае его будет легко учесть в выражениях, которые мы получим в последующих главах (см., например, гл. 9, 10, 17). Однако надо отметить, что при решении целого ряда проблем вклад упорядочения бывает существенным. Именно это имеет место при расчете критической температуры фазового расслоения и соответствующей линии сосуществования двух фаз (жидкой и твердой). Ниже показано, как велика ошибка при расчете упорядочения для квадратной плоской решетки в критической области:

	Нулевое приближение	Квазихимическая модель	Точное решение [Онзагер, 1944]
$\omega/kT_c \dots\dots$	0,50	0,69	0,88

Такие величины зависят от частных производных избыточной свободной энергии по молярным долям [см. (1.7.2)], которые очень чувствительны к процессам упорядочения. В частности, вопрос о природе сингулярности в критической точке требует точного решения соответ-

ствующей комбинаторной задачи. Эти проблемы, все еще ожидающие своего общего решения, не будут затрагиваться в данной книге ¹.

Перед тем, как мы оставим эту тему, следует отметить еще подход Гуггенгейма [Гуггенгейм, 1948, 1949, 1952]. Чтобы добиться согласия между расчетами в приближении простой решеточной модели и экспериментальными данными, он предложил использовать квазихимическое уравнение (3.3.14) для определения ω . Тогда этот параметр можно рассматривать как зависящий от температуры; Гуггенгейм предложил называть его кооперативной свободной энергией. По сути он рассматривается при таком подходе как подгоночный параметр, определяемый из эксперимента.

Мы не будем следовать по этому пути, поскольку наша цель заключается не в представлении экспериментальных данных с помощью наборов "подходящих" переменных, а в определении свойств смесей из данных о свойствах молекул.

3.5. МОЛЕКУЛЫ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ²

Теперь мы будем рассматривать смеси различных молекул несколькими методами. Предположим, что молекулы могут занимать в квазирешетке целый ряд соседних позиций. Мы будем называть такую молекулу, занимающую l мест, l -мером. Первые три допущения, сделанные в 3.1, сохраняются, четвертое заменяется на следующее: каждый l -мер разбивается на l элементов или субмолекул, и каждая из последних занимает в квазирешетке одно место. Мы будем предполагать также, что потенциальная энергия разбивается на сумму вклада от пар соседних элементов (или молекул в случае мономеров), каждый из которых занимает одно место.

Иначе говоря, энергия определяется через сумму всех парных взаимодействий.

Основная проблема заключается в расчете комбинационного фактора, отвечающего числу способов, посредством которых молекулы могут располагаться на решетке. Удовлетворительные приближенные методы описаны в работах [Чанг, 1939], [Флори, 1942], [Хаггинс, 1942], [Миллер, 1943]. Особенно элегантный и общий подход разработан Гуггенгеймом. Именно ему мы и будем следовать в настоящей главе. Однако в нас-

¹ Существенный шаг вперед в этом направлении был сделан К. Вильсоном, использовавшим при описании критических явлений методы ренормализационной группы. См. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение. Пер. с англ. — М.: Мир, 1975, с. 256. Прим. перев.

² Более подробно вопросы, рассматриваемые в 3.5 – 3.7, см. [Миллер, 1952], [Гуггенгейм, 1952].

тоящее время сравнительно простые результаты были получены лишь для смеси r -меров типа незамкнутых цепей с мономерами, или для смесей таких полимеров между собой¹. Есть и ряд расчетов для молекул, содержащих замкнутые циклы [Мато, 1949], [Гуггенгейм и Мак-Глэшан, 1950], однако результаты общего характера отсутствуют.

Введем теперь ряд определений. Квазирешетка определяется:

1) общим числом позиций

$$N_s = N_A + rN_B \quad (3.5.1)$$

для смеси N_A мономеров A и N_B r -меров B ;

2) постоянным координационным числом z для каждой заданной позиции; каждую молекулу r -мера окружают qz соседних пар, где

$$qz = rz - 2r + 2 \quad (3.5.2)$$

для неветвящихся (или ветвящихся) цепочечных молекул — единственного типа r -меров, который мы здесь рассматриваем.

Отметим прежде всего, что (3.5.2) можно записать несколькими эквивалентными способами:

$$q/r = 1 - (2/z)(r - 1)/r; (r - 1)/(r - q) = z/2; (q - 1)(r - q) = z/2 - 1. \quad (3.5.3)$$

Воспользуемся еще такой формой записи:

$$N_q = N_A + qN_B \quad (3.5.4)$$

и для объемных долей:

$$\Phi_A = N_A/N_s; \Phi_B = rN_B/N_s. \quad (3.5.5)$$

Эти концентрационные параметры особенно удобны для полимеров, когда r может быть очень велико. В этом случае практически для любого концентрационного интервала величина x_B будет очень мала (в связи с большим значением молекулярного веса полимера). Это неудобство преодолевается введением объемных долей Φ_i ($i = A, B, \dots$).

Указанные обозначения легко обобщаются на смесь N_A r_A -мерных молекул, каждая из которых занимает r_A позиций, и N_B r_B -меров, занимающих r_B позиций. В этом случае (3.5.1), (3.5.4), (3.5.5) дают:

$$N_s = r_A N_A + r_B N_B; \quad (3.5.1')$$

$$N_q = q_A N_A; \quad (3.5.4')$$

¹ Значительные успехи в статистической физике полимеров, знаменующие, по сути, начало нового крупного этапа исследований, опять-таки были достигнуты при помощи представлений ренорм-группы. Де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров: Пер. с англ. — М.: Мир. Прим. перев.

$$\Phi_A = r_A N_A/N_s; \Phi_B = r_B N_B/N_s. \quad (3.5.5')$$

Необходимость разбиения молекулы полимера на r субмолекул, каждая из которых занимает определенную позицию в решетке, может приводить к известным трудностям. Рассмотрим, например, углеводородные полимеры. Мы не можем считать звенья CH_3 или CH_2 элементами решетки, поскольку межатомное расстояние $\text{C} - \text{C}$ меньше, чем характеристический размер r^* CH_3 -группы [можно предполагать, что r^* такого же порядка, как и r^* для свободного мономера CH_4 ($r^* = 4,22 \text{ \AA}$)]. Поэтому мы должны воспользоваться приближением, введенным Ван-дер-Ваальсом и Хермансом, а также Томпа. Суть идеи заключается в замене углеводородной цепи на фактивный r -мер из элементов CH_3 и $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ [Ван-дер-Ваальс и Херманс, 1949], или $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ и $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ [Томпа, 1952]. Мы вернемся к этому вопросу в п. 1.6.2. Теперь рассмотрим, как можно оценить комбинационный фактор.

3.6. КОМБИНАЦИОННЫЙ ФАКТОР ДЛЯ СМЕСЕЙ ЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛ

В этом разделе предполагается, что энергии всех контактов — одни и те же. Решение комбинаторной проблемы не зависит от фактического значения энергии контактов. Чтобы несколько упростить последующее рассмотрение, будем предполагать, что эта энергия равна нулю, что по сути эквивалентно установлению нового уровня отсчета. Далее решетку мы будем считать несжимаемой. На этом этапе решения наша задача чисто геометрическая, а именно: сколькими различными способами (N_A, N_B) можно разместить на жесткой решетке с N_s мест N_A молекул мономера, каждая из которых занимает одну позицию, и N_B молекул r -мера, занимающего r таких позиций.

Рассмотрим группу из r позиций, совместимых с заданным r -мером. Эти позиции можно занять различными способами, два из которых замечательно просты: занимаем группу мест r мономерными молекулами; занимаем ее одним r -мером.

Обозначим P_A и P_B вероятности этих событий и введем отношение P_B к P_A :

$$\alpha = P_B/P_A. \quad (3.6.1)$$

Свяжем теперь α с термодинамическими свойствами системы. Решеточная сумма по состояниям (3.2.5) для системы из N_A мономеров и N_B r -меров в предположении о нулевой энергии контактов есть:

$$Q_{\text{latt}} = g(N_A, N_B). \quad (3.6.2)$$

Таким образом, решеточная сумма по состояниям сводится к комбинационному фактору g . Рассчитаем теперь большую сумму по состояниям. В соответствии с (2.2.4) она получается суммированием по всем N_A и N_B суммы по состояниям, в которой каждое слагаемое домножается на фактор $\exp\{\beta(N_A\mu_A + N_B\mu_B)\}$, представляющий статистический вес конфигурации (N_A, N_B) для заданных значений μ_A, μ_B, T и V . Чтобы учесть несжимаемость решетки, введем еще такую функцию δ_{N, N_s} что $\delta_{N, N_s} = 1$ для $N_A + rN_B = N_s$ и $\delta_{N, N_s} = 0$ для $N_A + rN_B \neq N_s$, где N_s имеет некоторое вполне определенное значение¹. Тогда большая решеточная сумма по состояниям запишется в виде:

$$\Xi_{latt} = \sum_{N_A, N_B} \delta_{N, N_s} g(N_B, N_A) \exp(\beta N_A \mu_A) \exp(\beta N_B \mu_B). \quad (3.6.3)$$

Используя переменные N_B и N_s вместо N_B и N_A , (3.6.3) можно переписать в виде:

$$\Xi_{latt} = \sum_{N_s} \exp(\beta N_s \mu_A) \delta_{N, N_s} \sum_{N_B} g(N_B, N_s) \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)N_B] \quad (3.6.3')$$

и (опуская постоянный множитель $\exp(\beta N_s \mu_A)$)

$$\Xi_{latt} = \sum_{N_B} g(N_B, N_s) \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)N_B]. \quad (3.6.4)$$

Теперь мы покажем, что выражение $\exp\beta N_B(\mu_B - r\mu_A)$, входящее в (3.6.4), точно равно α [см. (3.6.1)].

По самому смыслу построения большой суммы по состояниям вероятности занятия r позиций в решетке, совместимых с данным r -мером, получается при учете в сумме (3.6.4) только тех членов, которые отвечают условиям на символ Кронекера δ_{N, N_s} . Полученный результат надо разделить еще на всю большую сумму по состояниям. Таким образом:

$$P_B = \Xi_{latt}^{-1} \sum_{N_B=1}^{N_s/r} g(N_B - 1, N_s - r) \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)N_B], \quad (3.6.5)$$

где $g(N_B - 1, N_s - r)$ есть число различных способов размещения $N_B - 1$ молекул B и N_A молекул A на остающихся $(N_s - r)$ позициях.

Суммирование по N_B начинается с $N_B = 1$. Аналогичным образом определяем и P_A :

$$P_A = \Xi_{latt}^{-1} \sum_{N_B=0}^{(N_s/r)-1} g(N_B, N_s - r) \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)N_B]. \quad (3.6.5')$$

При изменении условий суммирования в (3.6.5), разделив (3.6.5) на (3.6.5'), получим:

$$\frac{P_B}{P_A} = \frac{\sum_0^{(N_s/r)-1} g(N_B, N_s - r) \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)N_B]}{\sum_0^{(N_s/r)-1} g(N_B, N_s - r) \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)N_B]} \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)]$$

или, используя (3.6.1),

$$\alpha = \exp[\beta(\mu_B - r\mu_A)]. \quad (3.6.6)$$

Таким образом, нам удалось связать отношение вероятностей с химическими потенциалами A и B . Чтобы выразить g через α , используем теперь (3.6.4).

Найдем в этой сумме максимальный член Ξ^* . Очевидно, он определяется из условия $(\partial \ln \Xi_{latt}^* / \partial N_B)_{N_s} = 0$ или в явном виде:

$$(\partial / \partial N_B) / \ln g(N_B, N_s) + \ln \alpha = 0. \quad (3.6.7)$$

Интегрируя (3.6.7) по N_B , имеем: $[g(N_B, N_s) / g(0, N_s)] = - \int_0^{N_B} \ln \alpha dN_B$,

где $g(0, N_s)$ есть число способов распределения N_A мономеров по решетке с $N_s = N_A$ позициями. Очевидно найдется только один такой способ.

Поэтому связь между α и комбинационным фактором такова:

$$\ln g(N_B, N_s) = - \int_0^{N_B} \ln \alpha dN_B. \quad (3.6.8)$$

Это установленное Гуггенгеймом соотношение показывает, что задача расчета g сводится просто к нахождению в явном виде выражения для α . Отметим, что (3.6.8) имеет общий характер и не зависит от каких-либо предположений о структуре r -мера. Ограничения, накладываемые на структуру полимера (открытые r -меры), связаны только с трудностями расчета коэффициента α .

Поскольку предполагается, что все конфигурации характеризуются одним и тем же значением энергии, расположение молекул в узлах решетки может быть совершенно произвольным.

Вероятность занятия r позиций r -мером есть:

$$P_B = (N_B / N_s) (\sigma_B / \rho_B). \quad (3.6.9)$$

Появление фактора N_B / N_s совершенно очевидно; σ_B — это число симметрии для данной цепной молекулы. Так, оно равно двум для n -углеводородных цепей, двенадцати — для замещенных производных метана CR_4 , ρ_B — так называемый "параметр гибкости" цепи, т.е. число

¹ Метод микроскопических функций плотности распределения подробно описан в книге: Климонтювич Ю.Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982 г. Прим. перев.

способов, которыми весь r -мер как целое может быть уложен вокруг своего оконечного элемента. Для данного N_B/N_s , P_B пропорционально σ_B и обратно пропорционально ρ_B .

Чтобы определить вероятность P_a занятия данного набора мест r мономерами, рассмотрим вначале пару соседних позиций. Вероятность нахождения данного мономера в одной из позиций указанной пары есть:

$$N_A/N_s. \quad (3.6.10)$$

Пусть известно, что одна такая позиция занята мономером. Тогда вероятность занятия другой позиции еще одним мономером или элементом r -мера относятся, как N_A к qN_B и, таким образом, вероятность нахождения в этой позиции мономера есть:

$$N_A/(N_A + qN_B) = N_A/N_q. \quad (3.6.11)$$

Появление в (3.6.11) N_q вместо N_s связано с тем, что одна из позиций по предположению уже занята.

Вероятность обнаружения двух мономеров на паре соседних мест определяется произведением вероятностей двух статистически независимых событий

$$(N_A/N_s)(N_A/N_q). \quad (3.6.12)$$

Рассмотрим теперь набор из r мест. Начиная со второго и до последнего размещения мономеров, связи между соседними позициями тождественны. Мы видим, таким образом, что выражение (3.6.12) естественным образом обобщается на случай r позиций:

$$P_a = (N_A/N_s)(N_A/N_q)^{r-1}. \quad (3.6.13)$$

Из (3.6.9) и (3.6.13) получаем величину α , выраженную через молекулярный состав системы:

$$\alpha = (\sigma_B/\rho_B)(N_B/N_A)(N_q/N_A)^{(r-1)} \quad (3.6.14)$$

При переходе от (3.6.12) к (3.6.13) предполагалось, что занятие любого места из данного набора зависит только "от ситуации" на соседних позициях; проходящее на больших расстояниях не учитывается. Пренебрежение "дальним порядком" не дает возможности учитывать сворачивание полимерных молекул в кольцо. Связанная с этими ошибка весьма мала, однако для более компактных молекул точное решение задачи до сих пор не получено [Мак-Глэшан, 1951], [Рашбрук, Скойнз и Уэйкфилд, 1953].

Подставляя (3.6.14) в (3.6.8), осуществляя интегрирование и возвращаясь к переменным N_A и N_B , приходим к точному выражению для комбинационного фактора:

$$g(N_A, N_B) = (\rho_B/\sigma_B)^{N_B} (N_s!/N_A!N_B!)(N_q!/N_s!)^{(r-1)/(r-q)}. \quad (3.6.15)$$

Отметим, что $(r-1)/(r-q) = (1/2)z$ [см. (3.5.3)].

Если энергия смешения равна нулю, то можно записать [см. (3.2.7)]:

$$\beta F^M = -S^M/k = -\ln[g(N_A, N_B)/g(0, N_B)g(N_A, 0)].$$

Отсюда, используя (3.6.15), имеем:

$$\beta F^M = N_A \ln \frac{N_A}{N_s} + N_B \ln \frac{rN_B}{N_s} + \frac{1}{2} z N_q \ln \frac{N_s}{N_q} - \frac{1}{2} z q N_B \ln \frac{r}{q}. \quad (3.6.16)$$

Выражение (3.6.16) было впервые получено Хаггинсом. По существу формула Хаггинса содержит малую величину f_0 , вводимую для учета замечания, гибких полимерных цепей; если принять $f_0 = 0$, то соотношение Хаггинса сводится к (3.6.16). Формула (3.6.16) также предлагалась [Миллер, 1943] как обобщение результатов Чанга для димеров и своих обобщенных — для тримеров.

Если координационное число бесконечно возрастает, (3.6.16) сводится к $S^M/k = -N_A \ln(N_A/N_s) - N_B \ln(rN_B/N_s)$ или, используя определение объемной доли (3.5.5),

$$S^M/(N_A + N_B)k = -x_A \ln \Phi_A - x_B \ln \Phi_B. \quad (3.6.17)$$

Это весьма простое соотношение [Флори, 1942]. Из-за высоких значений z для большинства решеток ($z \approx 10$) формула Флори часто позволяет великолепно описать экспериментальные данные.

Формулы как Флори, так и Хаггинса были получены методом непосредственного "заполнения" квазирешетки и последующего подсчета числа конфигураций, причем $(i-1)$ сегментов цепочечной молекулы располагалось вначале и фиксировалось, а потом определялось положение i -того фрагмента.

Приведенные выше рассуждения легко обобщить на случай смеси полимеров двух типов (молекулы длины r_A и r_B соответственно):

$$g(N_A, N_B) = \left(\frac{\rho_A}{\sigma_A} \right)^{N_A} \left(\frac{\rho_B}{\sigma_B} \right)^{N_B} \frac{(r_A N_A + r_B N_B)!}{N_A! N_B!} \left[\frac{(q_A N_A + q_B N_B)!}{(r_A N_A + r_B N_B)!} \right]^{z/2}. \quad (3.6.18)$$

Интересное выражение для энергии смешения можно получить из (3.6.18):

$$\frac{\beta F^M}{N} = -\frac{S^M}{Nk} = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \left[\frac{z}{2} - 1 \right] (\bar{r} \ln \bar{r} - r_A x_A \ln r_A - r_B x_B \ln r_B) - \frac{z}{2} (\bar{q} \ln \bar{q} - q_A x_A \ln q_A - q_B x_B \ln q_B), \quad (3.6.19)$$

где \bar{r} и \bar{q} определены в смысле средних значений

$$\bar{r} = x_A r_A + x_B r_B; \quad \bar{q} = x_A q_A + x_B q_B. \quad (3.6.20)$$

Часто бывает полезно рассмотреть избыточную энтропию на сегмент, выражение для которой принимает особенно простой вид при $r \rightarrow \infty$. В самом деле, используя (3.5.3), имеем $\lim_{r \rightarrow \infty} q/r = 1 - 2/z$ с учетом (3.5.5) получаем из (3.6.19):

$$\frac{S^E}{kNr} = \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \left[-\Phi_B \ln \left(1 - \frac{2}{z} \right) + \ln \Phi_A + \left(1 - \frac{2}{z} \right) \Phi_B \right]. \quad (3.6.21)$$

Важно отметить, что рассчитываемая таким образом избыточная энтропия всегда положительна и велика по абсолютному значению.

Из (3.6.17) имеем для избыточной энтропии: $S^E/Nk = -x_A \ln(\Phi_A/x_A) - x_B \ln(\Phi_B/x_B)$. Ясно, что при заданном (x_A, x_B) равный нулю минимум этой функции приходится на $r_B/r_A = 17$. На рис. 3.6.1 приведена зависимость избыточной энтропии на сегмент от объемной доли полимера.

Рассмотрим два типичных раствора: димер-мономер (кривая 1, $r=8$) и r -мер-мономер при $r \rightarrow \infty$ [кривая 2, см. (3.6.21)]. В обоих случаях $z=12$. В простейшем случае смеси димера с мономером член $Ts^E = 30$ кал/моль при 300 К (125,7 Дж/моль).

Вклад Ts^E в избыточную свободную энергию отрицателен и, таким образом, если говорить о влиянии на термодинамические свойства, приводит к тому же эффекту, что и межмолекулярные взаимодействия.

Для растворов мономеров и длинноцепочечных полимеров будем

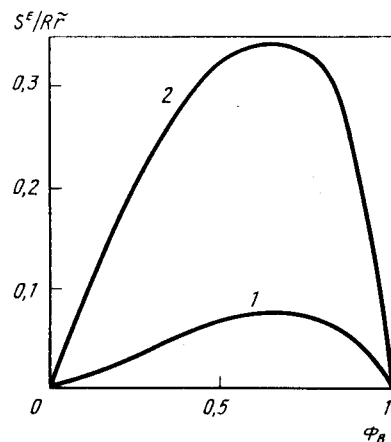


Рис. 3.6.1. Зависимость избыточной энтропии на сегмент от объемной доли полимера (раствор r -меров В и мономеров А)

иметь в результате значительные отрицательные отклонения от закона Гауля. Фактически именно это свойство, а также нулевая или очень малая теплота смешения привлекли к проблеме растворов полимеров внимание многих исследователей [Бренстед и Колмант, 1934], [Мейер и Линдеман, 1935].

3.7. ТЕПЛОТА СМЕШЕНИЯ

Энергия решетки для смеси записывается точно так же, как для мономеров [см. (3.2.3)]:

$$E_{conf} = N_{AA}u_{AA} + N_{BB}u_{BB} + N_{AB}u_{AB}. \quad (3.7.1)$$

В этом выражении u_{ij} — энергия взаимодействия между двумя элементами r_i -мера и r_j -мера ($i, j = A, B$), а N_{ij} — общее число непосредственных контактов i, j . Тогда общее число соседних пар мест вокруг всех молекул N_d определяется так [см. (3.2.1)]:

$$zq_d N_d = 2N_{AA} + N_{AB}. \quad (3.7.2)$$

Аналогичное выражение справедливо и для N_B .

Появление параметра q_d в любой части уравнения (3.7.2) связано с самым смыслом его определения через (3.5.2): взаимодействие молекулы А с окружающими частицами обусловлено, помимо прочего, "величиной" ее поверхности, мерой которой и является qz . Объединяя (3.7.1) и (3.7.2), получаем:

$$E_{conf} = E_{AA} + E_{BB} + N_{AB}\omega, \quad (3.7.3)$$

что в точности совпадает с выражением для мономеров (3.2.4); E_{AA} и E_{BB} — конфигурационные энергии чистых А и В, а ω определяется как

$$\omega = u_{AB}. \quad (3.7.4)$$

В этом разделе мы будем пользоваться только грубым приближением, и поэтому считать распределение молекул совершенно случайным. Мы обсудили обоснованность этого допущения в 3.3, 3.4 данной главы.

Теперь легко записать выражение для N_{AB} . Поскольку какое-либо предпочтительное расположение сегментов отсутствует, N_{AB} пропорционально произведению "площадей", молекул А и В. По этой причине в (3.7.5) опять появляются множители q :

$$N_{AB} = zq_A N_A \cdot zq_B N_B / (zq_A N_A + zq_B N_B) = zN(q_A x_A \cdot q_B x_B) / \bar{q}. \quad (3.7.5)$$

Здесь использование обозначается (3.6.20).

Соотношение (3.7.5) является обобщением (3.2.10). Теплота смешения теперь сводится к выражению [см. (3.2.14)]:

$$H^M/N = (q_A x_A \cdot q_B x_B) z \omega / \bar{q}. \quad (3.7.6)$$

Что же касается энтропии смешения, то мы можем просто воспользоваться результатами предыдущего параграфа: в самом деле, из-за предположения о случайном характере смешения вклад взаимодействий в энтропию смешения равен нулю.

Подбирая подходящее значение ω , удается удовлетворительно описать экспериментальные данные по свободной энергии смешения γ -меров. Однако величины ω , получаемые из данных о теплоте смешения, обычно более чем на 50 % отличаются от результатов, полученных из q^E (см. гл. 17).

При таком подходе ω является лишь полезным параметром взаимодействия, лишенным простого физического смысла [см. (3.7.4)]. Вместо этого считается, что он в интегральной форме "аккумулирует" в себе всю сложность задачи. Это вполне аналогично рассмотрению смесей молекул одинаковых размеров в 3.2. В обоих случаях простая решеточная модель не позволяет дать адекватную оценку даже порядка величины избыточных функций. Можно показать, что причина расхождений между теорией и экспериментом связана с неудачной постановкой и решением комбинаторных задач [Рашбрук, Скоинз, Уэйкфилд, 1953].

Мы будем детально рассматривать этот вопрос в главах 16 и 17.

Глава 4. КОНФОРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Применение простой решеточной модели, которую мы использовали в гл.3, не позволяет объяснить многие важные свойства растворов. По этой причине в последнее время были разработаны новые подходы, вносящие большой вклад в понимание взаимосвязей между молекулярными и термодинамическими свойствами смесей.

Подход, который мы опишем в этой главе, представляет собой очень простую разновидность метода возмущений, где за исходное приближение принимается модель совершенного раствора [Лонге-Хиггинс, 1951], [Браун и Лонге-Хиггинс, 1951], [Кук и Лонге-Хиггинс, 1951]. В начале мы рассмотрим простой случай однокомпонентной системы (4.2). Здесь не получено никаких новых результатов, но все выводы легко обобщаются на случай многокомпонентных систем (4.3). В дальнейшем мы кратко обсудим область применимости данного метода.

4.1. Один компонент

Мы будем использовать те же допущения, что и при выводе классической теории о соответственных состояниях (см. разд. 2.3). Предполагается, что энергия взаимодействия $\epsilon(r)$ может быть записана в виде (2.3.2):

$$\epsilon = \epsilon^* \varphi(r/r^*). \quad (4.1.1)$$

Рассмотрим теперь вещество, молекулы которого взаимодействуют также в соответствии с законом (4.1.1), но параметры ϵ^* , r^* несколько изменены:

$$\epsilon' = \epsilon^* \varphi(r/r^*). \quad (4.1.2)$$

Посмотрим, как при таком малом возмущении изменятся термодинамические свойства системы. Вместо (4.1.2) можно записать:

$$\epsilon' = (\epsilon^{**}/\epsilon^*) \epsilon^* \varphi[(r/r^*)(r^*/r^{**})] = f\epsilon(rg), \quad (4.1.3)$$

где¹

$$f = \epsilon^{**}/\epsilon^*, 1/g = r^{**}/r^*. \quad (4.1.4)$$

Решим задачу для возмущений первого порядка. Иначе говоря, будем рассматривать

$$f - 1, g - 1 \quad (4.1.5)$$

как малые величины и пренебрегать их произведениями или степенями выше первой.

Обозначим через Q' и Q конфигурационные суммы по состояниям, отвечающие (4.1.2) и (4.1.1). В соответствии с (2.3.10) Q' связано с Q соотношением:

$$Q'(T, V) = (r^{**})^{3N} q^N [kT/\epsilon^{**}, v/(r^{**})^3] = g^{-3N} Q(T/f, g^3 V). \quad (4.1.6)$$

Используя общие соотношения между конфигурационной суммой по состояниям и термодинамическими свойствами (2.1.19) – (2.1.21), а затем производя разложение (4.1.6) по степеням $(f - 1)$, $(g - 1)$ имеем:

$$F_{conf}(V, T) - F_{conf}^0(V, f) = E_{conf}^0(f - 1) + 3(NkT - p^0 V)(g - 1), \quad (4.1.7)$$

где индекс ⁰ обозначает стандартный компонент (4.1.1). Уравнение (4.1.7) непосредственно вытекает из теоремы о соответственных состояниях. Можно полагать, что массы молекул не отличаются от таковых для стандартного компонента.

Таким образом, разность $F_{conf}(V, T) - F_{conf}^0(V, T)$ равна разности между полными свободными энергиями $F(V, T) - F^0(V, T)$ и поэтому индекс "conf" можно опустить.

Используем описанный метод теории возмущений несколько иначе. С учетом (2.1.13) получаем для изменения конфигурационной свободной энергии при малом возмущении δU потенциала U :

¹ Параметр f не следует путать со свободной энергией.

$$\delta F_{\text{conf}} = -kT \delta(\ln Q) = \frac{\int \delta U \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}. \quad (4.1.8)$$

Пренебрегая членами более высокого порядка, можно записать:

$$F(V, T) - F^0(V, T) = \frac{\int (U - U^0) \exp(-\beta U^0) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \exp(-\beta U^0) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}. \quad (4.1.9)$$

Ясно, что в указанном приближении изменение свободной энергии равно среднему значению возмущения потенциальной энергии. Это среднее находится для канонического ансамбля с невозмущенной потенциальной энергией U^0 . Очевидно, U^0 здесь равно:

$$U^0 = \sum_{i < j} \epsilon(r_{ij}) = \sum_{i < j} \epsilon^* \varphi \left(\frac{r_{ij}}{r^*} \right). \quad (4.1.10)$$

Используя (4.1.3),

$$U = \sum_{i < j} \epsilon'(r_{ij}) = \sum_{i < j} f \epsilon(r_{ij}g). \quad (4.1.11)$$

Отсюда:

$$F(V, T) - F^0(V, T) = \frac{\int \sum_{i < j} [f \epsilon(r_{ij}g) - \epsilon(r_{ij})] \exp(-\beta U^0) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}{\int \exp(-\beta U^0) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N} \equiv I(f, g) \quad (4.1.12)$$

Здесь через $I(f, g)$ мы обозначили отношение двух интегралов. У нас нет необходимости заниматься их оценкой, поскольку по аналогии с (4.1.7) с той же степенью приближения

$$I(f, g) = E_{\text{conf}}^0(f - 1) + 3(N_k T - p^0 V)(g - 1). \quad (4.1.13)$$

В случае одного компонента мы не получили каких-либо новых результатов. Однако вся аргументация и в особенности формула (4.1.13) легко обобщаются на смеси. Именно этим мы сейчас и займемся.

4.2. СМЕСИ: КОНФОРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Будем описывать взаимодействие между одной молекулой сорта r и сорта s выражением:

$$\epsilon_{rs}(R) = f_{rs} \epsilon(g_{rs}r), \quad (4.2.1)$$

где $\epsilon(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия двух молекул некоторого стандартного вещества, а f_{rs} , g_{rs} — контакты, определяемые только химическими свойствами r и s . Закон взаимодействия ничем не отличается от (4.1.3). По определению для стандартного компонента

$$f_{00} = g_{00} = 1. \quad (4.2.2)$$

В дополнение к (4.2.1) и предположениям, использованным при выводе классической теоремы о соответственных состояниях, мы сделаем следующее фундаментальное предположение: можно найти такие стандартные вещества, что все различные константы f_{rs} , g_{rs} будут близки к единице. Это возможно в единственном случае, когда силы межмолекулярного взаимодействия приблизительно одинаковы по порядку величины для всех пар компонентов.

Менее важное допущение, вводимое с целью избежать большого количества подгоночных параметров, — это выполнимость соотношения (2.6.15). Используя (4.1.4) и пренебрегая членами более высокого порядка, получаем:

$$g_{rs} = 1/2(g_{rr} + g_{ss}). \quad (4.2.3)$$

Многокомпонентные системы, подчиняющиеся сделанным предположениям, были названы конформальными растворами [Лонге-Хиггинс, 1951]. Мы будем пользоваться этим наименованием даже в том случае, когда дополнительное условие (4.2.3) не выполняется.

Воспользуемся теперь формулой (4.1.9). Невозмущенной системе соответствует

$$f_{rs} = g_{rs} = 1. \quad (4.2.4)$$

В используемом здесь классическом приближении получаем совершенный раствор. Его потенциальная энергия такая же, как и у одного компонента (4.1.10):

$$U^0 = \sum_{i < j} \epsilon(r_{ij}). \quad (4.2.5)$$

Рассмотрим пару (ij) , дающую вклад

$$\epsilon(r_{ij}) \quad (4.2.6)$$

в общую величину потенциальной энергии U^0 . В случае возмущенной системы такая пара уже будет давать различные вклады в зависимости от способа расположения на позициях i и j .

Вместе с тем, каждой из таких конфигураций будет соответствовать одно и то же значение невозмущенной энергии U^0 . Поэтому любая такая конфигурация имеет один и тот же вес в формуле (4.1.9), полученный методом теории возмущений первого порядка. Как следствие, мы можем заменить в (4.1.9) вклад в $(U - U^0)$ от пар (ij) на невзвешенное среднее значение. В таком приближении, вероятность обнаружения одновременно в позициях i и j молекул сортов r и s соответственно, есть произведение мольных долей $x_r x_s$. Средний вклад от пары (ij) есть

$$\sum_{r, s} x_r x_s f_{rs} \epsilon(r_{ij}g_{rs}) \quad (4.2.7)$$

и для возмущенной энергии

$$U = \sum_{i < j} \sum_{r,s} x_r x_s f_{rs} \varepsilon(r_{ij} g_{rs}). \quad (4.2.8)$$

Подставляя в (4.1.11), получаем вместо (4.1.12):

$$F(V, T) - F^0(V, T) = \sum_{r,s} x_r x_s \frac{\int \sum_{i < j} [f_{rs} \varepsilon(r_{ij} g_{rs}) - \varepsilon(r_{ij})] \exp(-\beta U^0) dr_1 \dots dr_N}{\int \exp(-\beta U^0) dr_1 \dots dr_N} =$$

$$= \sum_{r,s} x_r x_s I(f_{rs}, g_{rs}). \quad (4.2.9)$$

Интеграл $I(f_{rs}, g_{rs})$ определяется выражением (4.1.13). Тогда имеем окончательно:

$$F(V, T) - F^0(V, T) = \sum_{r,s} x_r x_s [E_{conf}^0(f_{rs} - 1) + 3(NkT - p^0 V)(g_{rs} - 1)]. \quad (4.2.10)$$

Это выражение определяет свободную энергию смеси через термодинамические свойства чистых компонентов и силы межмолекулярного взаимодействия. В работе [Браун и Лонге-Хиггинс, 1951] обобщен метод теории возмущений и проведен учет членов второго порядка. Однако появляющийся при этом коэффициент не удается выразить только через макроскопические свойства компонента сравнения, и требуется точная статистическая модель.

Из (4.2.10) мы можем получить все термодинамические свойства смеси. Отметим, что $F^0(V, T)$ — свободная энергия идеального раствора, для которого $f_{rs} = g_{rs} = 1$. Соответствующее выражение включает и энтропию смешения.

Рассмотрим коротко основные избыточные свойства. С тем же приближением (4.2.10) можно записать в дифференциальной форме (см. 1.1.10):

$$(dF)_{n_i} = -SdT - pdV + \sum_{r,s} x_r x_s \{E_{conf}^0 df_{rs} + 3(NkT - pV)dg_{rs}\}, \quad (4.2.11)$$

где f_{rs}, g_{rs} равны единице, а числа молей поддерживаются постоянными. Используя (1.1.19), можем записать и аналогичное выражение для

$$G - G^0 = \sum_{r,s} x_r x_s \{E_{conf}^0(f_{rs} - 1) + 3(NkT - pV^0)(g_{rs} - 1)\}. \quad (4.2.12)$$

Таким образом, при постоянных T и p имеем вместо (4.2.10):

$$G - G^0 = \sum_{r,s} x_r x_s \{E_{conf}^0(f_{rs} - 1) + 3(NkT - pV^0)(g_{rs} - 1)\}. \quad (4.2.13)$$

В расчете на 1 моль:

$$g - g^0 = \sum_{r,s} x_r x_s \{e_{conf}^0(f_{rs} - 1) + 3(RT - pv^0)(g_{rs} - 1)\}. \quad (4.2.14)$$

Для единственного компонента r получаем:

$$g_r = g_r^0 + e_{conf}^0(f_{rr} - 1) + 3(RT - pv^0)(g_{rr} - 1). \quad (4.2.15)$$

Объединяя (4.2.14) и (4.2.15), имеем для избыточной свободной энергии

$$g^E = \sum_{r,s} x_r x_s \{e_{conf}^0(2f_{rs} - f_{rr} - f_{ss}) + 3(RT - pv^0)(2g_{rs} - g_{rr} - g_{ss})\}. \quad (4.2.16)$$

Используя допущение (4.2.3), получаем

$$g^E = e_{conf}^0 \sum_{r < s} x_r x_s d_{rs}, \quad (4.2.17)$$

где

$$d_{rs} = 2f_{rs} - f_{rr} - f_{ss}. \quad (4.2.18)$$

Это же обозначение будет использовано и ниже.

Из (4.2.17) получаем немедленно другие важные избыточные функции:

$$s^E = -(\partial e_{conf}^0 / \partial T) \sum_{r < s} x_r x_s d_{rs}; \quad (4.2.19)$$

$$h^E = (e_{conf}^0 - T \partial e_{conf}^0 / \partial T) \sum_{r < s} x_r x_s d_{rs}; \quad (4.2.20)$$

$$v^E = (\partial e_{conf}^0 / \partial p) \sum_{r < s} x_r x_s d_{rs}. \quad (4.2.21)$$

Если воспользоваться известным термодинамическим соотношением (α — коэффициент термического расширения, κ — изотермическая сжимаемость), то получим:

$$\partial E / \partial p = -T(\partial V / \partial T) - p(\partial V / \partial p) = -TV\alpha + pV\kappa. \quad (4.2.22)$$

Для избыточного объема можно записать:

$$v^E = v^0(p\kappa^0 - \alpha^0 T) \sum_{r < s} x_r x_s d_{rs}. \quad (4.2.23)$$

Конфигурационная энергия e_{conf}^0 компонента сравнения представляет часть внутренней энергии, связанную с межмолекулярными взаимодействиями. Таким образом, она равна разности между энергией компонента сравнения в конденсированной фазе и его же энергией в форме совершенного газа. Ее следует приравнять к $(RT - L^0)$, где L^0 — скрытая теплота испарения (отнесенная к нулевому давлению, чтобы учесть при необходимости отклонения от идеальности).

Замечательным следствием этих выражений для избыточных функций является их пропорциональность друг другу.

Соответствующие соотношения таковы:

$$g^E : s^E : h^E : v^E = (RT - L^0) : \left(\frac{\partial L^0}{\partial T} - R\right) : (T \frac{\partial L^0}{\partial T} - L^0) : v^0(p\kappa^0 - T\alpha^0). \quad (4.2.24)$$

Эти соотношения определяют такое следствие: избыточные функции либо все положительные:

$$g^E > 0, s^E > 0, h^E > 0, v^E > 0, \quad (4.2.25)$$

либо все отрицательны:

$$g^E < 0, s^E < 0, h^E < 0, v^E < 0. \quad (4.2.26)$$

Ниже мы увидим, что при использовании более детальных подходов, когда удерживаются и "члены второго порядка", избыточные функции не обязательно должны иметь одинаковый знак. Изучение подобных "инверсий" знака дает интересную информацию о силах межмолекулярного взаимодействия.

Обсудим теперь более детально возможные области применения теории конформальных растворов.

4.3 ОБСУЖДЕНИЕ ТЕОРИИ КОНФОРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Привлекательной чертой теории конформальных растворов является ее независимость от каких-либо модельных построений (например, типа решеточной модели). Она равным образом применима к жидкостям, газам или твердым растворам. По этой причине ее можно использовать в качестве теста на состоятельность для любых модельных расчетов. Тогда члены первого порядка (типа d_{12}) всегда должны сводиться к приведенным выше соотношениям.

Из этого следует, что использованные при выводе простой решеточной модели предположения (см. гл. 3) противоречивы. В самом деле, согласно предсказаниям на основании нулевого приближения модели (разд. 4.1), избыточная энтропия должна быть равна нулю [см. (3.2.15)], тогда как на самом деле она пропорциональна избыточной свободной энергии. Это, очевидно, связано с допущением о зависимости избыточной свободной энергии только от изменений решеточной суммы по состояниям; принимается также, что несмотря на изменение при взаимодействии, избыточный объем равен нулю.

На основании представлений теории конформальных растворов мы видим также, что отличная от нуля избыточная энтропия может "появляться" не только в связи с "решеточным упорядочением" из-за неслучайного характера смешения.

Дает ли теория возмущений в своем первом приближении возможность для глубокого понимания термодинамических свойств смесей? Основным количественным выводом разд. 4.2 является пропорциональность избыточных термодинамических функций друг другу. Положительные отклонения от закона Рауля ($g^E > 0$) всегда соответствуют поглощению тепла ($h^E > 0$) и расширению при смешении $v^E > 0$. Однако согласно целому ряду недавно полученных экспериментальных данных

положительные отклонения от закона Рауля совместны со сжатием при смешении (см. гл. 11). Это происходит даже в случае очень простых смесей типа $\text{CO} - \text{CH}_4$, $\text{CCl}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_4$, для которых удовлетворяются основные требования теории конформальных растворов.

Даже если мы не будем рассматривать такие системы, а ограничимся лишь случаями симбатного изменения избыточных функций, возможность применения теории конформальных растворов вызывает большие сомнения. Рассмотрим системы бензол – циклогексан, бензол – четыреххлористый углерод, циклогексан – четыреххлористый углерод [Скетчард, Вуд и Мокел, 1939, 1939, 1940]. Используя (4.2.19) – (4.2.23), можно определить из экспериментальных данных d_{12} [Лонге-Хиггинс, 1951]. В табл. 4.3.1 воспроизведены эти результаты: d_{12} получены из данных по g^E и s^E соответственно, $d_{12}(h^E)$ рассчитаны из данных Скетчарда по давлению пара и прямым калориметрическим измерениям, $d_{12}(v^E)$ получены на основании измерений плотностей. Возможная ошибка экспериментального определения d_{12} пропорциональна погрешности измерения соответствующего избыточного свойства, т.е. несколько процентов.

Разумеется, порядок величин не изменяется. Аналогичные результаты были получены и на других системах [Лонге-Хиггинс, 1951].

Можно ли считать, что совпадение порядков величин подтверждает общие положения теории? Это было бы справедливым при условии, что порядки d_{12} в табл. 4.3.1 соответствуют величинам, получаемым непосредственно из закона межмолекулярного взаимодействия. К сожалению, подобная проверка возможна лишь для системы $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_{12}$, для которой определены вириальные коэффициенты [Велброк, 1955]. Мы уже обсуждали эти результаты (см. разд. 2.7); для d_{12} получается:

$$d_{12} = 0,00 \pm 0,02. \quad (4.3.1)$$

Это совершенно не соответствует среднему значению этой величины, приведенному в табл. 4.3.1:

$$d_{12} = -0,065. \quad (4.3.2)$$

Таблица 4.3.1. Определение d_{12} [Лонге-Хиггинс, 1951]

Компонент 1 (вещество сравнения)	Компонент 2	$d_{12}(g^E)$	$d_{12}(s^E)$	$d_{12}(h^E)$		$d_{12}(v^E)$
				а	б	
C_6H_6	C_6H_{12}	-0,039	-0,091	-0,059	-0,066	-0,077
C_6H_6	CCl_4	-0,010	-0,012	-0,011	-0,009	-0,002
CCl_4	C_6H_{12}	-0,009	-0,0015	-0,013		-0,009

Этому значению отвечает кривая (б) на рис. 2.7.2. Видно, что она проходит вне пределов экспериментальной погрешности.

Это, по-видимому, означает, что согласия можно добиться, только если рассматривать d_{12} как подгоночный параметр.

Независимо от результатов Велброка значение (4.3.2) представляется маловероятным, если учесть выводы, сделанные в гл. 2. Отметим вначале, что из (4.2.18), (4.1.4) и (2.6.7) следует:

$$d_{12} = 2f_{12} - f_{11} - f_{22} = (1/\epsilon_{11}^*)(2\epsilon_{12}^* - \epsilon_{11}^* - \epsilon_{22}^*) = 2\theta. \quad (4.3.3)$$

Мы видели, что для системы $C_6H_6 - C_6H_{12}$ определенный на основании (2.6.6) параметр δ равен:

$$\delta = 0,0163. \quad (4.3.4)$$

Если бы величина d_{12} (или θ), приведенная в табл. 4.3.1, и в самом деле представляла разность (4.3.3), то мы получили бы (2 - бензол, 1 - циклогексан): $\epsilon_{12}^*/\epsilon_{11}^* = 1 + \theta + \delta/2 = 0,975$, $\epsilon_{22}^*/\epsilon_{11}^* = 1 + \delta = 1,0167$.

Взаимодействия 1 - 2 должны быть слабее, чем 1 - 1 или 2 - 2. Это возможно, однако представляется весьма маловероятным.

Эти соображения и существование целого ряда растворов, для которых знаки избыточных функций g^E и v^E не совпадают, свидетельствуют о невозможности адекватного описания термодинамических свойств смесей при помощи первого приближения теории возмущений. Такое утверждение можно рассматривать как следствие выполнимости для смесей сферических неполярных молекул правила (2.6.8). Если параметр взаимодействия ϵ_{12}^* представляет "среднее" между арифметическим и геометрическим средними значениями ϵ_{11}^* и ϵ_{22}^* , то d_{12} становится величиной второго порядка [см. (2.6.9)], а теория конформальных растворов будет приводить к тем же результатам, что и приближение совершенных растворов. Чтобы добиться хорошего согласия в рамках первого приближения теории возмущений, необходимо чрезмерно увеличивать отклонения от (2.6.8) или (2.6.10). По-видимому, именно в этом причина расхождений между (4.3.1) и (4.3.2).

Несмотря на эти замечания, теория Лонге-Хиггинса продолжает представлять определенный интерес. Во всяком случае, модели более высоких порядков должна сводиться к ней при удержании лишь первого приближения.

Глава 5. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В этой главе мы рассмотрим метод, применяя который можно выразить термодинамические свойства многокомпонентных систем через интегралы функции равновесного распределения для различных пар молекул, присутствующих в смеси [Кирквуд и Майер, 1945], [Кирквуд и Бафф, 1951]¹.

5.1. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Из определения канонического ансамбля (см. разд. 2.1) немедленно следует, что вероятность обнаружения N частиц системы в элементе объема равна:

$$P^N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N / \int \dots \int \exp(-\beta U) \times d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (5.1.1)$$

где $P^N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ - плотность вероятности. Удобно определить аналогичные плотности вероятности низшего порядка. Рассмотрим группу из h молекул 1, ..., h . Вероятность ее нахождения в объеме $d\vec{r}_1, \dots, d\vec{r}_h$ (независимо от того, где находятся остальные молекулы) есть:

$$P^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h) = \int \dots \int P^N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_{h+1} \dots d\vec{r}_N = \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_{h+1} \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int \exp(-\beta U) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}. \quad (5.1.2)$$

Плотность вероятности $P^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h)$ отвечает такой конфигурации, когда первая молекула находится в \vec{r}_1 , вторая - в \vec{r}_2, \dots, h -ая в \vec{r}_h . Теперь рассчитаем вероятность нахождения в $\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h$ произвольно выбранного набора h молекул; будем обозначать ее через $n^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h)$. Поскольку h молекул можно выбрать из N всего $N!/(N-h)!$ способами, то будем иметь:

$$n^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h) = [N!/(N-h)!] P^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h). \quad (5.1.3)$$

Из определений (5.1.2) и (5.1.3) следует рекуррентное соотношение:

$$\begin{aligned} \int n^{(h+1)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_{h+1}) d\vec{r}_{h+1} &= (N-h) n^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h) \\ &\vdots \\ \int n^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 &= N. \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

Наиболее важными распределениями являются $n^{(1)}(\vec{r})$, т.е. просто плотность (выраженная через число частиц), а также $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Для

¹ Результаты, представленные в этой главе, не будут использоваться в дальнейшем изложении.

достаточно больших и однородных систем плотность можно считать постоянной, т.е.

$$n^{(1)} = N/V = C. \quad (5.1.5)$$

Величина $n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ определяет вероятность одновременного нахождения первой молекулы в элементе объема $d\vec{r}_1$, и второй — в $d\vec{r}_2$. Часто бывает удобно ввести функцию радиального распределения $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ следующим образом:

$$n^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n^{(1)}(\vec{r}_1) n^{(1)}(\vec{r}_2) g(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (5.1.6)$$

Функция $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ стремится к единице, когда $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rightarrow \infty$, поскольку тогда вероятность обнаружения двух молекул в \vec{r}_1 и \vec{r}_2 разбивается на произведение $P(\vec{r}_1)$ и $P(\vec{r}_2)$. Вместе с тем в системах с дальним порядком (кристаллы) g может отличаться от единицы в микроскопических областях.

Между функциями $n^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h)$ существуют интересные рекуррентные соотношения. Наиболее интересное из них [Ивон, 1935] последовательно использовалось Борном, Гринном и Кирхвудом [Грин, 1952], [Хилл, 1956] при разработке теорий жидкого состояния¹. Были получены и другие рекуррентные соотношения [Лион, 1953]. Поскольку эти результаты не будут использоваться в данной монографии, мы отсылаем читателя к оригинальным публикациям.

5.2. ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ БОЛЬШОГО КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Определенные в 5.1 функции распределения $n^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h)$ относятся к системам с заданным объемом V , температурой T и общим числом частиц N . Удобно также ввести функции распределения для открытых систем, отвечающие заданным значениям V , T и химического потенциала μ . Как мы уже видели, открытые системы описываются с помощью большого канонического ансамбля (см. 2.2). Обозначим через $\rho^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h)$ функцию распределения для такого ансамбля. Связь между $\rho^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h)$ и $n_N^{(h)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_h)$ немедленно устанавливается, если вспомнить определение большого канонического ансамбля (индекс N в $n_N^{(h)}$ введен для указания на заданное число частиц N в системе).

¹ Следует отметить, что цепочки уравнений для последовательности многочастичных функций распределения были получены Н.Н.Боголюбовым (см. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. — М.: Гостехиздат, 1946). Поэтому указанный метод принято называть иерархией уравнений ББГКИ (Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона). Такой подход оказывается особенно привлекательным в тех случаях, когда есть возможность ввести какие-либо малые параметры и далее использовать приближенные методы теории возмущений. — Прим. перев.

Вероятность обнаружения N молекул, рассчитанная для большого ансамбля, есть [см. (2.2.2), (2.2.4), (2.2.5)]:

$$\exp \beta(\mu N - F_N) / \sum_N \exp \beta(\mu N - F_N) = \exp \beta(\mu N - F_N) \exp \beta p V. \quad (5.2.1)$$

Таким образом, получаем для связи между $\rho^{(h)}$ и $n_N^{(h)}$:

$$\rho^{(h)}(r_1 \dots r_h) = \exp(-\beta p V) \sum_{N \geq h} \exp \beta(\mu N - F_N) n_N^{(h)}(r_1 \dots r_h). \quad (5.2.2)$$

Разница между $\rho^{(h)}$ и $n_N^{(h)}$ исчезает, если в сумме (5.2.2) удерживать только максимальный член.

Функция распределения низшего порядка $\rho^{(1)}$ опять представляет плотность числа частиц (см. 5.1.5), а от $\rho^{(2)}$ также можно перейти к функции радиального распределения (ФРП) $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$; это делается с помощью соотношения, аналогичного (5.1.6) (мы будем использовать для ФРП одно и то же обозначение независимо от $\rho^{(1)}$ или $\rho^{(2)}$). Соотношение (2.2) можно переписать в виде [см. (5.1.3)]:

$$\begin{aligned} \rho^{(h)}(r_1, \dots, r_h) &= \exp(-\beta p V) \sum_{N \geq h} \exp \beta(\mu N - F_N) \frac{1}{(N-h)! Q_N} \int \dots \\ &\int \exp(-\beta U_N) dr_{h+1} \dots dr_N = \exp(-\beta p V) \sum_{N \geq h} \exp \beta \mu N \frac{1}{(N-h)!} \int \dots \\ &\int \exp(-\beta U_N) dr_{h+1} \dots dr_N = \exp(-\beta p V) \sum_{N \geq 0} \exp \beta \mu(N+h) \frac{1}{N!} \int \dots \\ &\int \exp(-\beta U_{N+h}) dr_1 \dots dr_N. \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

Выведем теперь интересное рекуррентное соотношение, впервые полученное Ф.Баффом [Бафф и Браут, 1955]. Из (5.2.4) получаем:

$$[\partial \rho^{(h)} / \partial (\beta \mu)]_T = -\beta (\partial p V / \partial (\beta \mu))_T \rho^{(h)} + h \rho^{(h)} + \exp(-\beta p V) \sum [1/(N-h)!] \exp \beta \mu(N+h) \int \dots \int \exp(-\beta U_{N+h}) dr_1 \dots dr_N. \quad (5.2.5)$$

Используя (2.2.6), получаем:

$$(\partial p V / \partial \mu)_T = N = V \rho^{(1)} \quad (5.2.6)$$

можем переписать это соотношение в виде:

$$(\partial \rho^{(h)} / \partial \beta \mu)_T = h \rho^{(h)} + \int (\rho^{(h+1)} - \rho^{(1)} \rho^{(h)}) dr_{k+1}, \quad (5.2.7)$$

Для примера возьмем $h = 1$. Тогда будем иметь ($\rho^{(1)} \equiv C$):

$$kT(\partial C / \partial \mu)_T = C + \int (\rho^{(2)} - C^2) dr = C + C^2 \int (g(r) - 1) dr. \quad (5.2.8)$$

Член, стоящий в левой части, имеет простой физический смысл:

$$kT \left(\frac{\partial C}{\partial \mu} \right)_T = kT \frac{1}{(\partial \mu / \partial C)_T} = kTC^2 \left(-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = kTC^2 \chi, \quad (5.2.9)$$

где χ — изотермическая сжимаемость. Таким образом, (5.2.8) можно записать в виде:

$$kTC\chi = 1 + C \int (g - 1) dr. \quad (5.2.10)$$

Это важное соотношение устанавливает связь между ФРП и изотермической сжимаемостью [Орнштейн и Цернике, 1914, 1926], [Цернике и Принс, 1927]. Оно обсуждается во многих учебниках и обзорных статьях [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954], [Де Бур, 1948/1949]. В качестве примера рассмотрим случай слабо неидеального газа.

Функция радиального распределения:

$$g(r) = \exp[-\beta \varepsilon(r)], \quad (5.2.11)$$

поскольку одновременными взаимодействиями более чем двух частиц можно пренебречь.

Для второго вириального коэффициента $B(T)$ имеем [см. (2.5.2)]:

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \{1 - \exp[-\beta \varepsilon(r)]\} dr. \quad (5.2.12)$$

Используя (5.2.11), получаем для слабо неидеального газа

$$kTC\chi = 1 - 2B(T)C. \quad (5.2.13)$$

Разумеется, что соотношение может быть непосредственно выведено из уравнения состояния слабо неидеального газа (2.5.1). При больших давлениях можно разложить $g(r)$ по степеням плотности [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954], однако мы не будем более подробно останавливаться на случае одного компонента. В следующем разделе мы увидим, как простая процедура, основывающаяся на рекуррентном соотношении Баффа, может быть обобщена и на случай многокомпонентных систем.

В результате избыточные функции выражаются через интервалы от функций распределения аналогично (5.2.10).

5.3. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Функция распределения $n^{(h_1 \dots h_\gamma)}$ для h_1 молекул сорта 1, h_2 — сорта 2, ..., h_γ — сорта γ определяется в случае канонического ансамбля следующим образом [см. (5.2.3)]:

$$n^{(h_1 \dots h_\gamma)} = \prod_{\alpha=1}^{\gamma} \frac{N_{\alpha}!}{(N_{\alpha} - h_{\alpha})!} \frac{\int \dots \int \exp[(-\beta)U_{N_1 N_2 \dots N_{\gamma}}] dr_{h_1+1}^{(1)} \dots dr_{N_1}^{(1)} \times \dots}{\int \dots \int \exp[(-\beta)U_{N_1 N_2 \dots N_{\gamma}}] dr_1^{(1)} \dots dr_{N_1}^{(1)} \times \dots}$$

$$\frac{\times dr_{h_2+1}^{(2)} \dots dr_{N_2}^{(2)}}{\times dr_1^{(2)} \dots dr_{N_2}^{(2)}} \dots \frac{1}{\prod_{a=1}^{\gamma} (N_a - h_a)! Q_{N_1, N_2 \dots N_{\gamma}}} \int \dots \int \exp[(-\beta)U_{N_1 N_2 \dots N_{\gamma}}] \times dr_{h_1+1}^{(1)} \dots dr_{N_1}^{(1)}. \quad (5.3.1)$$

Использованные здесь обозначения очевидны: $U_{N_1, N_2 \dots N_{\gamma}}$ — потенциальная энергия многокомпонентной системы, $Q_{N_1, N_2 \dots N_{\gamma}}$ — конфигурационная сумма по состояниям, $r_{h_1+1}^{(1)}$ относится к $(h_1 + 1)$ молекулам сорта 1 и т.д.

Мы можем опять ввести функции распределения $\rho^{(h_1 \dots h_\gamma)}$ для большого канонического описания, отвечающие заданным значениям химических потенциалов $\mu_1 \dots \mu_{\gamma}$.

Соотношение связи с (5.2.4) таково:

$$\rho^{(h_1 \dots h_\gamma)} = \exp(-\beta pV) \sum_{N_1 \geq 0} \dots \sum_{N_{\gamma} \geq 0} \prod_{a=1}^{\gamma} \exp[-\beta \mu_a (N_a + h_a)] \times \frac{1}{N_a} \int \dots \int \exp(-\beta)U_{N_1+h_1, N_2+h_2, \dots, N_{\gamma}+h_{\gamma}} dr_1 \dots dr_{N_{\gamma}}. \quad (5.3.2)$$

Рекуррентное соотношение Баффа теперь перепишем в виде:

$$kT \left(\frac{\partial \rho^{(h_1 \dots h_\gamma)}}{\partial \mu_{\alpha}} \right)_{T, \mu'} = h_{\alpha} \rho^{(h_1 \dots h_{\gamma})} + \int (\rho^{(h_1 \dots h_{\alpha}+1, \dots, h_{\gamma})} - \rho^{1\alpha} \rho^{(h_1 \dots h_{\gamma})}) dr_{\alpha+1}^{(\alpha)}. \quad (5.3.3)$$

Частная производная в (5.3.3) берется при постоянстве всех μ , за исключением μ_{α} . $\rho^{1\alpha}$ — функция распределения первого порядка по компоненту α и нулевого — по всем остальным компонентам, $\rho^{1\alpha 1\beta}$ — первого порядка по α и β и нулевого — по всем остальным.

Рассмотрим гомогенную систему и запишем, как и ранее:

$$\rho^{1\alpha} = C_{\alpha}, \quad \rho^{1\alpha 1\beta} = C_{\alpha} C_{\beta} g_{\alpha\beta}. \quad (5.3.4)$$

Мы будем использовать запись:

$$G_{\alpha\beta} = \int [g_{\alpha\beta}(r) - 1] dr. \quad (5.3.5)$$

Применяя по отношению к функциям распределения первого порядка (5.3.3), получаем:

$$kT(\partial C_{\alpha} / \partial \mu_{\beta}) = \delta_{\alpha\beta} C_{\alpha} + C_{\alpha} C_{\beta} G_{\alpha\beta} \quad (\delta_{\alpha\beta} = 0, \alpha \neq \beta, \delta_{\alpha\alpha} = 1). \quad (5.3.6)$$

Это соотношение легко позволяет получить ряд интересных резуль-

татов [Макмиллан и Майер, 1945], [Кирквуд и Бафф, 1951]. Рассмотрим вначале выражение для осмотического давления в бинарной системе. Если через A обозначить растворитель, B – растворенное вещество, то (5.3.6) дает:

$$kT(\partial C_B / \partial \mu_B)_{T, \mu_A} = C_B(1 + C_B G_{BB}) \quad (5.3.7)$$

или

$$kT(\partial \mu_B / \partial C_B)_{T, \mu_A} = 1/[C_B(1 + C_B G_{BB})]. \quad (5.3.8)$$

Из этой формулы, определяющей изменение химического потенциала растворенного вещества при варьировании его концентрации (при постоянном μ_A), легко получить и выражение для зависимости осмотического давления от C_B (также при постоянном μ_A).

Применение уравнения Гиббса – Дюгема [Пригожин и Дефей, 1954] дает:

$$dp = \sum_i C_i d\mu_i \quad (\text{при } T = \text{const}). \quad (5.3.9)$$

Это позволяет получить для осмотического давления при условии постоянства химического потенциала растворителя A :

$$d\pi = dp' - dp'' = C_B d\mu_B, \quad (5.3.10)$$

причем

$$(\partial \pi / \partial C_B)_{T, \mu_A} = C_B(\partial \mu_B / \partial C_B)_{T, \mu_A}, \quad (5.3.11)$$

и используя (5.3.8),

$$(\partial \pi / \partial C_B)_{T, \mu_A} = kT/(1 + C_B G_{BB}) = kT(1 - C_B G_{BB} \dots). \quad (5.3.12)$$

Интеграл G_{BB} можно разложить в ряд по C_B . Коэффициенты разложения будут включать функции распределения наборов из молекул растворенного вещества при бесконечном разбавлении растворителем [Макмиллан и Майер, 1945]. Такой подход особенно полезен в случае, когда различия между растворителем и растворенным веществом позволяют полностью пренебречь молекулярной структурой растворителя. Так будет, в частности, когда размеры молекул растворителя достаточно малы по сравнению с растворенным веществом [Гуггенгейм, 1953], т.е. для растворов высокополимеров. Тогда задача разложения G_{BB} по степеням C_B ничем не будет отличаться от разложения $\int (g-1) d\vec{r}$ по степеням плотности для неидеальных газов. Тем не менее, мы этот подход не будем использовать, поскольку он годится лишь для разбавленных растворов.

Рассмотрим теперь взаимосвязь между избыточными функциями и интегралами [Кирквуд и Бафф, 1951]. Сначала рассчитаем частные производные $(\partial \mu_A / \partial C_B)_{T, C_A}$.

Используя очевидные соотношения

$$\sum_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu'} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial C_i} \right)_{T, C'} = \delta_{ii} \quad (\delta_{ii} = 0, i = 1, \delta_{ii} = 0), \quad (5.3.13)$$

видим, что матрица

$$\left\| \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial C_i} \right)_{T, C} \right\| \quad (5.3.14)$$

является обратной по отношению к

$$\left\| \left(\frac{\partial C_j}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu'} \right\|. \quad (5.3.15)$$

Их произведение, конечно, представляет единичную матрицу. Таким образом, используя (5.3.6) для двухкомпонентной системы, получим:

$$\beta \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} \right)_{T, C_B} = \frac{1 + C_B G_{BB}}{C_A \{ (1 + C_B G_{BB})(1 + C_A G_{AA}) - C_A C_B G_{AB}^2 \}}; \quad (5.3.16)$$

$$\beta \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial C_B} \right)_{T, C_A} = - \frac{G_{AB}}{(1 + C_B G_{BB})(1 + C_A G_{AA}) - C_A C_B G_{AB}^2}.$$

Второй этап заключается в расчете производных $\partial \mu_A / \partial x_A$ и $v_A = \partial \mu_A / \partial p$ с помощью (5.3.16). Отметим полученное тождество:

$$d\mu_A = \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} dC_A + \frac{\partial \mu_A}{\partial C_B} dC_B = \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} dx_A + \frac{\partial \mu_A}{\partial p} dp \quad (\text{при } T = \text{const}) \quad (5.3.17)$$

используем уравнение Гиббса – Дюгема:

$$dp = C_A d\mu_A + C_B d\mu_B \quad (\text{при } T = \text{const}). \quad (5.3.18)$$

Выражая в явном виде коэффициенты при dC_A и dC_B и учитывая, что $C_A + C_B = 1$,

$$\partial x_A / \partial C_A = (1 - x_A) / C, \quad \partial x_A / \partial C_B = -x_A / C, \quad (5.3.19)$$

получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} &= \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \frac{1 - x_A}{C} + \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \left(C_A \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} + C_B \frac{\partial \mu_B}{\partial C_A} \right); \\ \frac{\partial \mu_A}{\partial C_B} &= - \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \frac{x_A}{C} + \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \left(C_A \frac{\partial \mu_A}{\partial C_A} + C_B \frac{\partial \mu_B}{\partial C_B} \right). \end{aligned} \quad (5.3.20)$$

Эти уравнения легко разрешаются относительно $\partial \mu_A / \partial p$ и $\partial \mu_A / \partial x_A$; получаем в результате:

$$v_A = \frac{1 + (G_{BB} - G_{AA})C_B}{C_A + C_B + C_A C_B (G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB})}; \quad (5.3.21)$$

$$\beta \frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} = \frac{1}{x_A} + \frac{C_B(2G_{AB} - G_{AA} - G_{BB})}{1 + C_B x_A (G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB})}. \quad (5.3.22)$$

Соотношение (5.3.21) позволяет выразить парциальный мольный объем через интегралы G_{AA} , G_{AB} и G_{BB} . Разумеется, аналогичные выражения можно записать и для v_B , $\partial \mu_B / \partial x_A$, ...

Для малых отклонений от идеальности выражение (5.3.22) можно переписать в упрощенной форме:

$$\beta (\partial \mu_A / \partial x_A) = (1/x_A) - x_B C (2G_{AB} - G_{AA} - G_{BB}). \quad (5.3.23)$$

Это дает возможность вычислить $\beta \mu_A$ с точностью до второго члена в разложении по x_B :

$$\beta \mu_A = \beta \mu_A^0 + \ln x_A + (x_B^2 / 2v) (G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB}), \quad (5.3.24)$$

где $v = 1/C$. Избыточный химический потенциал выражается в простой форме:

$$\beta \mu_A^E = (x_B^2 / 2v) (G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB}). \quad (5.3.25)$$

Для слабо неидеальных газов (см. 5.2.10, 5.2.11 и 5.2.5) имеем (в предположении о выполнимости (5.3.25)):

$$\beta \mu_A^E = (x_B^2 / v) (2B_{AB} - B_{AA} - B_{BB}). \quad (5.3.26)$$

Это соотношение выражает избыточный химический потенциал через вторые вириальные коэффициенты, отвечающие взаимодействиям AB, AA и BB.

Для конформальных растворов сравнение (5.3.25) и (4.2.16) показывает, что

$$(1/v)(G_{AA} + G_{BB} - 2G_{AB}) = e^q (2f_{AB} - f_{AA} - f_{BB}) + 3(RT - p v^0) \times (2g_{AB} - g_{AA} - g_{BB}). \quad (5.3.27)$$

Эта формула позволяет выразить разности между интегралами $G_{\alpha\beta}$ через свойства компонента сравнения (стоящие в правой части уравнения $g_{\alpha\beta}$ не являются парциальными ФРП!). Уравнение (5.3.27) можно также вывести, если использовать по отношению к ФРП подход теории возмущений и удержать лишь члены первого порядка.

В заключение можно сказать, что описанный в этой главе метод позволяет выразить все избыточные функции через функции распределения¹. Это дает возможность "вдохнуть" новый физический смысл в

¹ Более подробно изложение этого вопроса см. [Бафф и Браут, 1955].

избыточные функции. Однако в настоящее время подобный подход не пригоден для эффективного расчета термодинамических свойств концентрированных растворов из-за недостатка в надежных методах расчета функций распределения для конденсированных сред.

Глава 6. ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРОВ

Как было показано в гл. 4, теория растворов не может быть разработана только на основе теоремы о соответственных состояниях. Для установления взаимосвязей между термодинамическими величинами и свойствами молекул нужно использовать статистические модели. Мы начнем с одномерной модели, т.е. будем рассматривать молекул сорта A и N_B сорта B, расположенных в линию.

В этом случае удастся получить точные решения, и есть возможность детально учесть изменения основных термодинамических характеристик с концентрацией.

В работах приведены исследования одномерных моделей однокомпонентных систем в последние годы [Такахаша, 1942], [Ван-Хов, 1948/1949, 1950], [Гэрси, 1950], [Лейн и Пригожин, 1953], [Зальцбург, Цванциг и Кирквуд, 1953].

Возможности обобщения метода Ван-Хова для решения проблемы растворов суждались в работе [Пригожин и Лафлер, 1954]. Мы будем в основном следовать этой работе. Альтернативный подход предложен в работе [Кикучи, 1955].

6.1. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Перейдем непосредственно к рассмотрению бинарных растворов. Полученные соотношения легко свести к случаю однокомпонентных систем, если принять концентрацию второго компонента равной нулю.

Пусть L — длина цепочки (одномерный "объем"), а N_A , N_B — число молекул сортов A и B соответственно. Вначале проведем разбиение цепочки L на фрагменты длиной η и будем считать, что молекулы могут располагаться только в узлах "решетки" (рис. 6.1.1, а). При окончании расчетов устремим η к нулю.

Как обычно, будем называть $\epsilon_{ij}(r)$ энергией взаимодействия двух молекул i и j на расстоянии r . Обозначим через

$$\epsilon_{ij}^k = \epsilon_{ij}(k\eta) \quad (6.1.1)$$

энергию взаимодействия двух молекул на расстоянии $k\eta$ друг от друга. В конце, пусть v_{ij}^k есть число ближайших соседей ij , разделенных расстоянием $k\eta$. Числа v_{AA}^k , v_{AB}^k , v_{BB}^k должны удовлетворять условиям [см. 2.1]; $z = 2$]:

$$\sum_k (v_{AA}^k + v_{BB}^k + v_{AB}^k) k\eta = L; \quad (6.1.2)$$

$$\sum_k (2v_{AA}^k + v_{AB}^k) = 2N_A; \quad (6.1.3)$$

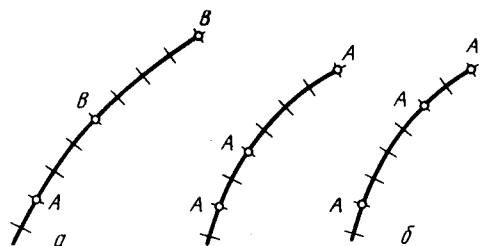


Рис. 6.1.1. Схема одномерной модели

$$\sum_k (2v_{BB}^k + v_{AB}^k) = 2N_B. \quad (6.1.4)$$

Мы будем учитывать только взаимодействия между ближайшими соседями. Тогда для конфигурационной суммы по состояниям имеем:

$$Q = \sum_{\{v_{ij}^k\}} (\dots, v_{ij}^k \dots) \exp \left\{ - \sum (v_{AA}^k \epsilon_{AA}^k + v_{AB}^k \epsilon_{AB}^k + v_{BB}^k \epsilon_{BB}^k) \right\}. \quad (6.1.5)$$

Суммирование распространяется на все наборы ближайших соседей, удовлетворяющие условиям (6.1.2) – (6.1.4).

Рассматриваемая здесь модель настолько проста, что можно немедленно выписать выражение для комбинационного фактора $g(\dots, v_{ij}^k \dots)$. В случае однокомпонентной системы все перестановки пар ближайших соседей отвечают одному и тому же значению энергии (см. рис. 6.1.1, б).

Однако мы не должны учитывать перестановки между ближайшими соседями, отвечающие одному и тому же значению длины k . Складывающаяся ситуация в точности напоминает случай Больцмановской статистики для совершенного газа, когда имеем для комбинационного фактора

$$g = N! / \prod_k v_k! \quad (6.1.6)$$

К сожалению, такое простое соотношение справедливо лишь для одномерных систем (см. разд. 3.3).

В случае раствора перестановка двух пар ближайших соседей будет, вообще говоря, приводить к изменению энергии взаимодействия. Однако мы можем поступить следующим образом: пусть всего имеется N_A пар, начинающихся с молекулы А (т.е. молекула А находится слева). Указанные N_A пар можно разделить на две группы в соответствии с тем, какая молекула занимает в паре крайнюю правую позицию (А или В). Каждая из выделенных двух групп, в свою очередь, может быть подразделена в соответствии с длиной данной пары.

Будем обозначать через v_{AA}^{*k} число пар длины k , "начинающихся" с молекулы А. В связи с симметрией задачи, очевидно, получим: $v_{AB}^{*k} = v_{AB}^k / 2$. Число способов, которыми можно получить все эти различные пары, равно:

$$N_A! / \prod_k v_{AA}^{*k}! v_{AB}^{*k}! \quad (6.1.7)$$

Такое же выражение может быть записано и для N_B пар, начинающихся с молекулы В. Таким образом, комбинационный фактор становится равным:

$$g = N_A! N_B! / \prod_k v_{AA}^{*k}! v_{BB}^{*k}! [(v_{AB}^k / 2)!]^2. \quad (6.1.8)$$

Обозначим через N_{AA} , N_{AB} , N_{BB} полное число пар АА, АВ и ВВ:

$$N_{AA} = \sum_k v_{AA}^{*k}; \quad N_{AB} = \sum_k v_{AB}^{*k}; \quad N_{BB} = \sum_k v_{BB}^{*k}. \quad (6.1.9)$$

Если все расстояния между молекулами одинаковы ($v_{ij}^k = 0$ за исключением $k\eta = L/N$) выражение (6.1.8) сводится к простому соотношению:

$$g = N_A! N_B! / N_{AA}! N_{BB}! [(N_{AB} / 2)!]^2. \quad (6.1.10)$$

Это выражение по форме такое же, как и (3.3.7), полученное при рассмотрении квазихимического приближения. Таким образом, мы видим, что квазихимический подход позволяет получать в случае одномерной регулярной решетки вполне точные результаты. В случае единственного компонента (6.1.8) сводится к (6.1.6).

Оценка конфигурационной суммы по состояниям (6.1.5) теперь свелась к простой математической задаче нахождения максимального значения с учетом условий (6.1.2) – (6.1.4), что достигается при помощи метода неопределенных множителей Лагранжа X , Y , Z . Такая же процедура проводится и в случае идеального газа, что описывается в любом учебнике по статистической механике.

$$\sum_k \{ \delta v_{AA}^k (-\beta \epsilon_{AA}^k - \ln v_{AA}^k + Xk\eta + 2Y) + \delta v_{BB}^k (-\beta \epsilon_{BB}^k - \ln v_{BB}^k + Xk\eta + 2Z) + \delta v_{AB}^k (-\beta \epsilon_{AB}^k - \ln v_{AB}^k / 2 + Xk\eta + Y + Z) \} = 0, \quad (6.1.11)$$

где наиболее вероятные значения v_{ij}^k определяются выражениями

$$\begin{aligned} v_{AA}^k &= \exp \{ -\beta \epsilon_{AA}^k + Xk\eta + 2Y \}; \\ v_{BB}^k &= \exp \{ -\beta \epsilon_{BB}^k + Xk\eta + 2Z \}; \\ v_{AB}^k &= 2 \exp \{ -\beta \epsilon_{AB}^k + Xk\eta + Y + Z \} = 0. \end{aligned} \quad (6.1.12)$$

Теперь необходимо исключить неопределенные множители Лагранжа. В случае Y и Z это не составляет никакого труда. Используя (6.1.9), получаем:

$$v_{ij}^k / N_{ij} = \exp \{ -\beta \epsilon_{ij}^k + Xk\eta \}. \quad (6.1.13)$$

Для суммы, стоящей в знаменателе (6.1.13), удобно ввести специальное обозначение:

$$\varphi_{ij} = \sum_i \exp \{-\beta \varepsilon_{ij}^i + X/\eta\}. \quad (6.1.14)$$

Эта сумма будет часто появляться в последующем изложении. Если заменить v_{ij}^k в (6.1.3), (6.1.4) на их значения, (6.1.12), получим два уравнения второй степени относительно $\exp(Y)$ и $\exp(Z)$.

Решение этих уравнений дает множители Y и Z , выраженные через N_A , N_B и функции φ_{ij} :

$$e^{2Y} = \frac{-(N_A - N_B) - 2N_B(\varphi_{AA}\varphi_{BB}/\varphi_{AB}^2) + [(N_A - N_B)^2 + 4N_A N_B(\varphi_{AA}\varphi_{BB}/\varphi_{AB}^2)]^{1/2}}{2\varphi_{AA}[1 - \varphi_{AA}\varphi_{BB}/\varphi_{AB}^2]},$$

$$e^{2Z} = \frac{-(N_A - N_B) - 2N_A(\varphi_{AA}\varphi_{BB}/\varphi_{AB}^2) + [(N_A - N_B)^2 + 4N_A N_B(\varphi_{AA}\varphi_{BB}/\varphi_{AB}^2)]^{1/2}}{2\varphi_{BB}(1 - \varphi_{AA}\varphi_{BB}/\varphi_{AB}^2)}. \quad (6.1.15)$$

Заменяя в максимальном члене (6.1.5) v_{ij}^k на их значения из (6.1.12), получаем:

$$\ln Q = N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - XL - 2YN_A - 2ZN_B. \quad (6.1.16)$$

Перед обсуждением результата (6.1.16) целесообразно более детально разобраться в значении множителя Лагранжа X . Продифференцируем $\ln Q$ по L ; очевидно, Q зависит от L либо непосредственно, либо как сложная функция X , Y , Z . Из (6.1.16) получаем:

$$\partial \ln Q / \partial L = -X - L \partial X / \partial L - 2N_A \partial Y / \partial L - 2N_B \partial Z / \partial L \quad (6.1.17)$$

Теперь мы докажем, что

$$L(\partial X / \partial L) + 2N_A(\partial Y / \partial L) + 2N_B(\partial Z / \partial L) = 0. \quad (6.1.18)$$

Используя (6.1.3) и (6.1.4), а также заменяя v_{ij}^k на (6.1.12), получим следующее выражение для суммарного числа молекул $N_A + N_B$:

$$\sum_k \{ \exp(Xk\eta) [\exp\{-\beta \varepsilon_{AA}^k + 2Y\} + 2\exp\{-\beta \varepsilon_{AB}^k + Y + Z\} + \exp\{-\beta \varepsilon_{BB}^k + 2Z\}] \} = N_A + N_B. \quad (6.1.19)$$

Выражение в правой части не зависит от L . Поэтому соответствующая частная производная равна нулю:

$$\partial X / \partial L \{ \sum_k \exp(Xk\eta) k\eta [\exp(-\beta \varepsilon_{AA}^k + 2Y) + 2\exp(-\beta \varepsilon_{AB}^k + Y + Z) + \exp(-\beta \varepsilon_{BB}^k + 2Z)] \} + (\partial Y / \partial L) 2 \{ \sum_k \exp(Xk\eta) [\exp(-\beta \varepsilon_{AA}^k + 2Y) + \exp(-\beta \varepsilon_{AB}^k + Y + Z)] \} + (\partial Z / \partial L) 2 \{ \sum_k \exp(Xk\eta) [\exp(-\beta \varepsilon_{BB}^k + 2Z) + \exp(-\beta \varepsilon_{AB}^k + Y + Z)] \} = 0 \quad (6.1.20)$$

Учитывая (6.1.2) – (6.1.4) немедленно получаем (6.1.18). Таким образом, (6.1.17) сводится к условию:

$$\partial \ln Q / \partial L = -X. \quad (6.1.21)$$

Ясно, что в рассматриваемом одномерном случае длина L эквивалентна объему V для трехмерной системы. Таким образом, на основании (2.1.8) X можно приписать значение

$$X = -\beta p. \quad (6.1.22)$$

Перепишем (6.1.16) в более простой форме (именно так мы будем использовать этот результат впоследствии).

С учетом (6.1.12), (6.1.13), имеем:

$$-2YN_A - 2ZN_B = -2Y \left(N_{AA} + \frac{N_{AB}}{2} \right) - 2Z \left(N_{BB} + \frac{N_{AB}}{2} \right) = -N_{AA} \times$$

$$\times \ln \frac{N_{AA}}{\varphi_{AA}} - N_{BB} \ln \frac{N_{BB}}{\varphi_{BB}} - N_{AB} \ln \frac{N_{AB}}{2\varphi_{AB}}. \quad (6.1.23)$$

Конфигурационная сумма по состояниям (6.1.16) запишется в виде:

$$Q = \frac{N_A! N_B!}{N_{AA}! N_{BB}! (N_{AB}/2)!} \exp(\beta p L) \varphi_{AA}^{N_{AA}} \varphi_{AB}^{N_{AB}} \varphi_{BB}^{N_{BB}}. \quad (6.1.24)$$

В приближении о случайном характере смешения (см. разд. 3.2) имеем еще более простую формулу

$$Q = (N! / N_A! N_B!) \exp(\beta p L) \varphi_{AA}^{N_{AA}} \varphi_{AB}^{N_{AB}} \varphi_{BB}^{N_{BB}}, \quad (6.1.25)$$

где значения N_{AA} , N_{AB} , N_{BB} отвечают случайному смешению. Именно в такой форме мы в основном будем пользоваться конфигурационной суммой по состояниям в данной главе.

Наконец, можно отметить, что описание предельного случая также не встречает никаких трудностей, – просто следует заменить все суммы на интегралы.

Выражения (6.1.13), (6.1.14) теперь дают:

$$v_{ij}(r) / N_{ij} = \{ \exp[-\beta \varepsilon_{ij}(r) + Xr] \} / \varphi_{ij}, \quad (6.1.26)$$

где

$$\varphi_{ij} = \int_0^\infty \exp[-\beta \varepsilon_{ij}(r) + Xr] dr. \quad (6.1.27)$$

Общее число пар (ij) равно:

$$N_{ij} = \int_0^\infty v_{ij}(r) dr. \quad (6.1.28)$$

Теперь мы можем рассмотреть некоторые интересные следствия из полученных соотношений.

6.2. ОДИН КОМПОНЕНТ

Вначале мы используем полученные общие соотношения для однокомпонентной системы. В этом случае (6.1.24) и (6.1.25) сводятся к таким выражениям [см. также (6.1.12), (6.1.13)]:

$$Q = \exp(\beta p L) \varphi^N = \exp \beta p L \left[\int \exp \{ -\beta(\varepsilon(r) + p v) \} dr \right]^N, \quad (6.2.1)$$

$$l = \frac{L}{M} = \frac{\int_0^\infty \exp \{ -\beta(\varepsilon(r) + pr) \} r dr}{\int_0^\infty \exp \{ -\beta(\varepsilon(r) + pr) \} dr}. \quad (6.2.2)$$

Первая формула (6.2.1) выражает конфигурационную свободную энергию как функцию температуры и давления. Второе уравнение есть уравнение состояния; оно определяет средний конфигурационный объем на частицу через те же переменные.

Тривиальным является приложение (6.2.1) и (6.2.2) для описания свойств идеальных газов ($\varepsilon(r) = 0$). Как и следовало ожидать, получаем:

$$l = \frac{\int_0^\infty r \exp(-\beta pr) dr}{\int_0^\infty \exp(-\beta pr) dr} = \frac{kT}{p}. \quad (6.2.3)$$

Упростим обсуждение, сведя его к случаю плотных систем. Тогда основной вклад в интеграле (6.2.1), (6.2.2) обусловлен значениями r , лежащими близко от r^* , в котором функция $\varepsilon(r)$ имеет минимум (см. разд. 2.3). Разложим $\varepsilon(r)$ в ряд Тейлора в окрестности r^* :

$$\varepsilon(r) = \varepsilon(r^*) + 1/2(r-r^*)^2 \varepsilon''(r^*) + 1/6(r-r^*)^3 \varepsilon'''(r^*) + \dots \quad (6.2.4)$$

Значение ε'' определяет кривизну потенциальной кривой в точке минимума и, таким образом, непосредственно связано с частотой колебаний молекулы вокруг положения равновесия.

Введем следующие упрощающие допущения.

1. Будем считать ангармонические члены ε''' , ε^{IV} ... малыми возмущениями, и в последующих расчетах удержим слагаемые вплоть до $(\varepsilon'')^2$ и ε^{IV} включительно. Это справедливо лишь для сравнительно низких температур.

2. Будем считать, что температура достаточно низка, так что можно заменить интегрирование от 0 до $+\infty$ в (6.2.1), (6.2.2) на интегрирование от $-\infty$ до $+\infty$.

3. Внешнее давление будем полагать исчезающе малым.

Используя эти упрощения, получим для конфигурационной свободной энергии:

$$\beta F_{conf}/N = -\ln Q^{1/N} = -\ln \varphi = -\ln \int_{-\infty}^{\infty} \exp \{ -\beta [\varepsilon(r^*) + \frac{1}{2}(r-r^*)^2 \varepsilon'' \times$$

$$\times(r^*) \} \{ 1 - \frac{1}{6}(r-r^*)^3 \varepsilon'''(r^*) - \frac{1}{24}(r-r^*)^4 \varepsilon^{IV} + \frac{1}{12}(r-r^*)^6 [\varepsilon'''(r^*)]^2 \} dr. \quad (6.2.5)$$

Все подобные интегралы относятся к виду $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) x^n dx$. Для нечетных n они равны нулю. Для четных n получаем:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) x^n dx = 2 \int_0^{\infty} \exp(-\alpha x^2) x^n dx = 2 \left(\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (n-1)}{2^{n/2+1} \alpha^{n/2}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right). \quad (6.2.6)$$

Используя эту формулу, находим:

$$\beta F_{conf}/N = \beta \varepsilon(r^*) + \frac{1}{2} \ln \beta - \frac{\varepsilon''(r^*)}{2\pi} - \ln \left\{ 1 - \frac{1}{8} \frac{\varepsilon^{IV}(r^*)}{[\varepsilon''(r^*)]^2} kT + \frac{5}{24} \frac{[\varepsilon'''(r^*)]^2}{[\varepsilon''(r^*)]^3} kT \right\} = \beta \varepsilon(r^*) + \frac{1}{2} \ln \beta - \frac{\varepsilon''}{2\pi} - kT \left[\frac{5}{24} \frac{(\varepsilon''')^2}{(\varepsilon'')^3} - \frac{1}{8} \frac{(\varepsilon^{IV})}{(\varepsilon'')^2} \right]. \quad (6.2.7)$$

Используя ту же процедуру, из (6.2.2) получаем уравнение состояния:

$$l = r^* - (kT/2)(\varepsilon'''/(\varepsilon'')^2). \quad (6.2.8)$$

Из (6.2.7) сразу получаем выражения для конфигурационной энергии и энтропии:

$$\beta E_{conf}/N = -T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\beta F_{conf}}{N} = \beta \varepsilon(r^*) + \frac{1}{2} + kT \left\{ \frac{5}{24} \frac{(\varepsilon''')^2}{(\varepsilon'')^3} - \frac{1}{8} \frac{\varepsilon^{IV}}{(\varepsilon'')^2} \right\}, \quad (6.2.9)$$

$$\beta S_{conf} = \frac{\beta(E_{conf} - F_{conf})}{N} = -\frac{1}{2} \ln \frac{\beta \varepsilon''}{2\pi} + \frac{1}{2} + 2kT \left\{ \frac{5}{24} \frac{(\varepsilon''')^2}{(\varepsilon'')^3} - \frac{1}{8} \frac{\varepsilon^{IV}}{(\varepsilon'')^2} \right\}. \quad (6.2.10)$$

Чтобы как можно больше упростить эти выражения, мы используем потенциал (6-12) Леннард-Джонса в форме (2.3.3) и приведенные величины из теоремы о соответственных состояниях (2.3.11). В дополнение к приведенной температуре \tilde{T} мы используем также приведенную длину:

$$\tilde{r} = r/r^*. \quad (6.2.11)$$

В приведенных величинах уравнение (6.2.4) дает:

$$\tilde{\varepsilon} = -1 + \frac{1}{2} \tilde{\varepsilon}''(\tilde{r}-1)^2 + \frac{1}{3!} \tilde{\varepsilon}'''(\tilde{r}-1)^3 + \frac{1}{4!} \tilde{\varepsilon}^{IV}(\tilde{r}-1)^4, \quad (6.2.12)$$

где

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon^*}; \quad \varepsilon(r^*) = -\varepsilon^*; \quad \tilde{\varepsilon}^{II} = \frac{r^{*2}}{\varepsilon^*} \varepsilon''; \quad \tilde{\varepsilon}^{III} = \frac{r^{*3}}{\varepsilon^*} \varepsilon'''; \quad \tilde{\varepsilon}^{IV} = \left(\frac{r^{*4}}{\varepsilon^*} \right) \varepsilon^{IV} \quad (6.2.13)$$

Используя закон (6-12), находим ¹:

$$\tilde{\varepsilon}^{II} = 72; \quad \tilde{\varepsilon}^{III} = -1512; \quad \tilde{\varepsilon}^{IV} = 26712 \quad (6.2.14)$$

и

$$\frac{\tilde{\varepsilon}^{III}}{(\tilde{\varepsilon}^{II})^2} = -0,29; \quad \frac{(\tilde{\varepsilon}^{III})^2}{(\tilde{\varepsilon}^{II})^3} = +6,09; \quad \frac{\tilde{\varepsilon}^{IV}}{(\tilde{\varepsilon}^{II})^2} = 5,15. \quad (6.2.15)$$

Приведенное уравнение состояния таково [см. (6.2.8)]:

$$\tilde{T} = 1 + 0,29 \tilde{T}/2. \quad (6.2.16)$$

Даже при значении приведенной температуры $\tilde{T} = 0,5$ второй член в этом уравнении остается сопоставимым с первым. Это же справедливо и в отношении других термодинамических величин (6.2.7) – (6.2.10). Величину $\tilde{T} \sim 0,5$ можно считать верхним пределом применимости этих уравнений.

Теперь мы подготовлены для решения нашей основной задачи – изучения смесей.

6.3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СМЕСЕЙ: ИЗБЫТОЧНЫЙ ОБЪЕМ

Мы начнем с изучения уравнения состояния бинарных смесей. Общая длина L выражается в виде (см. 6.1.2; 6.1.9)

$$L = N_{AA} \bar{r}_{AA} + N_{AB} \bar{r}_{AB} + N_{BB} \bar{r}_{BB}, \quad (6.3.1)$$

где \bar{r}_{ij} – среднее расстояние между двумя ближайшими соседями i и j . Каждое из таких расстояний определяется точно таким же соотношением (6.2.2), что и для чистого вещества; например, имеем:

$$\bar{r}_{AB} = \frac{\sum_k \eta v_{AB}^k}{\sum v_{AB}^k} = \frac{\int_0^\infty r \exp\{-\beta(\varepsilon_{AB}(r) + pr)\} dr}{\int_0^\infty \exp\{-\beta(\varepsilon_{AB}(r) + pr)\} dr}. \quad (6.3.2)$$

Расстояния \bar{r}_{AA} , \bar{r}_{BB} при заданных значениях давления и температуры такие же, как и для чистых компонентов. Вычитая из (6.3.1) вклад чистых компонентов, имеем:

$$L^E = N_{AA} \bar{r}_{AA} + N_{AB} \bar{r}_{AB} + N_{BB} \bar{r}_{BB} - N_A \bar{r}_{AA} - N_B \bar{r}_{BB}. \quad (6.3.3)$$

¹ В самом деле, в приведенных переменных ($\delta = \tilde{T} - 1$). $\tilde{\varepsilon} = \tilde{T}^{-12} - 2\tilde{T}^{-6} = (1 + \delta)^{-12} - 2(1 + \delta)^{-6} = 1 - 12\delta + \frac{12 \times 11}{2} \delta^2 \dots - 2(1 - 6\delta + \frac{6 \times 5}{2} \delta^2 \dots) = -1 + 36\delta^2 + \dots$

Далее мы используем приближение случайного смешения, предварительно показав, что влияние эффектов упорядочения – разупорядочения (разд. 3.3) мало (см. также 6.4).

Тогда $N_{AA} = N_{A^2}/N$, $N_{BB} = N_{B^2}/N$ и формула (6.3.3) дает:

$$L^E = L^E/N = x_A x_B (2\bar{r}_{AB} - \bar{r}_{AA} - \bar{r}_{BB}). \quad (6.3.4)$$

Воспользуемся низкотемпературной аппроксимацией, описанной в 6.2. Тогда для \bar{r}_{AA} , \bar{r}_{BB} и \bar{r}_{AB} можно записать с учетом (6.2.8)

$$L^E = -\frac{kT}{2} x_A x_B \left[2 \frac{\varepsilon_{AB}^{II}}{(\varepsilon_{AB}^{II})^2} - \frac{\varepsilon_{AA}^{II}}{(\varepsilon_{AA}^{II})^2} - \frac{\varepsilon_{BB}^{III}}{(\varepsilon_{BB}^{III})^2} \right]. \quad (6.3.5)$$

Физический смысл этого соотношения становится наиболее очевидным при использовании закона 6-12 и приведенных параметров для каждого из трех типов взаимодействий $\varepsilon_{AA}(r)$, $\varepsilon_{AB}(r)$, $\varepsilon_{BB}(r)$. Поскольку наша одномерная модель, несомненно, не может дать надежных сведений о размерных эффектах, мы будем считать все диаметры r_{ij}^* равными (см. 2.6.1). Тогда можно использовать соотношения (6.2.13) – (6.2.15) и переписать (6.3.5) в виде:

$$L^E = -\frac{kT}{2} x_A x_B \frac{\tilde{\varepsilon}^{III}}{(\tilde{\varepsilon}^{II})^2} r^* \left(\frac{2}{\varepsilon_{AB}^*} - \frac{1}{\varepsilon_{AA}^*} - \frac{1}{\varepsilon_{BB}^*} \right) \quad (6.3.6)$$

или

$$\tilde{L}^E = \frac{kT}{2} 0,29 x_A x_B \left(\frac{2}{\varepsilon_{AB}^*} - \frac{1}{\varepsilon_{AA}^*} - \frac{1}{\varepsilon_{BB}^*} \right). \quad (6.3.7)$$

Основные следствия из этой формулы таковы:

1. Избыточный объем (длина) пропорционален температуре. Это непосредственно вытекает из проведенного низкотемпературного разложения.

2. Знак избыточного объема определяется знаком выражения

$$2/\varepsilon_{AB}^* - 1/\varepsilon_{AA}^* - 1/\varepsilon_{BB}^*, \quad (6.3.8)$$

что следует из уравнения состояния (6.2.8).

Теперь можно ввести величины δ и θ (см. гл. 3, 2.6.6 и 2.6.7). Учитывая члены лишь до второго порядка включительно, получаем:

$$\tilde{L}^E = \frac{\tilde{T}_{AA}}{2} 0,29 x_A x_B \left(-2\theta - \frac{\delta^2}{2} + 2\theta^2 + 2\theta\delta \right). \quad (6.3.9)$$

Мы можем рассмотреть некоторые типичные случаи. Когда $\delta = 0$, $\theta > 0$ [“дополнительный компонент”, см. (2.6.12)], и при смешении происходит сжатие.

При $\theta = -\delta/2$ [(см. 2.6.13)] имеет место расширение.

Неожиданный результат получается для геометрического среднего, отвечающего $\theta = -\delta^2/8$ [см. (2.6.9)]. Получаем

$$\bar{\epsilon} = \frac{\tilde{\epsilon}_{AA}}{2} 0,29 x_A x_B \frac{\delta^2}{4} < 0 \quad (6.3.10)$$

и аналогично для арифметического среднего ($\theta = 0$):

$$\bar{\epsilon} = \frac{\tilde{\epsilon}_{AA}}{2} 0,29 x_A x_B \frac{\delta^2}{2} < 0 \quad (6.3.11)$$

Таким образом, в случае "нормальных" систем при смешении мы можем ожидать сжатия. Это следует из соотношения (2.6.8).

Позднее, используя ячеечную модель, мы получим для молекул одинаковых размеров такой же результат.

6.4. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ, ЭНТРОПИЯ И ЭНЕРГИЯ

Из (6.1.24) непосредственно получаем выражение для конфигурационной свободной энергии смеси:

$$\beta F_{conf} = -N_A \ln N_A - N_B \ln N_B + N_{AA} \ln N_{AA} + N_{BB} \ln N_{BB} + N_{AB} \ln \times (N_{AB}/2) - N_{AA} \ln \varphi_{AA} - N_{AB} \ln \varphi_{AB} - N_{BB} \ln \varphi_{BB}. \quad (6.4.1)$$

Вычитая свободные энергии чистых компонентов (6.2.1) и вклад энтропии смешения идеального раствора [см. (1.4.2)], получаем избыточную свободную энергию:

$$\beta F^E = N_{AA} \ln N_{AA} + N_{BB} \ln N_{BB} + N_{AB} \ln (N_{AB}/2) + N \ln N - 2N_A \ln N_A - 2N_B \ln N_B - (N_{AA} - N_A) \ln \varphi_{AA} - N_{AB} \ln \varphi_{AB} - (N_{BB} - N_B) \ln \varphi_{BB}. \quad (6.4.2)$$

Используя приближение случайного смешения (см. 6.3), можно получить очень простое выражение (первые шесть членов исчезают):

$$\beta F^E/N = x_A x_B \ln [\varphi_{AB}^2 / \varphi_{AA} \varphi_{BB}]. \quad (6.4.3)$$

Используем опять низкотемпературную аппроксимацию [см. (6.2.4), (6.2.6)]. Получаем:

$$\frac{\beta F^E}{N} = x_A x_B \left\{ -\beta [2 \epsilon_{AB}^* - \epsilon_{AA}^* - \epsilon_{BB}^*] + \frac{1}{2} \ln \frac{(\epsilon_{AB}^{II})^2}{\epsilon_{AA}^{II} \epsilon_{BB}^{II}} + \frac{5}{24} \times \left[\frac{\epsilon_{AA}^{III}}{(\epsilon_{AA}^{II})^3} + \frac{(\epsilon_{BB}^{III})^2}{(\epsilon_{BB}^{II})^3} - 2 \frac{(\epsilon_{AB}^{III})^2}{(\epsilon_{AB}^{II})^3} \right] \right\}. \quad (6.4.4)$$

Избыточная свободная энергия представляет собой сумму следующих вкладов:

1. Прежде всего, некоторая модификация потенциальной энергии,

отвечающая основному состоянию системы. Этот член появляется и в уравнении для простой решеточной модели раствора, обсуждавшейся в гл. 3. Используя обозначение (2.6.7), можно написать формулу и в таком виде:

$$\epsilon_{AA}^* + \epsilon_{BB}^* - 2 \epsilon_{AB}^* = -2\theta \epsilon_{AA}^*. \quad (6.4.5)$$

2. Второй член связан с изменениями при смешении частот колебаний молекул вокруг положения равновесия. Опять используя обозначения (2.6.6) – (2.6.7) и пренебрегая членами выше второго порядка малости, находим:

$$\frac{1}{2} \ln \frac{\epsilon_{AB}^{II^2}}{\epsilon_{AA}^{II} \epsilon_{BB}^{II}} = \frac{1}{2} \ln \frac{(1 + \theta + \delta/2)^2}{1 + \delta} = \theta + \frac{\delta^2}{8} - \frac{\theta^2}{2} - \frac{\theta \delta}{2}. \quad (6.4.6)$$

3. Наконец, имеем два члена, связанные с изменениями при смешении ангармонических членов. Они могут быть существенно упрощены, если использовать закон 6 – 12 и приведенные величины. Из (6.2.13) имеем:

$$\frac{\epsilon^{III^2}}{\epsilon^{II^3}} = \frac{1}{\epsilon^*} \frac{\tilde{\epsilon}^{III^2}}{\tilde{\epsilon}^{II^3}}; \quad \frac{\epsilon^{IV}}{\epsilon^{II^2}} = \frac{1}{\epsilon^*} \frac{\tilde{\epsilon}^{IV}}{\tilde{\epsilon}^{II^2}}. \quad (6.4.7)$$

Поэтому последние два члена в (6.4.1) можно переписать в виде:

$$kT \left[\frac{5}{24} \frac{\tilde{\epsilon}^{III^2}}{\tilde{\epsilon}^{II^3}} - \frac{1}{8} \frac{\tilde{\epsilon}^{IV}}{\tilde{\epsilon}^{II^2}} \right] \left(\frac{1}{\epsilon_{AA}^*} + \frac{1}{\epsilon_{BB}^*} - \frac{2}{\epsilon_{AB}^*} \right). \quad (6.4.8)$$

Соответствие с формулой (6.3.6) показывает, что эти вклады пропорциональны избыточному объему. Мы можем переписать (6.4.8) в виде:

$$\left(\frac{5}{12} \frac{\tilde{\epsilon}^{III}}{\tilde{\epsilon}^{II}} - \frac{1}{4} \frac{\tilde{\epsilon}^{IV}}{\tilde{\epsilon}^{III}} \right) \frac{F^E}{x_A x_B}. \quad (6.4.9)$$

Такие же второй и третий вклады были получены в гл. 5 с использованием ячеечной модели. Этими вкладами ни в коей мере нельзя пренебречь; часто они оказываются того же порядка, что и классический первый член.

С учетом (6.4.5), (6.4.6) и (6.4.9) мы можем записать простое выражение для избыточной свободной энергии:

$$\frac{\beta F^E}{N} = -x_A x_B \beta 2 \epsilon_{AA}^* \theta + x_A x_B \left(\theta + \frac{\delta^2}{8} - \frac{\theta^2}{2} - \frac{\theta \delta}{2} \right) + \left(\frac{5}{12} \frac{\tilde{\epsilon}^{III}}{\tilde{\epsilon}^{II}} - \frac{1}{4} \frac{\tilde{\epsilon}^{IV}}{\tilde{\epsilon}^{III}} \right) \bar{\epsilon}. \quad (6.4.10)$$

Каждый член имеет теперь простой физический смысл.

Из (6.4.10) немедленно получаем величины избыточной энергии и энтропии [см. также (6.2.9), (6.2.10)].

$$\frac{\beta E^E}{N} = -x_A x_B 2\beta \varepsilon_{AA} \theta - \left(\frac{5}{12} \frac{\tilde{\varepsilon}^{III}}{\tilde{\varepsilon}^{II}} - \frac{1}{4} \frac{\tilde{\varepsilon}^{IV}}{\tilde{\varepsilon}^{III}} \right) \tilde{\gamma}^E, \quad (6.4.11)$$

$$\frac{S^E}{Nk} = -2 \left(\frac{5}{12} \frac{\tilde{\varepsilon}^{III}}{\tilde{\varepsilon}^{II}} - \frac{1}{4} \frac{\tilde{\varepsilon}^{IV}}{\tilde{\varepsilon}^{III}} \right) I^E - x_A x_B \left(\theta + \frac{\delta^2}{8} - \frac{\theta^2}{2} - \frac{\theta\delta}{2} \right). \quad (6.4.12)$$

Выражение для избыточной энергии содержит два вклада: первый из них — классический, а второй возникает в связи с избыточным объемом. Можно отметить [см. (6.2.14)], что

$$(5/12)(\tilde{\varepsilon}^{III}/\tilde{\varepsilon}^{II}) - (1/4)(\tilde{\varepsilon}^{IV}/\tilde{\varepsilon}^{III}) = -4,34 < 0. \quad (6.4.13)$$

Расширение $I^E > 0$ дает положительный вклад в E^E . Это вполне естественно, поскольку в подобном случае мы должны сообщить системе некоторую избыточную энергию для увеличения межмолекулярных расстояний.

Выражение для избыточной энтропии также состоит из двух слагаемых. Первое учитывает изменения частот, а второе — избыточный объем.

Рассмотрим более детально соотношение (2.6.9). Уравнения (6.4.10) — (6.4.12) дают:

$$\frac{1}{x_A x_B} \frac{\beta E^E}{N} = \left(\frac{1}{4} \frac{1}{\tilde{T}_A} + 0,16 \tilde{T}_A \right) \delta^2 > 0; \quad (6.4.14)$$

$$\frac{1}{x_A x_B} \frac{\beta E^E}{N} = \left(\frac{1}{4} \frac{1}{\tilde{T}_A} - 0,16 \tilde{T}_A \right) \delta^2 > 0; \quad (6.4.15)$$

$$(1/x_A x_B)(S^E/Nk) = -0,32 \tilde{T}_A \delta^2 < 0. \quad (6.4.16)$$

Для такой системы будут характерны компрессия [см. (6.3.10)], положительные отклонения от закона Рауля (см. разд. 1.6), поглощение тепла при смешении и отрицательная избыточная энтропия.

При этом легко учесть и эффект упорядочения — разупорядочения [Пригожин и Лафлер, 1954].

Однако на основании проведенного общего рассмотрения в гл. 3 мы убедились, что такие эффекты весьма малы $[O(\theta^2)]$. Заинтересованный читатель может обратиться к оригинальной публикации.

Рассмотренная в этой главе модель чрезвычайно поучительна, несмотря на ограничения, вытекающие из ее одномерного характера.

Наиболее интересны следующие моменты:

1. Легко понять, каким образом молекулярное строение определяет форму выражений для избыточных функций в случае молекул одинаковых размеров.

К решеточному вкладу (см. упрощенная модель в гл. 3) развитый формализм добавляет вклады за счет изменения частоты и объема. Эти последние, в свою очередь, сами возникают из-за изменений в структуре ближнего порядка при смешении.

2. В проведенном рассмотрении показывается, что включение членов второго порядка "учитывает" пропорциональность между различными избыточными функциями, полученными при использовании теории возмущений первого порядка в гл. 4.

В последующих главах мы рассмотрим более подробно некоторые приближенные методы изучения трехмерных моделей, позволяющие сохранить (в общих чертах) основные особенности изученной одномерной модели.

Глава 7. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

7.1. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ

Вначале мы кратко рассмотрим ячеечную модель (или теорию свободного объема) в случае чистых жидкостей, более глубокий анализ можно найти в литературе [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954], [Де Бур, 1952], [Грин, 1952]. Мы пойдем по пути эмпирического введения указанной модели (7.1 — 7.4), а затем обсудим ее теоретическое обоснование и позднее развитие.

При плотностях, близких к плотностям твердых тел и жидкостей (при температурах гораздо ниже критической), можно ожидать известного упорядочения в расположении молекул. Расстояния между ближайшими соседями меньше диаметра молекулы σ запрещены" благодаря сильным отталкивательным взаимодействиям, тогда как меньшие (по сравнению со средними значениями) крайне маловероятны. Это приводит к регулярности в расположении близлежащих молекул, причем среднее расстояние между ними составляет приблизительно один молекулярный диаметр. По этой причине флуктуации плотности существенно уменьшаются, когда средний доступный для молекулы объем стремится к минимальному значению.

Существование подобной более или менее регулярной структуры и явилось основанием для появления простейшего варианта ячейечной модели. В нем предполагается, что каждая молекула располагается в пределах заданной ячейки. О первых попытках описания жидкостей с помощью такой модели можно прочесть в работах Эйринга, 1936], [Эйринг и Гиршфельдер, 1937]. Однако описание термодинамических свойств жидкостей в терминах сил межмолекулярного взаимодействия было впервые проведено Леннард-Джонсом и Девоншайром.

Поле, воздействующее на каждую молекулу в своей ячейке, быстро флуктуирует, и поэтому можно ввести понятие о среднем поле со сфе-

рической симметрией. Очевидно, молекулы в ячейках непрерывно обмениваются местами, причем частота этого процесса возрастает с удельным объемом на частицу. Если среднее время пребывания молекулы в ячейке достаточно велико, то при оценке термодинамических свойств данным эффектом можно пренебречь (это, конечно же, не относится к транспортным свойствам!).

Введем ψ -сумму по состояниям для молекул в ячейках, отвечающую энергии частиц в центрах своих ячеек.

Будем предполагать, что средняя энергия взаимодействия с соседними частицами $\omega(r)$ зависит только от расстояния, на котором находится молекула от центра ячейки. Поэтому имеем:

$$\psi = 4\pi \int_{\text{по ячейке}} \exp[-\beta(\omega(r) - \omega(0))] r^2 dr, \quad (7.1.1)$$

где $\omega(0)$ значение $\omega(r)$ в центре ячейки. Конфигурационная сумма по состояниям для системы из N частиц записывается следующим образом:

$$Q = \psi^N \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta N \omega(0) \right\}, \quad (7.1.2)$$

где $1/2 N \omega(0)$ — энергия системы в том случае, когда все частицы располагаются в центрах своих ячеек.

Из (7.1.2) немедленно получаем следующие соотношения (см. 2.1):

$$f_{\text{conf}} = \omega(0)/2 - kT \ln \psi; \quad (7.1.3)$$

$$e_{\text{conf}} = \omega(0)/2 + kT^2 (\partial \ln \psi / \partial T)_V; \quad (7.1.4)$$

$$s_{\text{conf}} = k \ln \psi + kT (\partial \ln \psi / \partial T)_V; \quad (7.1.5)$$

$$p = -1/2 (\partial \omega(0) / \partial v)_T + kT (\partial \ln \psi / \partial v)_T. \quad (7.1.6)$$

В давление (7.1.6) дают вклад два слагаемых: "потенциальное давление", возникающее за счет потенциальной энергии всех молекул в центрах ячеек, и "термическое давление", связанное с движениями молекул в ячейках.

Рассмотрим вначале более подробно случай системы жестких сфер. Введем следующие обозначения. Пусть a — среднее расстояние между ближайшими соседями, связанное с молекулярным объемом соотношением:

$$a^3 = \gamma v, \quad (7.1.7)$$

где γ — численный фактор, зависящий от геометрии расположения молекул. Для решетки г.ц.к. $\gamma = \sqrt{2}$. Мы также воспользуемся обозначениями:

$$v^0 = \sigma^3 / \gamma; \quad v^* = r^3 / \gamma, \quad (7.1.8)$$

где σ — диаметр, r^* — расстояние, отвечающее минимуму $\varepsilon(r)$. Для закона (5-12) имеем [см. (2.3.3)]:

$$\sigma = r^*/2^{1/6}, \quad v^0 = v^*/2^{1/6}. \quad (7.1.9)$$

В случае жестких сфер среднее значение потенциала, действующего на молекулу в ячейке, может быть равно либо 0, либо $+\infty$. Если зафиксировать 12 соседних молекул в их равновесных позициях, то центральная молекула сможет двигаться только в образовавшемся полиэдре (рис. 7.1.1). При высоких значениях плотности его можно аппроксимировать сферой радиуса $(a - \sigma)$, и среднее значение потенциала, очевидно, равно:

$$\omega(r) = 0, \quad 0 < r < (a - \sigma); \quad (7.1.10)$$

$$\omega(r) = +\infty, \quad (a - \sigma) < r \quad (7.1.11)$$

$$\omega(0) = 0. \quad (7.1.12)$$

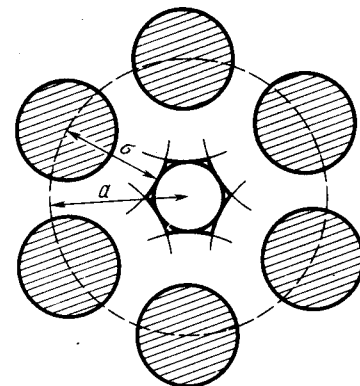


Рис. 7.1.1. Свободный объем для системы жестких сфер при высоких плотностях

Таким образом, ячейечная сумма по состояниям (7.1.1) для решетки г.ц.к. такова:

$$\psi = \frac{4\pi}{3} (a - \sigma)^3 = \frac{4\pi}{3} \sqrt{2} (v^{1/3} - v^{0^{1/3}})^3. \quad (7.1.13)$$

Воспользовавшись (7.1.6), получаем уравнение состояния:

$$\beta p v = 1 + (v^{1/3} / v^{0^{1/3}} - 1)^{-1}. \quad (7.1.14)$$

Уравнение (7.1.14) изучали с использованием метода Монте-Карло на модели, состоящей из 256 жестких сфер¹.

¹ Подробнее о численных экспериментах с использованием методов Монте-Карло см. Методы Монте-Карло в статистической физике/Под ред. Биндера К.: Пер. с англ. — М.: Мир, 1982. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. — Л.: Химия, 1987. Прим. ред.

В широком диапазоне плотностей согласие оказалось поразительно хорошим (вплоть до мольных объемов порядка $\sim (2 \div 3)v^0$) (рис. 7.1.2). Эта интересная работа, последовавшая за статьей [Метрополис и др., 1953], указывает на огромные возможности численного эксперимента при изучении различных моделей и проверке допущений, которые трудно однозначно оценить *a priori*¹.

Рассмотрим теперь более общий случай взаимодействия молекул в соответствии с некоторым заданным потенциалом $\epsilon(r)$ [Леннард-Джонс и Девоншайр, 1937, 1938].

Чтобы рассчитать среднюю энергию (рис. 7.1.3), возьмем молекулу P и зафиксируем ее положение, тогда как молекула Q будет перемещаться по сфере радиуса r , центр которой расположен на расстоянии a от точки P. Средняя потенциальная энергия определяется выражением:

$$\bar{\epsilon}(r) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \epsilon \{ (r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta)^{1/2} \} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\varphi} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \epsilon \{ (r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta)^{1/2} \} \sin \theta d\theta. \quad (7.1.15)$$

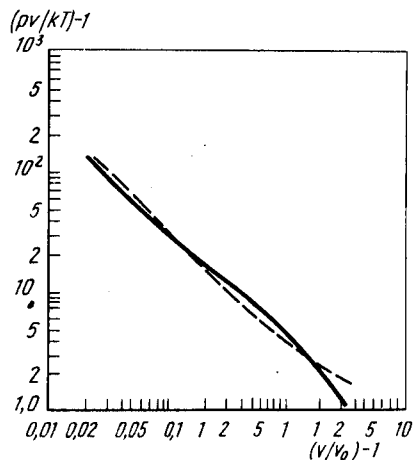
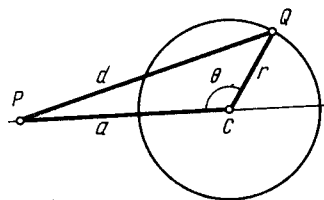


Рис. 7.1.2. Уравнение состояния для трехмерной модели жестких сфер; численный расчет — (—); уравнение (7.1.14) — (---)

Рис. 7.1.3. Схема взаимодействия молекул для расчета $\epsilon(r)$



Если число ближайших соседей есть z (мы пренебрегаем взаимодействием с более удаленными частицами), то для $\omega(r)$ получим:

$$\omega(r) = z \bar{\epsilon}(r) = \frac{z}{2} \int_0^\pi \epsilon \{ (r^2 + a^2 - 2ar \cos \theta)^{1/2} \} \sin \theta d\theta. \quad (7.1.16)$$

Воспользуемся законом взаимодействия (6 - 12) [см. (2.3.3)]. Подставив в (7.1.16), получим после интегрирования:

$$\omega(r) = \frac{1}{2} z \epsilon^* \left\{ -\frac{(r^*)^6}{2a^5 r} \left[\left(1 - \frac{r}{a}\right)^{-4} + \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-4} \right] + \frac{r^{*12}}{10a^{11}r} \times \right. \\ \left. \times \left[\left(1 - \frac{r}{a}\right)^{-10} - \left(1 + \frac{r}{a}\right)^{-10} \right] \right\}. \quad (7.1.17)$$

Полезно ввести безразмерную величину

$$y = (r/a)^2. \quad (7.1.18)$$

Тогда (7.1.17) переписывается в виде [см. (7.1.7), (7.1.8)]:

$$\omega(r) = z \epsilon^* \left\{ \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 \left\{ l(y) + 1 - 2 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \left\{ m(y) + 1 \right\} \right\} \right\}, \quad (7.1.19)$$

где $l(y)$ и $m(y)$ определяются следующим образом:

$$l(y) = (1 + 12y + 25,2y^2 + 12y^3 + y^4)(1 - y) - 1; \quad (7.1.20)$$

$$m(y) = (1 + y)(1 - y)^{-4} - 1. \quad (7.1.21)$$

Из (7.1.19) находим:

$$\omega(0) = z \epsilon^* \left[\left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 2 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]; \\ \omega(r) - \omega(0) = z \epsilon^* \left[\left(\frac{v^*}{v} \right)^4 l(y) - 2 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 m(y) \right]. \quad (7.1.22)$$

Соотношение (7.1.22) для "решеточной энергии" $1/2 \omega(0)$ можно также непосредственно получить с использования закона (6 - 12) Леннард-Джонса. В самом деле [см. (2.4.3)]:

$$\omega(0) = z \epsilon(a) = z \epsilon^* \left[\left(\frac{r^*}{a} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{a} \right)^6 \right] = z \epsilon^* \left[\left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 2 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]$$

При таком расчете легко учесть и решеточную энергию более удаленных молекул. Вместо (7.1.22) имеем тогда:

$$\omega(0) = z \epsilon^* \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]. \quad (7.1.23)$$

¹ Дальнейшее развитие статистической теории доказало безусловную справедливость этого вывода И.Р.Пригожина. Прим. ред.

Здесь C и D – коэффициенты, зависящие от геометрии взаимного расположения молекул. Для решетки г.ц.к. [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954], [Леннард-Джонс и Ингхэм, 1925] первая координационная сфера из 12 молекул характеризуется расстоянием a , вторая (6 молекул) – $a\sqrt{2}$, третья (24 молекулы) – $a\sqrt{3}$ и т.д. В результате получаем:

$$C = 1,01, D = 2,41. \quad (7.1.24)$$

Видно, что происходит вырастание (по величине) притягивательной части примерно на 20 % и отталкивательной – на 1 %. Последняя с ростом расстояний между молекулами убывает гораздо быстрее.

Можно легко провести обсуждение влияния на $\omega(r)$ более удаленных молекул [Гиршфельдер с сотр., 1954]. Поскольку мы не будем здесь использовать соответствующие формулы, то они и не приводятся. Некоторые характерные кривые зависимостей $\omega(r)$ для ряда значений v/v^* представлены на рис. 7.1.4. Мы видим, что средний потенциал сильно зависит от величины объема на частицу. Для малых значений v/v^* кривая $\omega(r)$ хорошо аппроксимируется параболой; это имеет место при пониженных температурах (вообще говоря, в твердом состоянии). В этом случае правомерно использовать приближение гармонического осциллятора. Частота колебаний зависит от величины v/v^* . Мы еще вернемся к этой модели в 7.4.

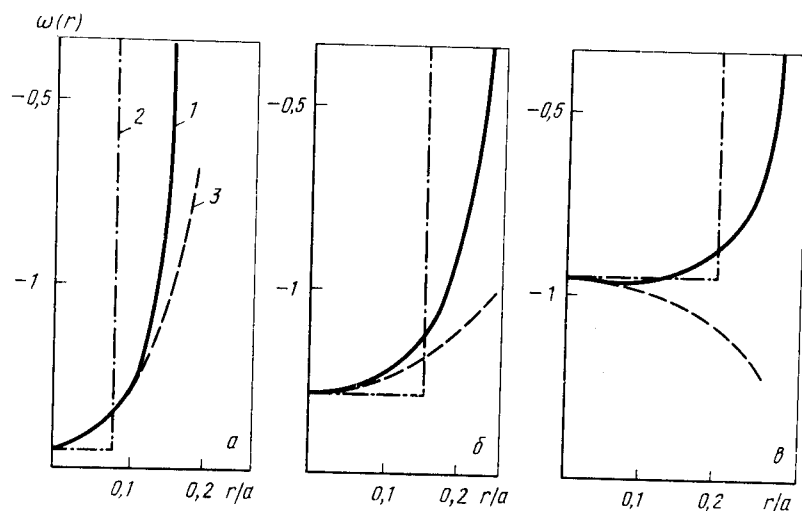


Рис. 7.1.4. Зависимости от объема ячеечного потенциала Леннард-Джонса и Девоншайра с учетом взаимодействий не только между ближайшими соседями (1), сглаженного потенциала (см. 7.3) (2), гармонического приближения (см. 7.4) (3), (а, б и в соответствуют $v/v^* = 0,916, 1,1$ и $1,40$)

При возрастании v/v^* модель гармонического осциллятора очень скоро становится непригодной. Для значений r , близких к центральным, $\omega(r)$ становится меньше. Это непосредственно следует из быстрого затухания (с расстоянием) межмолекулярных сил. Молекула в центре равным образом взаимодействует со всеми своими соседями, однако при расстояниях $a > r^*$ энергия взаимодействия меньше некоторой максимальной величины ϵ^* . Если несколько сместить молекулу из центрального положения, то симметрия взаимодействия будет нарушена: с одними соседями молекула будет взаимодействовать более интенсивно, чем с другими. При определенном значении v/v^* оба эффекта будут практически компенсировать друг друга. Это имеет место как раз в области жидкого состояния, что позволяет во многих приложениях использовать "модель со сглаженным потенциалом" как упрощенную интерпретацию среднего поля. В этой модели предполагается постоянство среднего потенциала $\omega(r)$, причем численно его значение не изменяется от центра и до некоторого предельного расстояния r . Если же указанное граничное значение r превышено, то потенциал принимает очень большое значение (в связи с короткодействующими отталкивательными силами). Мы рассмотрим эту упрощенную версию ячейной модели в 7.3. Наконец, при $v/v^* > 1,6$ потенциал характеризуется всплеском посередине. В этом случае молекула как бы "адсорбируется" на границах ячейки. Разумеется, при этом модель в целом становится менее правдоподобной, поскольку основное состояние системы больше не отвечает регулярному расположению молекул.

Если средний потенциал $\omega(r)$ считать известным, то для расчета термодинамических функций можно использовать общие соотношения (7.1.3) – (7.1.6). К сожалению, подобная процедура весьма громоздка из-за сложности аналитического выражения для среднего потенциала. Тем не менее, существуют таблицы для ячейной суммы по состояниям ψ и ее производных по объему и температуре [Леннард-Джонс и Девоншайр, 1937, 1938], [Хилл, 1947], [Пригожин и Гарикиан, 1948], [Венторф, Белер, Гиршфельдер и Кертисс, 1950], [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]. Это позволяет сопоставлять предсказания теории Леннард-Джонса и Девоншайра с экспериментальными данными.

С использованием (7.1.20) можно переписать выражение для ячейной суммы по состояниям следующим образом:

$$\psi = 2\pi a^3 g(v^*/v, \beta \epsilon^* z), \quad (7.1.25)$$

где

$$g = \int_0^{y_{\max}} y^{1/2} \exp \left[-\beta z \epsilon^* \left\{ \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 l(y) - 2 \left(\frac{v^*}{v} \right) m(y) \right\} \right] dy. \quad (7.1.26)$$

Эту функцию можно рассматривать как безразмерный свободный объем. Верхний предел y_{\max} для $y = (r/a)^2$ устанавливается фактически произвольно.

Во многих расчетах принимается $y_0 = 1/4$ (или $r_{\max} = a/2$). Однако это не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на точность результатов, поскольку для тех значений v/v^* , при которых модель сохраняет реальный физический смысл, основной вклад в интеграл приходится на малые величины y .

Используя (7.1.6), (7.1.26) и (7.1.23), уравнение состояния можно переписать в виде:

$$\beta p v = 1 + \beta z \varepsilon^* \left[\left(\frac{v^*}{v} \right)^4 \left(2C + 4 \frac{g_l}{g} \right) - \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \left(D + 4 \frac{g_m}{g} \right) \right]. \quad (7.1.27)$$

Здесь g_l и g_m — вспомогательные функции, определяемые следующим образом:

$$g_l = \int_0^{y_{\max}} l(y) y^{1/2} \exp \left[-\beta z \varepsilon^* \left\{ \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 l(y) - 2 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 m(y) \right\} \right] dy; \quad (7.1.28)$$

$$g_m = \int_0^{y_{\max}} m(y) y^{1/2} \exp \left[-\beta z \varepsilon^* \left\{ \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 l(y) - 2 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 m(y) \right\} \right] dy. \quad (7.1.29)$$

Используя таблицы [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1950], можно сделать численный расчет параметров уравнения состояния (7.1.27). Обсудим теперь, как ячеечная модель согласуется с результатами эксперимента.

7.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ

Чтобы произвести такую проверку, полезно использовать приведенные переменные из (2.3.11). На рис. 7.2.1, 7.2.2 и 7.2.3 представлены термодинамические данные, относящиеся к жидкой фазе¹. На рис. 7.2.1, 7.2.2 приведенный объем определяется через σ [см. (7.1.9)].

Используя рис. 7.2.4, можно провести сравнение расчетных и экспериментально определенных значений объема жидкости. Расхождение теории и эксперимента составляет 10–20 %.

¹ Напомним читателю, что все результаты даны в приведенных переменных. Прим. ред.

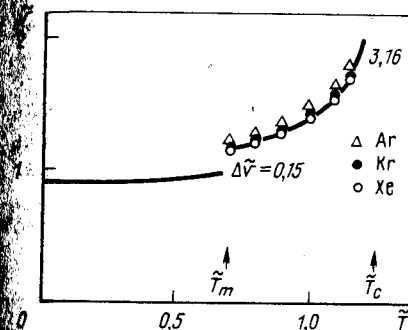
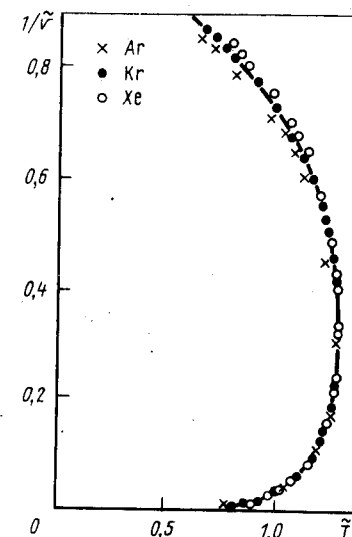


рис. 7.2.1. Приведенные экспериментальные значения жидкого и твердого объемов \tilde{v}_l [Де Бур, 1952]

рис. 7.2.2. Приведенные экспериментальные значения плотностей жидкости и газа $1/\tilde{v}_l$ и $1/\tilde{v}_g$ [Де Бур, 1952]



Это несоответствие можно существенно уменьшить, если изменить число z ближайших соседей с 12 до 10 [Де Бур, 1952]. Данные по расстоянию рентгеновских лучей на образцах жидкого аргона [Эйзенштейн и Гингрич, 1942], [Грин, 1952] подтверждают указанный вывод об умень-

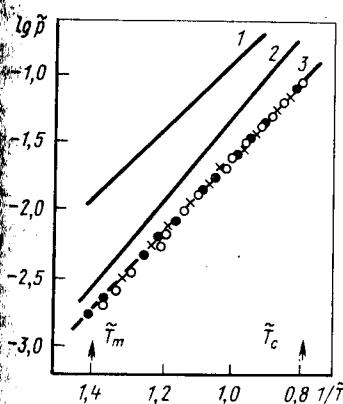


рис. 7.2.3. Приведенные экспериментальные значения давления пара (3), теоретические кривые рассчитаны при $z = 10$ (1) и $z = 12$ (2) [Де Бур, 1952]

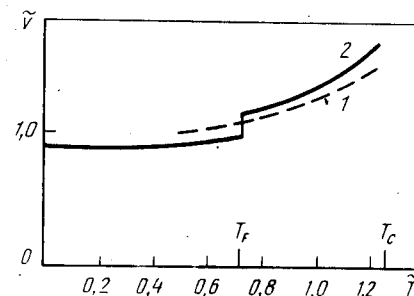


рис. 7.2.4. Приведенные величины объема жидкости: 1 — теоретическая кривая; 2 — экспериментальные результаты

шении первого координационного числа с 12 в твердой фазе до ~ 6 в жидкости при температурах, близких к критической. Дырочная теория жидкостей позволяет дать интуитивное объяснение подобному поведению (см. 7.7).

Величины критических параметров¹, определенные с использованием модели Леннарда-Джонса и Девоншайра, а также их экспериментальные значения, приведены ниже:

Параметры.....	\tilde{T}_c	\tilde{V}_c	\tilde{P}_c	$\tilde{P}_c \tilde{V}_c / \tilde{T}_c$
Леннард-Джонс и Девоншайр.....	1,30	1,77	0,434	0,591
Эксперимент.....	1,26	3,16	0,116	0,291

Рассчитанное значение \tilde{T}_c очень хорошо согласуется с экспериментом, но для \tilde{P}_c , \tilde{V}_c и $\tilde{P}_c \tilde{V}_c / \tilde{T}_c$ наблюдается значительная ошибка. Можно показать, что эти величины относительно нечувствительны к изменениям потенциальной функции $\epsilon(r)$ [Пригожин и Гарикян, 1948]. Это означает, что в области критической точки модель нуждается в существенном улучшении (7.6 – 7.8): плотность слишком высока, чтобы можно было исключить все конфигурации, кроме конфигурации одна частица на ячейку.

Рассмотрим, наконец, давление пара. Пренебрегая малым вкладом p_v^l , химический потенциал для жидкости можно записать следующим образом [см. (7.1.3)]:

$$\mu^l \approx \mu^l = f(T) - kT \ln \psi + \beta \omega(0)/2, \quad (7.2.1)$$

где $f(T)$ – вклад от внутренней свободной энергии, который зависит только от температуры (см. 2.1).

Предполагая идеальное поведение паровой фазы (что хорошо выполняется вдали от критической точки), получаем

$$\mu^v = \mu^v + kT = f(T) - kT \ln \psi + \beta \omega(0)/2. \quad (7.2.2)$$

Условие равновесия $\mu^l = \mu^v$ позволяет определить давление пара:

$$\ln p = \ln kT - \ln \psi + \beta \omega(0)/2. \quad (7.2.3)$$

Разрешая уравнение состояния относительно объема жидкой фазы и подставляя ψ и $\omega(0)$, получаем из (7.2.3) давление пара как функцию от температуры. Результат представлен на рис. 7.2.3. Рассчитанные значения превышают экспериментальные примерно на одну и ту же постоянную величину. Это означает, что теплота испарения определена пра-

вильно, а энтропия испарения слишком велика. Чтобы добиться разумного соответствия, необходимо увеличить энтропию жидкой фазы примерно на 2 – 3 кал/моль (8,4 – 12,6 Дж/моль). Это наглядно показывает основной дефект ячеечной модели, которая неправильно учитывает возможные молекулярные конфигурации в жидкой фазе даже вдалеке от критической области.

Рассчитанное уравнение для давления пара таково [Леннард-Джонс и Девоншайр, 1937, 1938], [Пригожин и Гарикян, 1948]:

$$\ln p = \text{const} - 0,678 \beta z \epsilon^*, \quad (7.2.4)$$

что отвечает теплоте испарения (на частицу) $0,678 z \epsilon^*$. Поскольку эта величина соответствует экспериментальным данным (см. рис. 7.2.3), мы будем пользоваться указанным соотношением для получения информации о ϵ^* в тех случаях, когда более прямые оценки невозможны.

7.3. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ СО СГЛАЖЕННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Сложный характер зависимостей избыточных функций в смесях стимулирует поиск моделей, допускающих проведение полного аналитического исследования. К сожалению, для решения подобной задачи не подходит модель Леннарда-Джонса и Девоншайра из-за сложности выражения для среднего потенциала $\omega(r)$. Однако можно разработать упрощенную версию ячеечной модели, годную в ограниченном интервале плотностей. В случае высоких плотностей (как в твердом состоянии) можно пользоваться приближением гармонического осциллятора (см. рис. 7.1.2). Мы займемся им более детально в следующем разделе.

В интервале плотностей, отвечающих жидкому состоянию, можно использовать модель со сглаженным потенциалом [Пригожин и Мато, 1952] (см. рис. 7.1.2). Разумеется, при этом допускается ряд упрощений, что заставляет воспринимать получаемые результаты с предосторожностью.

В модели со сглаженным потенциалом относительно $\omega(r)$ делаются следующие допущения [см. (7.1.10), (7.1.11)]:

$$\omega(r) - \omega(0) = 0, \quad 0 < r < (a - \sigma); \quad (7.3.1)$$

$$\omega(r) - \omega(0) = +\infty, \quad (a - \sigma) < r.$$

Верхний предел $(a - \sigma)$ выбирается достаточно произвольно. Поскольку нас интересуют избыточные свойства растворов, с одинаковым успехом можно было бы выбрать и величину $(a - \sigma)/2$. В результате появилось бы дополнительное постоянное слагаемое в выражении для свободной энергии; избыточные функции при этом вообще не изменяются из-за ограничений в случае использования квантовой статистики (см. гл. 18). Как и в модели Леннарда-Джонса и Девоншайра, для "решеточной

¹ $\tilde{V}_c = v_c / N_a T^3$; $\tilde{P}_c = p_c T^3 / \epsilon^*$.

энергии" системы мы будем пользоваться выражением (7.1.23). Ячеечная сумма по состояниям ψ , очевидно, та же, что и для модели жестких сфер [см. (7.1.11)] и зависит только от плотности. Можно записать:

$$\psi = \frac{4\pi}{3} (r^*)^3 \left(\frac{v}{v^*} \right) \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right]^3. \quad (7.3.2)$$

Постоянный множитель $(4\pi/3)(r^*)^3$ войдет в выражение для свободной энергии ("кинетическая" часть). Тогда получаем для термодинамических функций [см. (7.1.3) – (7.1.6)]:

$$f_{conf} = -3kT \ln \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right] + kT \ln \left(\frac{v^*}{v} \right) + \frac{z\epsilon^*}{2} \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]; \quad (7.3.3)$$

$$e_{conf} = \frac{z\epsilon^*}{2} \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]; \quad (7.3.4)$$

$$s_{conf} = k \ln \left(\frac{v^*}{v} \right) + 3k \ln \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right]; \quad (7.3.5)$$

$$pv = z\epsilon^* \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \left[2C \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 - D \right] + kT \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right]. \quad (7.3.6)$$

При исчезающе малом внешнем давлении уравнение состояния (7.3.6) дает:

$$\frac{kT}{z\epsilon^*} = - \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right] \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \left[2C \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 - D \right]. \quad (7.3.7)$$

Это уравнение можно решить численно. В интересующей нас области, когда $\beta z\epsilon^* = 18,5$, решение с высокой точностью можно записать в виде:

$$v/v^* = 0,916 + 2,03kT/z\epsilon^*. \quad (7.3.8)$$

Величина (v/v^*) , экстраполированная к $T = 0$, легко определяется из (7.3.7) и дается соотношением:

$$v/v^* = \sqrt{2C/D} = 0,916, T \rightarrow 0. \quad (7.3.9)$$

Это полностью согласуется с (7.3.8)*. Сравнение численного решения (7.3.7) и (7.3.8) приведены ниже:

$\beta z\epsilon^* \dots\dots\dots$	20,77	18,5	16,65
$v/v^* \dots\dots\dots$			
(7.3.7).....	1,0126	1,0260	1,0398
(7.3.8).....	1,0139	1,0260	1,0381

Подставляя (7.3.8) в (7.3.3) – (7.3.6) и пренебрегая членами высшего порядка, чем $(kT/z\epsilon^*)^2$, получаем:

$$\frac{g_{conf}}{z\epsilon^*} = \frac{f_{conf}}{z\epsilon^*} = -0,717 + 7,57 \frac{kT}{z\epsilon^*} - 10,8 \left(\frac{kT}{z\epsilon^*} \right)^2; \quad (7.3.10)$$

$$\frac{h_{conf}}{z\epsilon^*} = \frac{e_{conf}}{z\epsilon^*} = 0,717 + 10,8 \left(\frac{kT}{z\epsilon^*} \right)^2; \quad (7.3.11)$$

$$s_{conf}/z\epsilon^* = -7,57 + 21,6(kT/z\epsilon^*)^2. \quad (7.3.12)$$

Простые уравнения (7.3.10) – (7.3.12) позволяют в явной форме выразить основные термодинамические функции жидкости.

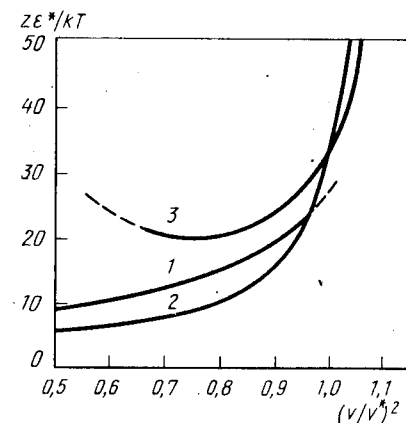


Рис. 7.3.1. Уравнения состояния: 1 – "точная" модель [Гиршфельдер с сотр.]; 2 – модель со сглаженным потенциалом; 3 – гармоническое приближение (см. 7.4)

На рис. 7.3.1 проведено сопоставление уравнения состояния, полученного с использованием ячейной модели со сглаженным потенциалом, с предсказаниями "точной" модели Леннард-Джонса. Особенно хорошее согласие в области $15 < \beta z\epsilon^* < 20$.

* Корень $v/v^* = 1/\sqrt{2}$, получаемый из первой скобки (7.3.7), не имеет физического смысла.

7.4. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ТИПА "ГАРМОНИЧЕСКИЙ ОСЦИЛЛЯТОР"

Средний потенциал (7.1.19) можно аппроксимировать рядом Тэйлора, если использовать (7.1.20) и (7.1.21):

$$\omega(r) - \omega(0) = (ze^*) \left\{ \left[22 \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 10 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] y + \left[357 \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 + 80 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] y^2 + \dots \right\} \quad (7.4.1)$$

Рассматриваемая в данном параграфе модель [Пригожин и Гарикян, 1950], [Роулинсон, 1952], [Пригожин и Мато, 1952], [Пригожин, Траппанье и Мато, 1953] получается, если в разложении удержать только первый член. Как можно показать на основании рис. 7.3.1, эта модель справедлива только при пониженных температурах и может представлять интерес, например, при изучении твердых растворов [Саролеа, 1953].

Выражение для потенциала (7.4.1) в указанном приближении можно переписать следующим образом:

$$\omega(r) - \omega(0) = \left\{ \frac{2ze^*}{a^2} \left[22 \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 10 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] \right\} \frac{r^2}{2}. \quad (7.4.2)$$

Коэффициенту, появляющемуся в (7.4.2), отвечает частота:

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{m}} \left\{ \frac{2ze^*}{a^2} \left[22 \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 10 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] \right\}^{1/2}, \quad (7.4.3)$$

где m — масса молекулы. Частоты быстро убывает с уменьшением объема.

Рассмотрим теперь кратко проблему расчета термодинамических свойств в рамках этой модели. Ячеечная сумма по состояниям (7.1.1) записывается в простой форме:

$$\begin{aligned} \psi &= 4\pi \int_0^\infty \exp \left\{ -\beta ze^* \left[22 \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 10 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] \frac{r^2}{a^2} \right\} r^2 dr = a^3 \pi^{3/2} \times \\ &\times \left\{ \beta ze^* \left[22 \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 10 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] \right\}^{-3/2} = (\pi^{3/2} v^* \gamma) \left(\frac{v}{v^*} \right)^4 \times \\ &\times \left(\frac{kT}{ze^*} \right)^{3/2} \left[22 \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 - 10 \right]^{-3/2}. \end{aligned} \quad (7.4.4)$$

Постоянный коэффициент $(\pi^{3/2} v^* \gamma)$ можно включить в кинетическую сумму по состояниям. Выражение для этой функции уже позволяет легко определить все термодинамические свойства системы. Ясно, что все модели, которые мы рассматривали в 7.3 и 7.4, являются чрезмерно упрощенными. Их основное достоинство в том, что сохраняются наиболее важные черты ячеечной модели Леннарда-Джонса и Девоншайра для конденсированных фаз при значительном выигрыше в простоте вычислений.

7.5. ДОВОДЫ КИРКВУДА В ПОЛЬЗУ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ

В дальнейшем мы кратко обсудим доводы в пользу ячеечной модели, а также результаты последних исследований.

Имеет смысл начать с более глубокого рассмотрения основного соотношения (7.1.2) [Кирквуд, 1950].

Введем плотности вероятности $P^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)$ и $P^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$:

$$P^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) = \left(\frac{1}{N! h^{3N} Z} \right) \exp \{ -\beta H(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) \}; \quad (7.5.1)$$

$$\begin{aligned} P^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) &= \left(\frac{1}{N! \lambda^{3N} Z} \right) \exp \{ -\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \} = \left(\frac{1}{N! Q} \right) \times \\ &\times \exp \{ -\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \}, \end{aligned} \quad (7.5.2)$$

где Z — "полуклассический" статистический интеграл (2.1.11), а λ^2 определяется соотношением [см. (2.1.12)]:

$$\lambda^2 = h^2 / 2\pi m kT. \quad (7.5.3)$$

Определение (7.5.2) тождественно (5.1.1). Оба соотношения (7.5.1) и (7.5.2) являются следствием рассмотрения канонического ансамбля [см. 2.1).

Нормировки $(N! h^{3N} Z)$ и $(N! \lambda^{3N} Z = N! Q)$ выбираются таким образом, чтобы:

$$\int P^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = 1; \quad (7.5.4)$$

$$\int P^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}^N = 1. \quad (7.5.5)$$

Мы проведем далее подразделение ячеек и предположим, что единственно возможные конфигурации реализуются при занятии каждой ячейки только одной молекулой. Это важное допущение будет рассмот-

рено ниже. Ясно, что оно выполняется лишь при достаточно высоких плотностях¹.

Рассмотрим конфигурационный интеграл, который будем обозначать $Q^{(1)}$ и записывать следующим образом:

$$Q^{(1)} = \int_{\Delta_1} d\vec{r}_1 \dots \int_{\Delta_N} \Delta_N \exp \{-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)\} d\vec{r}_N, \quad (7.5.6)$$

где Δ_1, Δ_N — объем первой, ..., N -ой ячеек.

Обычно присутствующий фактор $1/N!$ в данном случае аннулируется в связи с возможными перемещениями частиц по ячейкам. Поэтому достаточно рассмотреть единственное распределение, при котором молекула 1 находится в заданной ячейке α , 2 — в β и т.д.

Удобно поставить в соответствие выражению для $Q^{(1)}$ плотности вероятности $P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)$ и $P_{(1)}^N(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$, определяемые в соответствии с (7.5.1) — (7.5.2), но без множителя $N!$ и заменив Z на $Z^{(1)} = Q^{(1)} \lambda^{-3N}$. Совершенно аналогично (7.5.4) имеем:

$$\int_{\Delta_1} d\vec{r}_1 \dots \int_{\Delta_N} P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_N = 1. \quad (7.5.7)$$

Введем теперь дополнительное предположение. Пусть вероятность в конфигурационном пространстве $P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ можно выразить через произведение функций, каждая из которых зависит от координат лишь одной молекулы:

$$P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N p(r_i). \quad (7.5.8)$$

Функции $p(\vec{r}_i)$ нормируются таким образом, что

$$\int_{\Delta} p(\vec{r}_i) d\vec{r}_i = 1. \quad (7.5.9)$$

Предположение (7.5.8) позволяет вместо задачи N тел решать одночастичную задачу. Можно указать на аналогичный прием, часто используемый в многочастичных задачах квантовой механики. Как следствие (7.5.8), мы пренебрегаем корреляциями в перемещениях соседних молекул.

Если принять это весьма грубое приближение, то вся задача сводится к определению $p(\vec{r})$. Наиболее оптимально выбрать эту функцию таким образом, чтобы она минимизировала свободную энергию Гельмгольца F при постоянных N, T, V (и, разумеется, Δ) при наложении условия (7.5.9).

Выразим прежде всего F через плотности вероятности. Из (2.1.4), (7.5.2) и определения $P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ имеем:

¹ В своей работе Кирквуд формально учитывает иные состояния, вводя кооперативную энтропию (см. 7.6 — 7.7). Однако этот параметр считается постоянным, и никаких оценок не приводится.

$$Q^{(1)} = \exp[-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)] / P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N); \quad (7.5.10)$$

$$\beta F_{conf} = \beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) + \ln P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N). \quad (7.5.11)$$

Умножая каждый член (7.5.11) на $P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$, интегрируя учитывая (7.5.7), получаем:

$$\beta F_{conf} = \int P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \ln P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N + \beta \int P_{(1)}^{(N)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (7.5.12)$$

Если теперь воспользоваться (7.5.8), (7.5.9) и учесть аддитивность сил межмолекулярного взаимодействия (2.3.1), то получим:

$$\frac{\beta F_{conf}}{N} = \int_{\Delta} P(\vec{r}) \ln p(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{\beta}{2} \int_{\Delta} \int_{\Delta'} \psi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}) p(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad (7.5.13)$$

$$\psi(|\vec{r}|) = \sum_{j=2}^N \varepsilon(|\vec{R}_{1j}| + |\vec{r}|). \quad (7.5.14)$$

Вклад в общую энергию от взаимодействий данной частицы (например, 1), расположенной в точке \vec{r} (относительно своей ячейки), с другими частицами 2, 3, ..., N , каждая из которых располагается в центральной точке своей ячейки, Вектор \vec{R}_{1j} есть расстояние от центра j -той ячейки до центра ячейки 1.

Условие на экстремаль есть

$$\int_{\Delta} (\ln p(\vec{r}) + \beta \int_{\Delta'} \psi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}') d\vec{r}') \delta p(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (7.5.15)$$

вместно с условием

$$\int_{\Delta} \delta p(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (7.5.16)$$

Добавив (7.5.16) (после умножения на константу γ) к (7.5.15), видим, что решение определяется интегральным уравнением:

$$\ln p(\vec{r}) + \beta \int_{\Delta'} \psi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}') d\vec{r}' + \beta \gamma = 0. \quad (7.5.17)$$

Неопределенный множитель Лагранжа γ можно найти из (7.5.9):

$$e^{\beta \gamma} = \int_{\Delta} \exp[-\beta \int_{\Delta'} \psi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}') d\vec{r}'] d\vec{r}. \quad (7.5.18)$$

Если использовать (7.5.13), получим конфигурационную свободную энергию:

$$\begin{aligned} \beta F_{conf} | N &= -\beta \gamma - \beta/2 \int \int_{\Delta \Delta'} \varphi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}) p(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = \\ &= -\ln \int_{\Delta} \exp[-\beta \int_{\Delta'} \varphi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}') d\vec{r}'] d\vec{r} - \beta/2 \int \int_{\Delta \Delta'} \varphi(|\vec{r} - \\ &- \vec{r}'|) p(\vec{r}) p(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (7.5.19)$$

Полученное выражение имеет точно такую же форму, как и выведенное ранее на основании уравнений (7.1.1) и (7.1.2). Ячеечный статистический интеграл теперь определится следующим образом:

$$\psi = \int_{\Delta} \exp[-\beta \int_{\Delta'} \varphi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}') d\vec{r}'] d\vec{r}, \quad (7.5.20)$$

и решеточная энергия

$$\omega(0) = \int \int_{\Delta \Delta'} \varphi(|\vec{r} - \vec{r}'|) p(\vec{r}) p(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (7.5.21)$$

В результате приходим к знакомым результатам ячейочной модели, если в качестве нулевого приближения считать, что все молекулы располагаются в центрах своих ячеек. Соответственно, когда выражение для $p(\vec{r})$ может быть представлено с помощью δ -функции Дирака, получим [см. (7.5.14)]:

$$\psi = \int_{\Delta} \exp[-\beta \varphi(\vec{r})] d\vec{r} \quad (7.5.22)$$

и

$$\omega(0) = \varphi(0). \quad (7.5.23)$$

Эквивалентность этих и полученных в 7.1 выражений очевидна.

Подстановка нулевого приближения для $p(\vec{r})$ в интеграл (7.5.17) одновременно указывает и на следующий шаг, который можно сделать для получения еще лучших аппроксимаций термодинамических функций.

Вместе с тем очевидны основные недостатки ячейочной модели: это неучет всех тех конфигураций, когда на ячейку приходится больше одной частицы, а также пренебрежение корреляции в перемещениях молекул. По этой причине вряд ли имеет смысл пытаться улучшать ячейочную модель, в то время как другие важные задачи остаются нерешенными. Следует отметить также, что для модели жестких сфер интегральное уравнение Кирквуда (7.5.17) может быть проинтегрировано строго [Вуд, 1952]. Поэтому не будем более детально рассматривать этот вопрос.

7.6. МНОЖЕСТВЕННОЕ ЗАНЯТИЕ ЯЧЕЕК

Рассмотрим случай идеального газа. Точное выражение для конфигурационного интеграла таково [см. (2.1.14)]:

$$Q = V^N/N! = (vN)^N/N! = v^N e^N. \quad (7.6.1)$$

С другой стороны, для ячейочной модели имеем:

$$Q = v^N, \quad (7.6.2)$$

Поскольку ячейочный статистический интеграл Ψ (7.1.1) сводится здесь к v , член, отвечающий решеточной энергии, исчезает. Уравнения состояния, получаемые с использованием (7.6.1) или (7.6.2), оказываются тождественными, но энтропия отличается на Nk (или R на моль). Эта "дополнительная" энтропия возникает за счет учета тех состояний, которыми пренебрегают в простой ячейочной модели (рис. 7.6.1, а).

Дополнительная энтропия получила также название "кооперативной", что послужило предметом многочисленных дискуссий [Гиршфельдер, Мартисс и Берд, 1954]. Простой метод учета коллективной энтропии при описании системы заключается в рассмотрении модели с множественным занятием ячеек [Пригожин и Янссенс, 1950], [Попль, 1951], [Энглерт-Квол, 1951].

Будем называть $\Psi(k, \varphi)$ ячейчным статистическим интегралом для k частиц в объеме φ , а v_k — числом ячеек, содержащих k частиц. Тогда конфигурационный интеграл занимается в виде:

$$Q = \sum_{\{v_k\}} \frac{v!}{\prod v_k!} \prod_k \Psi(k, \varphi) \exp(-\beta E_0). \quad (7.6.3)$$

Комбинационный фактор $v!/\prod v_k!$ возникает при учете всевозможных

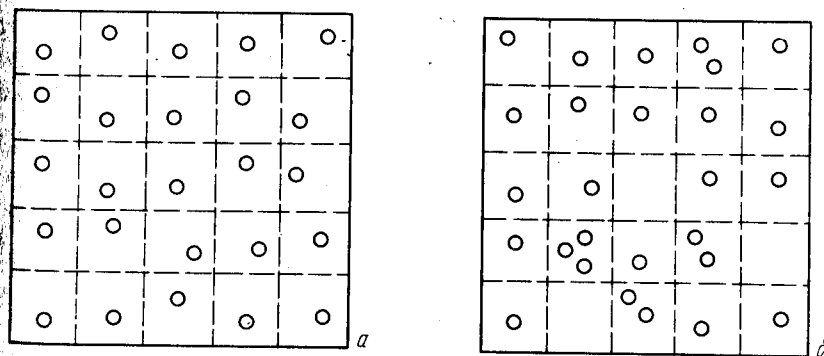


Рис. 7.6.1. Ячейочная модель [на ячейку приходится одна молекула (а) и множественное занятие ячейки (б)]

комбинаций ячеек в предположении о случайном характере смешения. Решеточная энергия E_0 имеет то же значение, что и раньше, и отвечает потенциальной энергии всех частиц в состоянии покоя. Сумма берется по всем v_k так, что

$$\sum_k v_k = v = V/\varphi, \quad \sum_k k v_k = N. \quad (7.6.4)$$

Ячеечный объем φ можно либо считать заданным (можно взять, например $\varphi = v$), либо варьировать с целью минимизации свободной энергии (см. 7.7). Говоря строго, в зависимости от типа окружающих ячеек, нам следовало бы вводить различные ячейечные статистические интегралы. Однако здесь подобная детализация рассмотрения проводится не будет (см. также 7.7).

Применим теперь выражение (7.6.3) к описанию идеального газа и удостоверимся тем самым, что представление о кооперативной энтропии было введено корректно. Для идеального газа:

$$\Psi(k, \varphi) = \varphi^k/k!, \quad E_0 = 0. \quad (7.6.5)$$

Более того, примем

$$\varphi = v. \quad (7.6.6)$$

Это соответствует в среднем одной частице на ячейку. Статистический интеграл (7.6.3) переписывается в виде:

$$Q = \sum_{\{v_k\}} \frac{N!}{\prod v_k!} \prod \left(\frac{v_k^k}{k!} \right)^{v_k}, \quad (7.6.7)$$

причем

$$\sum_k v_k = N, \quad \sum_k k v_k = N. \quad (7.6.8)$$

Наиболее вероятное распределение определяется соотношением:

$$-\ln v_k + \ln(1/k!) + \alpha - \gamma^k = 0, \quad (7.6.9)$$

где α и γ — неопределенные множители Лагранжа. Формулу (7.6.9) можно переписать в виде:

$$v_k = (1/k!) \exp(\alpha - \gamma^k). \quad (7.6.10)$$

Подставляя в (7.6.8), сразу получаем:

$$\gamma = 0, \quad \exp \alpha = N/e. \quad (7.6.11)$$

Заменяя сумму на ее наибольший член, имеем:

$$\ln Q = N \ln N - N_\alpha + N \ln v = N(\ln v + 1). \quad (7.6.12)$$

Получен вполне правильный результат. Мы видим, что учет возможности множественного занятия ячеек в принципе решает проблему кооперативной энтропии.

Можно отметить, что возникновение множителя $1/k!$ в (7.6.10) приводит к резкому уменьшению вероятности состояний с большими числами заполнения ячеек. Если учитывать ячейки, занятые не более чем двумя частицами, т.е. положить

$$v_k = 0 \text{ при } k \geq 3, \quad (7.6.13)$$

и при помощи описанного выше метода найдем:

$$\ln Q = N[\ln v + \ln(1 + \sqrt{2})] \approx N(\ln v + 0,9). \quad (7.6.14)$$

Если же взять

$$v_k = 0 \text{ при } k \geq 4, \quad (7.6.15)$$

то получим

$$\ln Q \approx N(\ln v + 0,97). \quad (7.6.16)$$

Отсюда следует, что числа заполнения, превышающие 3, вносят в кооперативную энтропию вклад, не превышающий 10 %.

В рассмотренной модели появление кооперативной энтропии является следствием флуктуаций чисел заполнения. На молекулярном уровне их можно рассматривать как флуктуации плотности.

Вернемся теперь к общему случаю, когда необходимо учитывать взаимодействие между молекулами. В таком случае взаимодействия между молекулами в одной и той же ячейке можно учесть совершенно точно. Взаимодействия же между молекулами в различных ячейках учитываются при введении среднего потенциала, аналогичного используемому в модели Леннард-Джонса и Девоншайра.

Если опять принять $\varphi = v$, то занятие ячейки двумя молекулами становится возможным только в том случае, когда размеры этой ячейки достаточно велики (между молекулами возникают короткодействующие отталкивательные силы). Это соответствует молярному объему, примерно два раза большему, чем для твердого тела при экстраполяции к 0 К (в пренебрежении энергией, отвечающей нулевому уровню). Поэтому эффект приобретает значение только при температурах, близких к критическим, — в этой области он быстро нарастает. (Численные расчеты см. Анссенс и Пригожин, 1950], [Попль, 1951], [Баркер, 1955].) Увеличивая объем φ , в принципе можно настолько улучшить модель, что она позволит учитывать кооперативную энтропию жидкой фазы вдали от критической точки. При достаточно больших φ мы, очевидно, приближаемся к точному решению. Однако возникающие при этом вычислительные трудности весьма велики, и в данном направлении пока не получено существенных результатов.

Другой недостаток ячеечной модели (что уже отмечалось выше) состоит в пренебрежении корреляциями. Это становится совершенно очевидным в пределе высоких плотностей и низких температур. В таком случае можно использовать ячеечную модель с потенциалом гармонического осциллятора. Все молекулы при этом рассматриваются как гармонические осцилляторы в своих ячейках, что приводит в результате для теплоемкости к специфической кривой эйнштейновского типа с экспоненциальным затуханием при $T \rightarrow 0$ (вместо закона кубов Дебая). Далее, в рамках одночастичной модели невозможно ввести квантово-статистические эффекты, т.е. учитывать обменные взаимодействия. По указанной причине такие модели нельзя использовать при решении задач, где указанные эффекты играют решающую роль (например, λ -точка для жидкого He^4). Однако модели с множественным занятием ячеек уже позволяют учитывать как корреляции, так и обменные взаимодействия. С ростом чисел заполнения можно осуществить непрерывный переход от одночастичной к N -частичным моделям.

Одной из наиболее интересных областей приложения модели с множественным занятием ячеек является изучение квантовых жидкостей и особенно жидкого гелия. В этом случае очень большая нулевая энергия "разогревает" конденсированную фазу до такой степени (см. гл. 18), что флуктуации плотности начинают проявляться еще задолго до подхода к критической области [Пригожин, 1954]. Даже учет попарного расположения молекул в ячейках уже позволяет понять некоторые фундаментальные закономерности поведения квантовых жидкостей [Пригожин, 1954], [Пригожин и Филлино, 1952, 1953], [Де Бур и Коэн, 1955], [Прайс, 1955], [Райс, 1955].

7.7. ДЫРОЧНАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

Дырочную теорию жидкостей можно рассматривать как частный случай ячеечной, когда выполняется такое соотношение:

$$v_k = 0, \quad k \geq 2. \quad (7.7.1)$$

Фактически дырочная теория жидкостей была развита еще до модели с множественным заполнением ячеек [Чарнуши и Эйринг, 1939], [Оно, 1947], [Пик и Хилл, 1950], [Роулинсон и Кертисс, 1951], [Майер и Карери, 1952], [Де Бур, 1952].

Для конфигурационной суммы по состояниям получаем [в тех же допущениях, что и в (7.6.3)]:

$$Q = [v! / N! (v - N)!] \Psi(1, \varphi)^N \exp(-\beta E_0). \quad (7.7.2)$$

В пределе низких температур и высоких плотностей число дырок должно приближаться к нулю. С другой стороны, в пределе низких плотностей получаем:

$$Q = [v! / N! (v - N)!] \varphi^N = [v^{v-N} / (v - N)^{v-N}] v^N. \quad (7.7.3)$$

Выражение

$$\frac{1}{N} \ln \left[\left(\frac{v}{v-N} \right)^{v-N} \right] = - \frac{v-N}{N} \ln \left(1 - \frac{N}{v} \right) \quad (7.7.4)$$

возрастает при $v/N \rightarrow \infty$, и его предел равен единице. Для этого предельного случая получаем правильный результат:

$$Q = e^{Nv} v^N. \quad (7.7.5)$$

Дырочная модель позволяет получить и кооперативный вклад в энтропию, если размер ячеек приближается к нулю.

Простейший способ применения дырочной модели заключается в дискретизации φ ; можно принять его, например, равным объему ячейки в твердом состоянии при $T \rightarrow 0$. Учитывая "уменьшение решеточной энергии" благодаря образованию дырок, мы можем из (7.7.2) легко получить как уравнение состояния, так и все термодинамические свойства. Однако подобный подход слишком груб, чтобы давать какие-либо улучшения ячеечной модели.

Даже пользуясь более детально разработанными версиями дырочной модели, не удастся улучшить результаты подхода Леннард-Джонса и Девоншайра [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]. По этой причине мы воздержимся от описания подробностей расчетов.

Дырочная модель может послужить основой для понимания, почему для жидкого состояния характерно уменьшение первого координационного числа с падением плотности. Вместе с тем она не объясняет появления дополнительной составляющей энтропии, что связано с чрезвычайно схематичным описанием флуктуаций плотности. Пока не будет решена проблема корреляций во взаимных перемещениях молекул, дырочная модель будет оставаться такой же одночастичной теорией, как и исходный формализм Леннард-Джонса и Девоншайра.

7.8 ЯЧЕЕЧНО-КЛАСТЕРНАЯ ТЕОРИЯ

Недавно Де Буром было предложено интересное обобщение ячеечной модели [Де Бур, 1954], [Коэн, Де Бур и Зальцбург, 1955]. Модель учитывает не только передвижение одной молекулы внутри своей ячейки, но и перемещения пары молекул в ячейке-кластере, составленной из двух соседних; то же относится и к большим группам молекул.

Выведем сначала выражение для ячеечной кластерной суммы по состояниям. Для этого будем рассматривать в l частиц (1, 2, ..., l), объединенных в ячейке-кластере из ячеек $\alpha, \beta, \dots, \lambda$. При таких условиях передвижение молекул оказывают влияние следующие факторы:

1. Энергия взаимодействия:

$$U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \dots l \\ (i \neq j)}} \varepsilon(r_{ij}). \quad (7.8.1)$$

2. Взаимодействие с окружающими ($N - l$) молекул. Подобные взаимодействия (обозначаемые $\omega_\alpha \dots \lambda(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l)$) рассматриваются так же, как в обычном ячейечном методе: предполагается, что ($N - l$) молекул располагаются на решетке. Это дает:

$$\omega_\alpha \dots \lambda(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l) = \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta \dots \lambda} [\varepsilon(r_{\gamma_1}) + \varepsilon(r_{\gamma_2}) + \dots + \varepsilon(r_{\gamma_l})]. \quad (7.8.2)$$

Полная энергия l молекул в ячейке-кластере определяется следующим образом:

$$U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l) + \omega_\alpha \dots \lambda(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l). \quad (7.8.3)$$

В качестве нулевого уровня энергии вводят потенциальную энергию

$$U^0 + \omega_\alpha \dots \lambda, \quad (7.8.4)$$

т.е. такой потенциал, когда все l молекул располагаются в центрах ячеек, составляющих кластер. Ячеечно-кластерный статистический интеграл определяется в виде:

$$\Psi_{\alpha \dots \lambda} = \frac{1}{h^l} \int \dots \int \exp -\beta [U(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l) + \omega_\alpha \dots \lambda(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l) - U^0 \times \\ \times (\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l) - \omega_\alpha^0 \dots \lambda(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_l)] d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_l. \quad (7.8.5)$$

Указанные функции зависят только от числа l ячеек в кластере, а также их взаимного расположения, задаваемого индексом k . Чтобы выделить такую k -тую конфигурацию, мы вместо обозначения $\Psi_{\alpha \dots \lambda}$ будем использовать запись Ψ_{lk} . Набор функций $\Psi_1 \dots \Psi_N$ содержит в качестве первого члена обычный ячейечный статистический интеграл (7.1.1), а последний член представляет конфигурационный интеграл для жидкости как целого (без учета нормировочного коэффициента). Фактически

$$Q = \Psi_N \exp \{ -\beta U^0(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_N) \}, \quad (7.8.6)$$

где U^0 — "решеточная энергия" жидкости [см. (7.1.2)], отвечающая потенциальной энергии молекул, размещенных в центрах своих ячеек.

Следуя далее процедуре, используемой в теории реальных газов, полезно ввести набор величин v [Урселл, 1927], [Де Бур, 1948/49], [Майер и Майер, 1940]:

$$\Psi_\alpha = v_\alpha; \Psi_{\alpha\beta} = v_\alpha v_\beta + v_{\alpha\beta}; \Psi_{\alpha\beta\gamma} = v_\alpha v_\beta v_\gamma + v_\alpha v_{\beta\gamma} + v_{\alpha\beta} v_\gamma. \quad (7.8.7)$$

Эти соотношения могут быть разрешены относительно v ; получаем:

$$v_\alpha = \Psi_\alpha; v_{\alpha\beta} = \Psi_{\alpha\beta} - \Psi_\alpha \Psi_\beta; v_{\alpha\beta\gamma} = \Psi_{\alpha\beta\gamma} - \Psi_{\alpha\beta} \Psi_\gamma - \Psi_\alpha \Psi_{\beta\gamma} + \Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_\gamma. \quad (7.8.8)$$

Функции v получают, согласно (7.8.7), подразделяя l ячеек на кластеры меньших размеров. Это деление определяется геометрией решетки. Разбиение, использованное в (7.8.7) и (7.8.8), относится к линейной решетке. Функции v опять зависят от числа ячеек l и их взаимного расположения, определяемого индексом k . Функции v обладают интересным свойством: они малы до тех пор, пока хотя бы одна молекула располагается поблизости от центра своей ячейки. Рассмотрим ячейку-кластер $\alpha\beta$, занятую молекулами 1 и 2. Соответствующая энергия [см. (7.8.1 — 7.8.5)] равна:

$$\varepsilon(r_{12}) - \varepsilon(r_{12}^0) + \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} [\varepsilon(r_{\gamma_1}) + \varepsilon(r_{\gamma_2}) - \varepsilon(r_{\gamma_1}^0) - \varepsilon(r_{\gamma_2}^0)], \quad (7.8.9)$$

где $r_{12}^0, r_{\gamma_1}^0, r_{\gamma_2}^0$ относятся к обеим молекулам в их позициях на решетке. С другой стороны, из набора $r_{\gamma_1}, r_{\gamma_2}$ только молекула в ячейке γ располагается в узле решетки. Если теперь рассмотреть конфигурацию, в которой молекула 1 находится в центре α , то (7.8.9) сводится к

$$\sum_{\gamma=1,3,4 \dots N} [\varepsilon(r_{\gamma_2}) - \varepsilon(r_{\gamma_2}^0)]. \quad (7.8.10)$$

Таким образом, вклад в $\Psi_{\alpha\beta}$ определяется только такими ситуациями, когда молекула 1 находится почти в центре ячейки α . Это означает, что

$$\Psi_{\alpha\beta}(1, 2) = \Psi_\beta(2) v_\alpha; \Psi_\alpha(1) = v_\alpha, \quad (7.8.11)$$

и с учетом (7.8.8) находим:

$$v_{\alpha\beta} = 0. \quad (7.8.12)$$

В области высоких плотностей, когда все молекулы располагаются около центров своих ячеек, достаточно велик будет лишь вклад от v_1 , а остальные кластерные интегралы быстро уменьшаются с ростом l .

Используя (7.8.6) — (7.8.8), мы можем наконец выразить конфигурационный интеграл для жидкости через функции v :

$$Q = \sum_{\{m_{lk}\}} g \{m_{lk}\} \prod_{l,k} v_{lk}^{m_{lk}} \exp - \{ \beta U^0(\bar{r}_1 \dots \bar{r}_N) \}. \quad (7.8.13)$$

Здесь m_{lk} — число кластеров из l ячеек k -того типа, а g — комбинационный фактор, отвечающий подразделению N ячеек на $\{m_{lk}\} = m_1 \dots m_{lk}$ ячеек-кластеров lk . Суммирование ведется по всем наборам $\{m_{lk}\}$ так, что

$$\sum_{l,k} l m_{lk} = N. \quad (7.8.14)$$

Формула (7.8.13) позволяет выразить конфигурационную сумму по состояниям (7.8.6) в виде суммы вкладов от всевозможных разбиений N ячеек на кластеры. Аналогичное выражение хорошо известно в теории реальных газов, где Q записывается как сумма вкладов всех молекулярных кластеров (см., например, [Майер и Майер, 1940, с. 277]).

Весьма поучительно рассмотреть одномерную модель. В таком случае можно опустить индекс k , поскольку образуются кластеры только одного типа. Кроме того, возможна любая геометрическая конфигурация кластеров, и поэтому для комбинационного фактора имеем [см. (6.1.6)]:

$$g = (\sum m_l)! / \prod m_l! \quad (7.8.15)$$

С другой стороны, при переходе к двух- или трехмерным системам одна из основных трудностей заключается как раз в определении комбинационного фактора [см. (6.1.6)]. Используя стандартный метод, получаем из (7.8.13) – (7.8.15):

$$m_l / \sum m_l = v_l \exp(-l\eta), \quad (7.8.16)$$

где η – неспределенный множитель Лагранжа, который определяется из соотношения

$$1 = \sum_{l=1}^{\infty} v_l \exp - l\eta. \quad (7.8.17)$$

Используя (7.8.16), можем записать

$$1/2 \ln Q = \eta. \quad (7.8.18)$$

Уравнение (7.8.17) можно решать методом последовательных приближений (итераций). Находим:

$$\eta = \ln \left\{ v_1 \left\{ 1 + \frac{v_2}{v_1^2} + \left(\frac{v_3}{v_1^3} - \frac{v_2^2}{v_1^4} \right) + \left(\frac{v_4}{v_1^4} - 3 \frac{v_2 v_3}{v_1^5} + 2 \frac{v_2^3}{v_1^6} + \dots \right) \right\} \right\}. \quad (7.8.19)$$

Рассмотрим более подробно одномерный идеальный газ и докажем, что модель ячеек-кластеров позволяет правильно оценить кооперативную энтропию. Имеем:

$$\Psi_l = (lv)^l / l! \quad (7.8.20)$$

Соотношения (7.8.8) позволяют рассчитать величины v_l на основании данных по Ψ_l :

$$\frac{v_2}{v_1^2} = \frac{\Psi_2}{\Psi_1^2} - 1 = \frac{2v^2}{v^2} - 1 = 1;$$

$$\frac{v_3}{v_1^3} = \frac{\Psi_3}{\Psi_1^3} - 2 \frac{\Psi_2}{\Psi_1^2} + 1 = \frac{9}{2} - 2 \frac{2}{1} + 1 = \frac{3}{2};$$

$$\frac{v_4}{v_1^4} = \frac{\Psi_4}{\Psi_1^4} - 2 \frac{\Psi_3}{\Psi_1^3} - \frac{\Psi_2^2}{\Psi_1^4} + 3 \frac{\Psi_2}{\Psi_1^2} - 1 = \frac{8}{3}.$$

Таким образом, конфигурационная сумма по состояниям запишется так [см. (7.8.18), (7.8.19)]:

$$\frac{1}{N} \ln Q = \ln v \left(1 + \frac{1}{1!} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots \right) = \ln ev.$$

Как видим, ячеечно-кластерная модель и в самом деле позволяет правильно сосчитать энтропию одномерного газа. Что же касается двух- и трехмерного идеального газа, то точное описание до сих пор отсутствует. Однако удалось показать, что первое приближение ячеечной модели Леннард-Джонса и Девоншайра позволяет получить большую часть кооперативной энтропии [Коэн, Де Бур и Зальцбург, 1955].

Какие-либо аналогичные расчеты для конденсированных систем не проводились. Ясно, что если считать возможным возникновение достаточно больших кластеров, то можно получить правильный результат. Здесь ситуация такая же, как и в моделях со множественным занятием ячеек при условии, что такие ячейки достаточно велики. Трудность в обоих случаях в том, что точный расчет суммы по состояниям становится практически невозможным. Если же, напротив, ограничиться использованием лишь первого приближения ячеечно-кластерной модели (кластеры с одной или двумя частицами), то крайне маловероятно, что удастся получить при высоких плотностях правильное значение энтропии.

Размеры ячейки кластера будут в этом случае лишь незначительно превышать объем самих молекул, и поэтому последние практически все время будут находиться в центрах ячеек. Как следствие, ячеечно-кластерная модель сводится к теории Леннард-Джонса и Девоншайра. По-видимому, единственная возможность получения прироста энтропии конденсированных сред заключается в учете коллективного характера флуктуаций¹.

¹ Интересно отметить, что подобное коллективное поведение флуктуаций плотности наблюдается в аморфных металлических сплавах при охлаждении расплавов со скоростями, превышающими некоторое критическое значение. Эффект заключается в самоорганизации флуктуаций плотности и образовании сложной трехмерной сетки дефектов. См. по этому поводу: Дорофеева Е.А. Кинетические особенности затвердевания аморфных металлических сплавов. – В кн.: Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов/Под ред. Ковнеристого Ю.К. – М.: Наука, 1987. С. 175 – 178. Прим. перев.

При высоких плотностях, когда реализуется плотная упаковка атомов, в образовании флуктуаций должно участвовать большое число молекул. Очевидно удастся добиться лучших результатов, если работать с большими ячейками, содержащими сразу несколько частиц, а затем учесть еще и флуктуации. Однако трудность при таком подходе заключается в корректной оценке ячейочной суммы по состояниям, и в настоящее время такие расчеты не проводятся.

Глава 8. ПРИМЕНЕНИЕ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАСТВОРОВ СФЕРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ ОДИНАКОВЫХ РАЗМЕРОВ

В этой главе мы займемся обобщением ячейочной модели на случай многокомпонентных систем [Пригожин и Гариан, 1950], [Пригожин и Мато, 1952], [Зальцбург и Кирквуд, 1952], [Роулинсон, 1952]. При этом будут рассматриваться только молекулы со сферически-симметричным потенциалом взаимодействия (типа "6 - 12"). Недостаток теории растворов, основывающейся на ячейочной модели, связан с тем, что она дает очень грубое описание жидкого состояния. По этой причине в гл. 9 мы будем пользоваться методами, которые во многом лишены указанного недостатка.

Термодинамические функции бинарной смеси должны быть выражены через шесть молекулярных параметров: ϵ_{AA}^* , ϵ_{AB}^* , ϵ_{BB}^* , r_{AA}^* , r_{AB}^* , r_{BB}^* .

Как и ранее, мы воспользуемся величинами δ , θ , ρ , определенными в гл. 2. Кроме того, будут рассматриваться только молекулы одинаковых размеров ($\rho = 0$): $r_{AA}^* = r_{AB}^* = r_{BB}^* = r^*$.

Поэтому в выражениях для термодинамических функций появятся ϵ_{AA}^* , r^* , δ , θ . В рассматриваемом здесь классическом приближении (см. гл. 2), избыточные функции возникают только из-за различий в законах взаимодействия. При $\delta = \theta = 0$ имеем идеальный раствор.

8.1. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

Будем называть $\omega_A(r)$ и $\omega_B(r)$ средними потенциалами, оказывающими воздействие на молекулы A или B. Ячейочные интегралы по состояниям теперь запишутся в виде [см. (7.1.1)]:

$$\begin{aligned}\Psi_A &= 4\pi \int_{\Delta} \exp[-\beta \{ \omega_A(r) - \omega_A(0) \}] r^2 dr; \\ \Psi_B &= 4\pi \int_{\Delta} \exp[-\beta \{ \omega_B(r) - \omega_B(0) \}] r^2 dr.\end{aligned}\quad (8.1.1)$$

Считая, что смешение происходит случайным образом, имеем для конфигурационного интеграла [см. (7.1.2)]:

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A N_B!} \Psi_A^{N_A} \Psi_B^{N_B} \exp[-\beta \{ N_A \omega_A(0) + N_B \omega_B(0) \}]. \quad (8.1.2)$$

Из (8.1.2) получаем выражение для конфигурационной свободной энергии [см. (7.1.13)]:

$$f_{conf} = 1/2 [x_A \omega_A(0) + x_B \omega_B(0)] - x_A kT \ln \Psi_A - x_B kT \ln \Psi_B + x_A kT \ln x_A + x_B kT \ln x_B. \quad (8.1.3)$$

Получим аналогичные выражения для e_{conf} , s_{conf} , а также уравнение состояния [см. (7.1.3 - 7.1.6)]. Оно таково:

$$p = x_A \left\{ kT \frac{\partial \ln \Psi_A}{\partial v} - \frac{1}{2} \frac{\partial \omega_A(0)}{\partial v} \right\} + x_B \left\{ kT \frac{\partial \ln \Psi_B}{\partial v} - \frac{1}{2} \frac{\partial \omega_B(0)}{\partial v} \right\}. \quad (8.1.4)$$

Рассмотрим теперь общие соотношения для избыточных функций. Величины, относящиеся к чистым жидкостям при тех же значениях давления и температуры, что и смесь, будут обозначаться двойными индексами. Так, Ψ_{AA} есть ячейочная статистическая сумма для чистого A, а $\omega_{AA}(0)/2$ - решеточная энергия в расчете на частицу чистого A. С учетом сказанного, (7.1.3) для конфигурационной свободной энергии чистых A или B записывается в виде:

$$\begin{aligned}f_{conf,A} &= \frac{1}{2} \omega_{AA}(0) - kT \ln \Psi_{AA}; \\ f_{conf,B} &= \frac{1}{2} \omega_{BB}(0) - kT \ln \Psi_{BB}.\end{aligned}\quad (8.1.5)$$

Подставляя (8.1.5) в (8.1.3), имеем для избыточной свободной энергии:

$$\begin{aligned}f^E &= x_A \left\{ \frac{\omega_A(0) - \omega_{AA}(0)}{2} - kT \ln \frac{\Psi_A}{\Psi_{AA}} \right\} + x_B \left\{ \frac{\omega_B(0) - \omega_{BB}(0)}{2} - kT \ln \frac{\Psi_B}{\Psi_{BB}} \right\}.\end{aligned}\quad (8.1.6)$$

Каждое слагаемое этой формулы допускает простое физическое истолкование. Избыточная свободная энергия связана с изменением решеточных энергий и ячейочной статистической суммы при смешении. Соответствующие выражения для избыточной энергии и избыточной энтропии таковы:

$$e^E = x_A \left\{ \frac{\omega_A(0) - \omega_{AA}(0)}{2} + kT^2 \frac{\partial \ln (\Psi_A / \Psi_{AA})}{\partial T} \right\} + x_B \left\{ \frac{\omega_B(0) - \omega_{BB}(0)}{2} + \right.$$

$$+ kT^2 \frac{\partial \ln(\Psi_B / \Psi_{BB})}{\partial T} \Big\}; \quad (8.1.7)$$

$$\frac{sE}{k} = x_A \left\{ -\ln \frac{\Psi_A}{\Psi_{AA}} + T \frac{\partial \ln(\Psi_B / \Psi_{BB})}{\partial T} \right\} + x_B \left\{ -\ln \frac{\Psi_B}{\Psi_{BB}} + T \frac{\partial \ln(\Psi_B / \Psi_{BB})}{\partial T} \right\}. \quad (8.1.8)$$

Формулы (8.1.7) и (8.1.8) существенно упрощаются, если ячеечные статистические суммы зависят только от плотности или, в более общем случае, когда отношения Ψ_A / Ψ_{AA} и Ψ_B / Ψ_{BB} не зависят от температуры. Подобное упрощение используется как в модели со сглаженным потенциалом, так и в теориях с потенциалом типа "гармонический осциллятор" (см. 7.3, 7.4).

8.2. МОДЕЛИ ЛЕННАРД-ДЖОНСА И ДЕВОНШАЙРА

Получим теперь в явном виде выражения для избыточных термодинамических функций в случае раствора молекул одинакового размера ($\rho = 0$) [Пригожин и Мато, 1952], [Зальцбург и Кирквуд, 1952, 1953].

Используя приближение случайного смешения, легко обобщить расчеты со средним потенциалом на смеси. Вероятность обнаружения рядом с заданной "центральной" молекулой частиц типа A или B равна просто мольным долям x_A и x_B , независимо от типа самой центральной молекулы. По этой причине необходимо заменить параметр ϵ ячейки модели для чистых жидкостей зависящими от состава средними значениями:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_A^* \rangle &= x_A \epsilon_{AA}^* + x_B \epsilon_{AB}^*; \\ \langle \epsilon_B^* \rangle &= x_B \epsilon_{BB}^* + x_A \epsilon_{AB}^*. \end{aligned} \quad (8.2.1)$$

В частности, для решеточных энергий $\omega_A(0)$ и $\omega_B(0)$ получаем [см. (7.1.22)]:

$$\begin{aligned} \omega_A(0) &= z(x_A \epsilon_{AA}^* + x_B \epsilon_{AB}^*) \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]; \\ \omega_B(0) &= z(x_A \epsilon_{AB}^* + x_B \epsilon_{BB}^*) \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (8.2.2)$$

Аналогичные изменения вносятся в выражение для $\omega(r) - \omega(0)$, а также в определение функций g , g_I , g_m [см. (7.1.26 – 7.1.29)]. Еще одна полезная величина, входящая в выражения для термодинамических функций:

$$\langle \epsilon^* \rangle = x_A \langle \epsilon_A^* \rangle + x_B \langle \epsilon_B^* \rangle = x_A^2 \epsilon_{AA}^* + 2x_A x_B \epsilon_{AB}^* + x_B^2 \epsilon_{BB}^*. \quad (8.2.3)$$

Теперь мы можем записать выражение для свободной энергии этой системы. Уравнение (8.1.3) с учетом (7.1.25) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} f_{conf} &= \frac{1}{2} z \langle \epsilon^* \rangle \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] - kT \ln 2\pi^3 g^{x_A} \times \\ &\times \left(\frac{v^*}{v}, \frac{\langle \epsilon_A^* \rangle z}{kT} \right) g^{x_B} \left(\frac{v^*}{v}, \frac{\langle \epsilon_B^* \rangle z}{kT} \right) + kT x_A \ln x_A + kT x_B \ln x_B. \end{aligned} \quad (8.2.4)$$

Отсюда немедленно получаем и остальные термодинамические функции смеси, а также избыточные величины. Уравнение состояния (8.1.4) при исчезающе малом внешнем давлении [см. (7.1.27)] таково:

$$\begin{aligned} &\left(\frac{v^*}{v} \right)^4 \left\{ 4x_A \frac{z \langle \epsilon_A^* \rangle}{kT} \frac{g_{IA}}{g_A} + 4x_B \frac{z \langle \epsilon_B^* \rangle}{kT} \frac{g_{IB}}{g_B} + 2C \frac{z \langle \epsilon^* \rangle}{kT} \right\} - \\ &- \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \left\{ 4x_A \frac{z \langle \epsilon_A^* \rangle}{kT} \frac{g_{mA}}{g_A} + 4x_B \frac{z \langle \epsilon_B^* \rangle}{kT} \frac{g_{mB}}{g_B} + D \frac{z \langle \epsilon^* \rangle}{kT} \right\} + \\ &+ 1 = 0, \end{aligned} \quad (8.2.5)$$

где символом g_A обозначено выражение $g \left(\frac{v^*}{v}, \frac{z \langle \epsilon_A^* \rangle}{kT} \right)$.

Аналогичным образом расшифровываются и остальные величины, входящие в (8.2.5).

На основании полученного соотношения можно провести расчет мольного объема раствора; при подстановке в (8.2.4) получим выражение для свободной энергии (или другие термодинамические функции). Вычитая соответствующие величины – характеристики чистых жидкостей, находим избыточные функции. Однако для проведения таких численных расчетов необходимо очень точно знать функции g , g_I и g_m , в выражения для которых входят малые разности между большими величинами.

Эту модель обобщили на более общий случай $\epsilon_{AA}^* \neq \epsilon_{AB}^* \neq \epsilon_{BB}^*$ и табулировали термодинамические функции для некоторых смесей [Зальцбург и Кирквуд, 1953]. Рассматривая смесь неопентан – CCl_4 , они нашли: $v^E = -3 \text{ см}^3$, $h^E = 16 \text{ кал (67,2 Дж)}$, $Ts^E = -98 \text{ кал (411,6 Дж)}$ ($x = 0,5$; 20°C).

Мы вернемся к обсуждению этих результатов в следующем параграфе.

До сих пор мы все время предполагали, что $\epsilon_{AA}^* = \epsilon_{AB}^* = \epsilon_{BB}^*$. Общий случай, изученный Зальцбургом и Кирквудом, будет рассмотрен ниже. При этом мы используем модель среднего потенциала, в данном случае

более удовлетворительную, чем ячеечная теория (главы 9, 10, 11). В гл. 11 мы сопоставим результаты Зальцбурга и Кирквуда с расчетами избыточных функций на основании модели среднего поля.

8.3. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ СО СГЛАЖЕННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

В рамках этой модели ячеечный статистический интеграл зависит только от плотности и записывается так же, как и для чистых жидкостей (7.3.2):

$$\Psi = \frac{4\pi}{3} (r^*)^3 \left(\frac{v}{v^*} \right) \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right]^3. \quad (8.3.1)$$

Как и раньше, множитель $\frac{4\pi}{3} (r^*)^3$ будет включаться в кинетическую составляющую свободной энергии.

Используя (8.3.1), (8.2.2) и (8.2.3), можно переписать (8.1.3) для конфигурационной свободной энергии:

$$f_{conf} = -3kT \ln \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right]^3 + kT \ln \frac{v^*}{v} + \frac{z \langle \epsilon^* \rangle}{2} \left[C \times \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] + x_A kT \ln x_A + x_B kT \ln x_B. \quad (8.3.2)$$

Эта формула отличается от соотношения (7.3.3) для чистого компонента только энтропией смешения и использованием среднего $\langle \epsilon^* \rangle$ вместо значения ϵ^* для чистого компонента. В рамках этой простой модели раствор ведет себя как чистый компонент со средним значением $\langle \epsilon^* \rangle$ параметра взаимодействия ϵ^* (если не учитывать энтропию смешения). В результате можно сразу выписать в явной форме выражения для избыточных функций. Рассмотрим вначале избыточный объем. Применяя соотношение (7.3.8) к смеси, а затем к чистому компоненту, имеем:

$$\frac{v^E}{v^*} = 2,03 \frac{kT}{z} \left\{ \frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} - \frac{x_A}{\epsilon_{AA}^*} - \frac{x_B}{\epsilon_{BB}^*} \right\}. \quad (8.3.3)$$

Это выражение имеет ту же форму, что и (6.3.7), полученное на основании одномерной модели. Избыточный объем пропорционален температуре и зависит от обратных величин параметров взаимодействия.

Аналогично, используя (7.3.10), (7.3.13) и (8.3.3), находим и остальные избыточные функции при исчезающе малом давлении:

$$g = f^E = -1,44z \left(\epsilon_{AB}^* - \frac{\epsilon_{AA}^* + \epsilon_{BB}^*}{2} \right) x_A x_B - 5,3kT \frac{v^E}{v^*}; \quad (8.3.4)$$

$$h^E = l^E = -1,44z \left(\epsilon_{AB}^* - \frac{\epsilon_{AA}^* + \epsilon_{BB}^*}{2} \right) x_A x_B + 5,3kT \frac{v^E}{v^*}; \quad (8.3.5)$$

$$s^R/k = 10,6 v^E/v^*. \quad (8.3.6)$$

Теплота смешения h^E состоит из двух слагаемых. Первое учитывает изменение потенциальной энергии основного состояния системы. Это стандартный член, который уже рассматривался в гл. 3. Второй связан с избыточным объемом. В результате разбавления при смешении увеличиваются средние расстояния между молекулами и происходит поглощение тепла ($h^E > 0$). Аналогичный член появляется и в одномерной модели (см. 6.3). Избыточная энтропия прямо пропорциональна избыточному объему, что связано с использованием модели со сглаженным потенциалом (в выражении для избыточной энтропии отсутствует член, отвечающий изменению частот при смешении).

Расчеты избыточных функций, проведенные с моделью гармонического осциллятора (7.4), дают аналогичный результат, но с учетом соответствующего изменения частот при смешении [Пригожин и Гарилин, 1950].

Рассмотрим более детально связь между силами межмолекулярного взаимодействия и избыточными функциями.

8.4. СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Обсудим теперь, как выражаются избыточные функции через параметры θ и δ (разд. 2.6).

С учетом (2.6.6) и (2.6.7) параметр $\langle \epsilon^* \rangle$, введенный в (8.2.3), определяется следующим образом:

$$\langle \epsilon^* \rangle = \epsilon_{AA}^* (1 + \delta x_B + 2\theta x_A x_B). \quad (8.4.1)$$

Введем теперь (8.4.1) в выражение (8.3.3) для избыточного объема, пренебрегая членами порядка высшего, чем второй в выражениях для δ или θ , находим:

$$v^E/x_A x_B = 2,03(kT/\epsilon_{AA}^*)[-2\theta - \delta^2 + 4\theta\delta x_B + 4x_A x_B \theta^2]. \quad (8.4.2)$$

Можно также переписать (8.3.4) – (8.3.6) в виде:

$$\frac{g^E}{x_A x_B} = -\epsilon_{AA}^* z \left[-1,44\theta - 10,76 \left(\frac{kT}{z\epsilon_{AA}^*} \right)^2 (-2\theta - \delta^2 + 4\theta\delta x_B + 4x_A x_B \theta^2) \right]; \quad (8.4.3)$$

$$\frac{h^E}{x_A x_B} = -\varepsilon_{AA}^* z \left[-1,44\theta + 10,76 \left(\frac{kT}{z\varepsilon_{AA}^*} \right)^2 (-2\theta - \delta^2 + 4\theta\delta x_B + 4x_A x_B \theta^2) \right] \quad (8.4.4)$$

$$s^E/kx_A x_B = 21,52(kT/z\varepsilon_{AA}^*)(-2\theta - \delta^2 - 4\theta\delta x_B + 4x_A x_B \theta^2). \quad (8.4.5)$$

Если удерживать только члены первого порядка по θ , то все избыточные функции будут одного знака и пропорциональны θ , что находится в соответствии с теорией конформальных растворов (см. 4.2., 4.3). Однако мы уже видели на примере одномерной модели, что появление членов второго порядка уничтожает эту пропорциональность избыточных функций.

Вот несколько типичных случаев, с которыми можно столкнуться на практике.

а. Геометрическое или арифметическое среднее (2.6.9), (2.6.11). В этих случаях

$$\theta = -\delta^2/8 \quad (8.4.6)$$

или $\theta = 0. \quad (8.4.7)$

Используя вначале геометрическое среднее (8.4.6), получаем:

$$v^E/x_A x_B v^* = -1,52(kT/z\varepsilon_{AA}^*)\delta^2 < 0; \quad (8.4.8)$$

$$g^E/x_A x_B = z\varepsilon_{AA}^*[0,179 + 8,0(kT/z\varepsilon_{AA}^*)^2]\delta^2 > 0; \quad (8.4.9)$$

$$h^E/x_A x_B = z\varepsilon_{AA}^*[0,179 - 8,0(kT/z\varepsilon_{AA}^*)^2]\delta^2 > 0; \quad (8.4.10)$$

$$s^E/kx_A x_B = -16,0(kT/z\varepsilon_{AA}^*)\delta^2 < 0. \quad (8.4.11)$$

Таким образом, модель предсказывает уменьшение объема (сжатие) при смешении, положительные отклонения от закона Рауля, поглощение тепла и, наконец, отрицательное значение избыточной энтропии. Это находится в полном соответствии с выводами, полученными в разд. 6.3, 6.4, и использованием строгой одномерной модели.

Если взять среднее арифметическое (8.4.7), при смешении все еще будет наблюдаться сжатие и положительные отклонения от закона Рауля; однако теплота смешения становится отрицательной:

$$h^E/x_A x_B = -8[(kT)^2/z\varepsilon_{AA}^*]\delta^2 < 0. \quad (8.4.12)$$

В этом случае единственный вклад в теплоту смешения вносит процесс изменения объема (сжатия), что приводит к выделению тепла. Такая смена знака h^E имеет очень большое значение и может служить в качестве теста на возможность использования закона геометрического среднего.

Детальное обсуждение известных в настоящее время экспериментальных данных будет проведено в гл. 11.

б. Рассмотрим теперь случай, определяемый соотношением (2.6.12)

$$\delta = 0, \theta > 0. \quad (8.4.13)$$

Можно ожидать, что здесь будет проявляться сжатие при смешении, отрицательные отклонения от закона Рауля, выделение теплоты и отрицательная избыточная энтропия.

в. [см. (2.6.13)]:

$$\theta = -\delta/2. \quad (8.4.14)$$

Такой вариант соответствует расширению при смешении, причем взаимодействия типа АВ оказываются гораздо слабее, чем среднее арифметическое (АА и ВВ) (см. 2.6). Характерны также положительные отклонения от закона Рауля и поглощение тепла при смешении.

г. $\theta = +\delta/2. \quad (8.4.15)$

Здесь возникают сжатие при смешении, отрицательные отклонения от закона Рауля и выделение тепла при смешении.

Проведенное обсуждение показывает, насколько чувствительны избыточные функции к характеру зависимости $\theta = \theta(\delta)$.

В рамках этой модели легко учитываются эффекты упорядочения — разупорядочения. Однако на основании результатов гл. 3 можно утверждать, что поправки на упорядочение будут малыми величинами второго порядка по θ . В случае же действия "дисперсионных" сил (8.4.7) порядок поправки возрастает до четвертого, чем можно всегда пренебречь. В других случаях основной вклад дают члены первого порядка. Таким образом, ни в одном из рассмотренных случаев не возникает необходимости учитывать эффект упорядочения. По этой причине мы не будем останавливаться на деталях расчетов (достаточно вспомнить 3.4.); их можно найти в оригинальных работах [Саролеа, 1953], [Зальцбург и Кирквуд, 1952], [Пригожин, 1953].

На основании приведенных в данной главе результатов можно сделать следующий основной вывод.

Вполне возможно рассматривать смеси как чистые, однокомпонентные жидкости, однако при этом необходимо вводить зависящие от состава средние $\langle \varepsilon_A^* \rangle$ и $\langle \varepsilon_B^* \rangle$ для параметров межмолекулярного взаимодействия. Эта идея получила в монографии последовательное развитие.

Глава 9. МОДЕЛЬ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ДЛЯ СМЕСЕЙ: ГРУБОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

9.1. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим теперь новый метод оценки термодинамических свойств смесей [Пригожин, Беллеманс и Энглерт-Квол, 1956]. Он сочетает в себе идеи теории конформальных растворов с представлениями ячеечной модели. Преимущество теории конформальных растворов заключается в том, что удастся полностью использовать возможности теоремы о соответственных состояниях. Однако, как уже было показано выше (разд. 4.2), члены разложения высших порядков невозможно оценить без использования какой-либо статистической модели. Ячеечная модель как раз позволяет делать разумные оценки таких членов; недостаток метода заключается в слишком подробном описании ячеечного поля. Это приводит к грубой оценке для поправок первого порядка [Полл, 1953]; кроме того, не удовлетворяется требование предельного перехода к описанию чистой однокомпонентной жидкости.

Напротив, излагаемый ниже метод такому требованию удовлетворяет, а также позволяет получать надежные оценки для членов разложения первого порядка. Используется единственная, но очень важная особенность ячеечной модели растворов: зависящие от состава параметры межмолекулярного взаимодействия (см. 8.2.1). В конденсированной многокомпонентной системе число ближайших соседей данной молекулы велико (z порядка 10), и представляется разумным заменить сумму парных взаимодействий на некоторое зависящее от состава среднее. Это эквивалентно неучету концентрационных флуктуаций; однако насколько можно судить в настоящее время, основные предсказания модели существенно не искажаются (при условии, что энергии парциальных взаимодействий незначительно отличаются друг от друга).

Мы обсудим этот метод в разд. 10.9 и рассмотрим сначала, какие следствия вытекают из модели "среднего поля".

Процедура усреднения может быть проведена отдельно для каждого сорта молекул смеси. Поэтому можно ввести средние потенциалы $\langle \varepsilon_i(r) \rangle$, где i — номер сорта молекул. Можно пойти дальше и усреднить по парам молекулы всех сортов. Именно такая идея и будет разработана в настоящей главе. Несмотря на свою простоту, она позволяет получить те же количественные результаты, что и более детальный вариант теории, в котором используются парциальные средние потенциалы $\langle \varepsilon_i(r) \rangle$ (мы обсудим этот вопрос в гл. 10). Основное различие в том, что с использованием упрощенной версии теории не удастся надежно рассчитывать избыточные функции в случае существенных различий в размерах молекул. Однако все количественные соотношения между избыточными функциями остаются неизменными и, как следствие, не зависят от особенностей проведения процесса усреднения. В излагаемом ниже варианте смесь ведет себя как чистый компонент (возникает лишь добавка на конфигурационную энтропию смешения), причем приведенные переменные зависят от состава. Такой подход очень похож на классическое рассмотрение Ван-дер-Ваальса, когда при изучении как чистых компонентов, так и смесей используется одно и то же уравнение состояния, но в последнем случае параметры взаимодействия зависят от состава смеси.

Как следствие, при описании растворов можно воспользоваться теоремой о соответственных состояниях. Возможно и простое графическое представление избыточных функций (см. 9.4).

Значения последних считаются непосредственно с диаграмм зависимостей приведенных свойств чистых компонентов от приведенных же температуры и давления. В этом наиболее замечательная особенность теории, особенно если учесть, насколько сложна взаимосвязь как между силами межмолекулярного взаимодействия и избыточными функциями, так и между самими избыточными функциями. Таким

образом, удастся связать их непосредственно с характеристиками чистых компонентов, которые могут быть либо исследованы экспериментально, либо получены с помощью какой-либо статистической модели.

9.2. ПРИБЛИЖЕНИЕ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Пренебрегая эффектами упорядочения-разупорядочения (см. 3.2, 3.3) среднего, энергию взаимодействия пары молекул смеси, находящихся на расстоянии r , можно выразить в виде:

$$\langle \varepsilon(r) \rangle = x_A^2 \varepsilon_{AA}(r) + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}(r) + x_B^2 \varepsilon_{BB}(r), \quad (9.2.1)$$

где предполагается, что параметры $\varepsilon_{AA}(r)$, $\varepsilon_{AB}(r)$ и $\varepsilon_{BB}(r)$ могут быть выражены в простой форме $\varepsilon^* \varphi(r/r^*)$ (2.3.2). Формулу (9.2.1) можно теперь переписать так:

$$\langle \varepsilon^* \rangle \varphi\left(\frac{r}{\langle r^* \rangle}\right) = x_A^2 \varepsilon_{AA}^* \varphi\left(\frac{r}{r_{AA}^*}\right) + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* \varphi\left(\frac{r}{r_{AB}^*}\right) + x_B^2 \varepsilon_{BB}^* \varphi\left(\frac{r}{r_{BB}^*}\right), \quad (9.2.2)$$

где $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle r^* \rangle$ — зависящие от состава средние.

С использованием (9.2.2) можно выразить $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle r^* \rangle$ через параметры ε_{ij}^* и r_{ij}^* .

Рассмотрим вначале простейший случай, когда $r_{AA}^* = r_{AB}^* = r_{BB}^*$. Очевидно,

$$\langle \varepsilon^* \rangle = x_A^2 \varepsilon_{AA}^* + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* + x_B^2 \varepsilon_{BB}^*, \quad (9.2.3)$$

$$\langle r^* \rangle = r^*. \quad (9.2.4)$$

Это и есть средние для параметров взаимодействия, введенных в ячеечной теории смесей молекул одинакового размера [см. (8.2.3)].

В общем случае, когда $r_{AA}^* \neq r_{AB}^* \neq r_{BB}^*$, мы предполагаем следующий вид зависимости $\varepsilon(r)$:

$$\varepsilon(r) = -\mu/r^6 + \nu/r^n, \quad (9.2.5)$$

т.е.

$$\varphi(r/r^*) = [6/(n-6)](r^*/r)^n - [n/(n-6)](r^*/r)^6. \quad (9.2.6)$$

Мы видели, что такой потенциал $(6-n)$ Леннарда-Джонса позволяет правильно рассчитывать вириальные коэффициенты и транспортные свойства газов, равно как и свойства кристаллов при ОК, при $9 < n < 14$ (см. 2.5).

Сравнивая в (9.2.2) и (9.2.6) коэффициенты при r^{-6} и r^{-n} находим:

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon^* \rangle \langle r^* \rangle^6 &= x_A^2 \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6} + x_B^2 \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6}; \\ \langle \varepsilon^* \rangle \langle r^* \rangle^n &= x_A^2 \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*n} + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*n} + x_B^2 \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*n}. \end{aligned} \quad (9.2.7)$$

Из этих двух соотношений получаем $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle r^* \rangle$

$$\langle \varepsilon^* \rangle = \frac{[x_A^2 \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6} + x_B^2 \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6}]^{n/(n-6)}}{[x_A^2 \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*n} + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*n} + x_B^2 \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*n}]^{n/(n-6)}}; \quad (9.2.8)$$

$$\langle r^* \rangle = \left[\frac{x_A^2 \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6} + x_B^2 \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6}}{x_A^2 \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*n} + 2x_A x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*n} + x_B^2 \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*n}} \right]^{n(n-6)}. \quad (9.2.9)$$

Эти выражения являются обобщениями (9.2.3) и (9.2.4) для случая, когда $r_{AA}^* \neq r_{AB}^* \neq r_{BB}^*$. Из (9.2.8) и (9.2.9) ясно, что избыточные свойства смеси будут зависеть от значения параметра n . Чтобы оценить этот эффект, разложим (9.2.8) и (9.2.9) по введенным ранее параметрам θ , δ и ρ (см. 3.7).

Мы будем всегда полагать, что $r_{AB}^* = 1/2(r_{AA}^* + r_{BB}^*)$; это является разумным допущением для сферических молекул.

Если взять

$$|\theta| < 0,3; |\delta| < 0,3; |\rho| < 0,1, \quad (9.2.9,a)$$

имеем (в пределах долей процента):

$$\frac{\langle \varepsilon^* \rangle}{\varepsilon_{AA}^*} = 1 + \delta x_B + 2\theta x_A x_B - \frac{3}{2} \rho r^2 x_A x_B; \quad (9.2.10)$$

$$\frac{\langle \varepsilon^* \rangle}{r_{AA}^*} = 1 + \rho x_B + \rho \theta (x_A - x_B) x_A x_B + \frac{1}{2} \rho \delta x_A x_B + \frac{1}{4} (n +$$

$$+ 5) \rho^2 x_A x_B. \quad (9.2.11)$$

Из двух последних соотношений следует, что: а) члены первого порядка не зависят от n ; б) из членов второго порядка от n зависит только слагаемое, содержащее ρ^2 ; в) при изменении n от 10 до 14 коэффициент при ρ^2 меняется не более чем на 30 %.

Таким образом, $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle r^* \rangle$ мало чувствительны к изменению n .

Мы будем считать $n = 12$; тогда

$$\varepsilon^*/\varepsilon_{AA}^* = 1 + \delta x_B + 2\theta x_A x_B - 18\rho^2 x_A x_B; \quad (9.2.12)$$

$$\langle r^* \rangle / r_{AA}^* = 1 + \rho x_B + \rho \theta (x_A - x_B) x_A x_B + \frac{1}{2} \rho \delta x_A x_B +$$

$$+ \frac{17}{4} \rho^2 x_A x_B. \quad (9.2.13)$$

Подобная процедура усреднения применима только в том случае, когда парные энергии взаимодействия одинаковы, в противном случае перестает выполняться допущение о случайном характере смешения. В частности, все r^* должны быть равны друг другу с точностью до нескольких процентов (при потенциале с $n = 12$). Таким образом, развитый формализм приложим только к тем смесям, для которых $|\rho| \ll 1$, скажем, $|\rho| < 0,1$.

9.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Мы видим [см (2.3.10)], что конфигурационный интеграл для однокомпонентной системы, удовлетворяющей теореме о соответственных состояниях, записывается в виде:

$$Q = [r^{*3} q(\tilde{T}, \tilde{V})]^N, \quad (9.3.1)$$

где $q(\tilde{T}, \tilde{V})$ — универсальная функция приведенных переменных \tilde{T} , \tilde{V} . Соответствующая конфигурационная энергия Гельмгольца есть

$$F_{conf}/NkT = \xi(\tilde{T}, \tilde{V}) - 3\ln r^*, \quad (9.3.2)$$

где использовано обозначение

$$\xi(\tilde{T}, \tilde{V}) = -\ln q(\tilde{T}, \tilde{V}). \quad (9.3.3)$$

Полезно также выразить через приведенные температуру и давление конфигурационную свободную энергию Гиббса:

$$\beta G_{conf}/N = \beta F_{conf}/N + \beta pV/N = \eta(\tilde{T}, \tilde{p}) - 3\ln r^*. \quad (9.3.4)$$

Здесь $\eta(\tilde{T}, \tilde{p})$ и $\xi(\tilde{T}, \tilde{p})$ связаны соотношением:

$$\eta(\tilde{T}, \tilde{p}) = \xi(\tilde{T}, \tilde{V}) - \tilde{V} [\partial \xi(\tilde{T}, \tilde{V}) / \partial \tilde{V}]. \quad (9.3.5)$$

В том грубом приближении, которое рассматривается в настоящей главе, смесь считается чистым веществом (если не считать идеальную энтропию смешения) и характеризуется приведенными переменными [см. (2.3.11)]:

$$\langle \tilde{T} \rangle = \frac{kT}{\langle \varepsilon^* \rangle}; \quad \langle \tilde{V} \rangle = \frac{v}{\langle r^* \rangle^3}; \quad \langle \tilde{p} \rangle = p \frac{\langle r^* \rangle^3}{\langle \varepsilon^* \rangle}. \quad (9.3.6)$$

Конфигурационный интеграл для смеси записывается в виде:

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} [\langle r^* \rangle^3 q(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{V} \rangle)]^{N_A + N_B}, \quad (9.3.7)$$

а соответствующая свободная энергия Гиббса равна

$$\frac{\beta G_{conf}}{(N_A + N_B)} = \eta(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{p} \rangle) - 3\ln \langle r^* \rangle + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B. \quad (9.3.8)$$

Наконец, приведенное уравнение состояния для смеси

$$\langle \tilde{v} \rangle = \tilde{v}(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{p} \rangle), \quad (9.3.9)$$

где \tilde{v} для смесей такая же функция приведенных температуры и давления, что и для чистых компонентов.

Из (9.3.8) ясно, что когда x_A или $x_B \rightarrow 1$, мы приходим к точному выражению (9.3.4) для компонентов А или В. С другой стороны, функция $\eta(\tilde{T}, \tilde{p})$ для чистых компонентов легко определяется из эксперимента при любых \tilde{T} и \tilde{p} . Если известны термодинамические свойства какого-либо компонента сравнения, скажем А, то $\eta(\tilde{T}, \tilde{p})$ выражается через характеристики А. Раскладывая $\eta(\tilde{T}, \tilde{p})$ в ряд по $1/\tilde{T}$ и \tilde{p} в окрестности точки $\eta(\tilde{T}_{AA}, \tilde{p}_{AA})$, имеем:

$$\eta(\tilde{T}, \tilde{p}) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\eta_{AA}^{(m,n)}}{\tilde{T}_{AA}^m m! n!} \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}} - 1 \right)^m (\tilde{p} - \tilde{p}_{AA})^n, \quad (9.3.10)$$

где

$$\eta^{(m,n)} = \partial^{m+n} \eta(\tilde{T}, \tilde{p}) / \partial (1/\tilde{T})^m \partial \tilde{p}^n. \quad (9.3.11)$$

Из (9.3.4) имеем

$$\frac{\eta^{(m,n)}}{\tilde{T}^m} = \frac{1}{T^m} \left(\frac{\varepsilon^*}{(r^*)^3} \right)^n \frac{\partial^{m+n} (\beta G_{conf}/N)}{\partial (1/T)^m \partial p^n}. \quad (9.3.12)$$

По (9.3.12) можно рассчитать величины некоторых производных: $\eta(\tilde{T}, \tilde{p}) = \beta g + 3 \ln r^*$; $\eta^{(1,0)}/\tilde{T} = \beta h$; $\eta^{(2,0)}/\tilde{T}^2 = -c_p/k$; $\eta^{(3,0)}/\tilde{T}^3 = (1/k) \times \times (2c_p + T dc_p/dT)$; $T \eta^{(0,1)} = \tilde{v}$.

Из уравнения (9.3.8) легко определяются и все избыточные функции (см. следующие два раздела).

9.4. ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ

В настоящей работе как смеси, так и чистые компоненты рассматриваются с единых позиций. В результате удается использовать теорему о соответственных состояниях, и все термодинамические (конфигуационные) свойства смеси легко определяются из диаграмм зависимости приведенных величин от приведенных же температуры и давления, \tilde{T} и \tilde{p} , если $\langle \tilde{T} \rangle$ и $\langle \tilde{p} \rangle$ известны.

Здесь мы ограничимся обсуждением качественных особенностей поведения при нулевом давлении.

Получим вначале общие выражения для избыточных сводной энер-

гии, энтальпии и сжимаемости при нулевом давлении. Из (9.3.8) следует, что

$$\frac{\beta G^E}{N} = \{ \eta(\langle \tilde{T} \rangle) - x_A \eta(\tilde{T}_{AA}) - x_B \eta(\tilde{T}_{BB}) \} - 3 \{ \ln \langle r^* \rangle - x_A \ln r_{AA}^* - x_B \ln r_{BB}^* \}. \quad (9.4.1)$$

Для удобства вместо $\eta(\tilde{T}, \tilde{p} = 0)$ мы можем писать $\eta(\tilde{T})$. Аналогично:

$$\frac{\beta H^E}{N} = \frac{\eta^{(1,0)}(\langle \tilde{T} \rangle)}{\langle \tilde{T} \rangle} - x_A \frac{\eta^{(1,0)}(\tilde{T}_{AA})}{\tilde{T}_{AA}} - x_B \frac{\eta^{(1,0)}(\tilde{T}_{BB})}{\tilde{T}_{BB}}; \quad (9.4.2)$$

$$\frac{V^E}{N} = \langle r^* \rangle^3 \tilde{v}(\langle \tilde{T} \rangle) - x_A r_{AA}^{*3} \tilde{v}(\tilde{T}_{AA}) - x_B r_{BB}^{*3} \tilde{v}(\tilde{T}_{BB}); \quad (9.4.3)$$

$$\frac{kT}{N} \left(\frac{\partial V^E}{\partial p} \right)_{p=0} = \langle r^* \rangle^6 \langle \tilde{T} \rangle \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial p} \right)_{p=0} - x_A r_{AA}^{*6} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial p} \right)_{A,p=0} - x_B r_{BB}^{*6} \tilde{T}_{BB} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial p} \right)_{p=0}. \quad (9.4.4)$$

Ясно, что

$$(\partial \tilde{v} / \partial p)_{p=0} \quad (9.4.5)$$

зависит лишь от температуры. Приведенные переменные, описывающие поведение смеси, определены в (9.3.6). Как обычно, для чистых компонентов приведенная температура определяется так [см. (2.4.11)]:

$$\tilde{T}_{AA} = kT/\varepsilon_{AA}^*; \quad \tilde{T}_{BB} = kT/\varepsilon_{BB}^*. \quad (9.4.6)$$

Мы рассмотрим два интересных предельных случая:

$$I. \varepsilon_{AA}^* \neq \varepsilon_{AB}^* \neq \varepsilon_{BB}^*, \quad r_{AA}^* = r_{AB}^* = r_{BB}^*; \quad (9.4.7)$$

$$II. \varepsilon_{AA}^* = \varepsilon_{AB}^* = \varepsilon_{BB}^*, \quad r_{AA}^* \neq r_{AB}^* \neq r_{BB}^*. \quad (9.4.8)$$

Указанные ситуации иллюстрирует рис. 9.4.1. Этим двум случаям соответствуют совершенно различные соотношения между избыточными функциями.

Случай I. $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle r^* \rangle$ определены в (9.2.3) и (9.2.4). Все избыточные функции (9.4.1) – (9.4.4) одинаковы и зависят только от относительных величин $\langle \tilde{T} \rangle$, \tilde{T}_{AA} и \tilde{T}_{BB} , а также от вида универсальных функций:

$$\eta(\tilde{T}), (1/\tilde{T}) \eta^{(1,0)}(\tilde{T}), \tilde{v}(\tilde{T}), \tilde{T}(\partial \tilde{v} / \partial p)_{p=0}. \quad (9.4.9)$$

а. Избыточная свободная энергия определяется выражением (9.4.1). Второй член (9.4.1), очевидно, равен нулю. На рис. 9.4.2 построена зави-

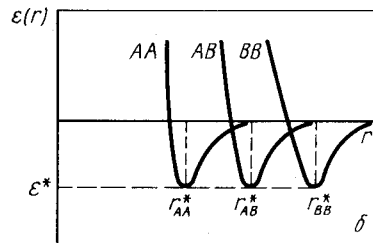
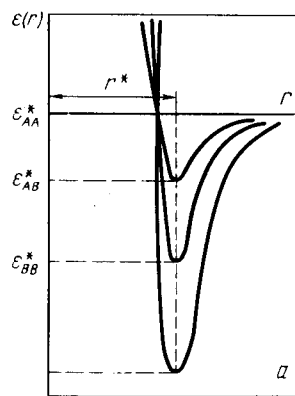


Рис. 9.4.1. Два предельных случая (9.4.7) (а) и (9.4.8) (б)

симось η от $1/\tilde{T}$ (при $p = 0$). Первая производная $\eta^{(1,0)}$ пропорциональна конфигурационной энthalпии (которая при нормальном давлении отрицательна). Отрицательна и вторая производная $\eta^{(2,0)}$, поскольку она пропорциональна конфигурационной удельной теплоемкости, взятой с обратным знаком.

Полезно ввести среднюю приведенную температуру \tilde{T}_0 , определяемую соотношением:

$$1/\tilde{T}_0 = x_{AA}/\tilde{T}_{AA} + x_B/\tilde{T}_{BB}. \quad (9.4.10)$$

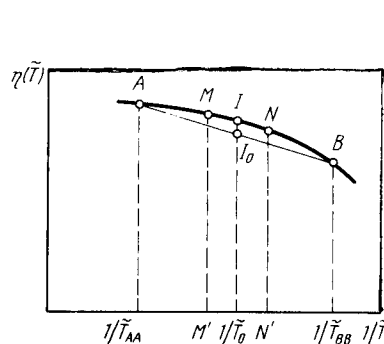


Рис. 9.4.2. Графическое представление избыточной свободной энергии; случай I, $\eta(\tilde{T})$ как функция $1/\tilde{T}$

Рис. 9.4.3. Графическое представление избыточной свободной энthalпии; случай I, $\eta^{(1,0)}/T$ как функция $1/\tilde{T}$. С помощью аналогичного построения можно обсудить характер избыточных энтропии и объема

$1/\tilde{T}_0$ пропорционально мольным долям компонентов, и если мы сложим на рисунке (см. рис. 9.4.2) величину

$$x_A \eta(\tilde{T}_{AA}) + x_B \eta(\tilde{T}_{BB}) \quad (9.4.11)$$

как функцию $1/\tilde{T}_0$, то получим прямую линию AB. Теперь $\beta G^E/N$ оказывается равным разности между $\eta(<\tilde{T}>)$ и (9.4.11). Эта величина будет зависеть от относительного положения $<\tilde{T}>$ и \tilde{T}_0 на кривой $\eta(\tilde{T})$. С учетом (9.2.3) и (9.4.10) имеем:

$$1/<\tilde{T}> - 1/\tilde{T}_0 = x_A x_B \beta (2\varepsilon_{AB}^* - \varepsilon_{AA}^* - \varepsilon_{BB}^*). \quad (9.4.12)$$

$$\varepsilon_{AB}^* - 1/2(\varepsilon_{AB}^* + \varepsilon_{BB}^*) = \varepsilon_{AA}^* \theta. \quad (9.4.13)$$

Возможны три варианта:

1. $\theta = 0$. С учетом (9.4.12) $<\tilde{T}> = \tilde{T}_0$. σ^E пропорционально разности между ординатами кривой AIB и прямой A_I₀B. Тогда

$$G^E > 0. \quad (9.4.14)$$

2. $\theta < 0$. Здесь $(1/<\tilde{T}>) < 1/\tilde{T}_0$ (см. рис. 9.4.2, точки M' и M). Поскольку M лежит всегда выше, чем I₀ ($h_{conf} < 0$), то выполняется

$$G^E > 0. \quad (9.4.15)$$

3. $\theta > 0$. Имеем $(1/<\tilde{T}>) > 1/\tilde{T}_0$. Точка N', отвечающая значению $1/<\tilde{T}>$, находится справа от $1/\tilde{T}_0$. Знак σ^E теперь будет зависеть от расположения точки N'. Для достаточно малых положительных значений θ $\sigma^E > 0$, однако с ростом θ G^E уменьшается и становится отрицательным. Для большинства положительных θ

$$G^E < 0. \quad (9.4.16)$$

Интересно отметить, что избыточная свободная энергия зависит только от величины θ и от свойств чистых компонентов; иначе говоря, от кривизны $\eta(\tilde{T})$ и от разности между приведенной температурой \tilde{T}_{AA} и \tilde{T}_{BB} . Аналогично проводится обсуждение и всех остальных избыточных свойств. При этом важно знать знак первых двух производных универсальной функции $\eta(\tilde{T})$: $\eta^{(1,0)}$ и $\eta^{(2,0)}$.

б. Избыточные энthalпии и энтропия. Избыточная энthalпия (9.4.2) связана с функцией $(1/\tilde{T})\eta^{(1,0)}(\tilde{T})$.

Из разд. 9.3 видно, что

$$\frac{d}{d(1/\tilde{T})} \left(\frac{\eta^{(1,0)}}{\tilde{T}} \right) \sim h - T c_p < 0; \quad (9.4.17)$$

$$\frac{d^2}{d(1/\tilde{T})^2} \left(\frac{\eta^{(1,0)}}{\tilde{T}} \right) \sim \frac{dc_p}{dT}. \quad (9.4.18)$$

Для жидкого аргона (и других жидкостей, строго подчиняющихся теореме о соответственных состояниях) dc_p/dT положительно. Поэтому зависимость $(1/\tilde{T}) \eta^{(1,0)}(\tilde{T})$ имеет вид, представленный на рис. 9.4.3.

Теперь мы можем повторить рассуждения, уже приведенные выше для G^E . Учитывая изменение знака кривизны, получаем следующие результаты: $\theta = 0, H^E < 0$; $\theta < 0, H^E < 0$ при достаточно малом $|\theta|$, $H^E > 0$ при больших $|\theta|$;

$$\theta > 0, H^E < 0. \quad (9.4.19)$$

Выражение для избыточной энтропии легко получить, вычитая (9.4.1) из (9.4.2). Оно определяется функцией

$$-\eta(\tilde{T}) + \eta^{(1,0)}(\tilde{T})/\tilde{T}. \quad (9.4.20)$$

Первые две производные этой функции таковы (см. разд. 9.3):

$$\eta^{(2,0)}/\tilde{T} \sim -c_p < 0; \quad (9.4.21)$$

$$\eta^{(2,0)} + (1/\tilde{T})\eta^{(3,0)} \sim c_p + Tdc_p/dT > 0. \quad (9.4.22)$$

Поэтому график функции (9.4.20) имеет вид кривой, изображенной на рис. 9.4.3, и с учетом (9.4.19) опять имеем: $\theta = 0, S^E < 0$; $\theta < 0, S^E < 0$ для достаточно малых $|\theta|$, $S^E > 0$ для больших $|\theta|$ и

$$\theta > 0, S^E < 0. \quad (9.4.23)$$

в. Избыточный объем. Задача сводится к отысканию функции $\tilde{v}(\tilde{T})$ — приведенного объема чистых компонентов. Имеем:

$$dv/d(1/\tilde{T}) \sim T^2 \frac{dv}{dT} < 0; \quad (9.4.24)$$

$$d^2v/d(1/T)^2 \sim T^4 \frac{d^2v}{dT^2} + 2T^3 \frac{dv}{dT} > 0, \quad (9.4.25)$$

где (9.4.24) и (9.4.25) соответственно отрицательно и положительно для всех нормальных веществ. Поэтому, как и в случае H^E и S^E , имеем: $\theta = 0, V^E < 0$; $\theta < 0, V^E < 0$ для достаточно малых $|\theta|$ и $V^E > 0$ для больших $|\theta|$;

$$\theta > 0, V^E < 0. \quad (9.4.26)$$

г. Избыточная сжимаемость¹. Это избыточное свойство определяется поведением универсальной функции [см. (9.4.5)] $\tilde{T}(\partial\tilde{v}/\partial\tilde{p})_p = 0$. Легко увидеть, что

¹ Под этим термином мы будем далее понимать производную $\partial V^E/\partial p$.

$$\tilde{T}(\partial v/\partial p)_{p=0} < 0; \quad (9.4.27)$$

$$\frac{d}{d(1/\tilde{T})} \left[\tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{p}} \right)_{p=0} \right] \sim -T^2 \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{p=0} - T^3 \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \right)_{p=0} > 0; \quad (9.4.28)$$

$$\frac{d^2}{d(1/\tilde{T})^2} \left[\tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{p}} \right)_{p=0} \right] \sim 2T^3 \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{p=0} + 4T^4 \left(\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \right)_{p=0} + T^5 \left(\frac{\partial^3 v}{\partial p \partial T^2} \right)_{p=0} < 0. \quad (9.4.29)$$

Для аргона и CCl_4 (9.4.28) и (9.4.29) соответственно положительно и отрицательно. Поэтому при нулевом давлении имеем: $\theta = 0, \partial V^E/\partial p > 0$; $\theta < 0, \partial V^E/\partial p > 0$ для достаточно малых $|\theta|$ и $\partial V^E/\partial p > 0$ для больших $|\theta|$;

$$\theta > 0, \partial V^E/\partial p > 0. \quad (9.4.30)$$

Эти результаты представлены на рис. 9.4.4.

Случай II. "Возникновение" избыточных функций связано только с разницей в атомных размерах [см. (9.4.8)].

В этом случае $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle r^* \rangle$ определяются формулами (9.2.12) и (9.2.13) с точностью до членов, пропорциональных r^2 :

$$\langle \varepsilon^* \rangle = \varepsilon_{AA}^* (1 - 18 \rho^2 x_A x_B); \quad (9.4.31)$$

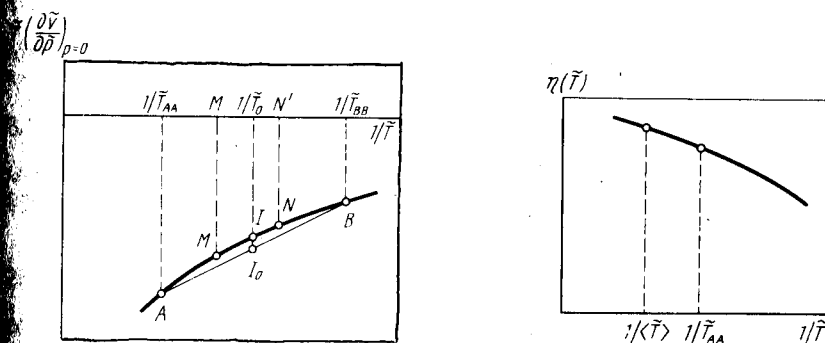


рис. 9.4.4. Представление функции $\partial V^E/\partial p$: случай I

рис. 9.4.5. Графическое представление избыточной свободной энергии; случай II, $\eta(\tilde{T})$ как функция $1/\tilde{T}$. С помощью аналогичного построения проводится обсуждение характера избыточной сжимаемости

$$\langle r^* \rangle = r_{AA}^* \left(1 + \rho x_B + \frac{17}{4} \rho^2 x_A x_B \right). \quad (9.4.32)$$

Приведенные температуры \tilde{T}_{AA} и \tilde{T}_{BB} равны и меньше, чем средняя приведенная температура $\langle \tilde{T} \rangle$ смеси:

$$\tilde{T}_{AA} = \tilde{T}_{BB} < \langle \tilde{T} \rangle. \quad (9.4.33)$$

Все избыточные функции (9.4.1) – (9.4.4) (за исключением H^E) зависят как от $\langle \tilde{T} \rangle$, так и $\langle r^* \rangle$. Мы проведем обсуждение так же, как и для случая I.

а. Избыточная свободная энергия G^E определяется выражением (9.4.1) и может быть представлена как сумма двух слагаемых. Сначала мы обсудим первое из них, которое в соответствии с (9.4.33) равно:

$$\eta(\langle \tilde{T} \rangle) - \eta(\tilde{T}_{AA}). \quad (9.4.34)$$

Первая производная $\eta(\tilde{T})$ по $1/\tilde{T}$ пропорциональна конфигурационной энthalпии и поэтому отрицательна. Поскольку $1/\langle \tilde{T} \rangle < 1/\tilde{T}_{AA}$, то (9.4.34) положительно, и в первом приближении равно (рис. 9.4.5):

$$\frac{\eta_{AA}^{(1,0)}}{\tilde{T}_{AA}} \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T} \rangle} - 1 \right) = 18 \beta h_A \rho^2 x_A x_B > 0. \quad (9.4.35)$$

Рассмотрим теперь второе слагаемое:

$$-3 [\ln \langle r^* \rangle - x_A \ln r_{AA}^* - x_B \ln r_{BB}^*]. \quad (9.4.36)$$

Раскладывая $\langle r^* \rangle$ и r_{BB}^* в ряд по ρ и ограничиваясь квадратичным членом, находим, что это слагаемое равно:

$$-(57/4) \rho^2 x_A x_B. \quad (9.4.37)$$

Складывая (9.4.35) и (9.4.37), получаем для избыточной свободной энергии:

$$\beta G^E/N = \rho^2 x_A x_B [-18 \beta h_A - 57/4]. \quad (9.4.38)$$

Для обычных жидкостей около точки кипения $-h_A \approx 9kT$ (так называемое правило Трутона), поэтому первый член вносит в (9.4.38) наибольший вклад:

$$G^E > 0. \quad (9.4.39)$$

В случае II знак избыточной свободной энергии определяется знаком первой производной свободной энергии $\beta G_{conf}/N$ чистого компонента по $1/T$.

б. Избыточные энthalпия и энтропия. Избыточная энthalпия определяется (9.4.2). Уже отмечалось, что первая производная $\eta^{(1,0)}(\tilde{T})/\tilde{T}$ отрицательна. Поэтому из рис. 9.4.6 имеем

$$H^E > 0. \quad (9.4.40)$$

Избыточная энтропия состоит из двух слагаемых. Первый член определяется функцией (9.4.20), первая производная (9.4.21) которой отрицательна. Поэтому соответствующий вклад положителен (см. рис. 9.4.5). Второй член равен с точностью до знака выражению (9.4.36).

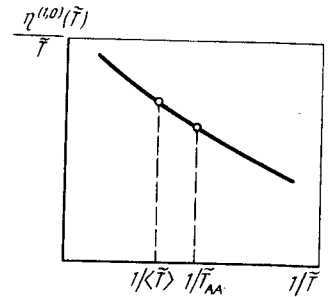


рис. 9.4.6. Графическое представление избыточной энthalпии; случай II, $(1/\tilde{T}) \eta^{(1,0)}(\tilde{T})$ в зависимости от $1/\tilde{T}$; аналогично – для избыточных энтропии и объема

Имеем, таким образом

$$S^E > 0. \quad (9.4.41)$$

в. Избыточный объем определяется (9.4.3) и может быть предоставлен в виде суммы:

$$[\langle r^* \rangle^3 - (x_A r_{AA}^{*3} + x_B r_{BB}^{*3})] \tilde{V}(\langle \tilde{T} \rangle) \quad (9.4.42)$$

$$- (x_A r_{AA}^{*3} + x_B r_{BB}^{*3}) [\tilde{V}(\langle \tilde{T} \rangle) - \tilde{V}(\tilde{T}_{AA})]. \quad (9.4.43)$$

Теперь первое слагаемое положительно, так как с точностью до членов высшего порядка по ρ имеем [см. (9.2.13)]:

$$\langle r^* \rangle^3 - x_A r_{AA}^{*3} - x_B r_{BB}^{*3} = (39/4) \rho^2 x_A x_B > 0.$$

Второй член зависит от первой производной $\tilde{V}(T)$ по $1/\tilde{T}$. Поэтому он также положителен (учтем (9.4.24) и (9.4.33)!), и

$$V^E > 0. \quad (9.4.44)$$

г. Избыточная сжимаемость. Выражение (9.4.4) может быть разделено две части:

$$[\langle r^* \rangle^6 - (x_A r_{AA}^{*6} + x_B r_{BB}^{*6})] \langle \tilde{T} \rangle \partial \tilde{V} / \partial \tilde{p} \quad (9.4.45)$$

$$- (x_A r_{AA}^{*6} + x_B r_{BB}^{*6}) \left[\langle \tilde{T} \rangle \frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tilde{p}} - \tilde{T}_{AA} \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tilde{p}} \right)_A \right]. \quad (9.4.46)$$

Как первое, так и второе слагаемое отрицательны. В самом деле,

выражение $\langle r^* \rangle^6 - x_A r_{AA}^{*6} - x_B r_{BB}^{*6} \approx (21/2) \rho^2 x_A x_B$ положительно, а $\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \rho}$ [см. (9.4.27)] отрицательно. Аналогично отрицательно и второе слагаемое, поскольку первая производная $T(\partial \tilde{v} / \partial \tilde{p})$ по $1/\tilde{T}$ положительна [см. (9.4.28)]. Таким образом,

$$\partial V^E / \partial \rho < 0. \quad (9.4.47)$$

Проведенное рассуждение легко обобщается на любые избыточные функции, если известно достаточное количество данных по чистым компонентам. Количественные выводы существенным образом зависят от характера межмолекулярных сил и первых двух производных по $1/T$ от изучаемого свойства.

Когда становятся различными как ϵ_{ij}^* , так и r_{ij}^* , ситуация усложняется. Однако на основании выводов по двум рассмотренным предельным случаям ясно, что при переходе от $\rho = 0$ ко все большей разности молекулярных диаметров A и B , некоторые из основных избыточных свойств изменят знак. Мы обсудим это интересное обстоятельство в следующем разделе.

9.5. ТОЧНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ В ПЕРЕМЕННЫХ θ, δ, ρ

Проведем теперь обсуждение основных избыточных функций, выраженных через переменные θ, δ, ρ . Как и раньше, будем предполагать, что $\rho = 0$, в качестве компонента сравнения возьмем A и ограничимся разложением избыточных функций по ρ, θ и δ до квадратичных членов включительно. Детально расчет проведем для G^E . Поскольку остальные избыточные функции рассчитываются совершенно аналогично, то достаточно привести лишь окончательные выражения.

Избыточная свободная энергия. При $\rho = 0$ она определяется выражением (9.4.1). Раскладывая $\eta(\langle \tilde{T} \rangle)$ и $\eta(\tilde{T}_{BB})$ в ряд вокруг точки $\eta(\tilde{T}_{AA})$, а $\ln \langle r^* \rangle$, $\ln r_{BB}^*$ — вокруг $\ln r_{AA}^*$, получаем для избыточной свободной энергии [см. (9.3.10)]:

$$\begin{aligned} \beta G^E / N = & \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\eta_{AA}^{(m,0)}}{m! \tilde{T}_{AA}^m} \left[\left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T} \rangle} - 1 \right)^m - x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 \right)^m \right] + \\ & + 3 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \left[\left(\frac{\langle r^* \rangle}{r_{AA}^*} - 1 \right)^m - x_B \left(\frac{r_{BB}^*}{r_{AA}^*} - 1 \right)^m \right]. \end{aligned} \quad (9.5.1)$$

Получаем:

$$\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T} \rangle} - 1 = \frac{\langle \epsilon^* \rangle}{\epsilon_{AA}^*} - 1; \quad \frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 = \frac{\epsilon_{BB}^*}{\epsilon_{AA}^*} - 1 = \delta, \quad (9.5.2)$$

где $\langle \epsilon^* \rangle / \epsilon_{AA}^* < r^* \rangle / r_{AA}^*$ определяются с точностью до членов второго порядка по ρ, θ и δ выражениями (9.2.12) и (9.2.13). Таким образом, можем записать

$$\begin{aligned} \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T} \rangle} - 1 \right) - x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 \right) &= x_A x_B (2\theta - 18\rho^2); \\ \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T} \rangle} - 1 \right)^2 - x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 \right)^2 &= x_A x_B (-\delta^2 + 4\theta\delta x_B + 4\theta^2 x_A x_B); \\ \left(\frac{\langle r^* \rangle}{r_{AA}^*} - 1 \right) - x_B \left(\frac{r_{BB}^*}{r_{AA}^*} - 1 \right) &= x_A x_B \rho \left[\frac{17}{4} \rho + \theta(x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]; \\ \left(\frac{\langle r^* \rangle}{r_{AA}^*} - 1 \right)^2 - x_B \left(\frac{r_{BB}^*}{r_{AA}^*} - 1 \right)^2 &= -x_A x_B \rho^2. \end{aligned} \quad (9.5.3)$$

Подставим эти выражения в (9.5.1), а величины $\eta_{AA}^{(m,0)}$ возьмем из разд. 9.3. В результате получаем избыточную свободную энергию с точностью до членов второго порядка:

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{x_A x_B} &= h_A (2\theta - 18\rho^2) + \frac{1}{2} T c_{pA} (\delta^2 - 4\theta\delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B) - \\ &- 3kT\rho \left[\frac{19}{4} \rho + \theta(x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]. \end{aligned} \quad (9.5.4)$$

Избыточные энтальпия и энтропия. Выражения получаются при дифференцировании g^E по T . Имеем (при $\rho = 0$):

$$\begin{aligned} \frac{h^E}{x_A x_B} &= (h_A - T c_{pA}) (2\theta - 18\rho^2) - \frac{1}{2} T^2 \frac{dc_{pA}}{dT} (-\delta^2 - 4\theta\delta x_B - \\ &- 4\theta^2 x_A x_B); \end{aligned} \quad (9.5.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{s^E}{x_A x_B} &= -c_{pA} (2\theta - 18\rho^2) - \frac{1}{2} \left(c_{pA} + T \frac{dc_{pA}}{dT} \right) (-\delta^2 - 4\theta\delta x_B - \\ &- 4\theta^2 x_A x_B) + 3k\rho \left[\frac{19}{4} \rho + \theta(x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]. \end{aligned} \quad (9.5.6)$$

Избыточный объем. Из (9.4.3) получаем:

$$\frac{v^E}{x_A x_B} = v_A \rho \left[\frac{13}{4} \rho + \theta(x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right] + T \frac{dv_A}{dT} [-2\theta - \delta^2 +$$

$$+ 4\theta\delta x_B + 4\theta^2 x_A x_B + 18\rho^2 + 3\rho\delta - 6\rho\theta x_B] + \frac{1}{2} T^2 \frac{d^2 v_A}{dT^2} [-\delta^2 + 4\theta\delta x_B + 4\theta^2 x_A x_B]. \quad (9.5.7)$$

Избыточная сжимаемость:

$$\frac{1}{x_A x_B} \frac{\partial v^E}{\partial p} = \frac{\partial v_A}{\partial p} [2\theta + \delta^2 - 4\theta\delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B - \frac{57}{2} \rho^2 + 6\rho\theta - 9\rho\delta - 12\rho\theta(x_A - x_B)] + T \frac{\partial^2 v_A}{\partial p \partial T} [2\theta + 2\delta^2 - 8\theta\delta x_B - 8\theta^2 x_A x_B - 18\rho^2 - 6\rho\delta + 12\rho\theta x_B] + \frac{1}{2} T^2 \frac{\partial^3 v_A}{\partial p \partial T^2} [\delta^2 - 4\theta\delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B] \quad (9.5.8)$$

Все величины свойства А, определяемые экспериментально и входящие в выражения (9.5.4) – (9.5.8), берутся при $p = 0$.

Теперь мы должны доказать сходимость разложения $\eta(\tilde{T})$. Некоторые из макроскопических коэффициентов (9.5.4) – (9.5.8) для аргона и четыреххлористого углерода в окрестностях их точек кипения приводятся в табл. 9.5.1. Как видно, ряд сходится медленно, но этого достаточно для наших целей.

Прежде всего отметим, что вклад от слагаемых первого порядка во все избыточные функции (9.5.4) – (9.5.8) оказывается таким же, как и при расчете методами теории конформальных растворов (разд. 4.2). Это можно рассматривать как тест на состоятельность модели.

Таблица 9.5.1. Определенные экспериментально значения макроскопических коэффициентов для избыточных функций Ar при 87,3 К и CCl₄ при 273,2 К в расчете на 1 моль¹

Функция ²	Аргон	CCl ₄	Функция ²	Аргон	CCl ₄
$-h$, кал	1390 (5,83)	7530 (31,6)	v , см ³	28,44	94,19
Tc_p , кал	610 (2,56)	3700 (15,54)	Tdv/dT , см ³	11,4	30,6
$T^2 dc_p/dT$, кал	300 (1,26)	—	$T^2 d^2 v/dT^2$, см ³	3,8	7,5
Tc_v , кал	230 (0,96)	900 (3,78)	$(\partial^2 v/\partial p^2)x^2$, кал	—	26000 (109,2)
$T^2 dc_v/dT$, кал	0	—	$(\partial c_v/\partial v)x$, см ³	—	45 (0,19)

¹ Здесь рассматриваются только конфигурационные составляющие свойства.

² В скобках приведены значения в килоджоулях * [Франк и Клаузиус, 1939], [Эйкен и Наук, 1928], [Бали и Доннан, 1902]. ** [Международные таблицы критических величин, 1928], [Тиммерман, 1950], [Вуд и Грей, 1952].

Теперь мы доведем до конца обсуждение 9.4, рассмотрев случай изменения избыточных функций при произвольных θ , δ и p .

Для простоты ограничимся четырьмя характерными ситуациями, описанными в 2.6. Обобщим результаты настоящего раздела применительно к случаям I и II (см. 9.4).

Случай I

а. $\theta = -\delta^2/8$ ("дисперсионные силы"). Из (9.5.4) – (9.5.8) имеем:

$$g^E > 0, h^E > 0, s^E < 0, v^E < 0, \partial v^E/\partial p > 0. \quad (9.5.9)$$

б. $\theta > 0, \delta = 0$.

$$g^E < 0, h^E < 0, s^E < 0, v^E < 0, \partial v^E/\partial p > 0. \quad (9.5.10)$$

в. $\theta = +|\delta|/2$.

$$g^E < 0, h^E < 0, s^E < 0, v^E < 0, \frac{\partial v^E}{\partial p} > 0. \quad (9.5.11)$$

г. $\theta = -|\delta|/2$.

$$g^E > 0, h^E > 0, s^E > 0, v^E > 0, \frac{\partial v^E}{\partial p} < 0. \quad (9.5.12)$$

Случай II

$\theta = \delta = 0, p \neq 0$.

$$g^E > 0, h^E > 0, s^E > 0, v^E > 0, \frac{\partial v^E}{\partial p} < 0. \quad (9.5.13)$$

Теперь для случая I будем полагать $p \neq 0$.

Сопоставление вариантов I, Ia и II показывает, что знак $s^E, v^E, \partial v^E/\partial p$ будет меняться с ростом p . Функции же h^E и g^E знака не меняют.

Обращение знака избыточных функций с изменением p весьма интересно. Сопоставление с экспериментальными данными приводится в гл. 11.

Аналогичное обсуждение можно провести и для вариантов б, в и г случая I.

Полученные результаты еще раз иллюстрируют сложный и неоднозначный характер взаимосвязи между избыточными функциями и силами межмолекулярного взаимодействия.

9.6. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗБЫТОЧНУЮ СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ

Все избыточные функции, рассмотренные в 9.5, брались при $p = 0$.

Рассмотрим кратко влияние давления на g^E и v^E .

Имеем:

$$g^E(p) = g^E(0) + v^E(0)p + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v^E}{\partial p} \right)_{p=0} p^2 + \dots; \quad (9.6.1)$$

$$v^E(p) = v^E(0) + \left(\frac{\partial v^E}{\partial p} \right)_{p=0} p + \dots \quad (9.6.2)$$

Во всех случаях, описанных в 9.5, v^E и $(\partial v^E / \partial p)_{p=0}$ имеют противоположные знаки. В самом деле, если $v^E < 0$, упаковка молекул в смеси более плотная, чем в индивидуальном состоянии. Поэтому сжимаемость смеси должна быть меньше, и $\partial v^E / \partial p > 0$, что совпадает с предсказаниями нашей модели. И наоборот, если $v^E > 0$, то $\partial v^E / \partial p < 0$.

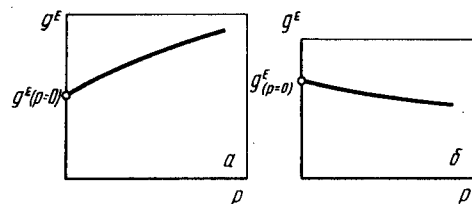


Рис. 9.6.1. Влияние давления на избыточную свободную энергию в случае $v^E(p=0) > 0$ (а) и $v^E(p=0) < 0$ (б)

Поэтому для $g^E(p)$ получаем кривые на рис. 9.6.1, а и б (соответственно случаи $v^E > 0$ и $v^E < 0$). С ростом давления g^E асимптотически стремится к некоторому пределу.

Несмотря на предельную простоту, рассмотренная модель позволяет детально описывать взаимосвязи между избыточными функциями и силами межмолекулярного взаимодействия.

Мы уже указывали, что приближение первого порядка совпадает с теорией конформальных растворов. Члены второго порядка могут быть легко получены в приближении ячеечной модели (гл. 8), но здесь выводятся прямым и гораздо более изящным методом.

Уже удалось подтвердить экспериментально некоторые из самых неожиданных предсказаний модели, однако мы рассмотрим этот вопрос в гл. 11.

Глава 10. МОДЕЛЬ СРЕДНЕГО ПОЛЯ ДЛЯ СМЕСЕЙ (УЛУЧШЕННЫЙ ВАРИАНТ) ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ

10.1. ОПИСАНИЕ УЛУЧШЕННОГО ВАРИАНТА МОДЕЛИ

В улучшенном варианте усредненные значения потенциальных констант $\langle \epsilon_i^* \rangle$, $\langle \eta_i^* \rangle$ вводятся для каждого из составляющих смесь веществ. Основное преимущество такого подхода связано с учетом локальных флуктуаций (искажений) решетки, неизбежно возникающих из-за разницы в величинах межмолекулярных сил.

Вместо (9.3.7) для конфигурационной суммы по состояниям получаем:

$$Q = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) [\langle r_A^* \rangle^{3q} (\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle)]^{N_A} [\langle r_B^* \rangle^{3q} \times \times (\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle)]^{N_B}, \quad (10.1.1)$$

где g — комбинационный фактор, $\langle \tilde{T}_i \rangle$ и $\langle \tilde{V}_i \rangle$ — приведенные температура и давление, зависящие от $\langle \epsilon_i^* \rangle$ и $\langle r_i^* \rangle$; нужно подчеркнуть, что $\langle \epsilon_i^* \rangle$, $\langle r_i^* \rangle$ зависят от числа контактов AB .

Мы воспользуемся приближением случайного смешения, так что (10.1.1) запишется в виде:

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} [\langle r_A^* \rangle^{3q} (\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle)]^{N_A} [\langle r_B^* \rangle^{3q} (\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle)]^{N_B}. \quad (10.1.2)$$

Однако в дальнейшем для учета эффектов упорядочения — разупорядочения будет удобно воспользоваться одним из известных приближенных методов (см. 3.3, 3.4). Здесь $g(\tilde{T}, \tilde{V})$ — та же самая универсальная функция, что и для чистой жидкости ранее [см. (9.3.1)]. Выражение (10.1.2) для конфигурационной суммы по состояниям практически ничем не отличается от такового для ячеечной модели [см. (8.1.2)]. Происходит лишь замена функции ψ на $r^{*3q}(\tilde{T}, \tilde{V})$ при надлежащем подборе величин r^* и ϵ^* . Поэтому развиваемый подход формально похож на ячеечную модель, но с той существенной разницей, что не нужна точная оценка ячеечной суммы по состояниям.

Формула (10.1.2) получена в предположении о том, что ячеечная сумма по состояниям для молекулы в смеси зависит от тех же приведенных переменных, что и статистическая сумма на молекулу для чистой жидкости. Процесс смешения поэтому приобретает простой "интуитивный" смысл: он связан с изменением значений приведенных переменных, но из-за изменения макроскопических переменных T, v, p , а в связи с изменениями параметров межмолекулярного взаимодействия. Можно

ожидать, что такой подход реалистичен лишь при малых различиях между компонентами; в противном случае процесс смешения более глубоко изменял бы структуру чистых жидкостей, и наша модель оказалась бы неверна.

Приближение (10.1.2) можно рассматривать как своеобразную гипотезу аддитивности. Действительно, помимо идеальной составляющей энтропии смешения, свободная энергия смеси есть сумма свободных энергий чистых компонентов при таких значениях приведенных температуры и объема, которые характерны для тех в смеси. Таким образом, отвечающая допущению (10.1.2) свободная энергия равна:

$$\frac{F_{conf}}{NkT} = x_A [\xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{v}_A \rangle) - 3 \ln \langle r^* \rangle + \ln x_A] + x_B [\xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{v}_B \rangle) - 3 \ln \langle r_B^* \rangle + \ln x_B]. \quad (10.1.3)$$

Эта формула является очевидным обобщением соотношения (9.3.2). Универсальная функция $\xi(\tilde{T}, \tilde{v})$ получается из экспериментальных данных по чистым жидкостям аналогично $\eta(\tilde{T}, \tilde{p})$ [см. (9.3.10)]:

$$\xi(\tilde{T}, \tilde{v}) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\xi_{AA}^{(m,n)}}{\tilde{T}_{AA}^m m! n!} \right) \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}} - 1 \right)^m (\tilde{v} - \tilde{v}_{AA})^n,$$

где [см. (9.3.11)]

$$\xi(m, n) = \frac{\partial^{m+n} \xi(\tilde{T}, \tilde{v})}{\partial (1/\tilde{T})^m \partial \tilde{v}^n} = \frac{\tilde{T}^m}{T^m} r^{*3n} \frac{\partial^{m+n} (F_{conf}/NkT)}{\partial (1/T)^m \partial v^n}. \quad (10.1.4)$$

Наиболее важными из производных $\xi^{(m,n)}$ являются следующие:

$$\begin{aligned} \xi(\tilde{T}, \tilde{v}) &= \beta f + 3 \ln r^*; \xi^{(1,0)}/\tilde{T} = \beta e; \xi^{(2,0)}/(\tilde{T})^2 = -c_v/k; \xi^{(0,1)}\tilde{T} \varepsilon^*/r^{*3} = \\ &= -p; \xi^{(0,2)}\tilde{T} \varepsilon^*/r^{*6} = -\partial p/\partial v; \xi^{(0,3)}\tilde{T} \varepsilon^*/r^{*9} = -\partial^2 p/\partial v^2; \xi^{(1,1)}\varepsilon^*/r^{*3} = \\ &= T(\partial p/\partial T) - p; \xi^{(1,2)}\varepsilon^*/r^{*6} = T(\partial^2 p/\partial v \partial T) - \partial p/\partial v; \xi^{(2,1)}/\tilde{T}^2 r^{*3} = \\ &= -1/k(\partial c_v/\partial v). \end{aligned}$$

Рассмотрим теперь подробнее значение приведенных переменных $\langle \tilde{T}_A \rangle$, $\langle \tilde{T}_B \rangle$, $\langle \tilde{v}_A \rangle$ и $\langle \tilde{v}_B \rangle$, входящих в (10.1.3). \tilde{T}_A и \tilde{T}_B — это приведенные температуры, определяемые соотношениями [см. (9.3.6)]:

$$\langle \tilde{T}_A \rangle = kT/\varepsilon_n^*; \langle \tilde{T}_B \rangle = kT/\varepsilon_B^*. \quad (10.1.5)$$

Приведенные объемы $\langle \tilde{v}_A \rangle$ и $\langle \tilde{v}_B \rangle$ вводятся следующим образом. Пусть a — среднее расстояние между молекулой и ее ближайшими соседями в чистой жидкости. Как и в ячеечной модели [см. (7.1.7)], приведенный объем на частицу равен:

$$\gamma \tilde{v} = a^3/r^{*3}, \quad (10.1.6)$$

где γ — геометрическая постоянная.

В случае смеси можно ввести два средних расстояния a_A и a_B и определить $\langle \tilde{v}_A \rangle$ и $\langle \tilde{v}_B \rangle$ следующим образом:

$$\gamma \langle \tilde{v}_A \rangle = a_A^3/\langle r_A^* \rangle^3, \quad (10.1.7)$$

$$\gamma \langle \tilde{v}_B \rangle = a_B^3/\langle r_B^* \rangle^3. \quad (10.1.8)$$

Введение двух различных средних расстояний a_A и a_B позволяет учитывать возможные флуктуации ближнего порядка.

Простейшее из возможных допущений — считать, что несмотря на различия в энергиях межмолекулярных взаимодействий сохраняется пространственная однородность смеси. Тогда

$$a_A = a_B = a. \quad (10.1.9)$$

Приведенные объемы $\langle \tilde{v}_A \rangle$ и $\langle \tilde{v}_B \rangle$ определяются отношениями:

$$\langle \tilde{v}_B \rangle / \langle \tilde{v}_A \rangle = \langle r_A^* \rangle^3 / \langle r_B^* \rangle^3. \quad (10.1.10)$$

Общий объем системы:

$$V/N = (1/\gamma) a^3 = x_A \langle r_A^* \rangle^3 \langle \tilde{v}_A \rangle + x_B \langle r_B^* \rangle^3 \langle \tilde{v}_B \rangle. \quad (10.1.11)$$

Отклонения от упорядоченного расположения, возможные в решеточной модели, возникают либо за счет различий размеров молекул, либо парциальных энергий взаимодействия, чего может оказаться достаточно для искажения формы ячеек. Однако разумно ожидать, что при малых различиях радиусов молекул и величин ε^* предположение о локальной однородности смеси будет выполняться.

Возможно, уравнение (10.1.9) окажется применимым и для описания твердых растворов, где средние расстояния между молекулами достаточно жестко фиксированы из-за существования дальнего порядка. С другой стороны, в жидких смесях по указанным выше причинам можно ожидать возникновения искажений, для описания которых следует вводить средние расстояния a_A и a_B . Вначале мы рассмотрим более простой случай (10.1.9), а потом в 10.6 — 10.8 обсудим и более трудную проблему учета искажений решетки.

10.2 СРЕДНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Нашей первоочередной задачей является определение $\langle \varepsilon_A^* \rangle$, $\langle \varepsilon_B^* \rangle$, $\langle r_A^* \rangle$ и $\langle r_B^* \rangle$ из данных по средним $\langle \varepsilon_A(r) \rangle$ и $\langle \varepsilon_B(r) \rangle$. Мы поступим точно так же, как и в разд. 9.2. Рассмотрим состояние молекулы А в смеси. Пренебрегая эффектами упорядочения — разупорядочения, можно написать для среднего значения энергии взаимодействия между соседними молекулами на расстоянии r друг от друга [см. (9.2.1)]:

$$\langle \varepsilon_A(r) \rangle = x_A \varepsilon_{AA}(r) + x_B \varepsilon_{AB}(r). \quad (10.2.1)$$

Предполагается, что взаимодействия $\varepsilon_{AA}(r)$ и $\varepsilon_{AB}(r)$ представимы в виде $\varepsilon^* \varphi(r/r^*)$ [см. (2.4.2)]. Мы потребуем также, чтобы и $\varepsilon_A(r)$ можно было записать в аналогичной форме:

$$\langle \varepsilon_A^* \rangle \varphi(r/r_A^*) = x_A \varepsilon_{AA}^* \varphi(r/r_{AA}^*) + x_B \varepsilon_{AB}^* \varphi(r/r_{AB}^*). \quad (10.2.2)$$

Это соотношение определяет $\langle \varepsilon_A^* \rangle$ и $\langle r_A^* \rangle$. В простейшем случае размеры молекул равны. Тогда сразу находим:

$$\langle \varepsilon_A^* \rangle = x_A \varepsilon_{AA}^* + x_B \varepsilon_{AB}^*; \quad (10.2.3)$$

$$\langle r_A^* \rangle = r^* \quad (10.2.4)$$

и аналогично — для $\langle \varepsilon_B^* \rangle$ и $\langle r_B^* \rangle$.

В общем случае, когда

$$r_{AA}^* \neq r_{AB}^* \neq r_{BB}^*, \quad (10.2.5)$$

мы будем, как и раньше, предполагать, что $\varphi(r/r^*)$ представлено в виде (9.2.5), где $n = 12$. Получаем:

$$\langle \varepsilon_A^* \rangle = \frac{(x_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6})^2}{(x_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12})}; \quad (10.2.6)$$

$$\langle r_A^* \rangle = \left[\frac{x_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}}{x_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + x_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6}} \right]^{1/6}. \quad (10.2.7)$$

Аналогично для B:

$$\langle \varepsilon_B^* \rangle = \frac{(x_B \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6} + x_A \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6})^2}{(x_B \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*12} + x_A \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12})}; \quad (10.2.8)$$

$$\langle r_B^* \rangle = \left[\frac{x_B \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*12} + x_A \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}}{x_B \varepsilon_{BB}^* r_{BB}^{*6} + x_A \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6}} \right]^{1/6}. \quad (10.2.9)$$

Разложение (10.2.6) — (10.2.9) в ряд по θ , δ , ρ с точностью до членов второго порядка дает [см. (9.2.10 — 9.2.13)]:

$$\frac{\langle \varepsilon_A^* \rangle}{\varepsilon_{AA}^*} = 1 + x_B \left(\theta + \frac{1}{2} \delta - 9 \rho^2 x_A \right); \quad (10.2.10)$$

$$\frac{\langle \varepsilon_B^* \rangle}{\varepsilon_{AA}^*} = 1 + \delta + x_A \left(\theta - \frac{1}{2} \delta - 9 \rho^2 x_B \right) \quad (10.2.11)$$

$$\frac{\langle r_A^* \rangle}{r_{AA}^*} = 1 + \frac{1}{2} \rho x_B \left[1 + \left(\theta + \frac{1}{2} \delta \right) x_A + \frac{17}{4} \rho x_A \right]; \quad (10.2.12)$$

$$\frac{\langle r_B^* \rangle}{r_{AA}^*} = 1 + \rho - \frac{1}{2} \rho x_A \left[1 + \left(\theta - \frac{1}{2} \delta \right) x_B - \frac{17}{4} \rho x_B \right]. \quad (10.2.13)$$

Получим теперь выражения для основных избыточных функций.

10.3. ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ

В 10.3 — 10.5 мы займемся расчетом избыточных функций в предположении о пространственной однородности системы [см. (10.1.9)].

Свободная энергия и общий объем смеси определяются выражениями (10.1.3) и (10.1.11), тогда как приведенные объемы $\langle \tilde{V}_A \rangle$ и $\langle \tilde{V}_B \rangle$ связаны соотношением (10.1.10). Из (10.1.3) можно получить уравнение состояния в виде:

$$\beta p = - \frac{x_A}{\langle r_A^* \rangle^3} \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_A \rangle} - \frac{x_B}{\langle r_B^* \rangle^3} \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_B \rangle}. \quad (10.3.1)$$

Избыточные свободная энергия и объем определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} \frac{F^E}{NkT} = & x_A [\xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle) - \xi(\tilde{T}_{AA}, \tilde{V}_{AA})] + x_B [\xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \\ & \langle \tilde{V}_B \rangle) - \xi(\tilde{T}_{BB}, \tilde{V}_{BB})] - 3 \left[x_A \ln \frac{\langle r_A^* \rangle}{r_{AA}^*} + x_B \ln \frac{\langle r_B^* \rangle}{r_{BB}^*} \right]; \\ V^E/N = & x_A [\langle r_A^* \rangle^3 \langle \tilde{V}_A \rangle - r_{AA}^{*3} \tilde{V}_{AA}] + x_B [\langle r_B^* \rangle^3 \langle \tilde{V}_B \rangle - \\ & - r_{AA}^{*3} \tilde{V}_{BB}]. \end{aligned} \quad (10.3.2)$$

В следующем разделе мы выведем точные выражения для избыточной свободной энергии и объема. С учетом (10.3.2) и (10.3.3) они могут быть выражены через θ , δ и ρ . Внешнее давление будем считать исчезающе малым.

10.4. ТОЧНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ

Расчеты, необходимые для получения таких выражений, элементарны, но довольно утомительны. В качестве примера мы приводим такой расчет для избыточной свободной энергии. Все остальные свойства могут быть получены аналогично.

Проведем в общем соотношении (10.3.2) разложение F^E в ряд по степеням $1/\tilde{T}$ и \tilde{V} вокруг точек \tilde{T}_{AA} и \tilde{V}_{AA} . При $p = 0$ имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma^E}{NkT} = \frac{F^E}{NkT} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{m!n! \tilde{T}_{AA}^m} \xi_{AA}^{(m,n)} \left[x_A \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_A \rangle} - 1 \right)^m (\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA})^n + x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_B \rangle} - 1 \right)^m (\langle \tilde{V}_B \rangle - \tilde{V}_{AA})^n - x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 \right)^m (\tilde{V}_{BB} - \tilde{V}_{AA})^n \right] - x_A \xi_{AA}^{(0,0)} - 3 \left[x_A \ln \frac{\langle r_A^* \rangle}{r_{AA}^*} + x_B \ln \frac{\langle r_B^* \rangle}{r_{BB}^*} \right]. \quad (10.4.1) \end{aligned}$$

Каждый из множителей $(\tilde{T}_{AA}/\langle \tilde{T}_B \rangle - 1)$, $(\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA})$, ... по меньшей мере первого порядка по θ , δ , ρ . Поскольку мы оцениваем σ^E только до членов второго порядка включительно, в (10.4.1) суммирование можно ограничить условием $(m + n) \leq 2$. Учитывая, что $p = 0$, имеем $\xi_{AA}^{(0,1)} = 0$ (см. разд. 10.1). В результате получим для G^E выражение:

$$\begin{aligned} \frac{\sigma^E}{NkT} = \frac{\xi_{AA}^{(1,0)}}{\tilde{T}_{AA}} \left[x_A \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_A \rangle} - 1 \right) + x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_B \rangle} - 1 \right) - x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 \right) \right] + \frac{1}{2} \frac{\xi_{AA}^{(2,0)}}{\tilde{T}_{AA}^2} \left[x_A \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_A \rangle} - 1 \right)^2 + x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_B \rangle} - 1 \right)^2 - x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 \right)^2 \right] + \frac{\xi_{AA}^{(1,1)}}{\tilde{T}_{AA}} \left[x_A \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_A \rangle} - 1 \right) (\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA}) + x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_B \rangle} - 1 \right) (\langle \tilde{V}_B \rangle - \tilde{V}_{AA}) - x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 \right) (\tilde{V}_{BB} - \tilde{V}_{AA}) \right] + \frac{1}{2} \xi_{AA}^{(0,2)} [x_A \times \\ \times (\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA})^2 + x_B (\langle \tilde{V}_B \rangle - \tilde{V}_{AA})^2 - x_B (\tilde{V}_{BB} - \tilde{V}_{AA})^2] - 3 \left[x_A \ln \frac{\langle r_A^* \rangle}{r_{AA}^*} + x_B \ln \frac{\langle r_B^* \rangle}{r_{BB}^*} \right]. \quad (10.4.2) \end{aligned}$$

Рассмотрим каждый из этих пяти вкладов в избыточную свободную энергию отдельно.

Первый член. С учетом (10.1.5) и (2.7.6) имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_A \rangle} - 1 = \frac{\langle \varepsilon_A^* \rangle}{\varepsilon_{AA}^*} - 1; \quad \frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_B \rangle} - 1 = \frac{\langle \varepsilon_B^* \rangle}{\varepsilon_{AA}^*} - 1; \quad \frac{\tilde{T}_{AA}}{\tilde{T}_{BB}} - 1 = \frac{\varepsilon_{BB}^*}{\varepsilon_{AA}^*} - 1 = \delta. \quad (10.4.3) \end{aligned}$$

Используя (10.2.10) и (10.2.11) и взяв величину $\varepsilon_A^{1,0}$ из разд. 10.1, получим для первого слагаемого:

$$\beta h_A (2\theta - 9\rho^2) x_A x_B. \quad (10.4.4)$$

Второй член. Он рассчитывается аналогично первому. Имеем в результате:

$$-\frac{1}{2} \frac{c_{VA}}{k} [\theta^2 + \theta\delta(1 + 2x_B) - \frac{3}{4} \delta^2] x_A x_B. \quad (10.4.5)$$

Третий член. Для оценки третьего и четвертого слагаемых необходимо знание $\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA}$, $\langle \tilde{V}_B \rangle - \tilde{V}_{AA}$ и $\tilde{V}_{BB} - \tilde{V}_{AA}$. Эти величины легко получить из уравнения состояния (10.3.1); для наших целей достаточно удержать только первые члены по ρ , θ , δ .

Проведем вначале разложение уравнения состояния (10.3.1) в окрестности А (при $p = 0$). Имеем:

$$\begin{aligned} 0 = \frac{\xi_{AA}^{(1,1)}}{\tilde{T}_{AA}} \left[\frac{x_A}{\langle r_A^* \rangle^3} \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_A \rangle} - 1 \right) + \frac{x_B}{\langle r_B^* \rangle^3} \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_B \rangle} - 1 \right) \right] + \\ + \xi_{AA}^{(0,2)} \left[\frac{x_A}{\langle r_A^* \rangle^3} (\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA}) + \frac{x_B}{\langle r_B^* \rangle^3} (\langle \tilde{V}_B \rangle - \tilde{V}_{AA}) \right]. \quad (10.4.6) \end{aligned}$$

Отсюда получаем выражения для $\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA}$, $\langle \tilde{V}_B \rangle - \tilde{V}_{AA}$ и $\tilde{V}_{BB} - \tilde{V}_{AA}$ связаны уравнением (10.1.10). Учитывая, что мы удерживаем только линейные члены по θ , δ и ρ , имеем:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA} = - \frac{\xi_{AA}^{(1,1)}}{\tilde{T}_{AA} \xi_{AA}^{(0,2)}} \left[x_A \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_A \rangle} - 1 \right) + x_B \left(\frac{\tilde{T}_{AA}}{\langle \tilde{T}_B \rangle} - 1 \right) \right] + \tilde{V}_{AA} x_B \left[\left(\frac{\langle r_B^* \rangle}{\langle r_A^* \rangle} \right)^3 - 1 \right]. \quad (10.4.7) \end{aligned}$$

С учетом (10.4.3) и (10.2.10) – (10.2.13) получаем:

$$\langle \tilde{V}_A \rangle - \tilde{V}_{AA} = - (\xi_{AA}^{(1,1)} / \tilde{T}_{AA} \xi_{AA}^{(0,2)}) (2\theta x_A x_B + \delta x_B) + 3/2 \rho x_B \tilde{V}_{AA}. \quad (10.4.8)$$

Аналогично

$$\langle \tilde{v}_B \rangle - \tilde{v}_{AA} = -(\xi_{AA}^{(1,1)} / \tilde{T}_{AA} \xi_{AA}^{(0,2)}) (2\theta x_A x_B + \delta x_B) - 3/2 \rho x_A \tilde{v}_{AA}. \quad (10.4.9)$$

В предельном случае, когда $x_B = 1$, имеем:

$$\tilde{v}_{BB} - \tilde{v}_{AA} = -(\xi_{AA}^{(1,1)} / \tilde{T}_{AA} \xi_{AA}^{(0,2)}) \delta. \quad (10.4.10)$$

Подставляя в третье слагаемое G^E , получаем после несложных преобразований:

$$-\left(\frac{\xi_{AA}^{(1,1)}}{\tilde{T}_{AA}}\right) \frac{1}{\xi_{AA}^{(0,2)}} x_A x_B [4\theta^2 x_A x_B + 4\theta \delta x_B - \delta^2] - \frac{3}{2} \frac{\xi_{AA}^{(1,1)}}{\tilde{T}_{AA}} \times \\ \times \tilde{v}_{AA} \rho x_A x_B \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]. \quad (10.4.11)$$

Соответствующие производные $\xi_{AA}^{(m,n)}$ можно найти в разд. 10.1:

$$(\xi_{AA}^{(1,1)} / \tilde{T}) / (1/\xi_{AA}^{(0,2)}) = (c_p - c_v)/k; \quad (10.4.12)$$

$$(\xi_{AA}^{(1,1)} / \tilde{T}) \tilde{v} = (1/k \chi) / (dv/dT). \quad (10.4.13)$$

Таким образом, для третьего слагаемого в G^E имеем:

$$-\frac{c_{pA} - c_{vA}}{k} [4\theta^2 x_A x_B + 4\theta \delta x_B - \delta^2] - \\ - \frac{3}{2} \frac{1}{k x_A} \frac{dv_A}{dT} x_A x_B \rho \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]. \quad (10.4.14)$$

Четвертый член. Оценивается точно так же, как и третий; он равен

$$\frac{c_{pA} - c_{vA}}{2k} x_A x_B [4\theta^2 x_A x_B + 4\theta \delta x_B - \delta^2] + \frac{\beta v_A}{x_A} \frac{9}{4} \rho^2 x_A x_B. \quad (10.4.15)$$

Пятый член. Выражения $(\langle r_A^* \rangle / r_{AA}^*)$ и $(\langle r_B^* \rangle / r_{AA}^*)$ определяются с точностью до членов второго порядка по δ , θ , ρ в (10.2.12) и (10.2.13). Разлагая логарифм в ряд, получаем:

$$-3/2 \rho x_A x_B [5\rho + \theta (x_A - x_B) + 1/2 \theta]. \quad (10.4.16)$$

Объединяя все полученные результаты, записываем окончательно:

$$\frac{G^E}{x_A x_B} = h_A (2\theta - 9\rho^2) + \frac{1}{2} T c_{pA} (\delta^2 - 4\theta \delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B) - \\ - \frac{1}{2} T c_{vA} \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2 + \frac{9}{4 x_A} v_A \rho^2 - \\ - \frac{3}{2 x_A} T \frac{dv_A}{dT} \rho \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right] - \frac{3}{2} k T \rho [5\rho +$$

$$+ \theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta]. \quad (10.4.17)$$

Мы обсудим это выражение в 10.5. Можно отметить, однако, что оно содержит больше характеристик чистого компонента сравнения А, чем соответствующее выражение (9.5.4) – результат грубого приближения.

Избыточные энтальпия и энтропия

Они легко получаются при дифференцировании (10.4.17) по T , однако из-за громоздкости здесь приведены не будут.

Избыточный объем

Получается из (10.3.3) аналогично G^E . Можно привести окончательный результат:

$$v^E = \frac{3}{2} v_A \rho \left[2\theta (x_A - x_B) + \delta - \frac{1}{4} \rho \right] + T \frac{dv_A}{dT} \left(-2\theta - \delta^2 + \right. \\ \left. + 4\theta^2 x_A x_B + 4\theta \delta x_B + 9\rho^2 + \frac{3}{2} \rho \theta - 9\rho \theta x_B + \frac{15}{4} \rho \delta \right) + \\ + \frac{1}{2} T^2 \frac{d^2 v_A}{dT^2} (-\delta^2 + 4\theta \delta x_B + 4\theta^2 x_A x_B) + \frac{1}{2} T v_A x_A \left(\frac{\partial c_{vA}}{\partial v} \right)_T \times \\ \times \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2 + \frac{9}{8} \left(\frac{\partial^2 v_A}{\partial \rho^2} \right)_T \frac{1}{x_A^2} \rho^2 - \\ - \frac{3}{2} T \left[\frac{1}{x_A^2 v_A} \left(\frac{\partial^2 v_A}{\partial \rho^2} \right)_T \frac{\partial v_A}{\partial T} + \frac{1}{x_A} \frac{\partial^2 v_A}{\partial \rho \partial T} \right] \rho \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]. \quad (10.4.18)$$

Обсудим теперь эти результаты и сопоставим их с грубым приближением, использованным в гл. 9.

10.5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ИЗБЫТОЧНЫМ ФУНКЦИЯМ: СРАВНЕНИЕ С ГРУБЫМ ПРИБЛИЖЕНИЕМ МОДЕЛИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Прежде всего отметим, что члены первого порядка в (10.4.17) и (10.4.18) полностью соответствуют результатам (9.5.4), (9.5.7), полученным в "грубом" приближении, т.е. теории конформальных растворов.

Сопоставление (10.4.17) и (10.4.18) с (9.5.4) и (9.5.7) показывает, что полученные в гл. 9 количественные результаты остаются справедливыми. Рассмотрим более подробно два предельных случая.

1. $\rho = 0$.

Выражения энергий (9.5.4) и (10.4.17) отличаются членом

$$-\frac{1}{2} T c_{vA} \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2, \quad (10.5.1)$$

которым можно пренебречь из-за малости c_{VA} (см. табл. 9.5.1). Аналогично избыточные объемы отличаются на малый член

$$-\frac{1}{2} T \left(\frac{\partial v_A}{\partial p} \right)_T \frac{\partial c_{VA}}{\partial v} \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta^2 \right]^2, \quad (10.5.2)$$

входящий в (10.4.18), но не в (9.5.7).

Можно сделать вывод, что в обоих случаях как одна, так и другая модель дают практически одинаковые результаты.

2. $\theta = \delta = 0$.

В этом случае соотношения (9.5.4) и (9.5.7), полученные с использованием грубого приближения, сводятся к таким формулам:

$$\frac{g^E}{x_A x_B} = - \left(18 h_A + \frac{57}{4} k T \right) \rho^2; \quad (10.5.3)$$

$$\frac{v^E}{x_A x_B} = \left(\frac{39}{4} v_A + 18 T \frac{dv_A}{dT} \right) \rho^2. \quad (10.5.4)$$

Подставляя в эти выражения данные для четыреххлористого углерода из табл. 9.5.1, получаем (кал/моль и см³/моль соответственно):

$$g^E/x_A x_B = 126 \cdot 10^3 \rho^2; \quad v^E/x_A x_B = 1470 \rho^2. \quad (10.5.5)$$

С другой стороны, (10.4.17) и (10.4.18) дают

$$\frac{g^E}{x_A x_B} = - \left(9 h_A - \frac{9}{4} \frac{v_A}{x_A} + \frac{15}{2} k T \right) \rho^2; \quad (10.5.6)$$

$$\frac{v^E}{x_A x_B} = \left(-\frac{3}{8} v_A + \frac{9}{8} \left(\frac{\partial^2 v_A}{\partial \rho^2} \right)_T \frac{1}{x_A^2} + 9 T \frac{dv_A}{dT} \right). \quad (10.5.7)$$

Опять взяв CCl₄ в качестве компонента сравнения, получим:

$$g^E/x_A x_B = 123 \cdot 10^3 \text{ кал/моль (516,6 Дж/моль);}$$

$$v^E/x_A x_B = 1370 \rho^2 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Таким образом, и здесь обе модели оказываются практически эквивалентными.

Эти результаты справедливы и в общем случае, когда θ , δ и ρ одновременно отличаются от нуля. Поэтому вряд ли целесообразно пользоваться громоздкими выражениями более детальной модели.

Однако это справедливо только в том случае, когда можно пренебречь искажениями решетки (то есть все молекулы одного размера, есть дальний порядок и т.д.). Основное достоинство развитого в этой главе подхода состоит именно в том, что он позволяет учесть подобные искажения. Этот вопрос не может быть решен методами гл. 9, где используется единственный набор потенциальных констант.

Рассмотрим проблему более детально.

10.6. ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ

Мы уже отмечали, что в жидких смесях из молекул разных сортов можно ожидать возникновения локальных неоднородностей структуры, которые мы называем искажениями решетки. Из последующего изложения станет ясно, что такие перегруппировки молекул-соседей в значительной степени уменьшают положительный вклад в свободную энергию, возникающий из-за различий в молекулярных размерах. В моделях, которые мы рассматривали до сих пор, он сильно преувеличивался.

Предположим, что используются два характерных средних расстояния a_A и a_B . Первая возникающая трудность связана с тем, что мы не знаем точного соотношения между объемом системы и расстояниями a_A и a_B . Об этом можно говорить, как о нерешенной проблеме "статистической геометрии". Поэтому мы вынуждены использовать приближение [см. (10.1.11)]:

$$V/N = \gamma^{-1} (x_A a_A^3 + x_B a_B^3) = x_A \langle r_A^* \rangle^3 \langle \tilde{v}_A \rangle + x_B \langle r_B^* \rangle^3 \langle \tilde{v}_B \rangle, \quad (10.6.1)$$

которое становится точным при $a_A \rightarrow a_B$.

Как следствие, мы вынуждены ограничиться случаем малых различий в размерах молекул (не более чем на 5 %).

Однако далее, если принять приближение (10.6.1), свободная энергия системы будет зависеть от двух параметров a_A и a_B . Поэтому для оценки конфигурационной свободной энергии необходимо еще одно соотношение. Естественно попытаться разложить свободную энергию (10.1.3) по a_A и a_B с учетом уравнения связи (10.6.1) [Пригожин и Беллеманс, 1953 а, в], [Пригожин, Беллеманс и Энглерт-Квол, 1956]. Перед тем, как заняться подробным расчетом, нужно отметить, что такая процедура удобна, но ни в коей мере не может считаться строгой. При минимизации мы пренебрегаем изменением свободной энергии, связанным с деформацией решетки, и поэтому будем получать слишком малое положительное значение свободной энергии. Однако такой метод все же представляет интерес, поскольку позволяет увидеть, как искажения решетки приводят к уменьшению разницы в приведенных объемах $\langle \tilde{v}_A \rangle$ и $\langle \tilde{v}_B \rangle$.

Введем вспомогательную функцию Φ , определяемую соотношением

$$\Phi/N k T = F/N k T + \lambda (V/N), \quad (10.6.2)$$

где λ — неопределенный множитель Лагранжа, отвечающий условию (10.6.1).

Из (10.1.3) и (10.6.1) получаем выражение для Φ в явной форме:

$$\Phi/N k T = x_A [\xi \langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{v}_A \rangle] + \lambda \langle r_A^* \rangle^3 \langle \tilde{v}_A \rangle +$$

$$+ x_B [\xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle) + \lambda \langle r_B^* \rangle^3 \langle \tilde{V}_B \rangle] - 3 [x_A \ln \langle r_A^* \rangle + x_B \ln \langle r_B^* \rangle] + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B. \quad (10.6.3)$$

Минимизируя Φ , получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \langle \tilde{V}_A \rangle} &= x_A \left[\frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_A \rangle} + \lambda \langle r_A^* \rangle^3 \right] = 0; \\ \frac{\partial \Phi}{\partial \langle \tilde{V}_B \rangle} &= x_B \left[\frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_B \rangle} + \lambda \langle r_B^* \rangle^3 \right] = 0. \end{aligned} \quad (10.6.4)$$

С другой стороны, имеем уравнение состояния:

$$\begin{aligned} \beta p &= - \frac{\partial F / N k T}{\partial (V/N)} = - x_A \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_A \rangle} \frac{d \langle \tilde{V}_A \rangle}{d(V/N)} - \\ &- x_B \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_B \rangle} \frac{d \langle \tilde{V}_B \rangle}{d(V/N)}. \end{aligned} \quad (10.6.5)$$

С учетом (10.6.4) получаем:

$$\beta p = \lambda [x_A \langle r_A^* \rangle^3 (d \langle \tilde{V}_A \rangle / d(V/N)) + x_B \langle r_B^* \rangle^3 (d \langle \tilde{V}_B \rangle / d(V/N))]. \quad (10.6.6)$$

Дифференцируя (10.6.1), имеем:

$$d(V/N) = x_A \langle r_A^* \rangle^3 d \langle \tilde{V}_A \rangle + x_B \langle r_B^* \rangle^3 d \langle \tilde{V}_B \rangle. \quad (10.6.7)$$

Поэтому (10.6.6) сводится к соотношению:

$$\lambda = \beta p, \quad (10.6.8)$$

и Φ оказывается точно равным конфигурационной свободной энергии системы; $\langle \tilde{V}_A \rangle$ и $\langle \tilde{V}_B \rangle$ определяется следующим образом:

$$\frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_A \rangle} = - \langle r_A^* \rangle^3 \beta p = - \frac{\langle \tilde{p}_A \rangle}{\langle \tilde{T}_A \rangle}; \quad (10.6.9)$$

$$\frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_B \rangle} = - \langle r_B^* \rangle^3 \beta p = - \frac{\langle \tilde{p}_B \rangle}{\langle \tilde{T}_B \rangle}, \quad (10.6.10)$$

где приведенные давления $\langle \tilde{p}_A \rangle$ и $\langle \tilde{p}_B \rangle$ даются формулами:

$$\langle \tilde{p}_A \rangle = p \frac{\langle r_A^* \rangle^3}{\langle r_A^* \rangle^3}; \quad \langle \tilde{p}_B \rangle = p \frac{\langle r_B^* \rangle^3}{\langle r_B^* \rangle^3}. \quad (10.6.11)$$

Из (10.6.9) и (10.6.10) видно, что $\langle \tilde{V}_A \rangle$ и $\langle \tilde{V}_B \rangle$ зависят соответственно от $\langle \tilde{T}_A \rangle$, $\langle \tilde{p}_A \rangle$ или $\langle \tilde{T}_B \rangle$, $\langle \tilde{p}_B \rangle$.

При нулевом давлении и $T \rightarrow 0$ соотношения (10.6.9) и (10.6.10) показывают, что

$$\langle \tilde{V}_A \rangle = \langle \tilde{V}_B \rangle, \quad (10.6.12)$$

поскольку ξ — универсальная функция $\langle \tilde{T} \rangle$ и $\langle \tilde{V} \rangle$. Независимо от температуры этот результат будет верным, если $\theta = \delta = 0$, так как в этом случае $\langle T_A \rangle$ и $\langle T_B \rangle$ равны [если не учитывать члены, пропорциональные p^3 , ... (см. (10.2.10) и (10.2.11)]. В общем случае θ и δ приводят к большим различиям приведенных объемов, исчезающим при $T \rightarrow 0$. Из (10.6.3), (10.6.8), (10.6.9) и (10.6.10) получаем для

$$\begin{aligned} \frac{G}{N k T} &= x_A \left[\xi_A(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle) - \langle \tilde{V}_A \rangle \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V}_A \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_A \rangle} \right] + \\ &+ x_B \left[\xi_B(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle) - \langle \tilde{V}_B \rangle \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V}_B \rangle)}{\partial \langle \tilde{V}_B \rangle} \right] - \\ &- 3 [x_A \ln \langle r_A^* \rangle + x_B \ln \langle r_B^* \rangle] + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B. \end{aligned} \quad (10.6.12')$$

Из определения ξ и η [см. (9.3.5)] имеем:

$$\xi(\tilde{v}, \tilde{T}) - \tilde{v} [\partial \xi(\tilde{v}, \tilde{T}) / \partial \tilde{v}] = \eta(\tilde{p}, \tilde{T}) \quad \text{и} \quad \tilde{p} = - \tilde{T} [\partial \xi(\tilde{v}, \tilde{T}) / \partial \tilde{v}]$$

или $\tilde{v} = \tilde{T} \partial \xi(\tilde{T}, \tilde{p}) / \partial \tilde{p}$.

Поэтому

$$\begin{aligned} G / N k T &= x_A \eta(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{p}_A \rangle) + x_B \eta(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{p}_B \rangle) - \\ &- 3 [x_A \ln \langle r_A^* \rangle + x_B \ln \langle r_B^* \rangle + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]. \end{aligned} \quad (10.6.12'')$$

Это выражение для G удобно использовать при нулевом давлении. Описанный метод был использован в ряде недавних работ [Пригожин и Беллеманс, 1953], [Пригожин, Беллеманс и Энглерт-Квол, 1956].

Выражения для избыточных функций получаются непосредственно из G_{conf} . Обусловленные p отклонения от идеальности оказываются гораздо меньше (\sim на 50 %), чем в первой модели данной главы, где предполагается пространственная однородность смеси. С другой стороны, вклады от θ и δ в избыточные функции примерно одинаковы в обеих моделях. Относительно меньший вклад p во второй из них может быть объяснен за счет локального перераспределения средних расстояний.

На основании результатов минимизации можно сделать следующий вывод: локальные флуктуации приводят к значительному уменьшению разницы в приведенных объемах [см. (10.1.10)]. Поэтому интересно рассмотреть подробно предельный случай

$$\langle \tilde{V}_A \rangle / \langle \tilde{V}_B \rangle = 1 \quad (10.6.13)$$

и сопоставить результаты с формулой (10.1.10).

Вытекающие из (10.6.13) следствия обсуждаются в 10.7 — 10.8. Учтя с помощью (10.6.13) искажения решетки, можно непосредственно

оценить влияние флуктуации, не проводя довольно сомнительной процедуры минимизации свободной энергии.

Нужно еще раз подчеркнуть, что сегодня невозможно дать стандартными методами статистической механики точное решение проблемы учета решеточных искажений. Поэтому мы ограничимся качественным обсуждением этого эффекта.

10.7. ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ

С учетом (10.1.3) и (10.6.13), свободная энергия смеси запишется в виде:

$$F_{conf}/NkT = x_A \xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V} \rangle) + x_B \xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V} \rangle) - 3[x_A \ln \langle r_A^* \rangle + x_B \ln \langle r_B^* \rangle] + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B. \quad (10.7.1)$$

Общий объем [см. (10.6.1)]:

$$V/N = [x_A \langle r_A^* \rangle^3 + x_B \langle r_B^* \rangle^3] \langle \tilde{V} \rangle. \quad (10.7.2)$$

Из (10.7.1) легко выводится уравнение состояния:

$$\beta p [x_A \langle r_A^* \rangle^3 + x_B \langle r_B^* \rangle^3] = -x_A \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_A \rangle, \langle \tilde{V} \rangle)}{\partial \langle \tilde{V} \rangle} - x_B \frac{\partial \xi(\langle \tilde{T}_B \rangle, \langle \tilde{V} \rangle)}{\partial \langle \tilde{V} \rangle}. \quad (10.7.3)$$

Получим теперь выражения для избыточных функций. Расчеты проводятся так же, как в 10.4. Поэтому мы приведем только конечные результаты.

Избыточная свободная энергия:

$$\frac{g^E}{x_A x_B} = h_A (2\theta - 9\rho^2) + \frac{1}{2} T c_{pA} (\delta^2 - 4\theta \delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B) - \frac{1}{2} T c_{vA} \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2 - \frac{3}{2} k T \rho \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta + 5\rho \right]. \quad (10.7.4)$$

Избыточная энтальпия:

$$\frac{h^E}{x_A x_B} = (h_A - T c_{pA}) (2\theta - 9\rho^2) - \frac{1}{2} T^2 \frac{d c_{pA}}{dT} (\delta^2 - 4\theta \delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B) + \frac{1}{2} T^2 \frac{d c_{vA}}{dT} \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2. \quad (10.7.5)$$

Избыточная энтропия:

$$\frac{s^E}{x_A x_B} = -c_{pA} (2\theta - 9\rho^2) - \frac{1}{2} \left(T \frac{d c_{pA}}{dT} + c_{pA} \right) (\delta^2 - 4\theta \delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B) + \frac{1}{2} \left(T \frac{d c_{vA}}{dT} + c_{vA} \right) \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2 + \frac{3}{2} k \rho \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta + 5\rho \right]. \quad (10.7.6)$$

Избыточная удельная теплоемкость (при постоянном давлении):

$$\frac{c_p^E}{x_A x_B} = -T \frac{d c_{pA}}{dT} (2\theta - 9\rho^2) - \frac{T}{2} \left(T \frac{d^2 c_{pA}}{dT^2} + 2 \frac{d c_{pA}}{dT} \right) \times (\delta^2 - 4\theta \delta x_B - 4\theta^2 x_A x_B) + \frac{T}{2} \left(T \frac{d^2 c_{vA}}{dT^2} + 2 \frac{d c_{vA}}{dT} \right) \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2. \quad (10.7.7)$$

Избыточный объем:

$$\frac{v^E}{x_A x_B} = \frac{3}{2} v_A \rho \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta + \frac{11}{4} \rho \right] + T \frac{d v_A}{dT} [-2\theta - \delta^2 + 4\theta^2 x_A x_B + 4\theta \delta x_B - 3\rho \delta - 6\rho \theta x_B + 9\rho^2] + \frac{1}{2} T^2 \frac{d^2 v_A}{dT^2} [-\delta^2 + 4\theta \delta x_B + 4\theta^2 (x_A - x_B)] - \frac{1}{2} T \frac{\partial v_A}{\partial p} \frac{\partial c_{pA}}{\partial v} \left[\theta (x_A - x_B) + \frac{1}{2} \delta \right]^2. \quad (10.7.8)$$

Избыточная сжимаемость:

Расчет производной $\partial v^E / \partial p$ (которую не совсем удачно называют избыточной сжимаемостью) чрезвычайно трудоемок, и поэтому мы его не проводили. Вместо этого производная $\partial v^E / \partial p$ была сосчитана для случая модели, основывающейся на процедуре минимизации, описанной в 10.6, и при $\theta = -\delta^2/8$. Тогда результаты значительно упрощаются, и вместе с тем не будут существенно отличаться от предсказаний более детальной модели. Имеем:

$$\frac{1}{x_A x_B} \left(\frac{\partial v^E}{\partial p} \right) = \frac{\partial v_A}{\partial p} \left(-\frac{1}{2} \delta^2 + \frac{21}{2} \rho^2 + 6\rho \delta \right) + T \frac{\partial^2 v_A}{\partial p \partial T} \left(-\frac{5}{4} \delta^2 + 9\rho^2 + \frac{9}{2} \rho \delta \right) + \frac{1}{2} T^2 \frac{\partial^3 v_A}{\partial p \partial T^2} \left(-\frac{3}{4} \delta^2 \right). \quad (10.7.9)$$

Обсудим теперь влияние на избыточные функции решеточных искажений.

10.8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ: ВЛИЯНИЕ ИСКАЖЕНИЙ РЕШЕТКИ

Мы опять видим, что при удержании в выражении (10.7.4) для избыточной свободной энергии только членов первого порядка результат согласуется с теорией конформальных растворов.

Используя данные табл. 9.5.1, мы можем убедиться, что все качественные выводы на основании "грубого" приближения практически не отличаются от результатов более детальной модели, учитывающей решеточные искажения. Основное различие связано с количественным учетом разницы в размерах молекул.

Сопоставим, например, g^E и v^E . В отсутствие решеточных искажений и взяв в качестве вещества сравнения CCl_4 [см. (10.5.8)], получим $g^E/x_A x_B = 123 \cdot 10^3 \text{ р}^2 \text{ кал/моль}$ ($515,4 \cdot 10^3 \text{ р} \text{ Дж/моль}$), $v^E/x_A x_B = 1370 \text{ р}^2 \text{ см}^3/\text{моль}$ и с учетом решеточных деформаций $g^E/x_A x_B = 63 \cdot 10^3 \text{ р}^2 \text{ кал/моль}$ (124 Дж/моль); $v^E/x_A x_B = 590 \text{ р}^2 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Отклонения от идеальности при учете решеточных искажений снижаются примерно в 2 раза. Мы уже указывали, что (10.8.1) описывает твердые растворы (с дальним порядком), а (10.8.2) — жидкие. Разница в избыточных функциях может быть отнесена за счет избыточной энергии деформации решетки¹, когда наличие дальнего порядка "запрещает" образование локальных флуктуаций.

Поскольку количественное обсуждение избыточных функций проводится совершенно аналогично 9.5, мы не будем повторять его здесь. На рис. 10.8.1 представлены зависимости различных избыточных функций (деленных на $x_A x_B$) от ρ при различных значениях параметра δ . В каждом случае предполагается $\theta = -\delta^2/8$ ("дисперсионные силы"). Макроскопические коэффициенты взяты из табл. 9.5.1 для аргона.

10.9. ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИБЛИЖЕНИЯ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

Вспомним фундаментальные гипотезы, лежащие в основе модели среднего поля.

а. Вначале предполагалось, что составляющие смесь компоненты в индивидуальном состоянии подчиняются теореме о соответственных состояниях.

б. Считалось, что сумма по состояниям смеси может быть записана в виде: $Q_{N_A N_B} = g(N_A, N_B, N_{AB}) \langle r_A^* \rangle^{3 N_A} \langle r_B^* \rangle^{3 N_B} [q(\langle \tilde{T}_A \rangle \langle \tilde{V}_A \rangle)]^{N_A} [q(\langle \tilde{T}_B \rangle \langle \tilde{V}_B \rangle)]^{N_B}$, где функция q — та же самая, что и для чистых веществ. Как следствие, полученное выражение сводится к случаю теоремы о соответственных состояниях, когда N_A или $N_B \rightarrow 0$.

в. Предположение (а) означает, что средний потенциал, оказывающий воздействие на молекулу в смеси, записывается в той же форме, что и для чистых компонен-

тов. В результате приходим к введению средних взаимодействий между одной молекулой и всеми ее соседями. Эти средние взаимодействия должны иметь ту же универсальную форму, что и для чистых компонентов.

При существующем положении веществ в статистической механике невозможно дать количественную оценку тех приближений, которые используются в модели

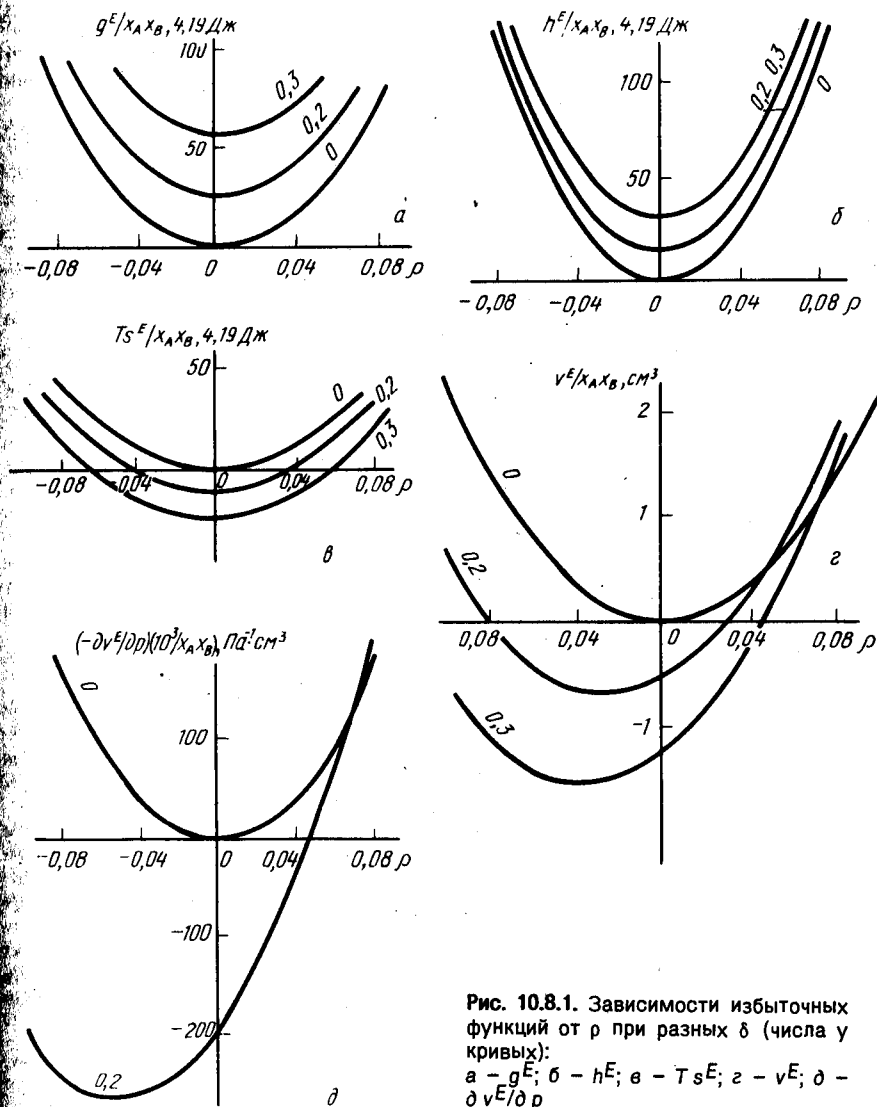


Рис. 10.8.1. Зависимости избыточных функций от ρ при разных δ (числа у кривых): а — g^E ; б — h^E ; в — Ts^E ; г — v^E ; д — $-\delta v^E/\delta \rho$

¹ Твердого раствора. Прим. ред.

среднего поля. Вместе с тем нужно отметить ряд ограничений, присущих такому подходу.

1. Использование среднего потенциала с зависящими от состава постоянными взаимодействиями эквивалентно неучету зависящих от состава флуктуаций термодинамических свойств. Это приближение имеет такой же характер, что и введение поля ячеек в модели Леннарда-Джонса и Девоншайра. Оно вполне разумно, если число ближайших соседей велико, а разница в величинах сил взаимодействия мала. Кроме того, флуктуации поля в концентрированных растворах должны быть меньше, чем в разбавленных.

2. Средний потенциал (9.2.2) или (10.2.2) имеет ту же форму, что и для чистых жидкостей, только в сравнительно простых случаях (типа потенциала Леннарда-Джонса): $-\mu/r^m + v/r^n$.

Однако во многих других случаях (например, потенциала Букингема) такое свойство не сохраняется. Иллюстрирующий эту мысль пример мы обсудим в гл. 13.

В подобных случаях процесс смешения уже нельзя описывать как простое уменьшение приведенных переменных, поскольку термодинамические свойства смесей будут зависеть от ряда дополнительных параметров. Поэтому избыточные функции не могут быть выражены только через свойства чистых жидкостей и характеристики межмолекулярного взаимодействия — необходимо использовать какую-либо статистическую модель (например, ячейочную).

3. С проблематикой пункта 2 тесно связано и предположение о том, что чистые компоненты удовлетворяют классической теореме о соответственных состояниях. Если это не так, то даже при $\delta = \theta = \rho = 0$ избыточных функций окажутся отличными от нуля. Именно с такой ситуацией мы столкнемся при отношении "структурных эффектов" в смесях глобулярных молекул, а также в растворах протонов.

4. Справедливость модели среднего поля обусловлена гипотезой аддитивности (10.1.3). Такое предположение тривиально удовлетворяется в случае ячейочной модели смесей (см. гл. 8). Однако при дальнейшей разработке (например, учете образования дырок или множественного занятия ячеек, см. 7.6 – 7.9) его можно рассматривать, лишь как терпимое приближение. Предположим, например, мы учли образование дырок, — как в чистых жидкостях, так и в смеси. Очевидно, оно определяется из условия минимума свободной энергии. В результате число дырок в чистых жидкостях можно задать при помощи некоторой универсальной функции приведенной температуры (при исчезающе малом давлении, см. гл. 7) $\phi(T)$.

В грубом приближении модели среднего поля считается, что число дырок остается неизменным и для смеси: $\phi(\bar{T})$.

Однако можно ожидать, что корректное проведение процедуры минимизации приведет к тому, что появляются незначительные отклонения от $\phi(\bar{T})$ или перестанет выполняться гипотеза аддитивности (10.1.3). Численный пример приводится Райсом, показавшим увеличение избыточной свободной энергии примерно на 6 % при учете образования дырок.

Можно подчеркнуть, что приближение среднего поля не ограничивается случаем регулярных решеточных моделей (типа простейшего варианта ячейочной). В приближенной форме удается "автоматически" учитывать образование флуктуаций плотности, что достигается введением дополнительного слагаемого в свободную энергию $q(\bar{T}, \bar{v})$ как функцию приведенных переменных \bar{T}, \bar{v} .

В заключение отметим, что модель среднего поля не следует рассматривать как первое приближение на пути к более детальной теории. В каком-то отношении здесь складывается та же ситуация, что и с ячейочной моделью в статистической механике чистых компонентов [Райс, 1956].

Глава 11. СМЕСИ МОЛЕКУЛ СО СФЕРИЧЕСКИ-СИММЕТРИЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

11.1. ВВЕДЕНИЕ

В данной главе мы тщательно изучим имеющуюся в настоящее время экспериментальную информацию о смесях молекул со сферически-симметричными потенциалами взаимодействия. Это дает нам возможность проверить выполнимость основных предположений модели среднего поля, введенной в главах 9 и 10. Более того, мы увидим, что даже немногочисленные экспериментальные данные позволяют сделать выводы о надежности тех или иных теоретических моделей, описанных в главах 3, 4, 8, 9, 10. Наиболее "подходящими" оказываются смеси из сжиженных инертных газов типа аргона, криптона и ксенона, в которых можно пренебречь квантовыми эффектами; для них также характерны сферически-симметричные потенциалы взаимодействия. К сожалению, экспериментальные данные по этому вопросу практически отсутствуют. Наибольший интерес поэтому для нас будет представлять система CO – CH₄ [Мато, Стейвли, Янг и Парсонаж, 1955, 1956]. Смесей глобулярных молекул (типа циклогексана, четыреххлористого углерода, неопентана и т.д.) также интересны из-за высокой степени симметрии потенциалов взаимодействия.

В 11.2 мы обобщим наиболее важные методы расчетов молекулярных параметров δ и ρ , определяемых в (2.6.6) и (2.6.16). Поскольку мы до сих пор рассматривали системы, в которых основную роль играют дисперсионные силы, в качестве первого приближения воспользуемся соотношением:

$$\epsilon_{AB}^2 = \epsilon_{AA}^* \epsilon_{BB}^* \quad (11.1.1)$$

Пренебрегая членами высших порядков, получаем из (2.6.9):

$$\theta = -\delta^2/8. \quad (11.1.2)$$

Можно воспользоваться также соотношением (2.6.15):

$$r_{AB}^* = (1/2)(r_{AA}^* + r_{BB}^*). \quad (11.1.3)$$

Использование соотношений (11.1.1) и (11.1.3) ни в коей мере не определяет возможность применимости модели среднего поля (или иных методов) при изучении конкретных систем. С равным успехом мы могли бы считать параметрами в выражениях для избыточных функций и величины ϵ_{AB}^* (или θ), r_{AB}^* и подгонкой добиться наилучшего совпадения с экспериментом. Однако подобная процедура не вполне удовлетворительна. Имеющаяся экспериментальная информация позволяет, как правило, сделать лишь одно независимое определение какого-то параметра, и поэтому возможность независимого сравнения отсутствует. Однако, при использовании (11.1.1) и (11.1.3) подгоночные параметры не входят в окончательные формулы. Кроме того, (2.6.8) и (2.6.15) являются вполне удовлетворительным приближением.

В 11.3 существующие экспериментальные данные сопоставляются с общими выводами на основании теории среднего поля. В результате такого сравнения не остается сомнений в полезности модели. В 11.4 подробно изучены следующие системы: CO – CH₄ при 90,7 К; неопентан – циклогексан при 273 К; циклогексан – CCl₄ при 298 К; CCl₄ – SiCl₄ при 298 К.

В 11.5 обсуждаются вопросы интерпретации экспериментальных данных на основании существующих теоретических моделей.

Пусть каждый из составляющих смесь компонентов в индивидуальном состоянии подчиняется теореме о соответственных состояниях (разд. 2.3). Тогда на основании экспериментальных результатов о чистых компонентах легко рассчитать величины δ и ρ . Для этих целей можно использовать следующие данные: 1) второй вириальный коэффициент; 2) вязкость в газовой фазе; 3) критические температуру, давление и объем; 4) теплоту испарения; 5) кривые зависимости плотности от температуры.

Каждое из этих свойств позволяет определить δ или ρ (или одновременно оба параметра). Разница в величинах ρ и δ , определенных различными методами, показывает "степень несходства" компонентов в растворе. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Второй вириальный коэффициент. Второй вириальный коэффициент несложно определить для легких молекул (таких, как аргон, метан, кислород) в широком интервале температур, в результате с высокой точностью вычисляются ϵ^* и r^* (см. разд. 2.3).

Для тяжелых молекул (например, циклогексан, бензол ...) данные менее надежны. Подборка известных значений ϵ^* и r^* приводится в работе [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954].

Вязкость в газовой фазе. Из данных по вязкости можно получить очень надежные величины параметров ϵ^* и r^* (для легких молекул). Для тяжелых — результаты опять-таки гораздо менее надежны [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954].

Критические температура, давление и объем. Мы знаем (см. 2.3.13), что $T_c \sim \epsilon^*$; $v_c \sim (r^*)^3$; $p_c \sim \epsilon^*/(r^*)^3$. Таким образом, имеем три экспериментально определенные величины, зависящие только от двух молекулярных констант. Они объединяются в пары: T_c и v_c , T_c и p_c , а также v_c и p_c . Имеем:

$$1 + \delta = \frac{\epsilon_{BB}^*}{\epsilon_{AA}^*} = \left\{ \frac{T_{cB}^B/T_{cA}^A}{p_{cB}^B v_{cB}^B / p_{cA}^A v_{cA}^A} \right\}; \quad (11.2.1)$$

$$(11.2.2)$$

$$(1 + \rho)^3 = \left(\frac{r_{BB}^B}{r_{AA}^A} \right)^3 = \left\{ \frac{v_{cB}^B/v_{cA}^A}{p_{cB}^B T_{cB}^B / p_{cA}^A T_{cA}^A} \right\}. \quad (11.2.3)$$

$$(11.2.4)$$

Если выполняется теорема о соответствующих состояниях, то должно быть: (11.2.1) = (11.2.2); (11.2.3) = (11.2.4).

Теплота испарения. Эта переменная выражается через универсальную функцию приведенной температуры:

$$h^V/\epsilon^* = \tilde{h}^V(\tilde{T}). \quad (11.2.5)$$

При одной и той же приведенной температуре имеем:

$$T_B/T_A = \epsilon_{BB}^*/\epsilon_{AA}^*; \quad (11.2.6)$$

$$h_B^V(T_B)/h_A^V(T_A) = \epsilon_{BB}^*/\epsilon_{AA}^*. \quad (11.2.7)$$

Как следствие, при заданной приведенной температуре энтропия испарения s^V компонентов A и B будет одна и та же. Поэтому достаточно определить температуры T_A и T_B , соответствующие произвольно выбранному значению s^V . Отношение T_B/T_A будет равно $(1 + \delta)$. Мы можем взять различные значения s^V : если теорема о соответственных состояниях выполняется, то отношение T_B/T_A должно оставаться постоянным.

Мольный объем как функция температуры. При нулевом давлении объем на одну молекулу определяется общим соотношением

$$v = r^{*3} \tilde{v}(\tilde{T}) \quad (11.2.8)$$

аналогичное выражение для мольного объема справедливо и при давлении насыщенных паров). С учетом (11.2.8) ясно, что:

$$T(1/v)(dv/dT) = (\tilde{T}/\tilde{v})(d\tilde{v}/d\tilde{T}). \quad (11.2.9)$$

При заданной приведенной температуре правая часть этого выражения постоянна.

Зафиксировав какое-то произвольное значение, получаем:

$$T(1/v)(dv/dT) = \text{const.} \quad (11.2.10)$$

Это отношение верно как для компонента A , так и для B . При заданных температурах T_A и T_B и соответствующих объемах v_A и v_B имеем уравнения связи:

$$1 + \delta = T_B/T_A; (1 + \rho)^3 = v_B/v_A. \quad (11.2.11)$$

При этом для различных значений выражения в правой части (11.2.9) параметры δ и ρ должны оставаться неизменными.

Альтернативная процедура заключается в нанесении величин мольных объемов A и B на график зависимости от температуры в широком интервале изменения последней. В результате также получим величины $(1 + \delta)$ и $(1 + \rho)^3$.

В табл. 11.2.1 приводятся данные по δ и ρ для пары веществ $\text{CO} - \text{CH}_4$. Видно, что согласие в величинах этих параметров, определенных с привлечением различных свойств, вполне удовлетворительное.

В случае тяжелых молекул (например, жидкости при нормальных температурах) в качестве компонента сравнения выбираем циклогексан, поскольку молекулы этого вещества имеют сферическую форму. Таким образом, вряд ли возможны существенные отклонения от предположений, на которых основывается теорема о соответственных состояниях,

Таблица 11.2.1. Значения ρ и δ для смеси CO – CH₄, определенные из данных по различным термодинамическим свойствам (CO – компонент сравнения А)

Параметр	Второй ви- риальный коэф- фициент* ¹	Вязкость* ¹	Критические свойства* ²	$hV^{*3,4}$	Среднее значение
1 + δ	1,48	1,41	1,44 (11.2.1) 1,41 (11.2.2)	1,35	1,42 ± 0,06
1 + ρ	1,014	1,05	1,02 (11.2.3) 1,03 (11.2.4)	–	1,03 ± 0,02

*¹ [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954, с. 1110]; *² [Международные таблицы критических свойств, 1928]; *³ [Американский институт нефти, 1953]; *⁴ [Франк и Клузиус, 1939], [Клузиус, 1936].

Таблица 11.2.2. Параметры (1 + δ) для ряда "тяжелых" молекул (компонент сравнения – циклогексан)

Вещество	Критические свойства		hV	Мольный объем	Среднее значение
	(11.2.1)	(11.2.2)			
Циклогексан	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
CCl ₄	1,005	0,991	0,993	1,001	1,00 ± 0,01
Неопентан	0,78	0,76	0,77	0,77	0,77 ± 0,01
SiCl ₄	1,09	–	1,05	1,07	1,07 ± 0,02
Бензол	1,016	1,008	1,030	1,008	1,02 ± 0,01
CS ₂	1,00	–	0,94	0,963	0,97 ± 0,02
Циклопентан	0,92	0,92	0,91	0,92	0,92 ± 0,01

Примечание: Данные по чистым компонентам для таблиц 11.2.2 и 11.2.3 взяты из источников: [Американский Институт нефти, 1953]; [Тиммерманс Дж., 1950]; [Международные таблицы по критическим свойствам, 1928].

Таблица 11.2.3. Величины (1 + ρ) для некоторых тяжелых молекул (компонент сравнения – циклогексан)

Вещество	Критические свойства		Мольный объем	Вязкость	Среднее значение
	(11.2.3)	(11.2.4)			
Циклогексан	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
CCl ₄	0,96	0,97	0,96	0,96	0,96 ± 0,01
Неопентан	0,99	1,00	1,02	–	1,00 ± 0,01
SiCl ₄	–	–	1,00	–	1,00
Бензол	0,94	0,95	0,93	0,87	0,92 ± 0,02
CS ₂	–	–	0,83	–	0,83
Циклопентан	0,945	0,95	0,945	–	0,95 ± 0,005

стояниях. Величины ρ и δ для ряда молекул приводятся соответственно в таблицах 11.2.2 и 11.2.3. Среди изученных веществ – CCl₄ и CMe₄ (молекулы сферической формы), а также SiCl₄ (почти сферическая симметрия). Напротив, бензол, циклопентан и CS₂ имеют совсем иную симметрию, и поэтому о смесях таких молекул мы можем сделать лишь качественные выводы.

По данным таблиц 11.2.2 и 11.2.3 можно непосредственно рассчитать параметры ρ и δ для смеси любых двух представленных в них веществ.

11.3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ИЗБЫТОЧНЫМ ФУНКЦИЯМ

Проведем теперь сопоставление основных предсказаний модели среднего поля и имеющихся экспериментальных данных.

Избыточная свободная энергия. Она может быть рассчитана с привлечением трех различных версий модели среднего поля (9.5.4), (10.4.17) и (10.7.4). В первом выражении используется единственный набор потенциальных констант. В (10.4.17) вводят наборы таких постоянных для каждого из компонентов, наконец, в (10.7.4) учитываются возможные искажения решетки. Тем не менее в каждом из случаев для g^E характерно приблизительно одно и то же поведение (случай дисперсионных сил, $\theta = -\delta^2/8$): $g^E = A\delta^2 + B\rho^2$. Это связано с малой величиной коэффициента при перекрестном члене $\rho\delta$. Например, подставляя в (10.7.4) макроскопические коэффициенты для циклогексана при 273 К, получаем:

$$g^E = x_A x_B \{3700 \delta^2 + 65000 \rho^2 - 410 \rho \delta\} \approx \approx x_A x_B \{3700 \delta^2 + 65000 \rho^2\}. \quad (11.3.1)$$

Удобную возможность проверки последнего соотношения дают две группы смесей:

I	циклогексан-неопентан .	$\delta = -0,23$	$\rho = 0,00$
	CCl ₄ – неопентан	$= -0,23$	$= 0,04$
	C ₆ H ₆ – неопентан	$= -0,24$	$= 0,08$
II	циклогексан – CCl ₄	$= 0,00$	$= -0,04$
	CCl ₄ – бензол	$= 0,02$	$= -0,04$
	циклогексан – бензол	$= 0,02$	$= -0,08$

δ и ρ получены с использованием данных табл. 11.2.2 и 11.2.3; в качестве компонента сравнения всегда выбирался стоящий в паре на первом месте.

В каждой из этих двух групп δ примерно постоянно, тогда как ρ увеличивается. На основании (11.3.1) можно ожидать, что избыточная сво-

бодная энергия будет линейно возрастать с ρ^3 . При $x = 0,5$ экспериментальные значения g^E , кал (в скобках – Дж) таковы ($T = 273$ К):

Группа I.	44 (184,4)	76 (318,4)	135 (565)*
Группа II.	19 (85,6)	21 (88)	85 (356)**

* [Мато и Десмитер, 1953]. Мы рассчитали величины g^E из их данных по давлению пара (с учетом его неидеального поведения). ** Эти цифры получены экстраполяцией к 273 К на основании экспериментальных данных Скетчарда с сотр. [Скетчард, Вуд и Мокей, 1939, 1940].

Эти величины представлены на графиках рис. 11.3.1 как функции ρ^2 . Прямые линии, отвечающие $\delta = -0,23$ и $\delta = 0,00$, построены с использованием уравнений (11.3.1). Экспериментальные точки, отвечающие

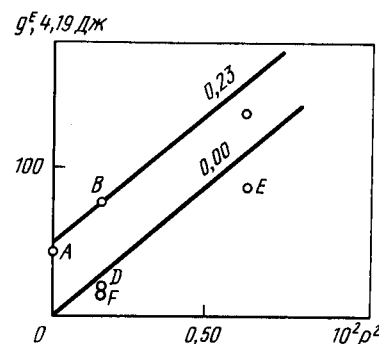


Рис. 11.3.1. Сопоставление теоретических и экспериментальных значений избыточной свободной энергии при разных δ :

A – $C_6H_{12} - CMe_4$; B – $CCl_4 - CMe_4$; C – $C_6H_6 - CMe_4$; D – C_6H_{12} ; E – $CCl_4 - C_6H_6$; F – $C_6H_{12} - C_6H_6$

группам I и II, хорошо ложатся на теоретические прямые. Однако, при слишком больших значениях ρ ($> 7 \cdot 10^{-2}$) оценка для избыточной свободной энергии получается завышенной. В этом – одно из наиболее существенных ограничений модели среднего поля (по поводу малых различий в размерах молекул см. также 10.6).

Избыточный объем. Знак v^E и связь с силами межмолекулярного взаимодействия подробно обсуждались в главах 9, 10.

Получим теперь общее соотношение для v^E в области температур между плавлением и кипением в случае, когда в системе действуют дисперсионные силы. Ясно, что общий вид зависимости должен быть таким:

$$v^E/x_A x_B = (r_{AA}^*)^3 u^*(\rho, \delta; x_B, \tilde{T}), \quad (11.3.2)$$

где u^* – некоторая универсальная функция. Взяв в качестве компонента сравнения CCl_4 (см. табл. 9.5.1), имеем при 273 К:

$$v^E/x_A x_B = -36 \delta^2 + 162 \rho \delta + 664 \rho^2. \quad (11.3.3)$$

Для рассматриваемого интервала температуры имеем:

$$u^* \sim -36 \delta^2 + 162 \rho \delta + 664 \rho^2, \quad (11.3.4)$$

где еще должна фигурировать некоторая константа пропорциональности (не интересующая нас в рассматриваемой задаче). Линии, отвечающие $v^E = 0$, можно найти, зафиксировав корни (11.3.4). Они таковы:

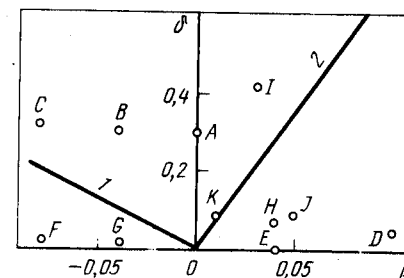
$$\delta = 7,2 \rho; \quad \delta = -2,5 \rho. \quad (11.3.5)$$

Эти линии делят плоскость (δ, ρ) на области с положительными и отрицательными значениями v^E . Ясно, что нам достаточно рассмотреть только одну полуплоскость, так как состояния (δ, ρ) и $(-\delta, \rho)$ физически эквивалентны. Поэтому мы всегда будем полагать $\delta > 0$. На рис. 11.3.2 представлены линии, построенные с использованием (11.3.5) ($1 - \delta = -2,5 \rho$ и $2 - \delta = 7,2 \rho$). Нанесены и экспериментальные точки для некоторых бинарных систем. Во всех случаях удастся правильно предсказать знак v^E .

Избыточная энтропия. Поведение этой функции тесно связано с избыточным объемом (см. рис. 10.8.3 и 10.8.4). Поэтому можно ожидать совершенно различного поведения систем, в некоторых смешение сопровождается расширением или, наоборот, сжатием (табл. 11.3.1).

Рис. 11.3.2. Сопоставление теоретических ($1 - \delta = 2,5 \rho$; $2 - \delta = 7,2 \rho$) и экспериментальных значений избыточного объема для нескольких смесей:

	δ^*	ρ^*	v_{Exp}^E
A: неопентан – циклогексан	0,30	0,0	< 0
B: неопентан – CCl_4	0,30	-0,04	< 0
C: неопентан – C_6H_6	0,32	-0,08	< 0
D: $CS_2 - C_6H_6$	0,05	0,1	> 0
E: циклогексан – CCl_4	0,00	0,04	> 0
F: циклогексан – C_6H_6	0,02	-0,08	> 0
G: $CCl_4 - C_6H_6$	0,02	-0,04	> 0
H: $CCl_4 - C_6H_6$	0,07	0,04	> 0
I: CO – CH_4	0,42	0,03	< 0
J: циклопентан – циклогексан	0,09	0,05	> 0
K: циклопентан – CCl_4	0,09	0,01	< 0



* Рассчитаны на основании табл. 11.2.1, 11.2.2 и 11.2.3.

Таблица 11.3.1. Экспериментальные значения v^E , s^E и g^E для смесей почти сферически-симметричных молекул

Смесь	v^E , см ³	$T s^E$, Дж	g^E , Дж	T , К
CCl ₄ - C ₆ H ₁₂	0,16	83,8	71,4	293
C ₆ H ₆ - C ₆ H ₁₂	0,65	481,8	319,2	293
СМ ₆ - CCl ₄	- 0,5	- 4,19	319,2	273
CO - CH ₄	- 0,3	-	117,6	90,7

Данные первых двух систем значительно отличаются от данных для третьей системы. Это является сильным аргументом в поддержку предположения о решающем влиянии на избыточную энтропию такой характеристики, как избыточный объем. Вместе с тем экспериментальные данные об избыточной энтропии для систем с $v^E < 0$ весьма немногочисленны, и необходимо проведение новых исследований.

Таблица 11.3.2. Экспериментальные значения $\partial v^E/\partial p$ и v^E для смесей почти сферически-симметричных молекул

Смесь	$\partial v^E/\partial p$, см ³ · атм ⁻¹	v^E , см ³	T , К
СМ ₆ - CCl ₄	$2,4 \cdot 10^{-3}$	- 0,5	273
C ₆ H ₆ - CS ₂	$- 0,34 \cdot 10^{-3}$	0,7	343
C ₆ H ₁₂ - C ₆ H ₆	$- 0,18 \cdot 10^{-3}$	0,65	303

Избыточная сжимаемость. Об этом избыточном свойстве известно очень мало. В табл. 11.3.2 приведены экспериментальные результаты для трех смесей (при $x_A = x_B = 0,5$). Видно, что в полном соответствии с нашими качественными предсказаниями (см. 6.9) функции v^E и $\partial v^E/\partial p$ имеют противоположный знак. Необходимо проведение дальнейших экспериментов.

11.4. ОБСУЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОНКРЕТНЫХ СИСТЕМ

Рассмотрим теперь подробно пять систем, упомянутых в 11.1. Во всех случаях, когда существуют необходимые экспериментальные данные, мы будем пользоваться улучшенным вариантом модели среднего поля, позволяющим учитывать решеточные деформации (см. 10.6 - 10.8).

Прежде всего напомним формулы (10.7.4) - (10.7.8), описывающие частный случай дисперсионных взаимодействий: $\theta = -\delta^2/8$. Имеем:

$$\frac{g^E}{x_A x_B} = -h_A \left[\frac{1}{4} \delta^2 + 9 \rho^2 \right] + \frac{1}{2} T \left[c_{pA} - \frac{1}{4} c_{vA} \right] \delta^2 - \frac{3}{2} R T \rho \left[\frac{1}{2} \delta + 5 \rho \right]; \quad (11.4.1)$$

$$\frac{v^E}{x_A x_B} = \frac{3}{2} v_A \rho \left[\frac{1}{2} \delta + \frac{11}{4} \rho \right] + T \frac{\partial v_A}{\partial T} \left[-\frac{3}{4} \delta^2 - 3 \rho \delta + 9 \rho^2 \right] - \frac{1}{2} T^2 \frac{d^2 v_A}{dT^2} \delta^2 - \frac{1}{8} T \frac{\partial v_A}{\partial p} \frac{\partial c_{vA}}{\partial v} \delta^2; \quad (11.4.2)$$

$$\frac{h^E}{x_A x_B} = [-h_A + T c_{pA}] \left[\frac{1}{4} \delta + 9 \rho^2 \right] - \frac{1}{2} T^2 \left[\frac{dc_{pA}}{dT} - \frac{1}{4} \frac{dc_{vA}}{dT} \right] \delta^2; \quad (11.4.3)$$

$$\frac{s^E}{x_A x_B} = c_{pA} \left[\frac{1}{4} \delta^2 + 9 \rho^2 \right] - \frac{1}{2} \left[T \frac{dc_{pA}}{dT} - c_{pA} \right] \delta^2 + \frac{1}{8} \left[T \frac{dc_{vA}}{dT} + c_{vA} \right] \delta^2 + \frac{3}{2} R \rho \left[\frac{1}{2} \delta + 5 \rho \right]. \quad (11.4.4)$$

Эти соотношения позволяют легко определить и все остальные избыточные функции (например, избыточную удельную теплоемкость). Они справедливы только для малых значений δ и ρ . Если же необходимо учитывать члены высших порядков, формулы становятся слишком громоздкими. В таких случаях удобнее использовать графические методы, описанные в 9.4. В частности, мы поступим так в случае, когда $\delta > 0,2$.

Смесь CO - CH₄. Экспериментальные данные по чистым CO и CH₄ приводятся в табл. 11.2.1 и 11.4.1. Если в качестве компонента сравнения выбрать CO, то получим

$$\delta = 0,42, \quad \rho = 0,03. \quad (11.4.5)$$

Таблица 11.4.1. Экспериментальные данные для чистых CO и CH₄ при 90,7 К (все приводимые ниже термодинамические величины представляют только конфигурационные вклады)

Термодинамические функции	CO	CH ₄	Термодинамические функции	CO	CH ₄
$-h$, 4,19 × Дж	1195	1878	v , см ⁻³	37,29	35,42
c_p , 4,19 × Дж · К ⁻¹	9,5	6,8	$d v/d T$, см ³ · К ⁻¹	0,25	0,10
$d c_p/d T$, 4,19 × Дж · К ⁻²	0,00	≈ 0,02	$d^2 v/d T^2$, см ³ · К ⁻²	0,005	≈ 0,001
c_v , 4,19 × Дж · К ⁻¹	2,5	≈ 3			

Если взять CH_4 , то

$$\delta = -0,29, \rho = -0,03. \quad (11.4.6)$$

Поскольку значение δ велико, то разложение избыточных функций с точностью до δ^2 оказывается довольно грубым приближением. Если стандартный компонент CO , то из (11.4.1) и (11.4.2) при 90,7 К находим g^E , кал (Дж) и v^E , см^3 ($x = 0,5$):

$$g^E = 32 \text{ (133)}; v^E = -1,2. \quad (11.4.7)$$

При выборе CH_4 в качестве стандартного компонента получаем при $x = 0,5$ значения:

$$g^E = 19 \text{ (79,6)}; v^E = -0,1, \quad (11.4.8)$$

причем результаты (11.4.7) и (11.4.8) из-за больших значений δ отличаются очень значительно. Если же учесть члены более высокого порядка, то оба результата должны сходиться к одному и тому же значению независимо от выбора стандартного компонента. Однако при этом необходима экспериментальная информация о многих свойствах чистых компонентов, подчас мало доступная. Поэтому мы ограничимся грубым приближением, сводящимся к усреднению результатов (11.4.7) и (11.4.8). Находим:

$$\bar{g}^E = 25,5 \text{ (106,8)}; \bar{v}^E = -0,6. \quad (11.4.9)$$

Рассчитанные значения (11.4.7) и (11.4.8) зависят в основном от точности определения δ (при малом ρ). Из табл. 11.2.1 следует, что относительная ошибка определения δ достигает 15 %. Как следствие, расчет g^E и r^E , фактически пропорциональных δ^2 , может быть проведен

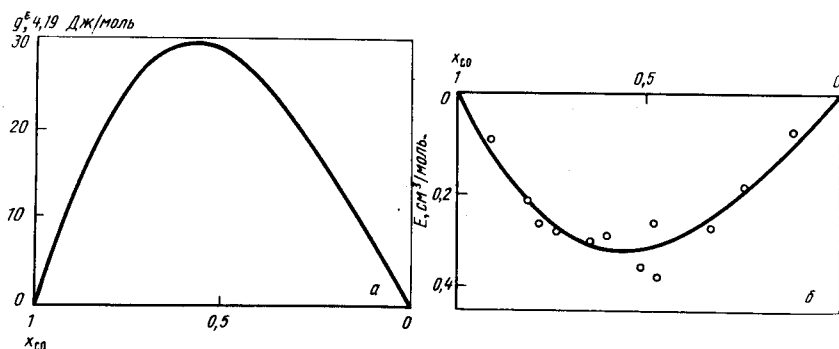


Рис. 11.4.1. Зависимости избыточных свободной энергии (а) и объема (б) при 90,7 К [Мато, Стейвли и Яни Янг и Парсонаж, 1955, 1956] от состава смеси

с точностью $\sim 30\%$. Погрешность расчета g^E и v^E примерно одинакова, т.е. ± 7 кал ($\pm 29,3$ Дж) \bar{g}^E и $\pm 0,2 \text{ см}^3$ для \bar{v}^E . Эксперимент по определению g^E и v^E был поставлен Мато, Стейвли, Янгом, Парсонажем (рис. 11.4.1, а, б). При $x = 0,5$ имеем: $g_{\text{exp}}^E = 28 \pm 1$ кал ($11,7$ Дж); $v_{\text{exp}}^E = -0,30 \pm \pm 0,05 \text{ см}^3$.

Оба значения получены интерполяцией по формуле типа $g^E/x_A x_B = A + B(x_B - x_A)$, где A и B определяются методом наименьших квадратов [Мато, Стейвли, Янг и Парсонаж, 1956].

Между расчетными \bar{g}^E и экспериментальными значениями наблюдается вполне удовлетворительное согласие. Вместе с тем ясно, что не стоит придавать большое значение расчету \bar{v}^E , так как эта величина получается из (11.4.7) и (11.4.8), различающихся примерно в 10 раз. Единственный вывод заключается в правильном определении знака v^E . Наилучший метод разрешения возникших трудностей — использовать графическое построение, описанное в 9.4 при расчете v^E . (В самом деле, в этом случае ρ мало, и мы можем воспользоваться грубым приближением модели среднего поля). Однако здесь процедура не так проста, как описанная в 9.4 для особых случаев $\delta \neq 0, \rho = 0$ и $\delta = 0, \rho \neq 0$; получить значение избыточного объема из графика одной только зависимости $\tilde{v}(T)$ невозможно. Ниже приводятся подробности построения.

В грубом приближении избыточный объем определяется выражением:

$$v^E/(N_A - N_B) = \langle r^* \rangle^3 \tilde{v}(\tilde{T}) - x_A r_{AA}^* \tilde{v}(\tilde{T}_{AA}) - x_B r_{BB}^* \tilde{v}(\tilde{T}_{BB}). \quad (11.4.10a)$$

На рис. 11.4.2 представлена зависимость мольного объема метана от $1/T$. Из данных по вязкости и вириальным коэффициентам находим [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]: $\varepsilon^*/k = 145$ К.

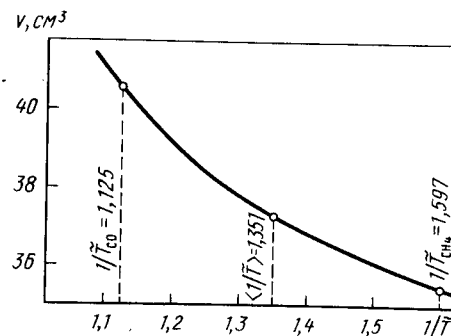


Рис. 11.4.2. Мольный объем CH_4 в функции $1/\bar{T}$

При 90,7 К имеем: $1/\tilde{T}_{\text{CH}_4} = 1,597$; $1/\tilde{T}_{\text{CO}} = 1,125$, что дает для соответствующих значений v_{CH_4} и v_{CO} (см. рис. 11.4.2):

$$v_{\text{CH}_4} = r_{\text{CH}_4}^{*3} \tilde{v}(\tilde{T}_{\text{CH}_4}) = 35,42 \text{ см}^3; v_{\text{CO}} = r_{\text{CO}}^{*3} \tilde{v}(\tilde{T}_{\text{CO}}) = (r_{\text{CO}}^*/r_{\text{CH}_4}^*)^3 r_{\text{CH}_4}^{*3} \tilde{v}(T_{\text{CO}}) = (0,97)^3 \cdot 40,52 = 37,00 \text{ см}^3.$$

Для эквимольной смеси получаем из (9.2.12): $\langle \epsilon^* \rangle = \epsilon_{\text{CH}_4}^* \cdot 0,845$ и $1/\langle \tilde{T} \rangle = 1,351$.

Теперь объем смеси можно определить из рис. 11.4.3:

$$\langle v \rangle = \langle r^* \rangle^3 \tilde{v}(\langle \tilde{T} \rangle) = (\langle r^* \rangle / r_{\text{CH}_4}^*)^3 r_{\text{CH}_4}^{*3} \tilde{v}(\langle \tilde{T} \rangle) = (0,985)^3 \cdot 37,28 = 35,60.$$

Избыточный объем равен, см^3 :

$$v^E = 35,60 - (1/2) \cdot 37,00 - (1/2) (35,42) = -0,61. \quad (11.4.106)$$

Эта величина неплохо согласуется с экспериментальной и почти совпадает с результатом (11.4.9), полученным при усреднении (11.4.7) и (11.4.8).

Отметим, что связанный с диполь-дипольными взаимодействиями вклад в g^E пренебрежимо мал [$(g_{\text{dip}}^E \sim -0,02 \text{ кал/моль (0,084 Дж/моль)})$ при $x_A = 0,5$ (см. гл. 14)] по сравнению с обсуждавшимися здесь эффектами.

Смесь циклогексан – неопентан. Экспериментально определенные характеристики чистых неопентана и циклогексана приводятся в табл. 11.4.2 (при 273 К); если в качестве компонента сравнения выбрать CMe_4 , получаем:

$$\delta = 0,30; \rho = 0,00. \quad (11.4.11)$$

Для компонента сравнения C_6H_{12} :

$$\delta = -0,23; \rho = 0,00. \quad (11.4.12)$$

Таблица 11.4.2. Экспериментальные данные для чистых циклогексана и CCl_4 при 273,2 К. Все результаты представляют только конфигурационную часть термодинамических функций [Американский Институт Нефти, 1953], [Тиммерманс, 1950]

Функция	CMe_4	C_6H_{12}	CCl_4
$-h$, $4,19 \times \text{Дж}$	5070	7650	7530
c_p , $4,19 \times \text{Дж/К}$	13	14	13,5
dc_p/dT , $4,19 \times \text{Дж/К}$	0,01	0,0	—
c_v , $4,19 \times \text{Дж/К}$	3	3,6	4
v , см^3	117,54	105,5	94,19
dv/dT , $\text{см}^3/\text{К}$	0,211	0,120	0,112
d^2v/dT^2 , $\text{см}^3/\text{К}^2$	0,001	0,0004	0,0002

Воспользовавшись (11.4.1) и (11.4.2), получаем ($x = 0,5$) следующие значения g^E , кал (Дж) и v^E , см^3 при использовании в качестве компонентов сравнения:

$$\text{CMe}_4 \quad g^E = 66 (276,5), \quad v^E = -1,8 \quad (11.4.13)$$

$$\text{и } \text{C}_6\text{H}_{12} \quad g^E = 49 (205,3), \quad v^E = -0,55. \quad (11.4.14)$$

Опять проведя усреднение, имеем:

$$\bar{g}^E = 57 (239,4), \quad \bar{v}^E = -1,2. \quad (11.4.15)$$

Экспериментальные значения g^E , кал (Дж) и v^E , см^3 (при $x = 0,5$) таковы [Мато и Десмитер, 1953]:

$$g_{\text{exp}}^E = 44 (184,4), \quad v_{\text{exp}}^E = -1,1. \quad (11.4.16)$$

Несколько лучшая оценка опять получается при использовании графического метода, описанного в 9.4 (случай I).

Отложим на графике значения молярного объема C_6H_{12} в зависимости от $1/T$. Абсолютное значение $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^*$ можно грубо оценить с помощью соотношения (см. 7.2):

$$1,26 \epsilon^*/k = T_c, \quad (11.4.17)$$

что дает в нашем случае

$$\epsilon^*/k = 440 \text{ К}. \quad (11.4.18)$$

При 273,2 К имеем: $1/T_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 1,611$, $1/T_{\text{CMe}_4} = 1,239$.

Из рис. 11.4.3 ясно, что объем раствора при идеальном смешении определяется прямой, соединяющей точки А и В. При $x = 0,5$ имеем:

$$1/T_0 = 1,425, \quad 1/T_0 = (1/2) (1/T_{\text{C}_6\text{H}_{12}} + 1/T_{\text{CMe}_4}),$$

тогда как для реальной смеси $1/\langle T \rangle = 1,420$.

Точки I и M соответствуют молярному объему идеальной смеси и реального раствора соответственно (при $x = 0,5$). Избыточный объем, см^3 , равен:

$$v^E = -1,0 \pm 0,1, \quad (11.4.19)$$

что полностью соответствует экспериментальному значению.

Следует указать на большое изменение приведенной температуры смешения. Именно по этой причине для расчета функций смешения необходимы очень надежные данные по чистым компонентам.

Смесь неопентан – CCl_4 . Экспериментальные данные по чистому CMe_4 и CCl_4 при 273,2 К приведены в табл. 11.4.2. Если взять CMe_4

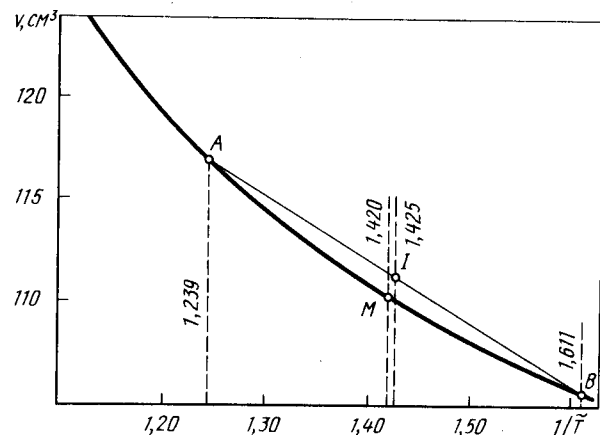


Рис. 11.4.3. Графический метод расчета v^E ждя смеси циклогексан – неопентан при 273,2 К; (—) – экспериментальный объем циклогексана как функция $1/\bar{T}$ [Вуд и Грей, 1952]; точки:

A – мольный объем неопентана при 273,2 К (оценено по теореме о соответственных состояниях); B – мольный объем циклогексана при 273,2 К; I – идеальный объем эквимолекулярной смеси; M – рассчитанный объем эквимолекулярной смеси

за компонент сравнения, то $\delta = 0,30$, $\rho = -0,04$, а если CCl_4 , то $\delta = -0,23$, $\rho = 0,04$.

Для случая с CMe_4 из (11.4.1) – (11.4.4) при $x = 0,05$ получаем:

$$g^E = 84 \text{ (348,8)}. \quad (11.4.20)$$

$$v^E = -2,2, \quad (11.4.21)$$

$$h^E \approx 71 \text{ (298,2)}, \quad T s^E \approx -13 \text{ (54,6)}, \quad (11.4.22)$$

тогда как для CCl_4

$$g^E = 75 \text{ (315)}, \quad (11.4.23)$$

$$v^E = -0,5. \quad (11.4.24)$$

Величина $d c_{pA}/dT$ не определена для CCl_4 с достаточной степенью надежности. Поэтому расчет s^E описанными методами невозможен. Если учесть гораздо меньший избыточный объем (11.4.24), то можно получить $T s^E = -4 \text{ кал/моль}$ ($-16,8 \text{ Дж/моль}$).

Среднее для g^E , кал (Дж):

$$\bar{g}^E = 80 \text{ (336)}. \quad (11.4.25)$$

Это находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным значением [Мато и Десмитер, 1953]:

$$g^E = 76 \text{ (319,2)}. \quad (11.4.26)$$

Расчетное и экспериментальное средние значения v^E , см^3 лишь качественно соответствуют друг другу:

$$v^E = 1,3, \quad v_{\text{exp}}^E = -0,5. \quad (11.4.27)$$

При графическом методе имеем:

$$v^E = -1,0 \pm 0,2, \quad (11.4.28)$$

что несколько ближе к v_{exp}^E .

Экспериментальные значения h^E , кал (Дж) и $T s^E$, кал (Дж) таковы [Энглерт-Кволь, 1955]:

$$h_{\text{exp}}^E = \pm 75 (\pm 315), \quad T s_{\text{exp}}^E = -1 \pm 5 (-4,2 \pm 21). \quad (11.4.29)$$

Согласие между (11.4.22) и (11.4.29) вполне удовлетворительное. Что же касается s^E , то эта функция зависит от температурной производной конфигурационной удельной теплоемкости, а последнюю не удается пока определять достаточно надежно.

Возможно также, что определенный вклад в избыточную энтропию вносит изменение (при смешении) вращательного числа степеней свободы.

Джипером экспериментально изучалась избыточная сжимаемость $\partial v^E/\partial p$ для этой же смеси при 273 К. Как это и вытекает из сделанных предположений, v^E и $\partial v^E/\partial p$ оказываются противоположного знака. Поскольку δ велико, уравнение (10.7.9) в этом случае не применимо. Поэтому целесообразно использовать графический метод.

На рис. 11.4.4 $T(\partial \bar{v}/\partial p)$ является функцией $1/T$. Кривая получена из данных эксперимента по CMe_4 (1), CCl_4 (2), C_6H_{12} (5), C_6H_6 (4) и CS_2 (3). Вначале эти результаты делились на $(1 + \delta)$ и $(1 + \rho)^3$ (см. таблицы 11.2.3 и 11.2.3), причем в качестве компонента сравнения брали C_6H_{12} ; r^* и ϵ^* оценивались для C_6H_{12} с помощью соотношений (см. табл. 7.2.1):

$$1,26 (\epsilon^*/k) = T_c, \quad N_A r^{*3} = 0,45 v_c, \quad (11.4.30)$$

что приводит к таким результатам:

$$\epsilon^*/k = 440 \text{ К}; \quad N_A r^{*3} = 139 \text{ см}^3 \quad (11.4.31)$$

(N_A – число Авогадро).

На основании рис. 11.4.4 можно сделать вывод о выполнимости в данном случае теоремы о соответственных состояниях. Если бы вы-

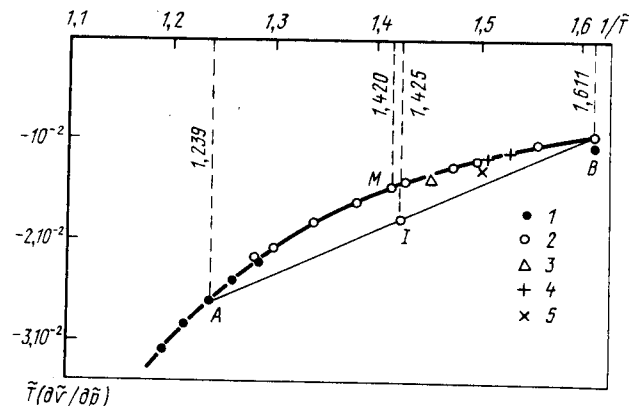


Рис. 11.4.4. Графический метод расчета избыточной сжимаемости; (—) — приведенная функция $\bar{T}(\partial \bar{v}/\partial p)$, построенная на основании экспериментальных данных, точки:

A — неопентан при 273 K; B — циклогексан при 273 K; I — идеальная смесь ($x = 0,5$); M — теоретическая для смеси с $x = 0,5$; 1 — неопентан; 2 — CCl_4 ; 3 — CS_2 ; 4 — бензол; 5 — циклогексан

полнялось $p = 0$, то графический метод был бы наиболее простым. Например, для системы циклогексан — неопентан: 1) $1/\bar{T}_{\text{CMe}_4} = 1,239$; 2) $1/\bar{T}_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 1,611$; 3) $1/\bar{T}_0 = 1,425$ для $x = 0,5$; 4) $1/(\bar{T}) = 1,420$.

Из рис. 11.4.4 видим, что идеальной смеси отвечает точка I, тогда как реальному раствору соответствует точка M.

Имеем ($\text{см}^3/\text{атм}$):

$$\frac{\partial v^E}{\partial p} = \frac{N_A^2 r^{*6}}{RT} \left[\left(\bar{T} \right) \frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{p}} \right]_M - \left(\bar{T}_0 \right) \frac{\partial \bar{v}}{\partial \bar{p}} \Big|_I = +0,28 \cdot 10^{-2}. \quad (11.4.32)$$

Эта величина ($\text{см}^3/\text{атм}$) одного порядка с экспериментальной для смеси CCl_4 — CMe_4 :

$$(\partial v^E/\partial p)_{\text{exp}} = +0,24 \cdot 10^{-2}. \quad (11.4.33)$$

Поэтому здесь $p = 0,04$. Более детальный расчет, учитывающий ненулевую величину p , дает

$$(\partial v^E/\partial p)_{\text{exp}} \approx 0,32 \cdot 10^{-2}, \quad (11.4.34)$$

что удовлетворительно совпадает с (11.4.33).

Смесь циклогексан — CCl_4 . Экспериментальные данные для чистого циклогексана при 298 K (конфигурационная часть соответствующих свойств) приведены ниже (в качестве компонента сравнения выбран C_6H_{12} , поэтому $\delta = 0,00$, $p = -0,04$):

$-h, 4,19 \times \text{Дж} \dots \dots \dots$	7300	$v, \text{см}^3 \dots \dots \dots$	108,74
$c_p, 4,19 \times \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \dots \dots$	14	$d v/d T, \text{см}^3 \cdot \text{К}^{-1} \dots \dots$	0,132
$d c_p/d T, 4,19 \times \text{Дж} \cdot \text{К}^{-2} \dots$	-0,015	$d^2 v/d T^2, \text{см}^3 \cdot \text{К}^{-2} \dots$	0,0005
$c_v, 4,19 \times \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \dots \dots$	4,3		

Поскольку δ и p малы, в качестве компонента сравнения можно выбрать как C_6H_{12} , так и CCl_4 ; значения избыточных функций при этом не изменяются. Они приведены в табл. 11.4.3 (компонент сравнения — C_6H_{12}). Имеет место количественное соответствие с экспериментальными данными. Однако надо иметь в виду, что p определяется с точностью $\pm 0,01$. Если рассчитывать p из условия подгонки избыточной свободной энергии под экспериментальное значение, то получим $p = -0,033$, что находится в пределах экспериментальной ошибки. Рассчитав все остальные избыточные свойства с этим новым значением p , получим величины, представленные в третьем столбце табл. 11.4.3. В случае h^E , s^E и v^E согласие вполне удовлетворительное; для c_p^E и $d v^E/d T$ наблюдается лишь совпадение по порядку величин. Из-за малых значений δ и p влияние погрешности их определения на избыточные функции особенно велико.

Смесь CCl_4 — SiCl_4 . Если в качестве компонента сравнения выбрать CCl_4 , то получим; $\delta = -0,07$ и $p = 0,04$. Поскольку δ и p малы, в качестве компонента сравнения можно выбрать как CCl_4 , так и SiCl_4 , и результаты при этом не изменятся. Ниже приведены экспериментальные данные для чистого CCl_4 при 298 K, относящиеся к конфигурационным составляющим свойств [Американский Институт нефти, 1952], [Тиммерманс, 1950]:

$-h, 4,19 \times \text{Дж} \dots \dots \dots$	7,240	$v, \text{см}^3 \dots \dots \dots$	97,08
$c_p, 4,19 \times \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \dots \dots$	13,5	$d v/d T, \text{см}^3 \cdot \text{К}^{-1} \dots \dots$	0,119
$d c_p/d T, 4,19 \times \text{Дж} \cdot \text{К}^{-2} \dots$	0,0	$d^2 v/d T^2, \text{см}^3 \cdot \text{К}^{-2} \dots \dots$	0,0002
$c_v, 4,19 \times \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \dots \dots$	3,7		

Таблица 11.4.3. Рассчитанные и экспериментальные значения избыточных функций смеси циклогексан — CCl_4 при 298 K ($x = 0,5$)

Функция	Расчет		Эксперимент
	$p = 0,04$	$p = -0,033$	
$g^E, 4,19 \times \text{Дж}$	24	17	17
$h^E, 4,19 \times \text{Дж}$	42	30	35
$T s^E, 4,19 \times \text{Дж}$	18	13	18
$v^E, \text{см}^3$	0,32	0,22	0,16
$c_p^E, 4,19 \times \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$	-0,02	-0,01	-0,1
$d v^E/d T, \text{см}^3 \cdot \text{К}^{-1}$	-0,001	0,0007	0,00005

Используя эти данные, получим из (11.4.1 – 11.4.4): $g^E = 19$ кал (79,8 Дж); $h^E \approx 27$ кал (113,4 Дж); $Ts^E \approx 8$ кал (33,6 Дж) для $x = 0,5$; $v^E = 0,1$ см³.

Экспериментальные значения таковы [Вуд, 1937], [Волд, 1937], [Гильдебранд и Картер, 1932]: $g^E = 20$ кал (84 Дж); $h^E = 32$ кал (134,4 Дж); $Ts^E = 13$ кал (54,6 Дж); $v^E = 0,02$ см³.

За исключением v^E , согласие вполне удовлетворительное.

11.5. ОБСУЖДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЕЙ

Рассмотрим теоретические модели, приводящие к пониманию экспериментальных данных по простейшим системам, описанным в этой главе.

Ясно, что модель среднего поля позволяет прекрасно объяснять существующие данные и предсказывать по меньшей мере правильный порядок величин основных избыточных функций. Очень похожие результаты получаются и при использовании рассмотренной в гл. 8 ячеечной модели, которая легко обобщается на случай смесей молекул, незначительно отличающихся по размерам. Вместе с тем по изложенным в 9.1 причинам ячеечная модель логически менее привлекательна. Действительно, помимо общих с моделью среднего поля предположений, используются и дополнительные допущения и упрощения (поле ячеек, учет собственных размеров ячеек и др.). Более того, согласие предсказаний ячеечной модели с экспериментом менее удовлетворительное. Например, рассчитанная с использованием ячеечной модели избыточная энтропия системы циклогексан – CCl_4 при 298 К ($x = 0,5$) составляет $Ts^E = 6$ кал/моль (25,2 Дж/моль) [Пригожин и Беллеманс, 1953], тогда как вычисление в приближении среднего поля дает (см. табл. 11.4.3) 13 кал/моль (54,6 Дж/моль). Это лучше согласуется с экспериментальным значением 18 кал/моль (75,6 Дж/моль). Вполне очевидно, что ни теория конформальных растворов (см. гл. 4), ни формализм регулярных растворов (см. гл. 3) не позволяют даже качественно объяснить экспериментальные данные. Изменение знака избыточной энтропии, избыточного объема и сжимаемости указывают на необходимость учета членов второго порядка (см. также гл. 4).

Равным образом основывающаяся на простой решеточной модели теория регулярных растворов не дает возможности правильно предсказывать избыточные свойства, связанные с уравнением состояния: избыточный объем, избыточную сжимаемость и, как следствие, избыточную энтропию и удельную теплоемкость. По существу уравнение состояния в этой модели никак не используется.

Решеточная теория позволяет рассчитать лишь избыточную свободную энергию и энтальпию, которые в нулевом приближении должны быть равны друг другу.

Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяют поддержать такой вывод.

Можно отметить также полуэмпирическое соотношение Гильдебранда – Скотта [Гильдебранд и Скотт, 1950]:

$$g^E = [x_A v_A x_B v_B / (x_A v_A + x_B v_B)] (\epsilon_A - \epsilon_B)^2, \quad (11.5.1)$$

где ϵ_A и ϵ_B – так называемые коэффициенты когезии, определяемые соотношением:

$$\epsilon_i = [(L_i - RT)/v_i]^{1/2}. \quad (11.5.2)$$

Здесь L_i – теплота испарения компонента i .

В табл. 11.5.1 приводится сравнение экспериментальных величин g^E и рассчитанных по (11.5.1).

По сравнению с результатами модели среднего поля согласие весьма плохое.

Таблица 11.5.1. Сопоставление расчетов по формуле Скотта – Гильдебранда (11.5.1) с экспериментом

Система	g^E , 4,19 × Дж		T, К
	эксперимент	расчет (11.5.1)	
CO – CH ₄	28	24	90,7
C(CH ₃) ₄ – C ₆ H ₁₂	44	110	273
C(CH ₃) ₄ – CCl ₄	76	150	273
C ₆ H ₁₂ – CCl ₄	17	4	298
CCl ₄ – SiCl ₄	20	26	298

Таблица 11.5.2. Расчет избыточных свойств эквимолекулярных смесей [Кирквуд и Зальцбург, 1953]

Система	T	v^E/v_{id} , %		h^E , 4,19 Дж		s^E/R	
		расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
CCl ₄ – C ₆ H ₁₂	298,2	0,46	0,16	52	34	0,013	0,030
CCl ₄ – SiCl ₄	298,2	0,66	0,02	101	32	0,024	0,020
CCl ₄ – CMe ₄	293,2	– 3	– 0,5*	16	75*	– 0,174	– 0,003

* При 273,2 К [Мато и Десмистер, 1953].

Наконец, в табл. 11.5.2 приведены результаты Кирквуда и Зальцбурга, полученные с использованием ячеечной модели Леннард-Джонса и Девоншайра. Для всех основных избыточных функций наблюдается качественное согласие с экспериментом.

Сделаем в заключение несколько замечаний о сопоставлении экспериментальных данных с предсказаниями модели среднего поля. Уже говорилось о значительной неопределенности в определении параметров ρ и δ . Однако, даже если в будущем и появятся более надежные результаты, мы все равно должны будем иметь в виду сделанное ранее предположение о выполнимости теоремы о соответственных состояниях для чистых компонентов. Использование очень точных потенциальных констант оправдано, если одновременно учитываются и отклонения от теоремы о соответственных состояниях.

Некоторые простейшие случаи будут рассмотрены в гл. 13. Сюда же относится и эффект малых отклонений от сферической симметрии. Остается значительная неопределенность в вопросе о том, насколько верны использованные правила усреднения. Наконец, если мы хотим удержать члены более высокого порядка, то следует учитывать эффекты упорядочения – разупорядочения, которыми мы пренебрегали в этой главе. По всем перечисленным выше причинам дальнейшее улучшение теории потребует проведения большой и серьезной работы.

Глава 12. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

В этой главе мы приступаем к детальному изучению критических явлений в бинарных системах, в частности, к установлению взаимосвязей между критическими явлениями и силами межмолекулярного взаимодействия. В 12.1 – 12.2 дается обзор основных термодинамических соотношений, необходимых для последующего изложения; 12.3 – 12.6 посвящены изложению критических явлений в паровой фазе и, наконец, – хемокритическим эффектам.

Если при выводе основных соотношений удерживать только члены первого порядка (как это делается, например, в теории конформальных растворов Лонге-Хиггинса), то все рассмотрение проводится очень просто. Действительно, раствор должен подчиняться теореме о соответственных состояниях точно так же, как и чистый компонент. Так, фактор сжимаемости в критической точке $\rho_C v_C / k T_C$ не зависит от состава смеси.

Включение членов более высокого порядка приводит к значительному усложнению задачи. Чтобы учесть, например, члены второго порядка, мы пользуемся в 12.4 – 12.5 моделью среднего поля [Беллеманс и Цукербродт, 1956]. Однако, применение этой модели для расчетов в окрестностях критической точки приводит к ухудшению результатов (по сравнению с более низкотемпературной областью). В самом деле, существенно изменяется число ближайших соседей (≈ 6 вместо ≈ 10), и поэтому важную роль начинают играть флуктуации молекулярного поля.

Тем не менее, есть основания считать, что модель среднего поля позволит понять хотя бы основные закономерности изменения критической температуры с концентрацией. Отметим также, что при учете слагаемых второго порядка появляется концентрационная зависимость.

К сожалению, с достаточной степенью точности изучено очень небольшое количество смесей. Насколько можно судить в настоящее время, наша теория правильно объясняет основные качественные особенности подобных систем (см. 12.6).

В 12.7 коротко рассматриваются критические явления в растворах. Здесь мы используем соотношения, полученные в главах 9 и 10 для избыточной свободной энергии (включая приближение случайного смешения). Поэтому приводимые нами в 3.3 выражения будут давать завышенные значения критической температуры.

12.1. КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА ДЛЯ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

Рассмотрим ряд p - v -изотерм для чистого компонента. При достаточно высоких температурах каждая изотерма является непрерывной кривой; однако с понижением температуры изотермы подразделяются на три части. Часть диаграммы при высоких давлениях отвечает жидкой фазе, а при низких – газообразной. Обе кривые соединяются горизонтальным участком, где одновременно присутствуют обе фазы.

При некотором значении температуры имеем переход от изотерм, описывающих только газовую фазу, к равновесию жидкость – газ. При этой температуре конода “сжимается” и превращается в точку перегиба. Это – критическая точка системы. Определяющие ее условия, очевидно, таковы:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_C} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_C} = 0, \quad (12.1.1)$$

где T_C – критическая температура, отвечающая на рис. 12.1.1 изотерме, проходящей через точку C . Кривая LC позволяет определить молекулярный объем жидкой фазы, находящейся в равновесии с паром при разных температурах, как функцию давления p . Весь участок LCV назы-

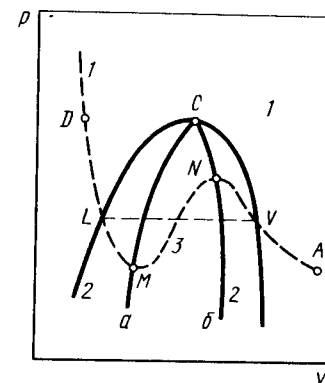


Рис. 12.1.1. Устойчивое (1), метастабильное (2) и нестабильное (3) состояния при испарении чистого вещества

вается кривой насыщения. Часто полезно иметь в виду, что участки AV и LD изотермы являются двумя частями одной и той же непрерывной кривой AVNMLD (см. рис. 12.1.1).

Участки кривой AVNMLD отвечают различным физическим состояниям системы. Во-первых, между точками N и M

$$(\partial p / \partial v)_T > 0. \quad (12.1.2)$$

Можно показать, что состояния такого типа метастабильны. Это означает, что флуктуации приведут к протеканию самопроизвольных превращений в такой фазе [Пригожин и Дефей, 1950]*. Отрезок VN соответствует пересыщенному пару; последний метастабильен и конденсируется при внесении в него "затравки". Аналогичным образом участок ML соответствует метастабильной жидкости. Если через точки M и N различных изотерм провести линию, то получим кривые ac и bc (см. рис. 12.1.1), отвечающие условию

$$(\partial p / \partial v)_T = 0. \quad (12.1.3)$$

Эта кривая, а также линия насыщения LCV, делят рисунок на области устойчивых, метастабильных и нестабильных состояний.

Критическая точка принадлежит одновременно как бинадали, так и спинодали.

12.2. КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА ДЛЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

В случае бинарных смесей условия (12.1.1) следует видоизменить:

$$(\partial^2 g / \partial x_B^2)_T = 0; \quad (\partial^2 g / \partial x_B^2)_c = 0. \quad (12.2.1)$$

Эти соотношения уже приводились в гл. 1 [см. (1.7.2)]. Для чистых веществ они сводятся к (12.1.1) (более подробно см [Пригожин и Дефей, 1950], гл. 16).

Рассмотрим (v, x_B) – диаграмму, представляющую молярный объем v двух фаз как функцию состава при постоянной температуре. В докритической области такая диаграмма имеет вид, представленный на рис. 12.2.1, а.

Линия $v_A^g v_B^g$ соответствует молярным объемам паровой фазы, а $v_A^l v_B^l$ – жидкой. Линии $v_A^g v_A^l, q^1 q^g \dots$, соединяющие фигуративные точки находящихся в равновесии жидкой и твердой фаз, принято называть би-

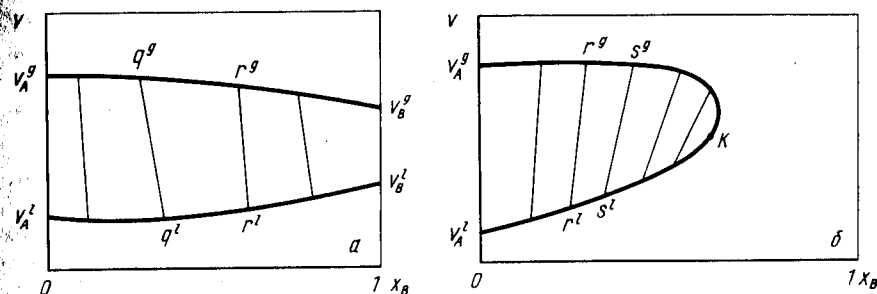


Рис. 12.2.1. Диаграммы бинарной смеси при $T = \text{const}$ вне пределов критической области (а) и в критической области (б)

полярными; название предложено Ван-дер-Ваальсом и его школой [Ван-дер-Ваальс и Констанм, 1908]*.

Если мы рассмотрим (v, x_B) – диаграмму при температуре между критическими значениями для первого и второго компонентов, то поведение смеси можно охарактеризовать рис. 12.2.1, б. Видно, как бинадали постепенно становятся все короче и вырождаются в критической точке K. Кривая $v_A^g r^g K r^l v_A^l$ называется кривой насыщения.

Для бинарных смесей можно построить график, аналогичный рис. 12.1.1 для чистых веществ; это сделано на рис. 12.2.2. Здесь дана кривая насыщения, уже представленная на рис. 12.2.1, б. Линия AkB определяется уравнением

$$(\partial^2 g / \partial x_B^2)_{T,p} = 0. \quad (12.2.2)$$

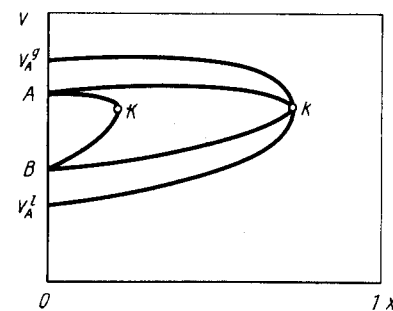


Рис. 12.2.2. Устойчивые, метастабильные и нестабильные состояния на (v, x_B) -диаграмме для бинарной смеси в окрестности критической точки

* Следует отметить, однако, что метастабильное равновесие устойчиво относительно непрерывных (т.е. бесконечно малых) изменений состояния. Прим. ред.

* Труд Ван-дер-Ваальса и Констанма был переведен на русский язык в 1936 г., причем в основу перевода было положено немецкое издание книги (Лейпциг, 1927). См.: И.Д. Ван-дер-Ваальс и Ф. Констанм. Курс термостатики / Пер. с нем. – М.: ОНТИ, 1936. Часть I. Общая термостатика, 452 с. Часть II. Бинарные смеси, 439 с. Прим. ред.

Как и линия aCb на рис. 12.1.1, она разграничивает области неустойчивых, устойчивых и метастабильных состояний. Такая кривая обычно называется *спинодалью*. Критическая точка k принадлежит одновременно как спинодали, так и кривой насыщения. Линия AKB , очевидно, определяется соотношением:

$$(\partial p / \partial v)_{T, x_B} = 0. \quad (12.2.3)$$

Можно показать ([Пригожин и Дефей, 1950 – 1954], гл. 16), что кривая AKB лежит полностью в области AKB и никак не определяет положение критической точки смеси. Однако при переходе к чистым компонентам (12.2.3) стремится к спинодали (12.2.2). Разница между этими двумя линиями может стать пренебрежимо малой и в некоторых других случаях. Мы столкнемся с такой ситуацией при рассмотрении конформальных растворов (см. 12.3).

Часто бывает удобно выражать условия (12.2.1) в терминах частных производных свободной энергии f . Докажем вначале, что

$$(\partial f / \partial x_B)_{T, v} = (\partial g / \partial x_B)_{T, p}. \quad (12.2.4)$$

В самом деле, из (1.1.9) следует:

$$(\partial f / \partial x_B)_{T, v} = (\partial g / \partial x_B)_{T, v} - v (\partial p / \partial x_B)_{T, v}. \quad (12.2.5)$$

Однако

$$(\partial f / \partial x_B)_{T, v} = (\partial g / \partial x_B)_{T, v} - v (\partial p / \partial x_B)_{T, v}, \quad (12.2.6)$$

причем

$$(\partial g / \partial p)_{T, x_B} = v. \quad (12.2.7)$$

Уравнение (12.2.4) сразу получается при сравнении (12.2.5) и (12.2.6). Продифференцируем теперь (12.2.4) по x_B при постоянных T и p :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_B^2} \right)_{T, v} + \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_B \partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial x_B} \right)_{T, p}. \quad (12.2.8)$$

Далее получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial x_B} \right)_{T, p} &= - \left[\left(\frac{\partial p}{\partial x_B} \right)_{T, v} / \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T, x_B} \right] = \\ &= - \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_B \partial v} \right) / \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right) \right]_{T, x_B}. \end{aligned} \quad (12.2.9)$$

Подставляя в (12.2.8), можем записать:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} \right)_{T, p} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_B^2} \right)_{T, v} - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_B \partial v} \right)_T^2 / \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)_{T, x_B}. \quad (12.2.10)$$

Первое из условий (12.2.1) для критической точки можно теперь переписать

$$(\partial^2 f / \partial x_B^2)_{T, v} (\partial^2 f / \partial v^2)_{T, x_B} - (\partial^2 f / \partial x_B \partial v)^2 = 0. \quad (12.2.11)$$

Дифференцируя (12.2.10) по x_B при постоянных T и p и используя опять (12.2.9), запишем второе условие (12.2.1) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 f}{\partial x_B^3} - 3 \frac{\partial^2 f}{\partial x_B \partial v} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)^2 \frac{\partial^3 f}{\partial v \partial x_B^2} + 3 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_B \partial v} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right) \times \\ \times \left(\frac{\partial^3 f}{\partial v^2 \partial x_B} \right) - \frac{\partial^3 f}{\partial v^3} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_B \partial v} \right)^3 = 0. \end{aligned} \quad (12.2.12)$$

Рассмотрим теперь, как применять (12.2.2) или (12.2.11) и (12.2.12) для расчета критических температур [Беллеманс, Мато и Цукербродт, 1956]; [Беллеманс и Цукербродт, 1956].

12.3. КОНФОРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Разработанная Лонге-Хиггинсом теория конформальных растворов была детально изложена в гл. 4. Удобно записать свободную энергию бинарной смеси в форме [см. (4.3.10)]:

$$\begin{aligned} f(T, v) &= f^0(T, v) + [\langle \eta \rangle - 1] e_{conf}^0(T, v) + \\ &+ 3[\langle g \rangle - 1](kT - p^0 v) + kT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \end{aligned} \quad (12.3.1)$$

где [с использованием тех же обозначений, что и в (8.2.1), (8.2.3)] для зависящих от состава средних:

$$\begin{aligned} \langle \eta \rangle &= x_A^2 f_{AA} + 2x_A x_B f_{AB} + x_B^2 f_{BB}; \\ \langle g \rangle &= x_A^2 g_{AA} + 2x_A x_B g_{AB} + x_B^2 g_{BB}. \end{aligned} \quad (12.3.2)$$

За исключением комбинационной энтропии смешения, (12.3.1) записывается в той же форме, что и для чистого компонента [см. (4.1.12) – (4.1.13)]. Подставим (12.3.1) в (12.2.11). Частная производная $\partial^2 f / \partial v \partial x_B$ оказывается величиной первого порядка. Поэтому $(\partial^2 f / \partial v \partial x_B)^2$ – величина второго порядка малости, и в теории конформальных растворов ею можно пренебречь. Условие (12.2.11) можно переписать в упрощенной форме:

$$(\partial^2 f / \partial x_B^2)_{T, v} (\partial^2 f / \partial v^2)_{T, x_B} = 0, \quad (12.3.3)$$

или, используя в явной форме (12.3.1),

$$\left\{ \frac{kT}{x_A x_B} - 2[(2f_{AB} - f_{AA} - f_{BB})e_{conf}^0 + 3(2g_{AB} - g_{AA} - g_{BB}) \times \right.$$

$$\times (kT - p^0 v) \left\{ \frac{\partial^2 f^0}{\partial v^2} + (\langle f \rangle - 1) \frac{\partial^2 e_{conf}^0}{\partial v^2} + \right. \\ \left. + 3(\langle g \rangle - 1) \left(2 \frac{\partial^2 f^0}{\partial v^2} + v \frac{\partial^3 f^0}{\partial v^3} \right) \right\} = 0. \quad (12.3.4)$$

Этому условию можно удовлетворить, пренебрегая первым или вторым слагаемым. Так, учет первого из них дает:

$$\frac{kT}{x_A x_B} - 2[(2f_{AB} - f_{AA} - f_{BB})e_{conf}^0 + 3(2g_{AB} - g_{AA} - g_{BB})(kT - p^0 v)] = 0. \quad (12.3.5)$$

Это, очевидно, возможно только для неидеальных растворов. Для совершенного раствора в результате упрощений получим лишь $kT/x_A x_B$. Это условие, таким образом, не может соответствовать критическому испарению (которое возможно и в идеальных растворах), а должно описывать критические явления в растворах. С другой стороны, исчезновение второго слагаемого в (12.3.4) дает:

$$\frac{\partial^2 f^0}{\partial v^2} + (\langle f \rangle - 1) \frac{\partial^2 e_{conf}^0}{\partial v^2} + 3(\langle g \rangle - 1) \times \\ \times \left(2 \left(\frac{\partial^2 f^0}{\partial v^2} \right) + v \frac{\partial^3 f^0}{\partial v^3} \right) = 0, \quad (12.3.6-7)$$

что соответствует условиям критического испарения. Это соотношение тождественно условиям на критическую точку для чистого компонента [см. (12.1.1)]:

$$\partial p / \partial v = -\partial^2 f / \partial v^2 = 0. \quad (12.3.8)$$

Уравнение (12.2.12) дает аналогичные результаты. Если в (12.2.11) взять

$$\partial^2 f / \partial x_B^2 = 0; \quad \partial^2 f / \partial v^2 \neq 0, \quad (12.3.9)$$

то, пренебрегая членами высших порядков, получим из (12.2.12):

$$\partial^2 f / \partial x_B^2 = 0. \quad (12.3.10)$$

С другой стороны, если в (12.2.11) принять

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_B^2} \neq 0, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = [1/(\partial^2 f / \partial x_B^2)] (\partial^2 f / \partial x_B \partial v)^2 \rightarrow 0, \quad (12.3.11)$$

то (12.2.12) дает

$$\partial^3 f / \partial v^3 = 0. \quad (12.3.12)$$

Рассмотрим вначале ситуацию (12.3.9), эквивалентную (12.3.5) и (12.3.10) и поэтому описывающую критические явления в растворах. С использованием (12.3.1) уравнение (12.3.10) дает

$$x_A = x_B = 1/2 \quad (\text{при } T = T_c), \quad (12.3.13)$$

а (12.3.5) определяет критическую температуру:

$$2kT_c = (2f_{AB} - f_{AA} - f_{BB})e_{conf}^0 + \\ + 3(2g_{AB} - g_{AA} - g_{BB})(kT_c - p^0 v_c). \quad (12.3.14)$$

Ниже мы проведем более детальное обсуждение критических явлений.

Второй случай соответствует уравнениям (12.3.11) и (12.3.12). Мы видим, что критическая точка испарения та же, что и для чистого компонента с параметрами $\langle f \rangle$ и $\langle g \rangle$. Но тогда можно использовать теорему о соответственных состояниях и записать (см. 2.3):

$$T_c/T_c^0 = \langle f \rangle \langle g \rangle^3, \quad p_c/p_c^0 = \langle f \rangle \langle g \rangle^3; \\ v_c/v_c^0 = \langle g \rangle^{-3}, \quad p_c v_c/kT_c = p_c^0 v_c^0/kT_c^0. \quad (12.3.15)$$

В приближении теории конформальных растворов фактор сжимаемости $(p v/kT)_c$ не зависит от состава. В 12.4 мы увидим, что при учете членов второго порядка это уже неверно. Используя определения (12.3.2) и (4.1.4) функций f_{rs} и g_{rs} , а также определения (2.6.6), (2.6.7), (2.6.15) для δ, θ и ρ можем записать (12.3.15) в виде:

$$\begin{cases} T_c/T_{Ac} = 1 + \delta x_B + 2\theta x_A x_B \\ v_c/v_{Ac} = 1 + 3\rho x_B \\ p_c/p_{Ac} = 1 + \delta x_B - 3\rho x_B + 2\theta x_A x_B. \end{cases} \quad (12.3.16)$$

Как обычно, A считается компонентом сравнения, и постулируется выполнение соотношения (2.6.15).

12.4. ЧЛЕНЫ ВТОРОГО ПОРЯДКА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ИСПАРЕНИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Чтобы учесть в соотношении (12.3.16) члены второго порядка, мы будем использовать теорию среднего поля в ее простейшей форме (см. гл. 9). Свободная энергия определения выражением [см. (9.3.2), (9.3.8)]:

$$\beta f_{conf} = \xi \langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{V} \rangle - 3 \ln \langle r^* \rangle + x_A \ln x_A + x_B \ln x_B, \quad (12.4.1)$$

причем с учетом (9.3.6)

$$\langle \tilde{T} \rangle = kT/\langle \epsilon^* \rangle, \quad \langle \tilde{V} \rangle = v/\langle r^* \rangle^3. \quad (12.4.2)$$

Если учитывать сравнительно большие в критической области молярные объемы компонентов, то вряд ли имеет смысл пытаться улучшить результаты расчетов, учитывая различия в размерах ячеек, как это было сделано в гл. 10. Следует также иметь в виду, что применимость развитых в главах 9 – 10 идей для описания критического состояния вызывает сомнения. В самом деле, при подходе к критической точке число ближайших соседей вокруг каждой молекулы уменьшается примерно вдвое по сравнению с твердой фазой. По этой причине флуктуации начинают играть очень большую роль (см. 7.6). Тем не менее, мы рассмотрим ниже некоторые интересные результаты о влиянии характера межмолекулярных взаимодействий на критическую линию; они находятся в согласии с немногими опубликованными экспериментальными работами.

Используя (12.4.1) и пренебрегая всеми членами порядка выше второго, перепишем (12.2.11) в виде:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle^2} \frac{1}{\langle r^* \rangle^6} \frac{1}{x_A x_B} = \left[\frac{\partial^2 \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle \partial (1/\langle \tilde{T} \rangle)} \frac{\partial (1/\langle \tilde{T} \rangle)}{\partial x_A} \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle^2} \frac{\partial \langle \tilde{v} \rangle}{\partial x_A} \frac{1}{\langle r^* \rangle^2} - \frac{\partial \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} \frac{1}{\langle r^* \rangle} \right]^2. \quad (12.4.3)$$

Правая часть уравнения должна быть как минимум второго порядка малости, поскольку $\partial(1/\langle \tilde{T} \rangle)/\partial x_A$, $\partial \langle \tilde{v} \rangle/\partial x_A$ и $\partial \langle r^* \rangle^3/\partial x_A$ как минимум первого порядка. Поэтому (12.4.3) можно переписать в более простой форме, опять пренебрегая членами всех порядков, кроме первого:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle^2} = x_A x_B \left[\frac{\partial^2 \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle \partial (1/\langle \tilde{T} \rangle)} \frac{\partial (1/\langle \tilde{T} \rangle)}{\partial x_A} - \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} \frac{\partial \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle} \right]^2. \quad (12.4.4)$$

Аналогично, после несложных алгебраических преобразований получаем из (12.2.12) и (12.4.1):

$$\frac{\partial^3 \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle^3} = 3 x_A x_B \frac{\partial^3 \xi}{\partial (1/\langle \tilde{T} \rangle) \partial \langle \tilde{v} \rangle^2} \frac{\partial (1/\langle \tilde{T} \rangle)}{\partial x_A} \times \left[\frac{\partial^2 \xi}{\partial (1/\langle \tilde{T} \rangle) \partial \langle \tilde{v} \rangle} \frac{\partial (1/\langle \tilde{T} \rangle)}{\partial x_A} - \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} \frac{\partial \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle} \right]. \quad (12.4.5)$$

Здесь опять выражение в правой части как минимум второго порядка малости. Пусть \tilde{T}_0 , \tilde{v}_0 есть решение

$$\partial^2 \xi / \partial \langle \tilde{v} \rangle^2 = 0, \quad \partial^2 \xi / \partial \langle \tilde{v} \rangle^3 = 0. \quad (12.4.6)$$

Эти уравнения дают приведенные критические величины, которые мы

получили бы, удерживая только члены первого порядка. Они неизменны как для чистых компонентов, так и для конформального раствора (см. 12.3).

Разложим решение $\langle \tilde{T} \rangle$, $\langle \tilde{v} \rangle$ уравнений (12.4.4) – (12.4.5) в ряд вокруг решения \tilde{T}_0 , \tilde{v}_0 уравнения (12.4.6)*.

Пренебрегая членами высших порядков, можем записать:

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle^2} = \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \tilde{r}^2} \right)_0 + \left(\frac{\partial^3 \xi}{\partial (1/\tilde{T}) \partial \tilde{v}^2} \right) \left(\frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} - \frac{1}{\tilde{T}_0} \right) + \left(\frac{\partial^3 \xi}{\partial \tilde{v}^3} \right)_0 (\langle \tilde{v} \rangle - \tilde{v}_0) = \frac{\partial^3 \xi}{\partial (1/\tilde{T}) \partial \tilde{v}^2} \left(\frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} - \frac{1}{\tilde{T}_0} \right). \quad (12.4.7)$$

Поскольку решение \tilde{T}_0 , \tilde{v}_0 то же самое, что и для чистого компонента, можно опустить знак $\langle \rangle$ при записи соответствующих частных производных. Таким образом, (12.4.4) приближенно дает

$$-\frac{\langle \tilde{T} \rangle - \tilde{T}_0}{\tilde{T}_0^2} = \frac{x_A x_B}{[\partial^3 \xi / \partial (1/\tilde{T}) \partial \tilde{v}^2]_0} \left[\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \tilde{v} \partial (1/\tilde{T})} \right)_0 \beta \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} - \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \tilde{v}} \right)_0 \right]^2. \quad (12.4.8)$$

Все величины в правой части относятся к критической точке. Выразим производные $[\partial^3 \xi / \partial (1/\tilde{T}) \partial \tilde{v}^2]_0$, $[\partial^2 \xi / \partial (1/\tilde{T}) \partial \tilde{v}]_0$... через уравнение состояния. Из (12.4.1) имеем:

$$-\left(\frac{\partial \xi}{\partial \tilde{v}} \right)_0 = \langle r^* \rangle^3 \frac{p_0}{k T_0};$$

$$\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial (1/\tilde{T}) \partial \tilde{v}} \right)_0 = \frac{\langle r^* \rangle^3}{\langle \epsilon^* \rangle} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p_0 \right); \quad (12.4.9)$$

$$\left(\frac{\partial^3 \xi}{\partial (1/\tilde{T}) \partial \tilde{v}^2} \right)_0 = \frac{\langle r^* \rangle^6}{\langle \epsilon^* \rangle} \left(T \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} - \frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = \frac{\langle r^* \rangle^6}{\langle \epsilon^* \rangle} \left(T \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \right)_0.$$

Соотношение (12.5.8) теперь можно переписать в виде:

$$\langle \tilde{T} \rangle = \tilde{T}_0 \left\{ 1 - \frac{x_A x_B}{k T_0^2 (\partial^2 p / \partial v \partial T)_0} \left[\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p_0 \right) + p_0 \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} \right]^2 \right\}. \quad (12.4.10)$$

* Индекс в последующих расчетах относится к критическим величинам (12.4.6). Его не следует путать с использованным ранее индексом, обозначающим компонент сравнения.

Это соотношение выражает критическую температуру смеси через силы межмолекулярного взаимодействия и свойства системы сравнения, в качестве которой можно выбрать либо смесь, описываемую в приближении конформального раствора, либо любой из чистых компонентов, удовлетворяющий требованиям теоремы о соответственных состояниях.

Мы можем повторить те же длительные вычисления, начиная с уравнения (12.4.5) и разложения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \xi}{\partial \tilde{v}^3} &= \left(\frac{\partial^3 \xi}{\partial \tilde{v}^3} \right)_0 + \left(\frac{\partial^4 \xi}{\partial v^3 \partial (1/\tilde{T})} \right)_0 \left(\frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} - \frac{1}{\tilde{T}_0} \right) + \left(\frac{\partial^4 \xi}{\partial \tilde{v}^4} \right)_0 (\langle \tilde{v} \rangle - \tilde{v}_0) = \\ &= \left(\frac{\partial^4 \xi}{\partial \tilde{v}^3 \partial (1/\tilde{T})} \right)_0 \left(\frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} - \frac{1}{\tilde{T}_0} \right) + \left(\frac{\partial^4 \xi}{\partial \tilde{v}^4} \right)_0 (\langle \tilde{v} \rangle - \tilde{v}_0). \end{aligned} \quad (12.4.11)$$

Воспользовавшись (12.4.10), получим

$$\begin{aligned} \langle \tilde{v} \rangle &= \tilde{v}_0 \left[1 - \frac{x_A x_B}{v_0 k T_0 (\partial^3 p / \partial v^3)_0} \left\{ \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right)_0 \frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} + \right. \right. \\ &+ p_0 \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} \left. \left\{ 3 \left(T \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial v} \right)_0 \frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} - \right. \right. \\ &- \left. \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^2 \partial T} \right)_0 \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T} \right)_0^{-1} \left[\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right)_0 \frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} + \right. \right. \\ &\left. \left. \left. + p_0 \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} \right] \right\} \right]. \end{aligned} \quad (12.4.12)$$

Наконец рассчитаем поправку для критического давления. Начнем с уравнения состояния в форме (12.4.1):

$$p = - \frac{k T}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \xi}{\partial \langle \tilde{v} \rangle}, \quad (12.4.13)$$

которое можно переписать в приведенной форме

$$\langle \tilde{p} \rangle / \langle \tilde{T} \rangle = - \partial \xi / \partial \langle \tilde{v} \rangle. \quad (12.4.14)$$

Проводя опять разложение вокруг точки \tilde{T}_0, \tilde{v}_0 , имеем

$$\begin{aligned} \frac{\langle \tilde{p} \rangle}{\langle \tilde{T} \rangle} &= - \left(\frac{\partial \xi}{\partial \tilde{v}} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \tilde{v} \partial (1/\tilde{T})} \right)_0 \left(\frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} - \frac{1}{\tilde{T}_0} \right) = \\ &= \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} \right)_0 \left[1 + \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial \tilde{v} \partial (1/\tilde{T})} \right)_0 \left(\frac{\partial \xi}{\partial \tilde{v}} \right)_0^{-1} \left(\frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} - \frac{1}{\tilde{T}_0} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.4.15)$$

Используя (12.4.10), получаем:

$$\frac{\langle \tilde{p} \rangle}{\langle \tilde{T} \rangle} \approx \left(\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} \right)_0 \left\{ 1 - \frac{x_A x_B [T (\partial p / \partial T) - p]_0}{k T_0^2 p_0 [\partial^2 p / \partial v \partial T]_0} \left[\frac{1}{\langle \epsilon \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} \times \right. \right.$$

$$\left. \times \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right)_0 + \frac{1}{\langle r^* \rangle^3} \frac{\partial \langle r^* \rangle^3}{\partial x_A} p_0 \right\}^2. \quad (12.4.16)$$

Соотношения (12.4.10), (12.4.12) и (12.4.16) в принципе позволяют решить задачу описания критической точки в изучаемом приближении.

Чтобы обсудить заложенное в них физическое содержание, необходимо подставить конкретные значения $\tilde{p}_0, \tilde{v}_0, \tilde{T}_0, [T(\partial p / \partial T)]_0$. Поскольку нас интересуют только эффекты смешения, а не абсолютное значение для чистых компонентов, разумно использовать полуэмпирические уравнения состояния, позволяющие достаточно хорошо описывать экспериментальные данные для чистых компонентов в критической области.

12.5. ТОЧНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ЧЛЕНОВ ВТОРОГО ПОРЯДКА: ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Простейшее уравнение состояния, которое можно использовать для обсуждения (12.4.10), (12.4.12) и (12.4.16) — это, конечно, уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = k T (v - b) - a/v^2. \quad (12.5.1)$$

Для критической точки получаем:

$$\begin{aligned} p_c &= \frac{1}{2T} \frac{a}{b^2}; \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{kb}; \quad v_c = 3b; \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{k}{2b}; \\ \frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T} &= -\frac{k}{4b^2}; \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2 \partial T} = \frac{k}{4b^3}; \quad \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} = -\frac{1}{81} \frac{a}{b^5}. \end{aligned} \quad (12.5.2)$$

Основные соотношения 12.4 теперь принимают более простую форму:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{T} \rangle &= \tilde{T}_0 \left[1 + \frac{9}{16} x_A x_B \left(\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} + \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle^2}{\partial x_A} \right)^2 \right]; \\ \langle \tilde{v} \rangle &= \tilde{v}_0 \left[1 - \frac{9}{8} x_A x_B \left\{ \left(\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} \right)^2 - \left(\frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle^2}{\partial x_A} \right)^2 \right\} \right]; \\ \langle \tilde{p} \rangle &= \tilde{p}_0 \left[1 + \frac{9}{4} x_A x_B \left(\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} + \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle^2}{\partial x_A} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (12.5.3)$$

Результаты получаются практически такие же, если использовать и более сложные уравнения состояния. Например, уравнение Дитеричи

$$p = k T (v - b) \exp - \beta a/v \quad (12.5.4)$$

дает:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{T} \rangle &= \tilde{T}_0 \left[1 + 4e^{-2} x_A x_B \left(\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} + \frac{3}{2} \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle}{\partial x_A} \right)^2 \right]; \\ \langle \tilde{V} \rangle &= \tilde{V}_0 \left[1 - e^{-2} x_A x_B \left(2 \frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} + 3 \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle}{\partial x_A} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} - 3 \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle}{\partial x_A} \right) \right]; \end{aligned} \quad (12.5.5)$$

$$\langle \tilde{P} \rangle = \tilde{P}_0 \left[1 + 12e^{-2} x_A x_B \left(\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} + \frac{3}{2} \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle}{\partial x_A} \right)^2 \right].$$

Разницу вряд ли можно считать значительной ввиду приближенного характера всех расчетов. В дальнейшем мы будем пользоваться соотношениями (12.5.3).

Пусть A опять будет компонентом сравнения. Тогда

$$\begin{aligned} \tilde{T}_0 &= \tilde{T}_{A_c} = \frac{k T_{A_c}}{\epsilon_{AA}^*}; \quad \tilde{V}_0 = \tilde{V}_{A_c} = \frac{v_{A_c}}{(r_{AA}^*)^3}; \quad \tilde{P}_0 = \\ &= \tilde{P}_{A_c} = \frac{p_{A_c} (r_{AA}^*)^3}{\epsilon_{AA}^*}. \end{aligned} \quad (12.5.6)$$

Теперь можно выразить величины $(1/\langle \epsilon^* \rangle) (\partial \langle \epsilon^* \rangle / \partial x_A)$, $\langle \epsilon^* \rangle / \epsilon_{AA}^*$ через параметры ρ , θ , δ . Для этого нужно воспользоваться (9.2.12) и (9.2.13). Отметим, что в (12.5.3) достаточно удержать члены первого порядка, дающие вклад в выражения $(1/\langle \epsilon^* \rangle) (\partial \langle \epsilon^* \rangle / \partial x_A)$, и $(1/\langle r^* \rangle) \times (\partial \langle r^* \rangle / \partial x_A)$.

Соотношения (9.2.12) и (9.2.13) дают в этом приближении

$$\frac{1}{\langle \epsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \epsilon^* \rangle}{\partial x_A} = -\delta + 2\theta (x_B - x_A); \quad \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle}{\partial x_A} = -\rho. \quad (12.5.7)$$

Воспользовавшись (12.5.6) и (12.5.7), получаем окончательное выражение для критической линии через параметры межмолекулярного взаимодействия:

$$\begin{aligned} T_c/T_{A_c} &= 1 + \delta x_B + 2\theta x_A x_B + \frac{9}{16} x_A x_B [\delta^2 + 4\theta \delta (x_A - x_B) + \\ &+ 4\theta^2 (x_A - x_B)^2 + 2\delta \rho + 4\theta \rho (x_A - x_B) - 31\rho^2]; \end{aligned} \quad (12.5.8)$$

$$\begin{aligned} v_c/v_{A_c} &= 1 + 3\rho x_B + 3\rho^2 x_B^2 - \frac{9}{8} x_A x_B [\delta^2 + 4\theta \delta (x_A - x_B) + \\ &+ 4\theta^2 (x_A - x_B)^2 - \frac{4}{3}\rho \delta - \frac{8}{3}\rho \theta (x_A - x_B) - \frac{29}{3}\rho^2]; \end{aligned} \quad (12.5.9)$$

$$p_c/p_{A_c} = 1 + \delta x_B - 3\rho \delta x_B - 3\rho x_B + 6\rho^2 x_B + 2\theta x_A x_B +$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{9}{4} x_A x_B [\delta^2 + 4\theta \delta (x_A - x_B) + 4\theta^2 (x_A - x_B)^2 + \frac{8}{3}\rho \delta + \\ &+ \frac{8}{3}\rho \theta - 8\rho \theta x_B - \frac{46}{3}\rho^2]. \end{aligned} \quad (12.5.10)$$

Пренебрегая всеми членами второго порядка, опять приходим к результатам (12.3.16), полученным на основании теоремы конформальных растворов.

На рис. 12.5.1 представлены величины

$$\begin{aligned} \tau &= (T_c - x_A T_{A_c} - x_B T_{B_c})/T_{A_c}; \quad \Omega = (v_c - x_A v_{A_c} - \\ &- x_B v_{B_c})/v_{A_c}; \quad \pi = (p_c - x_A p_{A_c} - x_B p_{B_c})/p_{A_c} \end{aligned} \quad (12.5.12)$$

для случая $x_A - x_B = 1/2$. Они являются мерой отклонений критических

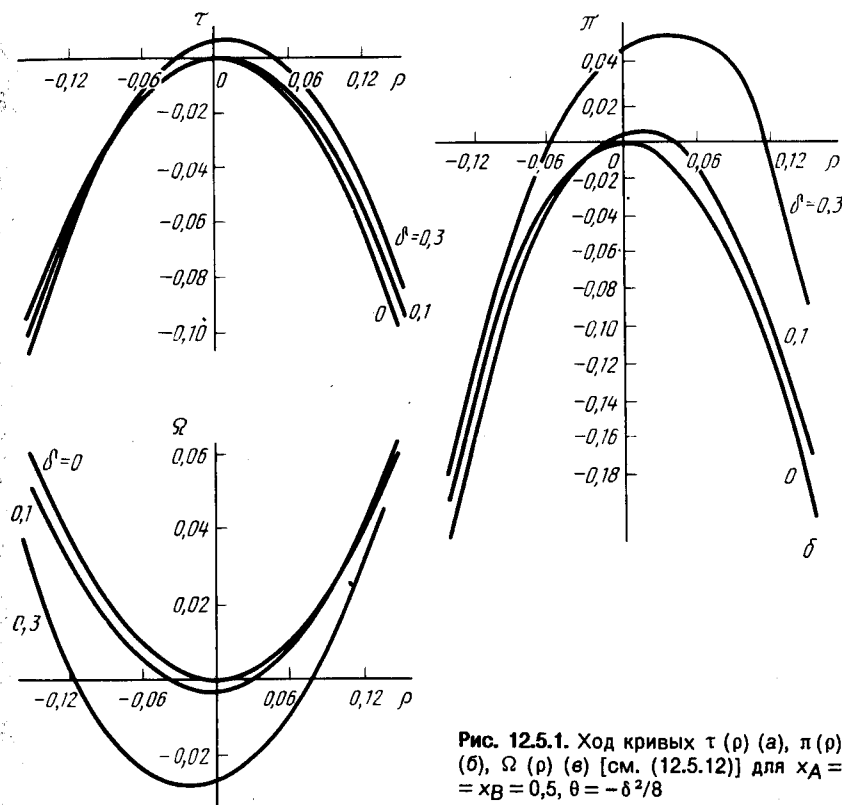


Рис. 12.5.1. Ход кривых $\tau(\rho)$ (а), $\pi(\rho)$ (б), $\Omega(\rho)$ (в) [см. (12.5.12)] для $x_A = x_B = 0.5$, $\theta = -\delta^2/8$

параметров от правила аддитивности. Из (12.5.8) – (12.5.10) для $x_A = x_B = 1/2$ получаем:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{\theta}{2} - \frac{279}{64} \rho^2 + \frac{9}{64} \delta^2 + \frac{9}{32} \delta \rho; \\ \Omega &= \frac{87}{32} \rho^2 + \frac{3}{8} \delta \rho - \frac{9}{32} \delta^2; \\ \pi &= \frac{\theta}{2} - \frac{69}{8} \rho^2 + \frac{9}{16} \delta^2 - \frac{3}{4} \rho \theta + \frac{3}{2} \rho \delta.\end{aligned}\quad (12.5.13)$$

Отметим, что Ω не зависит от θ (при $x_A = x_B = 1/2$). При построении рис. 12.5.1, а, б использовано правило геометрического среднего (2.6.9).

В случае использования арифметического среднего $\theta = 0$ результаты совершенно аналогичны.

Мы видим, что $\tau > 0, \pi > 0, \Omega < 0$ при $\delta \neq 0, \rho = 0; \tau < 0, \pi < 0, \Omega > 0$ при $\delta = 0, \rho \neq 0$.

Для смесей молекул одинаковых размеров можно ожидать высоких критических температур, больших критических давлений и малых объемов, тогда как обратное справедливо в случае смесей, отличающихся в основном диаметрами молекул.

Несмотря на то, что по предположению молекулы как типа А, так и В удовлетворяют теореме о соответственных состояниях и $\tilde{T}_A = \tilde{T}_B$, критические значения для смесей будут от них отличаться. Это непосредственно следует из наличия членов второго порядка в квадратных скобках (12.5.3).

Как следствие, нельзя ожидать, что в критической точке фактор стабильности $P_c V_c / k T_c$ не будет зависеть от состава.

12.6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ

Очень небольшое число систем изучено настолько детально, чтобы можно было сопоставить экспериментальные данные с предсказаниями нашей теоретической модели. Например, отсутствуют надежные данные по V_c и $P_c V_c / k T_c$. С другой стороны, уже изученные системы состоят из неферических молекул, и поэтому возможность использования теоремы о соответственных состояниях вызывает сомнения. Это делает невозможной пока количественную проверку основных положений теории; поэтому мы ограничимся лишь качественным обсуждением некоторых смесей.

Ниже перечислены четыре наиболее детально изученные смеси, состоящие из молекул относительно простой формы: $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CO}_2 - \text{CH}_3\text{Cl}$.

В случае первых трех систем можно с разумной степенью надежности предполагать выполнимость закона соответственных состояний и считать, что основной тип взаимодействия – дисперсионный. Четвер-

Таблица 12.6.1. Молекулярные параметры некоторых смесей

Система	δ	ρ	τ		π	
			эксперимент	теория	эксперимент	теория
$\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_6^*$	0,01	0,15	0	0	0	0
$\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_6^*$	0,01	0,13	0	0	0	0
$\text{C}_2\text{H}_2 - \text{C}_2\text{H}_6^*$	0,00	0,09	0	0	0	0
$\text{CO}_2 - \text{CH}_3\text{Cl}^{**}$	0,37	0,15	0	0	0	0

* [Кюнел, 1895, 1897]; ** [Камерлинг-Оннес и Рейнганум, 1906].

тая смесь, безусловно, не удовлетворяет этим требованиям. Тем не менее, можно сопоставить знаки параметров π и τ , определенных экспериментально и рассчитанных в предположении $\theta = -\delta^2/8$.

Молекулярные параметры δ и ρ определялись из данных по критическим температурам, давлениям и объемам для чистых компонентов (см. 9.2). Результаты представлены на рис. 12.6.1, а, б, а также в табл. 12.6.1.

В случае первых трех смесей наблюдается качественное согласие расчета с экспериментом. Для последней знаки предсказанных и найденных из эксперимента значений различны. Как уже отмечалось выше, применение развитого формализма к этой смеси вряд ли целесообразно. Лучшего согласия можно добиться, если вместо $\theta = -\delta^2/8$ положить $\theta > 0$.

12.7. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСТВОРАХ¹

Термодинамические условия, определяющие возможность критических явлений в растворах, были установлены в разд. 1.7. Теперь мы получим выражения для критической температуры через молекулярные параметры δ, θ и ρ : при этом будут использованы различные выражения для g^E , полученные в главах 9 и 10: (9.5.4), (10.4.17) и (10.7.4).

Прежде всего можно показать, что использование модели среднего поля с членами до второго порядка малости включительно не дает возможности рассчитать температуру нижней критической точки. Этот вывод уже был сделан, в свое время на основании ячеечной модели раствора [Роулинсон, 1952], [Беллеманс, 1953]. Поэтому мы ограни-

¹ Сейчас проводится интенсивное изучение подобных смесей в рамках европейского проекта "Дельта". См. по этому поводу: Молекулярные спектры и диффузия. – М.: Мир, 1987. Прим. ред.

чимся здесь только расчетом температуры верхней критической точки для случая дисперсионных сил взаимодействия (остальные типы взаимодействий легко изучаются по аналогичной схеме). Однако для дисперсионных сил ситуация упрощается, поскольку избыточная свободная энергия оказывается параболической функцией $x_A x_B$ (если ограничиться членами второго порядка по δ и ρ). Поэтому критическое значение концентрации $x = 0,5$. Выражение для T_c легко получить из (1.7.3). Находим:

I) грубое приближение (9.5.4)

$$2kT_c = \delta^2 \left[-\frac{1}{4}h_A + \frac{1}{2}T_{cPA} \right]_c + \rho^2 \left[-18h_A - \frac{57}{4}kT \right]_c - \frac{3}{2}kT_c \rho \delta; \quad (12.7.1)$$

II) детальная модель (10.4.17) без учета решеточных деформаций

$$2kT_c = \delta^2 \left[-\frac{1}{4}h_A + \frac{1}{2}T_{cPA} - \frac{1}{8}T_{cVA} \right]_c + \rho^2 \left[-9h_A + \frac{9}{4}v_A/x_A - \frac{15}{2}kT \right]_c - \frac{3}{4}\rho\delta \left[kT + T \frac{dv_A}{dT} / x_A \right]_c; \quad (12.7.2)$$

III) детальная модель с учетом решеточных деформаций (10.7.4)

$$2kT_c = \delta^2 \left[-\frac{1}{4}h_A + \frac{1}{2}T_{cPA} - \frac{1}{8}T_{cVA} \right]_c + \rho^2 \left[-9h_A - \frac{15}{2}kT \right]_c - \frac{3}{4}kT_c \rho \delta. \quad (12.7.3)$$

Все эти выражения в неявной форме зависят от T_c , поскольку входящие в правую часть уравнения термодинамические функции оказываются функциями от температуры.

В каждом случае член, пропорциональный $\rho\delta$, мал по сравнению с δ^2 и ρ^2 . Поэтому во всех трех моделях в качестве первого приближения получаем выражения вида

$$T_c = A\delta^2 + B\rho^2. \quad (12.7.4)$$

Оно показывает, что верхняя критическая точка может возникать либо за счет разницы в величинах ϵ_{ij}^* , либо в r_{ij}^* , либо благодаря обоим эффектам сразу.

Из табл. 9.5.1 видим, что параметр A имеет одно и то же значение для всех трех моделей; что же касается B , то ситуация такова:

$$B_I \approx B_{II} \approx 2B_{III}. \quad (12.7.5)$$

Физическая причина этого очевидна: решеточные деформации, которые допускаются в третьей модели, уменьшают избыточную свободную энергию, возникающую за счет разницы в размерах молекул ρ .

Как уже указывалось в гл. 10, при $\rho \neq 0$ модели I и II больше подходят для описания твердых растворов, тогда как третья пригодна для жидких растворов. Одновременное использование моделей I и II для твердых и III — для жидких растворов, по-видимому, позволит провести удовлетворительное описание кривых ликвидус — солидус. В качестве примера (при $\rho \neq 0$) можно указать на ситуацию, когда будет возникать расслоение в твердой фазе, тогда как для жидкости будут характерны непрерывные ряды растворов.

Наконец, поскольку мы использовали приближение случайного смешения, оцениваемые по уравнению (12.7.1), критические температуры должны быть завышенными (вероятно, на 20 — 30 %).

Глава 13. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ МНОГОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ. СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ ГЛОБУЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ

13.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

В 2.3 мы видели, что свойства многих молекул типа инертных газов с хорошим приближением могут быть описаны потенциалом (6 — 12) Леннарда-Джонса:

$$\epsilon(r) = \epsilon^* [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6], \quad (13.1.1)$$

где ϵ обозначает потенциальную энергию взаимодействия на расстоянии r , ϵ^* — минимальное значение энергии, которое приходится на расстояние r^* .

Рассматривая высокосимметричные многоатомные молекулы (глобулярные или сферические) типа CCl_4 , CF_4 , SF_6 , большинство исследователей пыталось подгонять параметры этого (6 — 12)-потенциала под экспериментальные данные. Вообще говоря, такая процедура оказывается успешной для большинства веществ, однако встречаются и отклонения. Рассмотрим некоторые примеры.

Критическая, а равным образом и тройная точки являются соответственными для всех веществ, подчиняющихся классической теореме о соответственных состояниях: их приведенные величины должны быть одинаковы. Вместо этого для систем глобулярных молекул характерно поведение типа представленных на рис. 13.3.2. На этом рисунке построены относительные изменения T_c в зависимости от параметра d^2 , в интегральной форме характеризующего структуру молекул. Ниже мы обсудим эти данные более подробно.

Интересным является опытное наблюдение Гаманна и Ламберта о том, что потенциал типа (7 — 28) позволяет лучше описать экспериментальные данные по вириальным коэффициентам глобулярных веществ, чем классический закон (6 — 12). Здесь важно присутствие очень интенсивного отталкивательного члена. Ниже мы дадим этому обстоятельству объяснение.

В принципе *a priori* можно указать на две причины возникновения подобных эффектов:

1) закон взаимодействия перестает быть сферически-симметричным: в его выражении содержатся дополнительные члены, зависящие от относительных ориентаций двух молекул;

2) "ядро" потенциала не может быть представлено в простой форме (6 – 12), а содержит дополнительные члены, зависящие от структуры молекулы.

A priori невозможно решить, какой из этих эффектов играет определяющую роль. Ниже мы опишем два подхода, которые могут быть здесь использованы. Первый заключается в усреднении взаимодействий для заданной пары молекул по всем ориентациям. Во втором до известной степени произвольно вводится слагаемое, учитывающее нецентральные взаимодействия, а затем осуществляется подгонка под экспериментальные данные. Однако ни одна из этих теорий не может предсказать, каким будет относительный вклад двух отмеченных выше эффектов.

Общий подход к проблеме определяется теоремой Траппанье о соответственных состояниях, которая будет обсуждаться в 13.3. Эта теорема позволяет установить вид аналитической зависимости дополнительного структурного параметра и оказывается полезной при сопоставлении диаграмм состояния различных глобулярных молекул. Вместе с тем только знание потенциала взаимодействия позволяет увидеть особенности подобных диаграмм.

В 13.5 приведено общее соотношение, описывающее взаимодействия между многоатомными молекулами. Тип симметрии молекулы оказывает решающее воздействие на форму потенциала взаимодействия [Балеску, 1956]. В частности, от формы молекул зависят и нецентральные члены, входящие в потенциал.

Чтобы развить описанные здесь представления, в 13.4 приводятся формулы разложения по полиномам Лежандра функций, зависящих от обратных степеней расстояния. Это обобщение известного двухточечного разложения, используемого в электростатике¹.

Свойства индивидуальных глобулярных веществ обсуждаются в 13.6, где показано, что для определения параметров взаимодействия можно воспользоваться двумя методами: в одном используется информация о втором вириальном коэффициенте, в другом – приведенная диаграмма состояния.

В 13.7 обсуждается влияние изменения закона взаимодействия на растворы глобулярных молекул. В некоторых простых случаях можно получить хорошие оценки для избыточных функций таких смесей.

13.2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Целесообразно начать с рассмотрения работ двух групп: первая включает труды [Томес, 1952], [Роулинсон, 1952], [Гаманка, Макмайнми и Пиэрс, 1953], а также [Атойн и Липскомб, 1953]. Здесь основная идея следующая.

Рассматриваются две молекулы (например, тетраэдрических), центры которых располагаются на расстоянии r друг от друга (рис. 13.2.1). Предположим, атомы взаимодействуют по закону (6 – 12). Пусть r_{ij} – расстояние между атомом i молекулы I и атомом j молекулы II, а ϵ_{ij} – энергия их взаимодействия. Предположим теперь, что одна из молекул вращается вокруг центра и возьмем среднее для энергии:

¹ См., например, Парселл Э. Электричество и магнетизм. – М.: Мир, 1985 (БКФ, т. 2). – Прим. перев.

$$\bar{\epsilon}_{ij} = (1/4 \pi d^2) \int_{\text{по сфере}} \epsilon_{ij} d^2 \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (13.2.1)$$

Полная энергия взаимодействия запишется как сумма таких средних. Используя такой метод, Томес показал, что множитель при r^{-6} (13.1.1) должен быть заменен на

$$\frac{1}{2} \left[\frac{d}{3r^4} \left(\frac{1}{\gamma^3} + \frac{1}{\alpha^3} \right) + \frac{1}{4dr^3} \left(\frac{1}{\gamma^2} - \frac{1}{\alpha^2} \right) \right], \quad (13.2.2)$$

при r^{-12}

$$\frac{1}{2} \left\{ 4,17 \frac{d^7}{r^{10}} \left(\frac{1}{\gamma^9} - \frac{1}{\alpha^9} \right) + 9,4 \frac{d^5}{r^9} \left(\frac{1}{\gamma^8} - \frac{1}{\alpha^8} \right) + 7,4 \frac{d^3}{r^8} \left(\frac{1}{\gamma^7} - \frac{1}{\alpha^7} \right) + 2,33 \frac{d}{r^7} \left(\frac{1}{\gamma^6} - \frac{1}{\alpha^6} \right) + \frac{1}{10dr^6} \left(\frac{1}{\gamma^5} - \frac{1}{\alpha^5} \right) \right\}. \quad (13.2.3)$$

В этих формулах $\alpha = r + 2d$, $\gamma = r - 2d$.

Важной особенностью такого потенциала является увеличенное значение обеих функций (по сравнению с r^{-n}) на малых расстояниях. В частности, отталкивательная ветвь потенциальной кривой идет гораздо более круто, чем в случае потенциала (6 – 12). Томес показал, что такой модифицированный центральный потенциал позволяет хорошо объяснить данные по второму вириальному коэффициенту для CF_4 и SF_6 .

При таком рассмотрении можно одновременно учесть оба описанных ранее эффекта; поскольку они при этом усреднены, то мы не знаем об относительном их вкладе в общее поведение системы. Тем не менее, в целом полученные нами выводы правильны, и впоследствии мы еще раз вернемся к ним, но уже на базе более детального рассмотрения.

Аналогичный метод, являющийся обобщением модели Кихара, был предложен Питцером. В соответствии с этим методом молекулы могут

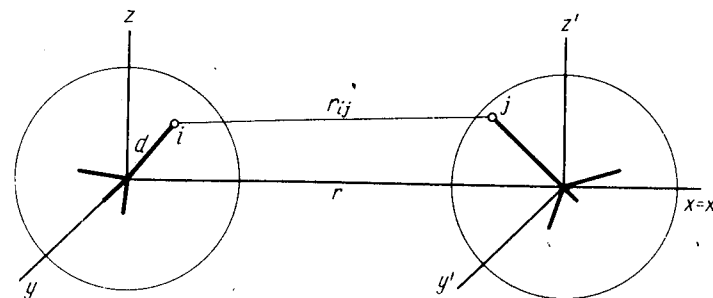


Рис. 13.2.1. Система координат

быть заменены на жесткие "сердечники" сферической формы. Отталкивательный член берется пропорциональным двенадцатой степени обратного минимального расстояния между такими шарами (радиуса d). Каждая сфера равномерно покрыта взаимодействующими центрами, которые притягиваются к таким же центрам на поверхности других шаров в соответствии с законом r^{-6} . Далее эти элементарные взаимодействия интегрируются, и, наконец, получается следующее выражение

$$\epsilon = \frac{c_1}{(r-2d)^{12}} - \frac{c_2}{r^6} \left[1 + 10 \left(\frac{d}{r} \right)^2 + \frac{148}{3} \left(\frac{d}{r} \right)^4 + \dots \right], \quad (13.2.4)$$

где c_1 и c_2 — некоторые константы.

Эта модель представляет определенный интерес, поскольку, как мы увидим в дальнейшем, позволяет правильно описать центральный притягательный член.

Однако при таком подходе ничего нельзя сказать о значении нецентральных членов, поскольку с самого начала задача считается сферически-симметричной.

Совершенно другой подход развивается в статье [Роулинсон, 1954]. Он предполагает, что все отклонения возникают из-за возмущения притягательного члена малым нецентральной слагаемым:

$$\epsilon = \epsilon^* [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6 \{1 + \alpha g(\theta_1, \theta_2, \theta_{12})\}], \quad (13.2.5)$$

где α — малый параметр, а g — сумма произведений сферических гармоник. Усредняя по всем углам, можно получить конечное выражение в форме (13.1.1), но при этом r^* заменяется на $r^*(1 - 3\delta)$, ϵ^* — на $(1 + 2\delta)$, где $\delta = \alpha^2 g_{av}^2 \beta \epsilon^*$.

В случае глобулярных молекул такая процедура проводится во многом произвольно. Дело в том, что нецентральные силы взаимодействия очень быстро убывают с расстоянием, что совершенно не находит отражения в (13.2.5). Более того, поскольку вид функции g не оговаривается, из (13.2.5) нельзя понять природу этих ориентационных взаимодействий. Поэтому ее можно использовать только для подгонки экспериментальных данных.

13.3. ТЕОРЕМА О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Интересный подход к проблеме многоатомных молекул можно найти в работе [Траппанье, 1951, 1952], в которой сформулирована теорема о соответственных состояниях для многоатомных молекул глобулярного типа. При этом использовались те же предположения, что и в 2.3. Кроме того, дополнительно предполагалось:

1. Структура молекулы полностью определяется природой n периферийных атомов и одним геометрическим параметром d .

2а. Взаимодействие между молекулами α и β может быть представлено в виде:

$$\epsilon = \sum_{i,j} \epsilon_{ij}, \quad (13.3.1)$$

где ϵ_{ij} — парциальное взаимодействие атомов i и j , принадлежащих соответственно молекулам α и β . Суммирование проводится по всем парам атомов i, j .

2б. Энергия взаимодействия между двумя атомами i, j дается двухпараметрическим законом:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon^* \varphi(r_{ij}/r^*), \quad (13.3.2)$$

где φ — универсальная функция. Таким образом предполагается действие Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия, что описывается уравнением (2.3.2). Скорее всего, это неплохое первое приближение.

2в. Общая потенциальная энергия системы есть сумма потенциальных энергий парных взаимодействий.

Определим следующие безразмерные величины:

$$\tilde{T} = kT/\epsilon^*; \quad \tilde{v} = v/r^3; \quad \tilde{p} = p r^3/\epsilon^*; \quad \tilde{d} = d/r^*. \quad (13.3.3)$$

С учетом сделанных допущений, приведенное давление становится универсальной функцией \tilde{T} , \tilde{v} и структурного параметра \tilde{d} :

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}, \tilde{d}, n). \quad (13.3.4)$$

Это соотношение является обобщением (2.3.12). Оно определяет теорему о соответственных состояниях для глобулярных молекул. Утверждается, в частности, что две молекулы одинаковой структуры (т.е. с одинаковыми n и \tilde{d}) характеризуются в приведенных переменных одним и тем же уравнением состояния.

Покажем на конкретном примере, как параметр \tilde{d} зависит от структуры. На рис. 13.3.1 показан типичный случай, когда две плоские треугольные молекулы имеют одинаковое значение r^* , но различные \tilde{d} . Немедленно видим, что при малых \tilde{d} симметрия молекулы близка к круговой, но при больших значениях параметра это перестает выполняться. В последнем случае центральный атом более "не экранируется" периферийными, и поэтому дает больший вклад во взаимодействия. Таким образом, при больших \tilde{d} предположение 1 перестает выполняться.

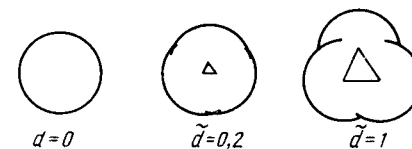


Рис. 13.3.1. Влияние приведенного структурного параметра \tilde{d}

Уравнение (13.3.4) имеет очень общую структуру и может подвергаться дальнейшим видоизменениям и улучшениям; замечательные примеры в этой связи приводит Траппанье.

Воспользовавшись данной теоремой, он предсказал существование и дал "координаты" точки неизвестного фазового перехода на основании данных о соответствующей точке в $СВг_4$. Чтобы доказать правильность своих теоретических выводов, он поставил экспериментальную работу, обнаружил этот переход и нашел прекрасное совпадение расчетных и опытных данных.

Вместе с тем теорема о соответственных состояниях не может дать никакой информации о форме диаграммы состояния. Рассмотрим, например, точки плавления (или критические точки) глобулярных веществ в ряду CCl_4 , $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$ в данном ряду наблюдается уменьшение приведенных температур с одновременным ростом параметра d (рис. 13.3.2). Метод расчета будет обсуждаться в 13.6. В ряду двухатомных молекул (рис. 13.3.3)* температуры плавления всегда выше, чем у соответствующих инертных газов. Различное поведение этих веществ не может быть объяснено формулой (13.3.5), поскольку неизвестно, каким образом \tilde{p} зависит от молекулярной структуры. Эту проблему мы будем обсуждать в последующих разделах.

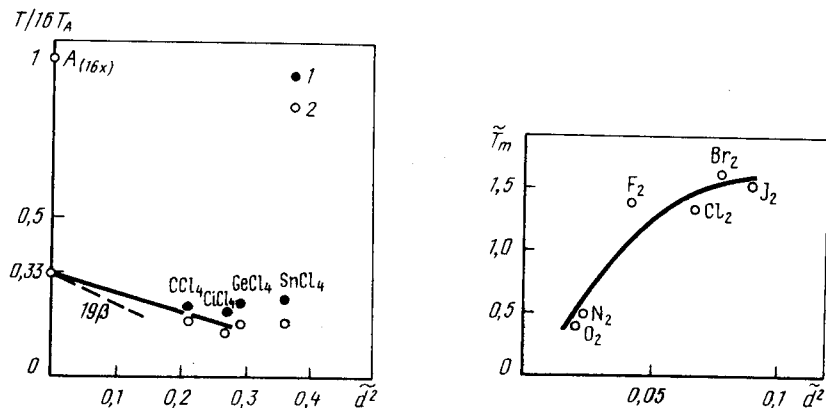


Рис. 13.3.2. Зависимость приведенных температур [критической (1) и плавления (2)] глобулярных веществ от параметра \tilde{d}^2 [Selected Values of Chemical Thermodynamical Properties, 1952], [Кобе и Линн, 1953]

Рис. 13.3.3. Зависимость приведенных температур плавления неполярных двухатомных молекул от \tilde{d}^2 [Траппанье, 1952]

* На этот ряд нам указал проф. Траппанье.

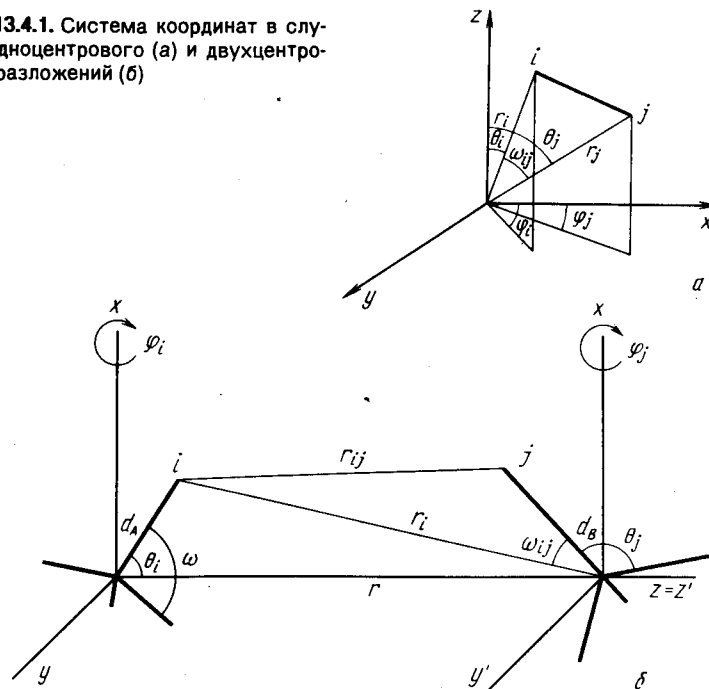
Иной подход к проблеме разработан Питцером, а также Питцером, Липпманом, Керлом, Хаггинсом и Петерсеном. Эти авторы также пользуются теоремой о соответственных состояниях (для многоатомных молекул) с тремя параметрами. Однако эти параметры не имеют уже простого молекулярно-статистического смысла (как ϵ^* , r^* , d), а определяются подгонкой под эксперимент. Кристаллические температура и давление выбираются при определенном значении приведенной температуры. Формально эти две формулировки эквивалентны, поскольку в принципе можно выразить эмпирические коэффициенты Питцера через параметры ϵ^* , r^* , d Траппанье.

13.4. РАЗЛОЖЕНИЕ ФУНКЦИЙ ОТ ЛЮБЫХ ОБРАТНЫХ СТЕПЕНЕЙ РАССТОЯНИЯ ПО ПОЛИНОМАМ ЛЕЖАНДРА И ГЕГЕНБАУЭРА

В начале мы напомним некоторые результаты, часто используемые в электростатике. Рассмотрим рис. 13.4.1, а. Когда изучается энергия взаимодействия между двумя зарядами e_i , e_j , помещенными в точки i и j , следует использовать выражение:

$$\epsilon = e_i e_j / r_{ij}. \quad (13.4.1)$$

Рис. 13.4.1. Система координат в случае одноцентрового (а) и двухцентрового разложений (б)



Предположим, известны расстояния r_i, r_j до заданных точек, а также угол ω_{ij} между соответствующими векторами. Тогда можно выразить r_{ij} через эти величины:

$$r_{ij}^{-1} = r_i^{-1} [1 - 2 (r_j/r_i) \cos \omega_{ij} + (r_j/r_i)^2]^{-1/2}. \quad (13.4.2)$$

Произведем разложение суммы в квадратных скобках в ряд по степеням (r_j/r_i) . Коэффициенты такого ряда будут зависеть от $x = \cos \omega_{ij}$; n -ый коэффициент, являющийся полиномом n -ой степени по x , по определению называется полиномом Лежандра. Разложение записывается в виде:

$$(1 - 2hx + h^2)^{-1/2} = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) h^n. \quad (13.4.3)$$

Теория функций Лежандра описана во многих руководствах по математическому анализу или электростатике [Маргенау и Мерфи, 1952], [Уиттекер и Ватсон, 1952]*, [Беттгер, 1952], [Гобсон, 1931]. Основное свойство таких полиномов заключается в их ортогональности:

$$\int_{-1}^1 P_n(x) P_m(x) dx = \left(\frac{2}{2n+1} \right) \delta_{mn};$$

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 0, & \text{если } m \neq n \\ 1, & \text{если } m = n \end{cases} \quad (13.4.4)$$

Теперь основную формулу (13.4.3) можно переписать в другом виде, что определяется структурой поставленных задач. Детальное описание соответствующих преобразований можно найти в работе [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]. Мы дадим ниже цепочки преобразований в наиболее общей форме.

Не ограничиваясь пропорциональностью взаимодействий r_{ij}^{-1} , возьмем более общий случай с r_{ij}^{-2v} , где v — положительное целое или полуцелое.

Напрашивающееся обобщение очевидно: всегда можно записать выражение, аналогичное (13.4.3). Единственное различие состоит в том, как определять коэффициенты: так называемые полиномы Гегенбауэра записываются следующим образом:

$$r_{ij}^{-2v} = r_i^{-2v} [1 - 2hx + h^2]^{-v} = r_i^{-2v} \sum_{n=0}^{\infty} C_n^v(x) h^n. \quad (13.4.5)$$

* Есть русский перевод: Э.Т. Уиттекер, Дж. Н. Ватсон. Курс современного анализа. Т. 1, 2. — М.: ГИФМЛ, 1963. Прим. перев.

Формула (13.4.3) оказывается частным случаем (13.4.5), соответствующим $v = 1/2$.

Таким образом, получаем соотношение связи между полиномами Лежандра и Гегенбауэра:

$$C_n^{1/2}(x) = P_n(x). \quad (13.4.6)$$

Мы будем пользоваться также присоединенными полиномами Гегенбауэра и Лежандра. Их определения таковы:

$$C_n^{v,m}(x) = (1 - x^2)^{m/2} (d^m/dx^m) C_n^v(x);$$

$$P_n^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} (d^m/dx^m) P_n(x). \quad (13.4.7)$$

Кроме того, имеем соотношение:

$$C_n^{1/2,m}(x) = P_n^m(x). \quad (13.4.8)$$

Список нескольких первых полиномов Гегенбауэра приводится в приложении к этой главе.

Есть целый ряд задач, когда необходимо выразить все входящие в (13.4.5) величины в полярных координатах частиц (r_i, θ_i, φ_i). Чтобы получить удобную формулу, необходимо выразить r_{ij} через полиномы Гегенбауэра от косинусов соответствующих полярных углов. Это становится возможным при использовании дополнительной теоремы о полиномах Гегенбауэра (см. приложение к данной главе). Тогда уравнение (13.4.5) дает:

$$r_{ij}^{-2v} = r_i^{-2v} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \frac{(2m+2v-1)(2v-2)!(n-m)!}{(n+m+2v-1)!} \left(\frac{r_j}{r_i} \right)^n \times$$

$$\times C_n^{v,m}(\cos \theta_i) C_n^{v,m}(\cos \theta_j) C_m^{v-1/2}[\cos(\varphi_i - \varphi_j)]. \quad (13.4.9)$$

Здесь $C_n^{v,m}$ — присоединенные полиномы Гегенбауэра.

Мы будем называть эту формулу одноцентровым разложением по полиномам Гегенбауэра. Она является обобщением так называемого разложения Ньюмана в электростатике.

При решении задач о силах межмолекулярного взаимодействия обычно предпочитают пользоваться иной системой координат, показанной на рис. 13.4.1, б. Если атомы i и j принадлежат к различным молекулам, то тогда каждому из них соответствует самостоятельная координатная система. С использованием описанных в приложении методов получаем из (13.4.9) такое соотношение:

$$r_{ij}^{-2v} = r_i^{-2v} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n (-1)^{n+m} \alpha_{nkm}^{(v)} \frac{d_A^n d_B^k}{r^{n+k}} \times$$

$$\times C_n^{v,m}(\cos \theta_i) C_k^{v,m}(\cos \theta_j) C_m^{v-1/2}[\cos(\varphi_i - \varphi_j)]; \quad (13.4.10)$$

$$\alpha_{nkm}^{(v)} = (2v - 2)! \frac{(n + k + 2v - 1)!}{(n + m + 2v - 1)!(k + m + 2v - 1)!} (2m + 2v - 1);$$

$$\mu' = \min(k, n). \quad (13.4.11)$$

Это наиболее общее "двухцентровое" разложение r_{ij}^{-2v} по полиномам Гегенбауэра, которое и представляет, по существу, решение нашей проблемы. Однако мы не будем использовать его в такой форме, а заменим полиномы Гегенбауэра на полиномы Лежандра, которые более удобны в приложениях, в основном из-за их ортогональности. Поэтому имеем окончательно следующее выражение:

$$r_{ij}^{-2v} = r_i^{-2v} \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{s=0}^{\infty} \sum_{n=t}^{\infty} \sum_{k=s}^{\infty} \sum_{m=0}^{\mu} (-1)^{n+m} \alpha_{nkm}^{(v)} \times$$

$$\times \beta_{nktm}^{(v)} \frac{d_A^n d_B^k}{r^{n+k}} P_t^m(\cos \theta_i) P_s^m(\cos \theta_j) \cos m(\varphi_i - \varphi_j);$$

$$\mu = \min(t, s); \quad (13.4.12)$$

$$\beta_{nktm}^{(v)} = [\Gamma(m + v - 1/2)/\Gamma(v - 1/2) m!] \alpha_{nt} \alpha_{ks}; \quad (13.4.13)$$

$$\alpha_{nt}^{(v)} = \begin{cases} = \frac{2t+1}{(v-1)!} \sum_{\lambda=0}^{(n-t)/2} (-1)^{\lambda} \frac{2^{n+t-2\lambda} [(n+t-2\lambda)/2]! (n+v-\lambda-1)!}{[(n-t-2\lambda)/2]! (n+t+1-2\lambda)! \lambda!} & \text{при } n-t=2p; \\ = 0 & \text{при } \begin{cases} n-t=2p+1 \\ n-t < 0. \end{cases} \end{cases} \quad (13.4.14)$$

Это и есть наша основная формула. Ниже приводятся численные значения первых коэффициентов разложения для $v=3$ и $v=6$ (что соответствует потенциалу (6-12) Леннарда-Джонса); следует подчеркнуть, что ряд сходится только при $d_A < r$, $d_B < r$ (см. рис. 13.4.1, б):

$v=3$	$v=6$	$v=3$	$v=6$
$\alpha_{n00} = \alpha_{0k0} = 1^*$		$\alpha_{40}^{(3)} = 14$	$\alpha_{40}^{(6)} = 1001/5$
$\alpha_{220}^{(3)} = 12/7$	$\alpha_{220}^{(6)} = 35/26$	$\alpha_{22}^{(3)} = 16$	$\alpha_{22}^{(6)} = 56$
$\beta_{nktso}^{(v)} = \alpha_{nt}^{(v)} \alpha_{ks}^{(v)**}$			
$\alpha_{00}^{(3)} = 1$	$\alpha_{00}^{(6)} = 1$	$\alpha_{33}^{(3)} = 32$	$\alpha_{33}^{(6)} = 896/5$
$\alpha_{20}^{(3)} = 5$	$\alpha_{20}^{(6)} = 22$	$\alpha_{44}^{(3)} = 768/7$	$\alpha_{44}^{(6)} = 2304/5$

* Для любых n, k, v . ** Для любых n, k, t, s, v .

Обсудим основные особенности этой формулы. Во-первых, она содержит ряд центральных членов, что соответствует $t=s=m=0$. Точное выражение таково:

$$r^{-2v} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_{nk0}^{(v)} \beta_{nk000}^{(v)} (d_A^n d_B^k / r^{n+k}). \quad (13.4.15)$$

Здесь n и k должны быть одинаковыми целыми числами, в противном случае β_{nk000} есть нуль (см. 13.4.13 и 13.4.14 при $t=s=0$).

Первые нецентральные члены записываются следующим образом (для заданных n, k при разложении $\cos(\varphi_i - \varphi_j)$ и замене $P_1(\cos \theta)$ на $\cos \theta$, а также $P_1^1(\cos \theta)$ на $\sin \theta$):

$$\begin{aligned} & \cos \theta_i + \cos \theta_j + \cos \theta_i \cos \theta_j + \\ & t=1, j=m=0 \quad s=1, t=m=0 \quad t=s=1, m=0 \\ & + \sin \theta_i \cos \varphi_i \sin \theta_j \cos \varphi_j + \sin \theta_i \sin \varphi_i \sin \theta_j \sin \varphi_j. \end{aligned} \quad (13.4.16)$$

$t=s=m=1$

Каждому значению n и k [$(n+k) \geq 1$] соответствует нецентральный член вышеописанной формы. Каждый нецентральный член заданной формы (т.е. при фиксированных значениях t, s, m) умножается на ряд по степеням d/r , начиная со степени, равной $\max(t, s)$. Последующие нецентральные члены могут быть разложены аналогичным образом.

13.5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ СИММЕТРИЧНЫМИ МНОГОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Теперь, когда мы располагаем удобным разложением r_{ij}^{-2v} , можно пойти дальше и установить закон взаимодействия многоатомных молекул [Балеску, 1956].

Мы воспользуемся моделью, полностью соответствующей допущениям 13.3. Таким образом, центры взаимодействия располагаются на атомах, входящих в состав молекул. Это и в самом деле приближение: с таким же успехом мы могли расположить эти центры на валентных электронах. Во всяком случае, наша модель правильно учитывает симметрию молекулы. Поэтому основные выводы этого раздела будут правильными и при дальнейших уточнениях модели.

Чтобы провести точные расчеты, предположим, что взаимодействия между атомами различных молекул определяются потенциалом (6-12) Леннарда-Джонса. Тогда можно записать [см. (13.3.1)]:

$$\varepsilon = \varepsilon^* (r^{*12} \sum_{i,j} r_{ij}^{-12} - 2 r^{*6} \sum_{i,j} r_{ij}^{-6}), \quad (13.5.1)$$

где ε^* и r^* — параметры взаимодействия периферийных атомов. Суммирование проводится по всем парам атомов, принадлежащим различным молекулам, всего таких пар будет n^2 (здесь и дальше мы будем

рассматривать только взаимодействия между молекулами одинаковой геометрической формы). Это сделано с целью упрощения записи, но легко обобщить рассуждения на случай молекул произвольной формы.

Подчеркнем, что (13.5.1) справедливо только для симметричных молекул. В уравнении подразумевается, что параметры ε^* , r^* одни и те же для всех периферийных атомов. Если это так, то межатомные расстояния окажутся равными и молекула будет иметь правильную форму. Общее соотношение для несимметричных молекул таково:

$$\varepsilon = \sum_{i,j} (\varepsilon_{ij}^* r_{ij}^{*12} r_{ij}^{-12} - 2 \varepsilon_{ij}^* r_{ij}^{*6} r_{ij}^{-6}), \quad (13.5.2)$$

и выводы, сделанные в данной главе, теряют силу. В частности, очень большое значение приобретают центральные члены.

Возвращаясь к (13.5.1), подставим в это соотношение (13.4.12) и произведем суммирование по i, j .

Во-первых, имеем центральный член; поскольку он не зависит от i и j , то равен ряду (13.5.15), умноженному на n^2 .

Таким образом, это слагаемое останется неизменным, какой бы ни была форма и структура молекул (см. обсуждение ниже).

Напротив, структура будет наиболее существенным образом влиять на центральные члены. Перейдем к обсуждению некоторых специальных случаев.

Неполярные двухатомные молекулы. Это, безусловно, простейший случай. Достаточно взглянуть на рис. 13.5.1, чтобы понять простые соотношения между координатами атомов в молекуле

$$\cos \theta_1 = -\cos \theta_2; \quad \cos \varphi_1 = -\cos \varphi_2; \quad \sin \varphi_1 = -\sin \varphi_2. \quad (13.5.3)$$

Легко убедиться, что $\sum_i \cos \theta_i = \sum_i \sin \theta_i \sin \varphi_i = \sum_i \sin \theta_i \cos \varphi_i = 0$. Обобщая, можно утверждать, что все суммы по нечетным функциям $\cos \theta_i$,

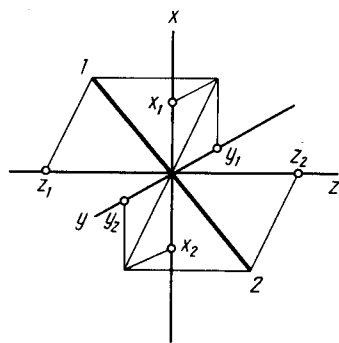


Рис. 13.5.1. Система координат для двухатомной молекулы

$\cos \varphi_i$ или $\sin \varphi_i$ равны нулю. Поэтому можно записать следующие соотношения:

$$\sum_i P_{2k+1}(\cos \theta_i) = \sum_i P_{2k+1}^q(\cos \theta_i) \begin{cases} \sin q \varphi_i \\ \cos q \varphi_i \end{cases} = 0 \quad (13.5.4)$$

и, за счет симметрии молекулы

$$\sum_{(i,j)} r_{ij}^{-2v} = r^{-2v} \sum_{(i,j)} \sum_t \dots \sum_m \alpha_{nkm}^{(v)} \beta_{nktsm}^{(v)} \frac{d_A^n d_B^k}{r^{n+k}} \times P_{2t}^m(\cos \theta_i) P_{2s}^m(\cos \theta_j) \cos m(\varphi_i - \varphi_j). \quad (13.5.5)$$

Нас в основном будет интересовать влияние нецентральных членов. Чтобы подчеркнуть это, запишем

$$\sum_{(i,j)} r_{ij}^{-2v} = 4r^{-2v} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \gamma_{nk}^{(v)} \frac{d_A^n d_B^k}{r^{n+k}} + 0[(d/r)^2] f(\theta, \varphi) \right] \quad (13.5.6)$$

$$\gamma_{nk}^{(v)} \equiv \alpha_{nk0}^{(v)} \beta_{nk00}^{(v)}.$$

Первый нецентральный член порядка $(d/r)^2$; линейный по d/r член отсутствует. Таким образом, даже если вкладом от нецентральных взаимодействий нельзя пренебречь, все же он достаточно мал (меньше, например, чем для несимметричных молекул, где линейные по d/r члены будут сохраняться).

Симметричные тетраэдры. В начале мы должны оценить суммы $X = \sum_i \cos \theta_i$; $Y = \sum_i \sin \theta_i \cos \varphi_i$ и $Z = \sum_i \sin \theta_i \sin \varphi_i$. Углы θ_i, φ_i не являются независимыми. Связь между ними устанавливается соотношением (13.5.7), отражающим факт постоянства угла ω между двумя ребрами правильного тетраэдра. Тогда можно рассмотреть элемент сферы, вырезанный соответствующим трехгранным углом (рис. 13.5.2) и записать

$$\begin{aligned} & \cos \theta_r \cos \theta_s + \sin \theta_r \sin \theta_s \cos \varphi_r \cos \varphi_s + \\ & + \sin \theta_r \sin \theta_s \sin \varphi_r \sin \varphi_s \begin{cases} = \cos \omega, & \text{если } r \neq s \\ = 1, & \text{если } r = s \end{cases} \end{aligned} \quad (13.5.7)$$

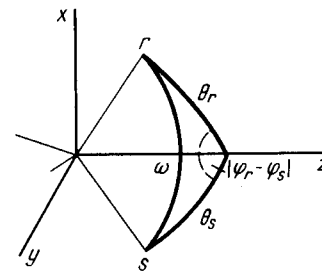


Рис. 13.5.2. Угол между двумя гранями тетраэдра

Индексы r, s относятся к атомам одного и того же тетраэдра. Положим теперь $r = 1$ и сложим уравнения (13.5.7), соответствующие $s = 1, 2, 3, 4$. Затем будем считать $r = 2$ и повторим процедуру. В результате получим:

$$X \cos \theta_1 + Y \sin \theta_1 \cos \varphi_1 + Z \sin \theta_1 \sin \varphi_1 = 1 + 3 \cos \omega;$$

$$X \cos \theta_2 + Y \sin \theta_2 \cos \varphi_2 + Z \sin \theta_2 \sin \varphi_2 = 1 + 3 \cos \omega.$$

Третье независимое соотношение получается повторением вышеописанных операций при $r = 3, 4$ и сложением четырех результирующих уравнений: $X^2 + Y^2 + Z^2 = 4(1 + 3 \cos \omega)$.

Соображения симметрии требуют, чтобы для тетраэдра $\cos \omega = -(1/3)$. (Этот результат легко доказывается с использованием сферической тригонометрии). Первые части наших трех уравнений оказываются тождественно равными нулю, и система допускает только тривиальное решение.

Основанный на дополнительной теореме Лежандра¹ расчет показывает, что сумма $\sum_i P_2(\cos \theta_i) = \sum_i P_2^1(\cos \theta_i) \cos \varphi_i = \sum_i P_2^1(\cos \theta_i) \sin \varphi_i = \sum_i P_2^2(\cos \theta_i) \sin 2\varphi_i = \sum_i P_2^2(\cos \theta_i) \cos 2\varphi_i$ равны нулю. Первый ненулевой нецентральный член равен $(d/r)^3 \sum_{i,j} [P_3(\cos \theta_i) - P_3(\cos \theta_j)]$. Таким образом, из-за симметрии тетраэдра выполняется:

$$\sum_{(i,j)} r_{ij}^{-2v} = 16 r^{-2v} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \gamma_{nk}^{(v)} \frac{d_A^n d_B^k}{r^{n+k}} + 0 \left[(d/r)^3 \right] g(\theta, \varphi) \right]. \quad (13.5.8)$$

Мы видим, что нецентральные члены дают весьма малый вклад, и поэтому подобные молекулы можно считать почти сферически-симметричными.

Симметричные октаэдры. Можно повторить проведенные выше расчеты и показать, что в случае октаэдрической симметрии не только P_1 и P_2 , но и суммы комбинаций от полиномов Лежандра третьей степени также должны быть равны нулю. Первым ненулевым нецентральный членом теперь будет $(d/r)^4 \sum_{i,j} [P_4(\cos \theta_i) + P_4(\cos \theta_j)]$. Взаимодействие между двумя октаэдрами будет описываться уравнением:

$$\sum_{i,j} r_{ij}^{-2v} = 36 r^{-2v} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \gamma_{nk}^{(v)} \frac{d_A^n d_B^k}{r^{n+k}} + 0 \left[(d/r)^4 \right] h(\theta, \varphi) \right]. \quad (13.5.9)$$

Поэтому, как и следовало бы ожидать на основании чисто интуитив-

ных соображений, в случае молекул – октаэдров степень приближения к сферической симметрии оказывается еще большей.

Для удобства проведения численных расчетов дадим точные выражения для первых членов ряда:

$$\begin{aligned} \varepsilon = n^2 \varepsilon^* \{ & (r^*/r)^{12} [1 + 22(d_A^2 + d_B^2)/r^2 + (1001/5)(d_A^4 + d_B^4)/r^4 + \\ & + (8470/13)(d_A^2 d_B^2)/r^4] - 2(r^*/r)^6 [1 + 5(d_A^2 + d_B^2)/r^2 + \\ & + 14(d_A^4 + d_B^4)/r^4 + (300/7)d_A^2 d_B^2/r^4] \} + \\ & \left\{ \begin{aligned} & \varepsilon^* \sum_{i,j}^D \{ 56(r^*/r)^{12} - 32(r^*/r)^6 \} \{ (d_A/r)^2 P_2(\cos \theta_i) + \text{двухатомная} \\ & + (d_B/r)^2 P_2(\cos \theta_j) \} \text{молекула} \\ & + \varepsilon^* \sum_{i,j}^T \{ (896/5)(r^*/r)^{12} - 64(r^*/r)^6 \} \{ (d_A/r)^3 P_3(\cos \theta_i) - \text{тетраэдр} \\ & - (d_A/r)^3 P_3(\cos \theta_j) \} \\ & + \varepsilon^* \sum_{i,j}^0 \{ (2304/5)(r^*/r)^{12} - (1536/7)(r^*/r)^6 \} \{ (d_A/r)^4 P_4(\cos \theta_i) + \text{октаэдр} \\ & + (d_B/r)^4 P_4(\cos \theta_j) \} \}. \end{aligned} \right. \quad (13.5.10) \end{aligned}$$

Вывод, который можно сделать на основании приведенных результатов, отражает тот факт, что нецентральные члены вносят весьма малый вклад во взаимодействия симметричных многоатомных молекул, осо-

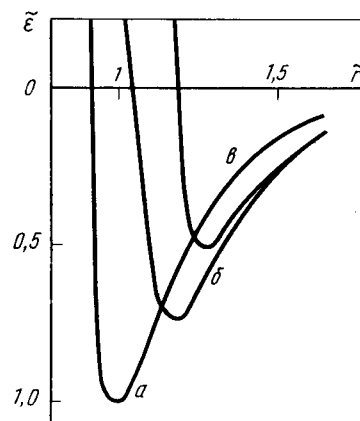


Рис. 13.5.3. Модифицированный потенциал Леннарда-Джонса при взаимодействии: а — двух молекул вещества сравнения, четыре однотипных атома располагаются в одной точке; б — двух тетраэдрических молекул, центральные члены взяты с точностью до $(d/r)^2$; в — двух октаэдрических молекул, центральные члены взяты с точностью до $(d/r)^4$, в данном примере $d = 0,37$.

¹ См. [Маргенау и Мерфи, 1943].

бенно при достаточно низких плотностях, когда среднее значение d/r мало.

С другой стороны, "центральное" слагаемое сильно видоизменяется по сравнению с законом (6 – 12). Этому обстоятельству можно дать интересное объяснение, если учесть, что это слагаемое в точности описывает взаимодействие между двумя сферами (радиусов d_A и d_B) с равномерной плотностью покрытыми взаимодействующими центрами. Поэтому Питцеру и удалось, воспользовавшись такой простой моделью, получить правильное первое приближение для центрального притягивательного члена (13.5.10).

На рис. 13.5.3 показано, как модифицируется потенциал Леннарда-Джонса в случае взаимодействия гипотетических молекул, состоящих из четырех располагающихся в одной точке атомов, а также тетраэдров. Основное изменение связано с отталкивательным членом, очень круто растущим по сравнению с притягивательным на малых расстояниях. В результате минимум энергии оказывается гораздо меньше по абсолютной величине. Это подтверждается выводом Гаманна и Ламберта, а также обсуждавшимся в 13.2 результатом Бомеса.

Недостаток рядов (13.5.10) заключается в их плохой сходимости, поэтому для получения правильных результатов требуется удерживать члены до четвертого порядка включительно. Однако грубая оценка получается уже с членами $(d/r)^2$; она позволяет правильно предсказать направление изменений.

Следующее замечание касается записи закона взаимодействия в приведенной форме. Вводя безразмерные величины

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon/\epsilon^*, \quad \tilde{r} = r/r^*, \quad \tilde{d} = d/r^*, \quad (13.5.11)$$

а также приведенные переменные (13.3.3), можно переписать (13.5.10) для случая $A = B$ в виде:

$$\tilde{\epsilon} = n^2 \{ \tilde{r}^{-12} [1 + 44(\tilde{d}/\tilde{r})^2 + \dots] - 2\tilde{r}^{-6} [1 + 10(\tilde{d}/\tilde{r})^2 + \dots] + f(\tilde{r}, \tilde{d}, \theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j) \}. \quad (13.5.12)$$

В результате все переменные стали безразмерными. Расчет статистической суммы и уравнения состояния показывает, что приведенное уравнение состояния имеет вид:

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}, \tilde{d}, n) \quad (13.5.13)$$

что совпадает с (13.3.4).

Рассмотрим теперь некоторые приложения (13.5.10).

13.6. СВОЙСТВА ЧИСТЫХ ГЛОБУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Если удерживать только центральные члены, то второй вириальный коэффициент легко рассчитывается из общего закона взаимодействия (13.5.10). Здесь мы дадим только основные особенности такого расчета [Балеску, 1956].

Если сопоставить вторичные вириальные коэффициенты вещества сравнения (с четырьмя атомами, локализованными в одной точке) и реального соединения с тетраэдрическими глобулярными молекулами, то можно обратить внимание на два обстоятельства:

1. *Смещение результата в сторону больших положительных значений.* Это связано со смещением минимума потенциальной кривой, что обсуждалось в предыдущем разделе. Ясно, что реальный газ имеет больший "коволум", чем газ – вещество сравнения. Этот эффект появления дополнительных отталкивательных сил имеет очень большое значение.

2. *Некоторое искажение кривой $\tilde{B}(\tilde{T})$.* Данный эффект связан с различиями кривизны потенциала (6 – 12) и точного выражения (обсуждение см. ниже).

Параметры ϵ^* и r^* могут быть определены из экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту [Балеску, 1956]. Расчет этих параметров для атомов F и CF_4 показывает, что $r_F^* = r_{Ne}^*$, однако $\epsilon_F^* = 0,5\epsilon_{Ne}^*$. Атомы фтора примерно того же размера, что и Ne, однако Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия оказываются гораздо меньше.

Точный расчет других свойств гораздо более затруднителен. Однако получить представление о качественном изменении основных физических свойств можно, если учесть, что основным эффектом возмущения оказывается смещение минимума на потенциальной кривой. Поэтому истинный потенциал (рассчитанный вплоть до членов $\sim d^2$)

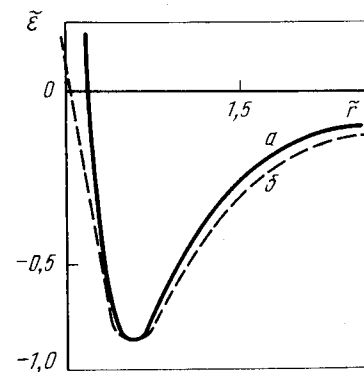


Рис. 13.6.1. Приведенный потенциал Леннарда-Джонса для случая взаимодействия двух тетраэдрических молекул: а – взаимодействие определяется центральными членами в форме (13.5.10), взятыми с точностью до $(d/r)^2$; б – приведенный потенциал Леннарда-Джонса

можно аппроксимировать потенциалом (6 – 12) с теми же координатами точки минимума. Это означает, что параметры становятся функциями. Численные расчеты приводят к таким результатам:

$$\varepsilon_{\min} = \varepsilon^* (1 - 1,9 \tilde{d}^2); \quad r_{\min} = r^* (1 + 1,2 \tilde{d}^2). \quad (13.6.1)$$

Из рис. 13.6.1 следует, что кривизна кривой истинного потенциала больше, чем подгоночной (6 – 12) кривой, что является следствием больших значений как притягивательного, так и отталкивательного членов в окрестностях минимума.

Сопоставим теперь температуры плавления и критические точки глобулярного раствора и определенного выше вещества сравнения. Если учитывать смещение минимума в форме (13.6.1), то для приведенной температуры (kT/δ^*) плавления или для приведенной критической температуры получим:

$$\tilde{T} = \tilde{T}^0 (1 - 1,9 \tilde{d}^2). \quad (13.6.2)$$

Аналогичные соотношения можно вывести для приведенных объемов или давлений в соответствующих точках.

Чтобы сопоставить нашу теорию с экспериментальными данными, мы поступим следующим образом. Рассмотрим ряд веществ CCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 . В качестве вещества сравнения выберем аргон, электронная структура которого очень похожа на связанный ковалентной полярной связью атом хлора. Будем считать, что $\varepsilon_{\text{Cl}}^* = \beta \varepsilon_{\text{Ar}}^*$. С учетом этих допущений соотношение (13.6.2) дает:

$$(T_m/15 T_{m\text{Ar}}) = \beta (1 - 1,9 \tilde{d}^2), \quad (13.6.3)$$

где $\tilde{d} = d/r_{\text{Ar}}^*$.

T_m обозначает точку плавления (или критическую температуру) глобулярного вещества, а $T_{m\text{Ar}}$ – соответствующую температуру аргона. Множитель 16 отвечает 4×4 взаимодействиям.

Строя теперь на основании экспериментальных данных кривую зависимости $T/16 T_A$ от \tilde{d}^2 , получаем такую же кривую, как на рис. 13.3.2. Чтобы определить β , экстраполируем прямую к значению $\tilde{d}^2 = 0$. Поскольку число экспериментальных точек невелико, можно дать лишь такую оценку для β : $0,25 < \beta < 0,50$. Выбирая $\beta = 0,33$, получим для тангенса угла наклона в начальной точке ($-1,9\beta$), что приблизительно соответствует результату экстраполяции.

Во всяком случае, мы видим, что нельзя принять $\varepsilon_{\text{Ar}}^* = \varepsilon_d^*$. Этот результат подтверждает данные расчета, проведенного с использованием второго вириального коэффициента.

¹ Используемый здесь параметр β не следует путать с $\beta = 1/kT$.

В работах [Траппанье, 1931, 1952] (см. 13.3) принималось, что потенциальная кривая связанных одновалентных атомов ничем не отличается от таковой для инертных газов. Это, однако, неправильно. В рассуждениях же Траппанье это ничего не меняет, поскольку он использовал только отношение $\varepsilon_A^*/\varepsilon_B^*$, так что множитель β в окончательной формуле сокращается.

Нам остается понять происхождение минимума на критической кривой. Его нельзя объяснить с помощью развитой выше простой теории, поскольку пределы ее применимости ограничиваются малыми значениями \tilde{d} . Однако можно сделать некоторые качественные выводы. Мы видели, что при больших значениях \tilde{d}^2 увеличивается роль нецентральных сил. Возвращаясь опять к рис. 12.3.1, видим, что при малых \tilde{d} обладающие почти сферической симметрией молекулы вращаются сравнительно легко; точка перехода к полностью свободному вращению приходится уже на твердую фазу. Для того чтобы развести молекулы на большие расстояния, не нужно большого количества энергии, поэтому теплота плавления (а значит, и точка плавления) будут небольшими. Однако при больших \tilde{d} препятствующий свободному вращению потенциальный барьер становится очень значительным: молекулы как бы "проникают" друг в друга. Необходимая для плавления энергия становится больше, точка плавления и критическая температура повышаются, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

Наконец, необходимо понять причину противоположного поведения двухатомных неполярных молекул. Здесь первый ненулевой нецентральный член (13.5.6) имеет большее значение, чем для молекул с тетраэдрической координацией. Если рассчитать средний вклад такого члена, он оказывается "притягивательным". Поэтому возникает тенденция к углублению потенциального минимума. Если этот эффект компенсирует уменьшение вклада центральных сил, что возможно при высоких плотностях, то тогда действительно будет наблюдаться уменьшение T_m и \tilde{d} .

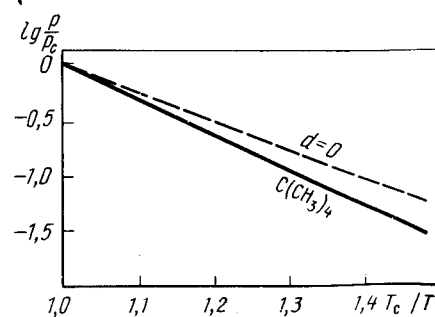


Рис. 13.6.2. Отклонение давления пара неопентана от значений, характерных для вещества, подчиняющегося классической теореме о соответственных состояниях ($\tilde{d} = 0$) [Питцер, 1955]

Подчеркнем еще раз, что использование подгоночного (6 – 12) – потенциала может лишь дать общую тенденцию смещения фазовой диаграммы с изменением \tilde{d} . Однако мы уже видели, что дополнительно происходит и ее легкое искажение.

Этот эффект обусловлен разницей в кривизнах подгоночной и истинной потенциальных кривых. Прямым его следствием является уменьшение энтропии конденсированных фаз. Эта особенность впервые отмечена в работе [Питцер, 1955]. Таким образом, для глобулярного вещества энтропия испарения должна быть больше, чем для одноатомных молекул (рис. 13.6.2). Это, в свою очередь, приводит к более быстрому изменению давления пара с температурой (поскольку $dp/dT = \Delta S_{\text{vap}}/\Delta V$).

13.7. СМЕСИ ГЛОБУЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ

Модификация потенциала (6 – 12) привносит в решение некоторые специфические особенности. Как правило, в таких случаях производится подгонка потенциала Леннард-Джонса под экспериментальные данные и определение параметров δ и ρ , как если бы молекулы изучаемого вещества имели строгую сферическую симметрию. Эта процедура обычно дает неплохие результаты. Тем не менее интересно исследовать, к каким изменениям в избыточных функциях приводит внесение возмущений в потенциал типа (6 – 12).

Аналогично гл. 9 – 10, определим средний потенциал, оказывающий воздействие на молекулу А в смеси. Проводя разложение (13.5.10) центральных членов вплоть до $(d/r)^2$ и вводя формальный параметр d_{AB} (определение см. ниже; см. также 10.2.1), можем записать:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_A \rangle = & x_A \epsilon_{AA} + x_B \epsilon_{AB} = x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} r^{-12} - 2 x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} r^{-6} + \\ & + 44 x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} d_{AA}^2 r^{-14} - 20 x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} d_{AA}^2 r^{-8} + \\ & + x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12} r^{-12} - 2 x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6} r^{-6} + 44 x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12} d_{AB}^2 r^{-14} - \\ & - 20 x_B \epsilon_{AB}^* d_{AB}^2 r^{-8}. \end{aligned} \quad (13.7.1)$$

Отсюда мы видим, что вводя средние параметры $\langle \epsilon_A^* \rangle$, $\langle v_A^* \rangle$ и расстояние $\langle d_A \rangle$, невозможно придать $\langle \epsilon_A \rangle$ ту же форму, что и в случае чистого компонента. Запишем:

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_A \rangle = & \langle \epsilon_A^* \rangle \langle r_A^* \rangle^{12} r^{-12} - 2 \langle \epsilon_A^* \rangle \langle r_A^* \rangle^6 \langle d_A^* \rangle^2 r^{-8} + \\ & + 44 \langle \epsilon_A^* \rangle \langle r_A^* \rangle^{12} \langle d_A^* \rangle^2 r^{-14} - 20 \langle \epsilon_A^* \rangle \langle r_A^* \rangle^6 \langle d_A^* \rangle^2 r^{-8}, \end{aligned} \quad (13.7.2)$$

где введен дополнительный параметр $\langle d_A^* \rangle$.

Сопоставим коэффициенты при одинаковых степенях r в (13.7.1) и (13.7.2). В результате получим четыре уравнения, которые совместно при $\langle d_A \rangle^2 \neq \langle d_A^* \rangle^2$:

$$\begin{aligned} \langle d_A \rangle^2 = & (x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} d_{AA}^2 + x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12} d_{AB}^2) / (x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + \\ & + x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}); \\ \langle d_A^* \rangle^2 = & (x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} d_{AA}^2 + x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6} d_{AB}^2) / (x_A \epsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + \\ & + x_B \epsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6}). \end{aligned} \quad (13.7.3)$$

Аналогичные соотношения справедливы и для компонента В; $\langle \epsilon_A^* \rangle$ и $\langle r_A^* \rangle$ определяются так же, как и в (10.2.6), (10.2.7).

Поэтому мы вынуждены вводить в решение дополнительный параметр $\langle d_A^* \rangle$. Если же возникает необходимость учитывать аппроксимации более высокого порядка, соответственно требуется все больше таких параметров. Как следствие, мы уже не можем использовать теорию среднего поля в той форме, которая приведена в главах 9, 10. Чтобы оценить избыточные функции, следует воспользоваться какой-либо конкретной моделью жидкого состояния, например, ячейечной. Мы не будем делать этого из-за недостатка надежных экспериментальных данных и громоздкости выкладок.

Однако есть простой случай, когда $\langle d_A \rangle = \langle d_A^* \rangle$. Он имеет место, если $\epsilon_{AA}^* = \epsilon_{BB}^* = \epsilon^*$ и $r_{AA}^* = r_{BB}^* = r^*$. Вспоминая, что эти параметры характеризуют атомные взаимодействия (а не молекулярные, как в предыдущих главах), видим, что этот случай реализуется для системы $\text{CCl}_4 - \text{SiCl}_4$, где "на периферии" находятся одни и те же атомы хлора. Здесь появление избыточных функций связано с различием в значениях d . Уравнение (13.7.3) сразу показывает, что $\langle d_A \rangle^2$ и $\langle d_A^* \rangle^2$ имеют одно и то же значение:

$$\begin{aligned} \langle d_A^* \rangle^2 = \langle d_A \rangle^2 = & x_A d_{AA}^2 + x_B d_{AB}^2; \\ \langle d_B^* \rangle^2 = \langle d_B \rangle^2 = & x_B d_{BB}^2 + x_A d_{AB}^2. \end{aligned} \quad (13.7.4)$$

Точное определение параметра d_{AB} будет дано ниже.

В данном случае имеем такое выражение для конфигурационной суммы по состояниям (см. 10.1.2):

$$Q = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} (r^*)^{3N} q^N(\tilde{T}, \tilde{v}, \langle \tilde{d}_A \rangle) q^N(\tilde{T}, \tilde{v}, \langle \tilde{d}_B \rangle). \quad (13.7.5)$$

Теперь мы можем немедленно обобщить описанную в гл. 10 процедуру расчета избыточной свободной энергии:

$$\begin{aligned} \beta f^E = & \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial (\tilde{d}^2)^2} \right]_{AA} \frac{1}{r^{*2}} [x_A (\langle d_A \rangle^2 - d_{AA}^2) + x_B (\langle d_B \rangle^2 - d_{BB}^2)] + \\ & + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial (\tilde{d}^2)^2} \right]_{AA} \frac{1}{r^{*4}} [x_A (\langle d_A \rangle^2 - d_{AA}^2) + \\ & + x_B (\langle d_B \rangle^2 - d_{BB}^2)] + \dots \end{aligned} \quad (13.7.6)$$

Чтобы получить точное выражение для избыточной свободной энергии, необходимо оговорить еще два обстоятельства: во-первых, дать определение d_{AB} и, во-вторых, выяснить значение производных Q по \tilde{d}^2 .

Первая задача решается, если сопоставить формулы, описывающие взаимодействие между A и B через d_{AA} и d_{BB} (см. рис. 13.5.10) и те же формулы, но для двух идентичных гипотетических молекул с параметром

$$d_{AB}^{(2)} = (1/2)(d_{AA}^2 + d_{BB}^2).$$

Возьмем вначале притягивательные члены

$$r^{-6} + 5r^{-8}(d_{AA}^2 + d_{BB}^2) + 14r^{-10}(d_{AA}^4 + d_{BB}^4) + (300/7)r^{-10}(d_{AA}^2 d_{BB}^2). \quad (13.7.7)$$

Для одного компонента с характеристическим параметром d получаем

$$r^{-6} + 10d^2 r^{-8} + (496/7)d^2 r^{-10}. \quad (13.7.7')$$

Выберем теперь $d^2 = d_{AB}^{(2)} = (1/2)(d_{AA}^2 + d_{BB}^2)$. Подставляя в (13.7.7'), получаем:

$$r^{-6} + 5r^{-8}(d_{AA}^2 + d_{BB}^2) + (496/7)r^{-10}(d_{AA}^4 + d_{BB}^4) + (496/14)r^{-10}d_{AA}^2 d_{BB}^2. \quad (13.7.8)$$

Объединяя эти две формулы, легко показать, что (13.7.7) соответствует такому выражению:

$$r^{-6} + 10r^{-8}d_{AB}^{(2)} + (496/7)r^{-10}d_{AB}^{(4)}, \quad (13.7.9)$$

т.е. аналогично (13.7.7') для идентичных молекул при условии, что мы определим

$$d_{AB}^{(2)} = d_{AB}^{(02)} = (1/2)(d_{AA}^2 + d_{BB}^2); \\ d_{AB}^{(4)} = (1/4)(d_{AA}^2 + d_{BB}^2)^2 - 0,052 d_{AA}^4 \lambda^2, \quad (13.7.10)$$

где

$$\lambda = (d_{BB}^2 - d_{AA}^2)/d_{AA}^2. \quad (13.7.11)$$

Аналогичный расчет для отталкивательной части приводит к таким же результатам, но с несколько изменившимся коэффициентом при $d_{AB}^{(4)}$: $0,059 d_{AA}^4 \lambda^2$. Мы возьмем среднее значение и определим следующую величину, которую следует подставить в (13.7.9) вместо $d_{AB}^{(4)}$:

$$d_{AB}^{(4)} = (1/4)(d_{AA}^2 + d_{BB}^2)^2 - 0,055 d_{AA}^4 \lambda^2. \quad (13.7.12)$$

Определения (13.7.4), (13.7.11) и (13.7.12) позволяют переписать член в скобках (13.7.6) с привлечением параметра λ , характеризующего

различия в структуре молекул A и B . В (13.7.6) появляются величины $d_{AA}^{(2)}$, $d_{BB}^{(2)}$, $d_{AA}^{(4)}$, $d_{BB}^{(4)}$. С учетом (13.7.4) это означает, что $d_{AB}^{(2)}$ и $d_{AB}^{(4)}$ войдут в выражения для избыточных функций. Наш расчет показывает, таким образом, что в указанном выражении следует заменить $d_{AB}^{(2)}$ на арифметическое среднее $d_{AB}^{(2)}$, а $d_{AB}^{(4)}$ — на $d_{AB}^{(4)}$ из (13.7.12). Тогда сразу убеждаемся, что первый член в f^E равен нулю; слагаемое в скобках во втором члене равно $0,195 d_{AA}^4 x_A x_B \lambda^2$.

Оценим теперь производные $\ln Q$ по d_{AA}^2 для чистого компонента. Записав

$$\partial \ln Q / \partial (\tilde{d}^2) = -(\partial [\tilde{f}_{conf}/\tilde{T}] / \partial \tilde{T}) (\partial \tilde{T} / \partial \langle \tilde{d}^2 \rangle)$$

и используя (13.6.1), получаем приближенную формулу:

$$-[\partial / \partial (\tilde{d}^2)] (\tilde{f}_{conf}/\tilde{T}) = -1,9 (\tilde{T}^0/\tilde{T}^2) \tilde{e}_{conf}; \quad (13.7.13)$$

$$-\frac{\partial^2}{\partial (\tilde{d}^2)^2} \left(\frac{\tilde{f}_{conf}}{\tilde{T}} \right) = \left[-2(1,9)^2 \frac{\tilde{T}^{02}}{\tilde{T}^3} + 1,9 \frac{1}{\tilde{T}^2} \right] \tilde{e}_{conf} - 1,9 \frac{\tilde{T}^0}{\tilde{T}^2} \tilde{c}_{v conf}. \quad (13.7.14)$$

В предположении $\tilde{T}^0 = \tilde{T} = 1$ и пренебрегая членами с \tilde{c}_v , получаем грубую оценку порядка величины (13.7.14):

$$-(\partial^2 / \partial (\tilde{d}^2)^2) (\tilde{f}_{conf}/\tilde{T}) \approx -6 \tilde{e}_{conf}. \quad (13.7.15)$$

Объединяя результаты предыдущих расчетов, можем записать (13.7.6) в следующей приближенной форме:

$$\beta f^E \approx -0,59 x_A x_B \tilde{e}_{AA}^{conf} \tilde{d}_{AA}^4 \lambda^2. \quad (13.7.16)$$

Мы можем теперь провести сравнение полученного результата с экспериментальными данными по избыточным свободным энергиям растворов системы $\text{CCl}_4 - \text{SiCl}_4$ при 25°C [Вуд, 1937]. При $x_A = x_B = 0,5$ имеем $g^E = 20$ кал/моль (83,6 Дж/моль).

Будем использовать значения межатомных расстояний, приведенные в работе [Полинг, 1948]: $d_{\text{CCl}_4} = 1,76 \text{ \AA}$, $d_{\text{SiCl}_4} = 2,00 \text{ \AA}$, что дает $\lambda = 0,29$. Принимая $r_{\text{Cl}}^* \approx r_{\text{Ar}}^* = -3,83 \text{ \AA}$ [Траппанье, 1952], имеем $\tilde{d}_{\text{CCl}_4} = 0,04$; наконец, считая $h_{\text{CCl}_4} = -40$, получаем при нулевом давлении такую оценку: $g_{\text{(расч)}}^E = 16$ кал/моль (66,9 Дж/моль).

Несмотря на приближенный характер результатов (ϵ_{Cl}^* лежит в интервале от 2 до 4), получено разумное согласие с экспериментальными данными.

Основная цель данной главы состояла в освещении важного вопроса взаимосвязи между геометрической симметрией молекул и симметрией межмолекулярных взаимодействий [Балеску, 1956]. Существование такой взаимосвязи позволило нам показать следующее:

1. Вклад нецентральных взаимодействий уменьшается в ряду "двухатомные молекулы – тетраэдры – октаэдры".

2. При малых плотностях этим вкладом смело можно пренебречь во всех перечисленных случаях.

3. По сравнению с потенциалом точечных молекул центральные взаимодействия для реальной системы существенно изменяются, что проявляется в двух эффектах; а) смещение минимума потенциальной кривой в сторону больших положительных значений ϵ и g ; б) увеличение кривизны в точке минимума.

4. Макроскопические изменения приводят к таким эффектам: а) общее смещение диаграммы состояния в приведенных переменных; б) некоторое ее искажение.

5. Изложенный в этой главе метод может быть обобщен на случай многокомпонентных систем. Однако здесь необходимо еще много поработать.

Приложение А. Некоторые сведения о полиномах Гегенбауэра

Полиномы Гегенбауэра естественным образом возникают при разложении произвольной обратной степени расстояния в ряд по угловым переменным. Такая задача часто возникает при описании сил межмолекулярного взаимодействия, которые практически всегда выражаются через r^{-n} , где n – некоторая степень. Поэтому смело можно утверждать, что в этой области полиномы Гегенбауэра имеют такое же большое значение, как и полиномы Лежандра в электростатике.

Эти функции были определены в 13.4 основного текста в виде разложения:

$$(1 - 2hx + h^2)^{-v} = \sum_{n=0}^{\infty} C_n^v(x) h^n. \quad (13.A.1)$$

Целесообразно привести точные выражения для этих функций:

$$C_n^v(x) = \sum_p (-1)^p \frac{(n+v-p-1)!}{p!(v-1)!(n-2p)!} (2x)^{n-2p}. \quad (13.A.2)$$

Присоединенные полиномы Гегенбауэра $C_n^{v,m}(x)$ по аналогии с P_n^m определяют соотношением:

$$C_n^{v,m}(x) = (1-x^2)^{m/2} (d^m/dx^m) C_n^v(x). \quad (13.A.3)$$

Ниже приводятся первые полиномы Гегенбауэра* для $v=3$ и $v=6$ при $n=0, 1, 2, 3$:

$C_1^3 = 6 \cos \theta$	$C_1^6 = 12 \cos \theta$
$C_2^{3,1} = 6 \sin \theta$	$C_2^{6,1} = 12 \sin \theta$
$C_3^3 = 24 \cos^2 \theta - 3$	$C_3^6 = 84 \cos^2 \theta - 6$
$C_3^{3,1} = 48 \sin \theta \cos \theta$	$C_3^{6,1} = 168 \sin \theta \cos \theta$
$C_3^{3,2} = 48 \sin^2 \theta$	$C_3^6 = 168 \sin^2 \theta$
$C_3^3 = 80 \cos^3 \theta - 24 \cos \theta$	$C_3^6 = 448 \cos^3 \theta - 84 \cos \theta$
$C_3^{3,1} = 216 \sin \theta \cos^2 \theta - 24 \sin^3 \theta$	$C_3^{6,1} = 1260 \sin \theta \cos^2 \theta - 84 \sin^3 \theta$
$C_3^{3,2} = 480 \sin^2 \theta \cos \theta$	$C_3^{6,2} = 2688 \sin^2 \theta \cos \theta$
$C_3^{3,3} = 480 \sin^3 \theta$	$C_3^{6,3} = 2688 \sin^3 \theta$

* $C_0^v(x) = 1$ при любом v ; $x = \cos \theta$.

Основные свойства таких функций были подробно описаны в работе [Гегенбауэр, 1874, 1877, 1893]. Другие свойства легко выводятся по аналогии с теорией полино-

мов Лежандра [Гобсон, 1931]. Мы приведем ниже три важные формулы, необходимые для установления разложения (13.4.10).

Первая из них – теорема сложения для полиномов Гегенбауэра (см. рис. 13.4.1):

$$C_n^v(\cos \omega_{ij}) = \sum_{m=0}^n (2m+2v-1) \frac{(2v-2)!(n-m)!}{(n+m+2v-1)!} \times \\ \times C_n^{v,m}(\cos \theta_j) C_n^{v,m}(\cos \theta_i) C_m^{v-1/2}[\cos(\varphi_i - \varphi_j)]. \quad (13.A.4)$$

Еще одна формула получаемая также по аналогии с полиномами Лежандра [Гобсон, 1931] устанавливает закон изменения полиномов Гегенбауэра при трансляции по оси z : $x = x'$, $y = y'$, $z = z' + r$. Пусть r' , θ' и $\varphi' (= \varphi)$ – новые значения полярных координат в измененной системе отсчета. Тогда

$$\frac{C_n^{v,m}(\cos \theta)}{r^{n+2v}} = \sum_{k=m}^{\infty} (-1)^{n+k} \frac{(n+k+2v-1)!}{(n-m)!(k+m+2v-1)!} \frac{r'^k}{r^{n+2v+K}} \times \\ \times C_k^{v,m}(\cos \theta'), \quad r' < r. \quad (13.A.5)$$

Эта формула используется для получения двухцентрового разложения по полиномам Гегенбауэра.

Если известно разложение какой-либо функции по полиномам Гегенбауэра, можно легко перейти к полиномам Лежандра по формуле:

$$C_n^v(x) = \sum_{t=0}^{\infty} \alpha_{nt}^{(v)} P_t^v(x). \quad (13.A.6)$$

Поскольку все P_t^v ортогональные, получаем

$$\alpha_{nt}^{(v)} = \frac{2t+1}{2} \int_{-1}^{+1} C_n^v(x) P_t^v(x) dx, \quad (13.A.7)$$

где значения рассчитываемых с использованием (13.A.2) коэффициентов даются соотношением (13.4.14) в основном тексте.

Формула (13.A.3) показывает, что этот же коэффициент входит и в разложение

$$C_n^{v,m}(x) = \sum_{t=0}^{\infty} \alpha_{nt}^{(v)} P_t^m(x). \quad (13.A.8)$$

Чтобы закончить доказательство (13.4.10), необходимо еще записать выражение для полиномов Гегенбауэра $C_m^{v-1/2}(x)$ через тригонометрические функции. Оно получается при учете связи последних с полиномами Лежандра (см. 13.A.6), разложении этих полиномов в ряд Фурье и, наконец, при учете ортогональности $\cos m\varphi$, $m=1, 2, \dots$. Коэффициенты разложения определяются по формуле:

$$2 \int_0^{2\pi} C_m^{v-1/2}(\cos \varphi) \cos m\varphi d\varphi = 2\pi \frac{\Gamma(m+v-1/2)}{m! \Gamma(v-1/2)}. \quad (13.A.9)$$

С подробностями читатель может ознакомиться в рекомендованной литературе.

Глава 14. ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ: ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

14.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Диполь-дипольные взаимодействия тесно связаны с ориентационными силами. В самом деле, можно было бы ожидать значительных отклонений свойств полярных молекул по сравнению с неполярными (например, с инертными газами). На рис. 14.1.1 показано поведение второго вириального коэффициента для газов, состоящих из

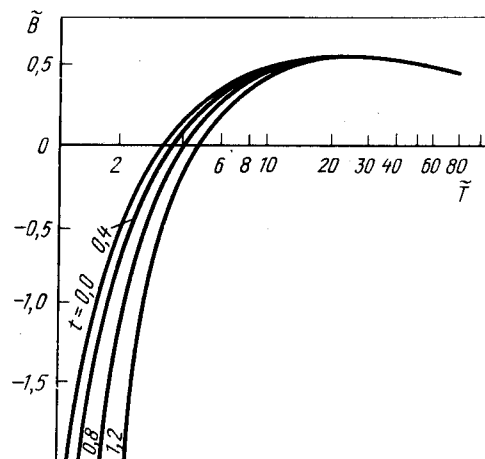


Рис. 14.1.1. Второй вириальный коэффициент для полярных газов, рассчитанный по (14.2.14), $\tau = 8^{-1/2} \mu$ [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]

полярных молекул, а на рис. 14.1.2 – разница давлений паров инертных газов (в приведенных переменных) и полярных веществ. Видно, что обе величины меньше в последнем случае, что должно означать существование дополнительных притягивательных сил между молекулами.

Следует учитывать также, что диполи не являются совершенно жесткими. Когда они помещаются в электрическое поле (например, созданное диполями), их электрические заряды стремятся раздвинуться: появляется дополнительный дипольный момент. Это, в свою очередь, приводит к возникновению дополнительных взаимодействий, которые принято называть *индукционными* (индуктивными) силами. Они зависят как от величины постоянного дипольного момента, так и от поляризуемости α молекул. Вообще говоря, наведенные взаимодействия имеют меньшее значение, чем прямые диполь-дипольные, однако иногда они могут становиться достаточно большими. Именно так и происходит в случае молекул с двойными сопряженными связями, в частности ароматических веществ. Причина заключается в очень большой подвижности электронов π -связей.

В электростатических расчетах молекула может быть удовлетворительно описана как некоторое распределение зарядов e_j . Электростатическое взаимодействие между молекулами:

$$U_e = \sum_{i,j} (e_i e_j / r_{ij}), \quad (14.1.1)$$

где r_{ij} – расстояние между i -тым зарядом первой молекулы и j -тым второй. Эту фор-

му несложно разложить в ряд по r_i/R , r_j/R , где r_i – расстояние между зарядами и заданным центром молекулы, а R – расстояние между такими центрами двух молекул. Коэффициенты этого "двухцентрового" разложения – это комбинации полиномов Лежандра (см. гл. 13, более подробно см. [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]).

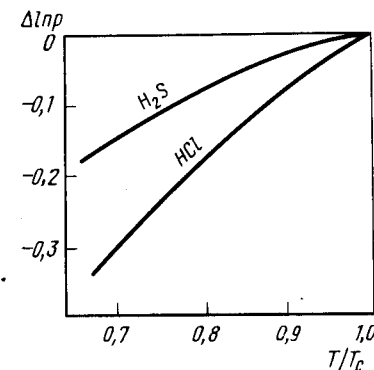


Рис. 14.1.2. Зависимость давления пара полярных и неполярных жидкостей, подчиняющихся теореме о соответственных состояниях, от T/T_c [Кук и Роулинсон, 1953]

Различные члены разложения соответствуют взаимодействиям между электрическими моментами молекул: точечный заряд – точечный заряд, заряд – диполь, диполь – диполь, заряд – квадруполь и т.д.

В этой главе мы всегда будем рассматривать незаряженные молекулы с заданной величиной дипольного момента. Более того, полагая расстояния между молекулами достаточно большими по сравнению с их характерными размерами, будем считать вклад электрических моментов более высокого порядка пренебрежимо малым. Поэтому основной вклад в разложение по мультиполям дадут диполь-дипольные взаимодействия. Другими словами, электростатическое поведение молекулы считается полностью определенным, если заданы дипольный момент μ и поляризуемость α .

Введем следующие безразмерные величины:

$$\tilde{\mu} = \mu / (e^* r^{*3})^{1/2}; \quad \tilde{\alpha} = \alpha / r^{*3}, \quad (14.1.2)$$

где e^* и r^* – координаты минимума потенциальной кривой (отвечающей взаимодействию между молекулами).

С использованием безразмерных параметров (14.1.2) мы можем теперь обобщить теорему о соответственных состояниях (см. 2.3). Соображения размерности требуют, чтобы взаимодействия между двумя полярными молекулами описывались соотношением

$$\epsilon = \epsilon^* f(\tilde{r}, \tilde{\mu}, \tilde{\alpha}, \theta_j, \dots), \quad (14.1.3)$$

где \tilde{r} – приведенная длина r/r^* , а θ_j – некоторые угловые переменные, определяющие взаимную ориентацию двух молекул.

Подстановка этого выражения в конфигурационную статистическую сумму показывает, что последняя должна иметь следующую форму [см. (2.3.10)]:

$$Q = [r^{*3} q(\tilde{r}, \tilde{\mu}, \tilde{\alpha})]^N, \quad (14.1.4)$$

где q – универсальная функция.

Таблица 14.1.1. Численные значения параметров μ , α , r^* , ϵ^* , μ^2 , $\tilde{\alpha}$ для полярных молекул*

Вещество	μ , Д	α , 10^{24}	r^* , Å	ϵ^* , 10^{17} Дж	μ^2	$\tilde{\alpha}$
CH ₃ OH	1,66	3,23	4,02	6,96	0,61	0,05
CH ₃ Cl	1,89	4,56	4,78	11,7	0,56	0,085
CH ₂ Cl ₂	1,50	6,48	5,33	5,57	0,27	0,043
CHCl ₃	1,05	8,23	6,10	4,38	0,11	0,036
CS ₂	—	8,74	4,97	6,70	—	0,071
C ₆ H ₆	—	10,32	5,90	6,03	—	0,050
CCl ₄	—	10,5	6,62	4,38	—	0,036
CH ₄	—	2,60	4,35	1,90	—	0,031
CO	0,10	1,95	4,15	1,35	0,008	0,027

* Величины μ , r^* и ϵ^* взяты из работы [Гиршфельдер с сотр., 1954]; α — из работы [Ландольт-Бернштейн, 1950].

В такой форме теорема о соответственных состояниях записывается для полярных молекул. Численные значения μ , $\tilde{\alpha}$ приведены в табл. 14.1.1.

Точный учет дипольных эффектов чрезвычайно затруднителен из-за анизотропии этих сил. Вообще говоря, в сильно полярных веществах степень упорядочения достаточно велика, и поэтому в растворах нельзя больше предполагать случайный характер смещения молекул. В результате мы сталкиваемся со сложной комбинаторной проблемой. "Крайним" случаем проявления сильных дипольных взаимодействий является ассоциация в таких жидкостях, как вода, спирты и др. Мы будем рассматривать проблему ассоциированных растворов в гл. 15.

Однако пока диполь-дипольные взаимодействия достаточно слабы по сравнению с центральными (например, с дисперсионными силами), вращение молекул остается практически свободным, и степень беспорядка достаточно высока для того, чтобы считать смещение случайным. В подобных случаях можно оценивать макроскопические эффекты, проводя усреднение дипольных взаимодействий по всем относительным ориентациям молекул. Тогда расчет физических свойств превращается в простую задачу по использованию теории возмущений. Центральные силы дают основной вклад в общую картину, тогда как дипольные взаимодействия приводят к малым отклонениям от величин свойств системы из неполярных молекул. По мере увеличения температуры эти эффекты становятся все меньше и меньше.¹

Описанный выше формализм является основным подходом во всех существующих теориях учета слабых ориентационных взаимодействий [Баркер, 1951, 1953, 1954], [Попл, 1952, 1953, 1954], [Кук и Роулинсон, 1953], [Роулинсон, 1954], [Роулинсон и Саттон, 1955], а также [Балеску, 1955]. В последующих разделах мы дадим метод учета нецентральных возмущений в растворах такого типа. Разработанный Балеску формализм в какой-то мере является синтезом теории Роулинсона и описанной в главах 9 — 11 модели среднего поля.

14.2. ЧИСТЫЕ ДИПОЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Вначале мы рассмотрим чистые индивидуальные вещества, а потом проведем обобщение на случай растворов.

Наложим на Леннард-Джонсовский потенциал двух молекул электрическую энергию взаимодействия их дипольных моментов. Тогда общая потенциальная энергия будет равна:

$$\epsilon = \epsilon^0 [(r^0/r)^{12} - 2(r^0/r)^6] + \epsilon_d. \quad (14.2.1)$$

Рассчитаем теперь ϵ_d [Беттгер, 1952] и [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954]. Хорошо известно, что электростатический потенциал точечного диполя равен

$$\phi = \vec{\mu} \vec{l}_r / r^2, \quad (14.2.2)$$

где $\vec{\mu}$ — вектор дипольного момента, а \vec{l}_r — единичный вектор, направленный по линии, соединяющей диполь и заданную точку измерения (рис. 14.2.1).

Поскольку формула выведена для точечных диполей, она справедлива только для очень больших расстояний. Однако из рис. 14.2.2 следует, что в точке P значение потенциала отличается от приближенного расчета по формуле (14.2.1) всего лишь на 12 %. В точке Q ошибка уже составит не более 4 % [Беттгер, 1952].

Из-за появления в заданной точке диполя поле \vec{E} представляется отрицательным градиентом потенциала. Дифференцирование дает:

$$\vec{E} = (3\vec{\mu} \vec{l}_r / r^3) \vec{l}_r - \vec{\mu} / r^3. \quad (14.2.3)$$

Рассмотрим теперь две полярные молекулы, которые будем считать точечными диполями. Пусть μ_i — их дипольные моменты (абсолютные значения), а α_i — поляризуемости¹.

Первая молекула будет создавать наведенный дипольный момент на второй и наоборот. Очевидно, что дополнительные моменты про-



Рис. 14.2.1. Схема взаимодействия дипольных моментов двух молекул

Рис. 14.2.2. Схема взаимодействия дипольных моментов

¹Мы будем всегда считать молекулы изотропными, так что α_i — скалярные величины. Если же такое предположение недопустимо, α_i будет означать среднюю поляризуемость.

порциональны полю, действующему на каждую молекулу. Поэтому общий момент молекулы $\vec{\mu}_A^*$ равен:

$$\vec{\mu}_A^* = \vec{\mu}_A + (\alpha_A/r^3) [3(\vec{\mu}_B \vec{l}_r) \vec{l}_r - \mu_B^2]. \quad (14.2.4)$$

Соотношение, аналогичное (14.2.4), можно записать для $\vec{\mu}_B$. Если отношения (α_A/r^3) , (α_B/r^3) малы, то разности $|\vec{\mu}_A^* - \vec{\mu}_A|$ и $|\vec{\mu}_B^* - \vec{\mu}_B|$ также малы, и замена μ_B^* на μ_B приводит лишь к незначительной ошибке во втором члене правой части (14.2.4). Отношение α/r^3 мало в большинстве интересных случаев (α обычно $< 10 \text{ \AA}^3$, см. табл. 14.1.1). Принимая $r = 5 \text{ \AA}$, получим $\alpha/r^3 = 1/12$. Наведенный момент на молекуле B примерно в 10 раз меньше, чем наводящий, так что мы можем им пренебречь. Это эквивалентно неучету эффектов второго порядка малости. Тогда

$$\vec{\mu}_A^* = \vec{\mu}_A + (\alpha_A/r^3) [3(\vec{\mu}_B \vec{l}_r) \vec{l}_r - \mu_B^2]. \quad (14.2.5)$$

Рассчитаем теперь потенциальную энергию двух диполей. Как хорошо известно из электростатики, энергия постоянного диполя в поле E равна $-\vec{\mu} \vec{E}$, а работа образования в этом поле наведенного диполя $\vec{\mu}^*$ есть $(-1/2) \vec{\mu}_i \vec{E}$. С учетом сделанных выше допущений расчет можно провести в три этапа: 1) диполь $\vec{\mu}_A$ из бесконечности переносится на расстояние r к другому диполю ($\vec{\mu}_B$); 2), 3) проводится расчет работы, которую необходимо затратить для создания наведенных моментов $(\vec{\mu}_A^* - \vec{\mu}_A)$ в поле постоянного дипольного момента другой молекулы. Легко проверить, что в результате мы приходим к следующему выражению:

$$\epsilon_d = -(3/r^3) (\vec{\mu}_A \vec{l}_r) (\vec{\mu}_B \vec{l}_r) - (\vec{\mu}_A \vec{\mu}_B)/r^3 - 1/2 (\alpha_A/r^6) [3(\vec{\mu}_B \vec{l}_r)^2 - \mu_B^2] - 1/2 (\alpha_B/r^6) [3(\vec{\mu}_A \vec{l}_r)^2 - \mu_A^2]. \quad (14.2.6)$$

Нас интересует среднее по всем взаимным ориентациям пары молекул; получаем:

$$\bar{\epsilon}_d = \frac{\iint \epsilon_d \exp(-\beta \epsilon_d) d\omega_A d\omega_B}{\iint \exp(-\beta \epsilon_d) d\omega_A d\omega_B}. \quad (14.2.7)$$

Если α и μ достаточно малы, мы можем разложить экспоненты и ограничиться только первыми членами, так что (14.2.7) дает

$$\bar{\epsilon}_d = -\frac{2}{3} \frac{\beta \mu_A^2 \mu_B^2}{r^6} - \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{r^6} - \frac{\mu_B^2 \alpha_A}{r^6}. \quad (14.2.8)$$

Важной особенностью является пропорциональность энергии r^{-6} , как и в притягивательном члене потенциала Леннард-Джонса. Вводя в (14.2.1) $\bar{\epsilon}_d$ вместо ϵ_d и перегруппировав слагаемые, имеем для чистого компонента:

$$\epsilon = \epsilon^* [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6]. \quad (14.2.9)$$

При этом справедливы следующие соотношения:

$$\epsilon^* = \epsilon^0 \left[1 + \frac{2}{3} \frac{\tilde{\mu}^4}{\tilde{T}} + 2\tilde{\alpha} \tilde{\mu}^2 \right]; \quad (14.2.10)$$

$$r^* = r^0 \left[1 - \frac{1}{18} \frac{\tilde{\mu}^4}{\tilde{T}} - \frac{1}{6} \tilde{\alpha} \tilde{\mu}^2 \right].$$

Формула (14.2.8) показывает также, что параметры взаимодействия, характеризующие потенциальную энергию двух различных полярных молекул, определяются формулами [см. (14.1.2)]:

$$\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ij}^0 \left[1 + \frac{2}{3} \frac{\tilde{\mu}_i^2 \tilde{\mu}_j^2}{\tilde{T}_{ij}} + \tilde{\alpha}_i \tilde{\mu}_j^2 \sqrt{\frac{\epsilon_{ij}^0}{\epsilon_{ii}^0}} + \tilde{\alpha}_j \tilde{\mu}_i^2 \sqrt{\frac{\epsilon_{ij}^0}{\epsilon_{jj}^0}} \right] \approx \sqrt{\epsilon_{ij}^0 \epsilon_{ij}^0} \xi^2;$$

$$r_{ij}^* = r_{ij}^0 \left[1 - \frac{1}{18} \frac{\tilde{\mu}_i^2 \tilde{\mu}_j^2}{\tilde{T}_{ij}} - \frac{1}{12} \left(\tilde{\alpha}_i \tilde{\mu}_j^2 \sqrt{\frac{\epsilon_{ij}^0}{\epsilon_{ii}^0}} + \tilde{\alpha}_j \tilde{\mu}_i^2 \sqrt{\frac{\epsilon_{ij}^0}{\epsilon_{jj}^0}} \right) \sqrt{\frac{\epsilon_{ij}^0}{\epsilon_{ij}^0}} \right] \approx \frac{r_{ij}^0 + r_{ij}^0}{2} \xi^{1/6};$$

$$\xi = 1 + \frac{1}{3} \frac{\tilde{\mu}_i^2 \tilde{\mu}_j^2}{\tilde{T}_{ij}} + \frac{1}{2} \left(\tilde{\alpha}_i \tilde{\mu}_j^2 \sqrt{\frac{\epsilon_{ij}^0}{\epsilon_{ii}^0}} + \tilde{\alpha}_j \tilde{\mu}_i^2 \sqrt{\frac{\epsilon_{ij}^0}{\epsilon_{jj}^0}} \right), \quad (14.2.11)$$

где $\tilde{T}_{ij} = kT/\epsilon_{ij}^*$.

Видно, что r_{ij}^* практически равно арифметическому среднему параметров для чистых веществ. Поправочный коэффициент в формуле для ϵ_{ij}^* имеет большее значение, чем в предыдущем случае, поэтому указанный параметр нельзя принять равным геометрическому среднему ϵ_{AA}^0 и ϵ_{BB}^0 .

Мы должны еще раз подчеркнуть приближенный характер написанных соотношений, справедливых (для жидкой фазы) только в случае слабо полярных веществ. По существу в (14.2.8) даны три основных члена некоторого разложения в бесконечный ряд, определяющего среднюю энергию системы диполей. Следующие члены этого ряда (пропорциональные более высоким обратным степеням r) описывают корреляции в поведении более чем двух частиц. Эти эффекты (хотя и более высокого порядка, чем рассмотренные до сих пор) приобретают большое значение для сильно полярных веществ, и в этом случае ими нельзя пренебрегать. Онзагер, Кирквуд и Фрелих построили количественную теорию этих эффектов. Мы не будем обсуждать ее здесь

(см., например [Беттгер, 1952]). Рассмотрим лишь основные особенности сделанных приближений.

С их учетом задача формально сводится к потенциалу Леннарда-Джонса. Однако δ^* и r^* уже не являются молекулярными постоянными, а зависят от температуры. В результате проблема расчета свойств слабо полярных жидкостей становится сравнительно простой. Теорема о соответственных состояниях (14.1.4) принимает теперь следующую форму:

$$Q = \{r^{*3} q[\tilde{T}(\tilde{\mu}, \tilde{\alpha}), \tilde{V}(\tilde{\mu}, \tilde{\alpha})]\}^N, \quad (14.2.12)$$

где приведенные температура и объем теперь определяются через возмущенные значения параметров ϵ^* и r^* и поэтому являются функциями $\tilde{\mu}$ и $\tilde{\alpha}$. Рассмотрим некоторые следствия из этой теоремы.

Критические постоянные для полярного вещества имеют такие значения (см. разд. 2.3):

$$\begin{aligned} \tilde{T}_c^0 &= \tilde{T}_0^0 \left[1 + \frac{2}{3}(\tilde{\mu}^4/\tilde{T}_0) + 2\tilde{\alpha}\tilde{\mu}^2 \right]; \\ \tilde{V}_c^0 &= \tilde{V}_0^0 \left[1 - \frac{1}{6}(\tilde{\mu}^4/\tilde{T}_0) - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}\tilde{\mu}^2 \right]. \end{aligned} \quad (14.2.13)$$

Индекс 0 относится к стандартному веществу с теми же значениями ϵ^0 и r^0 , но при $\tilde{\alpha} = \tilde{\mu} = 0$.

Уравнения (14.2.13) показывают, что из-за увеличившихся сил притяжения между молекулами область существования жидкой фазы становится больше.

Легко найти и отклонение приведенного второго вириального коэффициента. Вспоминая, что эта величина имеет размерность объема [см. (2.6.4)], легко записать:

$$\begin{aligned} \tilde{B} &= \tilde{B}_0 \left[1 - \frac{1}{6}(\tilde{\mu}^4/\tilde{T}_0) - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}\tilde{\mu}^2 \right] - \\ &- \left[\frac{2}{3}\tilde{\mu}^4 - 2\tilde{\alpha}\tilde{\mu}^2\tilde{T}_0 \right] (\tilde{d} B/d\tilde{T})_0. \end{aligned} \quad (14.2.14)$$

Отсюда следует, что по отношению к неполярному веществу сравнения на кривой $\tilde{B}(\tilde{T})$ проявляются два характерных эффекта: 1) общее смещение в сторону больших отрицательных значений \tilde{B} , связанное с углублением минимума на потенциальной кривой; 2) незначительное искажение, обусловленное зависимостью возмущения от температуры \tilde{T} . Другие свойства описываются аналогичным образом. Кук и Роулинсон рассчитали давление газа, поверхностное натяжение и показали, что наблюдаемые для слабо полярных веществ отклонения находятся в хорошем согласии с проведенным таким образом расчетом.

14.3. ОБЩИЙ РАСЧЕТ В РАМКАХ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ РАСТВОРОВ

Рассмотрим бинарную смесь из компонентов А и В. Ниже мы изложим теорию, учитывающую как малые диполь-дипольные взаимодействия, так и индукционные эффекты [Балеску, 1955]. Подобный расчет применим ко всем случаям, когда возмущенный потенциал имеет ту же форму, что и исходный (6 – 12). В этом разделе мы не будем оговаривать, каким именно образом создается возмущение, и рассмотрим наиболее общий случай. В следующем разделе эти соотношения будут применены к некоторым конкретным задачам.

Будем предполагать, что взаимодействие между двумя молекулами i, j определяется законом:

$$\epsilon = \epsilon_{ij}^* [(r_{ij}^*/r)^{12} - 2(r_{ij}^*/r)^6], \quad i, j = A, B. \quad (14.3.1)$$

Однако в отличие от закона Леннарда-Джонса, мы будем предполагать, что параметры взаимодействия ϵ_{ij}^* и r_{ij}^* не молекулярные константы, а функции температуры и одного или нескольких структурных параметров (таких, как дипольный момент, поляризуемость и т.д.).

$$\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ij}^0 [1 + \psi_{ij}(T)]; \quad (14.3.2)$$

$$r_{ij}^* = r_{ij}^0 [1 + \varphi_{ij}(T)]. \quad (14.3.3)$$

Символы со значком 0 будут всегда относиться к невозмущенным значениям свойств. Функции ψ_{ij} и φ_{ij} связаны со средними значениями ориентационных сил (это было показано в примере из предыдущего раздела). Мы будем полагать их численные значения малыми по сравнению с единицей, а возмущения самих функций – независимыми.

В соответствии с общими представлениями модели среднего поля (см. главы 8 – 11) на этом этапе мы введем средний потенциал для частицы i (А или В), записываемый следующим образом:

$$\langle \epsilon_i \rangle = \langle \epsilon_i^0 \rangle [1 + \langle \psi_i(T) \rangle]; \quad (14.3.4)$$

$$\langle r_i \rangle = \langle r_i^0 \rangle [1 + \langle \varphi_i(T) \rangle]. \quad (14.3.5)$$

Ниже мы оговорим, каким образом возмущения $\langle \psi_i \rangle$ и $\langle \varphi_i \rangle$ связаны с ψ_{ij} и φ_{ij} . Чтобы получаемые выражения не были слишком громоздкими, будем опускать скобки $\langle \rangle$ при обозначении величин, полученных с привлечением теории среднего поля. Однако все такие величины будет легко распознать, поскольку при их записи используется только один индекс (например, $\varphi_i, \epsilon_i^0, \dots$) тогда как описывающие двойные взаимодействия функции пишутся с двумя индексами ($\psi_{ij}, \varphi_{ij}, \dots$).

Общая идея проведения преобразований следующая: предполагается выполнение теоремы о соответственных состояниях для чистых "не-

возмущенных" компонентов (т.е. для веществ с одинаковыми ε^0 и r^0 , но нулевыми α и μ):

$$Q_i^{1/N} = r_{ii}^0 q(\tilde{T}_{ii}^0, \tilde{v}_{ii}^0), \quad (14.3.6)$$

где q — некоторая универсальная функция. Во-первых, сделаем предположение, что теорема будет оставаться справедливой и для возмущенных значений температуры и объема [см. (14.2.12)]:

$$Q_i^{1/N} = r_{ii}^{*3} q(\tilde{T}_{ii}, \tilde{v}_{ii}); \quad \tilde{T}_{ii} = \tilde{T}_{ii}^0(1 - \psi_{ii}); \quad \tilde{v}_{ii} = \tilde{v}_{ii}^0(1 - 3\varphi_{ii}). \quad (14.3.7)$$

Во-вторых, предполагая выполнимость теоремы для невозмущенных растворов [см. (10.1.2)]

$$Q = \frac{N!}{N_A! N_B!} [r_A^{03} q(\tilde{T}_A^0, \tilde{v}_A^0)]^{N_A} [r_B^{03} q(\tilde{T}_B^0, \tilde{v}_B^0)]^{N_B}, \quad (14.3.8)$$

будем считать, что она справедлива и для возмущенных растворов:

$$Q = \frac{N!}{N_A! N_B!} [r_A^{*3} q(\tilde{T}_A, \tilde{v}_A)]^{N_A} [r_B^{*3} q(\tilde{T}_B, \tilde{v}_B)]^{N_B}, \quad (14.3.9)$$

где $\tilde{T}_i = \tilde{T}_i^0(1 - \psi_i)$, $\tilde{v}_i = \tilde{v}_i^0(1 - 3\varphi_i)$.

Как только сделаны эти предположения (а они остаются справедливыми до тех пор, пока возмущения малы) легко провести все дальнейшие вычисления; они ничем не отличаются от выкладок в гл. 10. Здесь мы будем использовать процедуру минимизации из 10.6. Основным соотношением в этом случае будет (10.6.12). В общем выражении для g^E остается только подставить возмущенные значения \tilde{T}_i и \tilde{v}_i . Тогда выражение для избыточной свободной энергии разделяется на два члена. Один из них, g_p^E , описывает вклад центральных сил и имеет ту же форму, что и в работе [Пригожин, Беллеманс и Энглерт, 1956]*; другой, g_r^E , возникает за счет действия ориентационных сил и определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} g_p^E = & \frac{\eta_{AA}^{(1)}}{\tilde{T}_{AA}} \left\{ x_A \frac{\varepsilon_A^0}{\varepsilon_{AA}^0} (\psi_A - \psi_{AA}) + x_B \left[\frac{\varepsilon_B^0}{\varepsilon_{AA}^0} (\psi_B - \psi_{AA}) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \frac{\varepsilon_{BB}^0}{\varepsilon_{AA}^0} (\psi_{BB} - \psi_{AA}) \right] \right\} + \frac{\eta_{AA}^{(2)}}{\tilde{T}_{AA}^2} \left\{ x_A \left(\frac{\varepsilon_A^0}{\varepsilon_{AA}^0} - 1 \right) (\psi_A - \psi_{AA}) + \right. \\ & \left. + x_B \left[\left(\frac{\varepsilon_B^0}{\varepsilon_{AA}^0} - 1 \right) (\psi_B - \psi_{AA}) - \left(\frac{\varepsilon_{BB}^0}{\varepsilon_{AA}^0} - 1 \right) (\psi_{BB} - \psi_{AA}) \right] \right\} - \\ & - 3x_A (\varphi_A - \varphi_{AA}) - 3x_B (\varphi_B - \varphi_{BB}). \end{aligned} \quad (14.3.10)$$

* См. также (10.7.4).

Коэффициентам можно придать простой физический смысл:

$$\frac{\eta_{AA}^{(1)}}{\tilde{T}_A} = \beta h_A \left(1 + T \frac{\partial \psi_{AA}}{\partial T} \right); \quad \frac{\eta_{AA}^{(2)}}{\tilde{T}_{AA}^2} = \frac{c_{pA}}{k} \left(1 + 2T \frac{\partial \psi_{AA}}{\partial T} \right).$$

Здесь h_A , c_{pA} — конфигурационные составляющие энтальпии и удельной теплоемкости чистого компонента А.

Указанные формулы можно выписать в развернутой форме, если выразить коэффициенты через параметры δ , θ и ρ , определенные первоначально для невозмущенных величин ε^0 , r^0 . Удерживая только члены второго порядка, получаем наконец:

$$\begin{aligned} g_p^E = & h_A [x_A (\psi_A - \psi_{AA}) + x_B (\psi_B - \psi_{BB})] - 3kT [x_A (\varphi_A - \varphi_{AA}) + \\ & + x_B (\varphi_B - \varphi_{BB})] + (h_A + T c_{pA}) \left[\frac{1}{2} x_A x_B \delta (\psi_A - \psi_B) + \right. \\ & + x_B \delta (\psi_B - \psi_{BB}) + x_A x_B \theta (\psi_A + \psi_B - 2\psi_{AA}) + \\ & \left. - 2T h_A x_A x_B \theta \psi'_{AA} \right]; \end{aligned} \quad (14.3.11)$$

$$\begin{aligned} h_p^E = & (h_A - T c_{pA}) [x_A (\psi_A - \psi_{AA}) + x_B (\psi_B - \psi_{BB})] - \\ & - T h_A [x_A (\psi'_A - \psi'_{AA}) + x_B (\psi'_B - \psi'_{BB})] + 3kT^2 [x_A (\varphi'_A - \varphi'_{AA}) + \\ & + x_B (\varphi'_B - \varphi'_{BB})] + (h_A - T c_{pA}) \left\{ \frac{1}{2} x_A x_B \delta [\psi_A - \psi_B + \right. \\ & + T (\psi'_A - \psi'_B)] + 2x_B \delta [\psi_B - \psi_{BB} + T (\psi'_B - \psi'_{BB})] + \\ & + x_A x_B \theta [\psi_A + \psi_B - 2\psi_{AA} + T (\psi'_A + \psi'_B - 2\psi'_{AA})] \left. \right\} + \\ & + 2T^2 c_{pA} x_A x_B \theta \psi'_{AA}; \end{aligned} \quad (14.3.12)$$

$$\begin{aligned} s_p^E = & -c_{pA} \{x_A (\psi_A - \psi_{AA}) + x_B (\psi_B - \psi_{BB})\} - h_A \{x_A (\psi'_A - \\ & - \psi'_{AA}) + x_B (\psi'_B - \psi'_{BB})\} + 3k \{x_A (\varphi_A - \varphi_{AA}) + T x_A (\varphi'_A - \\ & - \varphi'_{AA})\} + 3k \{x_B (\varphi_B - \varphi_{BB}) + T x_B (\varphi'_B - \varphi'_{BB})\} - (h_A + T c_{pA}) \times \\ & \times \left\{ \frac{1}{2} x_A x_B \delta (\psi'_A - \psi'_B) + x_B \delta (\psi'_B - \psi'_{BB}) + x_A x_B \theta (\psi'_A - \right. \\ & \left. - \psi'_B) \right\} - 2c_{pA} \left\{ \frac{1}{2} x_A x_B \delta (\psi_A - \psi_B) + x_B \delta (\psi_B - \psi_{BB}) + \right. \\ & \left. + x_A x_B \theta (\psi_A + \psi_B - 2\psi_{AA}) \right\}; \end{aligned} \quad (14.3.13)$$

$$v_p^E = 3v_A \{x_A (\varphi_A - \varphi_{AA}) + x_B (\varphi_B - \varphi_{BB}) + 3x_B \rho (\varphi_B - \varphi_{BB}) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{3}{2} x_A x_B \rho (\psi_A - \psi_B) \left\{ - T (d v_A / d T) \left\{ x_A (\psi_A - \psi_{AA}) + \right. \right. \\
& + x_B (\psi_B - \psi_{BB}) + 3 x_B \rho (\psi_B - \psi_{BB}) + \frac{3}{2} x_A x_B \rho (\psi_A - \psi_B) \left. \right\} + \\
& + \frac{1}{2} x_A x_B \delta \{ 3 (\psi_A - \psi_B) - (\psi_A - \psi_B) \} + x_B \delta \{ 3 (\psi_B - \\
& - \psi_{BB}) - (\psi_B - \psi_{BB}) \}. \quad (14.3.14)
\end{aligned}$$

Символы со знаком ' соответствуют производным по температуре. Теперь у нас есть формулы, позволяющие определять избыточные функции растворов во всех наиболее общих случаях, когда применим наш метод. Для завершения описания мы должны еще дать определения средних возмущений ψ_i , φ_i .

Для этого просто подставим уравнения (14.3.2) и (14.3.3) в уравнения, определяющие параметры ϵ_i^* и r_i^* в "невозмущенном" случае и объединим получающиеся выражения с (14.3.4) и (14.3.5). Наконец выразим полученные результаты через δ , θ и ρ . Эти элементарные, но довольно большие по объему расчеты приводят к следующим формулам:

$$\begin{aligned}
\psi_A = & x_A \psi_{AA} + x_B \psi_{AB} + x_A x_B \left[\left(\theta + \frac{1}{2} \delta \right) (\psi_{AB} - \psi_{AA}) - \right. \\
& \left. - 36 \rho (\psi_{AB} - \psi_{AA}) \right]; \quad (14.3.15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varphi_A = & x_A \varphi_{AA} + x_B \varphi_{AB} + x_A x_B \left[\left(\theta + \frac{1}{2} \delta \right) (\varphi_{AB} - \varphi_{AA}) + \right. \\
& + \frac{1}{2} \rho (\psi_{AB} - \psi_{AA}) + 9 \rho (\varphi_{AB} - \varphi_{AA}) \left. \right]; \quad (14.3.16)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\psi_B = & x_B \psi_{BB} + x_A \psi_{AB} + x_A x_B \left[\left(\theta - \frac{1}{2} \delta \right) (\psi_{AB} - \psi_{BB}) + \right. \\
& + 36 \rho (\psi_{AB} - \psi_{BB}) \left. \right]; \quad (14.3.17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varphi_B = & x_B \varphi_{BB} + x_A \varphi_{AB} + x_A x_B \left[\left(\theta - \frac{1}{2} \delta \right) (\varphi_{AB} - \varphi_{BB}) + \right. \\
& + \frac{1}{2} \rho (\psi_{AB} - \psi_{BB}) - 9 \rho (\varphi_{AB} - \varphi_{BB}) \left. \right]. \quad (14.3.18)
\end{aligned}$$

Рассмотрим теперь, как можно применять написанные выше соотношения.

14.4. ПРИЛОЖЕНИЯ

Формулы предыдущего раздела позволяют нам описывать все типы смесей со слабыми диполь-дипольными взаимодействиями. Это такие системы, как диполи - неполярные молекулы, диполи - поляризующиеся неполярные молекулы, диполи - поляризуемые диполи и т.д. Необходимо лишь найти подходящее выражение для

и ψ_{ij} и подставить его в (14.3.11) - (14.3.18). Ниже мы рассмотрим два простых примера.

А. Смесь диполей и неполяризуемых неполярных молекул. Пусть А - неполярный компонент, а В - диполи с постоянным, но достаточно малым моментом μ_B . Основания расчетов 14.2 легко определить возмущения; они таковы:

$$\varphi_{BB} = \frac{2}{3} \Gamma; \quad \psi_{BB} = -\frac{1}{18} \Gamma; \quad \Gamma = \frac{\mu_B^2}{\tilde{r}_0^6} = \frac{\beta \mu_B^2}{(r_{BB}^0)^6 \epsilon_{BB}}. \quad (14.4.1)$$

Средние значения возмущений получаются из формул (14.3.15) - (14.3.18):

$$\begin{aligned}
\psi_B = & \frac{2}{3} x_B \Gamma \left[1 + x_A \left(\frac{1}{2} \delta + 3 \rho \right) \right]; \quad \varphi_B = -\frac{1}{18} x_B \Gamma \left[1 + x_A \left(\frac{1}{2} \delta + 3 \rho \right) \right]; \\
\psi_A = & \varphi_A = 0. \quad (14.4.2)
\end{aligned}$$

Выражения для дипольных составляющих избыточных функций с точностью до членов второго порядка вытекают из (14.3.11) - (14.3.14) (при этом предполагается выполнение соотношения $\theta = -\delta^2/8$):

$$\begin{aligned}
g_p^E = & \frac{2}{3} x_A x_B \Gamma \left\{ -h_A \left[1 + \frac{1}{2} \delta - 3 x_B \rho \right] - \frac{3}{2} c_{pA} T \delta - \right. \\
& \left. - x_A k T \left(1 - \frac{1}{2} \delta - 3 \rho \right) \right\}; \quad (14.4.3)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
h_p^E = & \frac{2}{3} x_A x_B \Gamma \left\{ (-2h_A + T c_{pA}) \left(1 + \frac{1}{2} \delta - 3 x_B \rho \right) - \right. \\
& \left. - \frac{3}{2} T c_{pA} \delta - x_A k T \left(1 - \frac{1}{2} \delta - 3 \rho \right) \right\}; \quad (14.4.4)
\end{aligned}$$

$$s_p^E = \frac{2}{3} x_A x_B \Gamma \left\{ c_{pA} - \frac{h_A}{T} \right\} \left(1 + \frac{1}{2} \delta - 3 x_B \rho \right); \quad (14.4.5)$$

$$\begin{aligned}
v_p^E = & \frac{2}{3} x_A x_B \Gamma \left\{ \left[\frac{1}{4} v_A + T \frac{d v_A}{d T} \right] \left[1 + \frac{3}{2} \rho (1 + x_A) \right] - \right. \\
& \left. - \frac{1}{4} \delta \left[2 x_B v_A + 5 T \frac{d v_A}{d T} \left(1 + \frac{1}{2} x_B \right) \right] \right\}. \quad (14.4.6)
\end{aligned}$$

Легко убедиться, что обусловленный диполь-дипольными взаимодействиями вклад избыточные термодинамические функции всегда больше нуля. На качественном уровне это объясняется тем, что при смешении система становится менее упорядоченной по сравнению с чистым дипольным компонентом. Поскольку при разрушении диполь-дипольных контактов затрачивается определенная работа, положительный вклад смешения и избыточный объем. Положительное значение g_p^E в (14.4.3) означает, что энтальпийное слагаемое вносит в избыточную свободную энергию решающий вклад.

Интересно оценить указанные эффекты по величине. Возьмем главный член для g_p^E и g_0^E в случае системы с $\delta = 0$.

Получим [см. (10.7.4)]:

$$g_p^E / g_0^E = \Gamma / 14 \rho^2. \quad (14.4.7)$$

Отношение Γ / ρ^2 определяет относительный вклад диполь-дипольных взаимодействий и позволяет учитывать разницу в размерах молекул. Если это отношение равно 14, то оба эффекта будут давать одинаковый вклад в величину свойства. От-

сюда следует, что свойства растворов гораздо более чувствительны к малым изменениям размеров, чем к параметру Γ . Однако Γ растет пропорционально μ_B , поэтому наше рассмотрение ограничено малыми значениями дипольного момента.

Отметим, что смеси, в которых оба компонента полярные, требуют при рассмотрении меньших ограничений. Здесь в качестве параметра выступает $2\Gamma_{AB} - \Gamma_{AA} - \Gamma_{BB}$, и поэтому возникает что-то вроде компенсационного эффекта.

Интересно рассмотреть системы, для которых $\delta = \rho = 0$. В этом случае будем иметь чистые диполь-дипольные взаимодействия, и для избыточных функций получим:

$$g^E = -\frac{2}{3}x_A x_B \Gamma h_A - \frac{2}{3}x_A^2 x_B k T \Gamma; \quad h^E = \frac{2}{3}x_A x_B \Gamma (-h_A + T c_{pA} - x_A k T);$$

$$T s^E = \frac{2}{3}x_A x_B \Gamma (-h_A + T c_{pA}); \quad v^E = \frac{1}{6}x_A x_B \Gamma \left(\frac{1}{4}v_A + T \frac{dT_A}{dT} \right). \quad (14.4.8)$$

Учитывая в этих формулах только первые слагаемые, находим следующие приближенные соотношения:

$$g^E = T s^E = \frac{1}{2}h^E. \quad (14.4.9)$$

О соотношении (14.4.9) было впервые сообщено в работе [Попл, 1953]. Рассмотрим иллюстрирующий их пример.

Б. Смесь поляризуемого полярного и поляризуемого неполярного веществ. В этом случае значения избыточных функций будут складываться из суммы невозмущенных членов, постоянного дипольного вклада и индивидуальных взаимодействий. Расчеты 14.2 дают следующий вид возмущения:

$$\psi_{AB} = \gamma_{AB}; \quad \varphi_{AB} = -\frac{1}{12}\gamma_{AB}; \quad \gamma_{ij} = \frac{\alpha_i \mu_j^2}{r_{ij}^6 \epsilon_{ij}^0}; \quad \psi_{AA} = \varphi_{AA} = 0;$$

$$\psi_{BB} = 2\gamma_{BB}; \quad \varphi_{BB} = -\frac{1}{6}\gamma_{BB}. \quad (14.4.10)$$

На основании (14.3.15) – (14.3.18) получим для средних возмущений:

$$\psi_A = x_B \gamma_{AB} + \frac{1}{2}x_A x_B \gamma_{AB} (\delta + 6\rho);$$

$$\varphi_A = -\frac{1}{12}x_B \gamma_{AB} - \frac{1}{2}x_A x_B \gamma_{AB} \left[\frac{1}{2}\delta + 3\rho \right];$$

$$\psi_B = 2x_B \gamma_{BB} + x_A \gamma_{AB} + x_A x_B \left(\gamma_{BB} - \frac{1}{2}\gamma_{AB} \right) (\delta + 6\rho);$$

$$\varphi_B = -\frac{1}{12}(2x_B \gamma_{BB} + x_A \gamma_{AB}) - \frac{1}{6}x_A x_B \left(\gamma_{BB} - \frac{1}{2}\gamma_{AB} \right) \left[\frac{1}{2}\delta + 3\rho \right] \quad (14.4.11)$$

Для избыточных функций получаем:

$$g_p^E = x_A x_B \left\{ \left(2h_A + \frac{1}{2}kT \right) \left[\gamma + \left(\frac{1}{2}\delta + 3\rho \right) \left(\frac{1}{2}x_A \gamma_{AB} - x_B \gamma_m \right) \right] + \right.$$

$$\left. + (h_A + T c_{pA}) (\gamma_m - x_A \gamma_{BB}) \right\}; \quad (14.4.12)$$

$$h_p^E = 2x_A x_B (h_A - T c_{pA}) \left[\gamma + 3\rho \left(\frac{1}{2}x_A \gamma_{AB} - x_B \gamma_m \right) + x_A \delta \gamma_m \right]; \quad (14.4.13)$$

$$s_p^E = -x_A x_B \left(2c_{pA} + \frac{1}{2}k \right) \left[\gamma + \left(\frac{1}{2}\delta + 3\rho \right) \left(\frac{1}{2}x_A \gamma_{AB} - \gamma_m x_B \right) - \right.$$

$$- 2x_A x_B c_{pA} \delta (\gamma_m - x_A \gamma_{BB}) \}; \quad (14.4.14)$$

$$v_p^E = x_A x_B \left\{ -\left(\frac{1}{2}v_A + 2T \frac{dv_A}{dT} \right) \left[\gamma + \left(\frac{1}{2}\delta + 3\rho \right) \left(\frac{1}{2}x_A \gamma_{AB} - x_B \gamma_m \right) + \right. \right.$$

$$\left. \left. + 3\gamma_m \rho \right] + \frac{5}{4}T \left(\frac{dv_A}{dT} \right) \delta (x_A \gamma + \gamma_m) \right\}; \quad (14.4.15)$$

$$\gamma = \gamma_{AB} - \gamma_{BB}; \quad \gamma_m = \frac{1}{2}\gamma_{AB} - \gamma_{BB}. \quad (14.4.16)$$

Возможны два случая:

а) γ положительно: тогда все соответствующие вклады в избыточные функции отрицательны. Возникает своеобразная компенсация между индукционными силами постоянными диполь-дипольными взаимодействиями. Эти силы стремятся повысить степень упорядочения в растворе по сравнению с чистыми компонентами. Поскольку эффект проявляется как для полярных, так и неполярных молекул, при смешении происходит уменьшение энтропии.

б) γ отрицательно: такое условие будет выполняться, если составляющие раствор полярные молекулы более поляризуемы, чем неполярные. При этом все вклады избыточные функции меняют знак. В самом деле, в указанном случае существующая в чистом полярном компоненте высокая степень порядка частично уменьшается при растворении и энтропия увеличивается.

Как и в предыдущей главе, мы можем оценить относительные вклады индуктивного и дипольного эффектов. Легко показать, что это отношение связано с таким выражением:

$$\Gamma/|\gamma| = \mu_B^2/kT |\alpha_A - \alpha_B|. \quad (14.4.17)$$

Критическое значение этого выражения равно трем, при $\Gamma/|\gamma| > 3$ будут преобладать диполь-дипольные взаимодействия. (Предполагается, что $\delta = \rho = 0$ и $\theta = -\delta^2/8$). На практике чаще всего так и бывает, однако в некоторых случаях (например, в системах ароматических молекул) индукционные взаимодействия могут иметь очень большое значение.

14.5. СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Рассмотрим хорошо изученную систему $\text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$. Об определении теплоты смешения в этой системе сообщается в работе [Чизмен Уинтекер, 1952], а избыточной свободной энергии и избыточного объема в работе [Мак-Глэшен, Пруи, Сэйнсбери, 1954]. При $x_A = x_B = 0,5$ и $t = 25^\circ\text{C}$ имеем: $g^E = 25,6$ кал/моль (107 Дж/моль); $h^E = 43$ кал/моль (180,6 Дж/моль); $v^E = 0,17$ см³/моль.

Если учесть весьма приближенный выбор использованных при расчете параметров, то согласие следует считать хорошим. Это служит косвенным подтверждением решающего вклада диполь-дипольных взаимодействий в избыточные функции рассматриваемых систем.

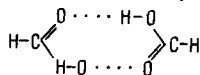
Смесь $\text{CO} - \text{CH}_4$ можно рассматривать как пример системы со слабыми диполь-дипольными взаимодействиями.

Расчет показывает, что в данной системе вкладом диполь-дипольных взаимодействий можно практически полностью пренебречь.

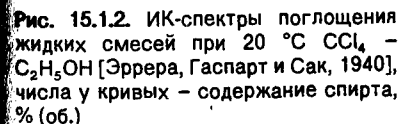
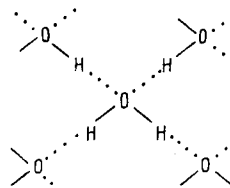
15.1. ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ

Можно провести грубую классификацию водородных связей в зависимости от типа связанных атомов. Соответствующие величины энергии приводятся ниже:

Есть и другая классификация, которая основывается на природе образующегося при помощи водородных связей молекулярного агрегата. Водородные связи могут образовывать бимолекулярные комплексы.


$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \cdots \cdots \text{Cl} - \text{C} - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{F} \\ \vdots \\ \text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F} \\ \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \text{F} \end{array}$$

Наконец, если между цепями могут образовываться дополнительные связи, то возникают трехмерные агрегаты, могущие иметь макроскопические размеры. Лучший пример здесь – вода со своей тетраэдрической открытой структурой:



Водородные связи играют чрезвычайно важную роль в белковых системах. По-видимому, нельзя указать ни одного биологического процесса, в котором так или иначе не участвовали бы водородные связи.

Если мы смешаем спирт с необразующим водородные связи растворителем (типа CCl_4), то процесс исчезновения таких связей удобнее всего наблюдать на ИК-спектрах. На рис. 15.1.2 представлен фрагмент ИК-спектра поглощения раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CCl}_4$, на котором отчетливо видны два минимума. Один из них (приходящийся на 3638 см^{-1}) возникает за счет гидроксидных групп, не принимающих участия в образовании водородных связей, а другой (-3325 см^{-1}) — за счет групп, возмущенных образованием таких связей [Эррера и Молле, 1935], [Эррера и Сак, 1938].

Отчетливо видно, что доля мономеров уменьшается с ростом общей концентрации спирта в смеси. Рис. 15.1.3 иллюстрирует влияние на этот процесс температуры. С ее ростом водородные связи рвутся и число мономеров возрастает.

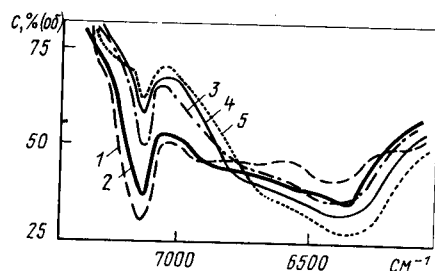


Рис. 15.1.3. ИК-спектры поглощения жидкой смеси 33,3 % (об.) CCl_4 — 66,7 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [Пригожин, 1943] при 55 °C (1), 40 (2), 20 (3), 0 (4), -20 °C (5)

Мы видим, что при образовании водородных связей характерная частота колебаний гидроксидной группы значительно увеличивается. Поэтому молекулы в растворе можно подразделить на две группы:

1. Если водородные связи не оказывают влияния на колебательный спектр, то мы говорим о свободных молекулах, или мономерах.

2. Если же колебательный спектр меняется при образовании водородных связей с соседними молекулами, то говорят об образовании ассоциатов, или молекулярных комплексов.

Длительное время жидкости и растворы с водородными связями описывались как ассоциированные из-за характерных отклонений от закона идеальных растворов, теоремы о соответственных состояниях и т.д. (см. [Бриглаб, 1937], [Вульф и Харм, 1939]). Однако прямых методов учета ассоциации не было, и поэтому все подобные предположения не выходили за рамки качественных гипотез. С другой стороны, спектроскопические методы позволяют четко определять наличие ассоциатов в растворе, а также их относительную концентрацию (путем измерения интенсивностей).

Новым мощным методом изучения водородных связей является протонный резонанс¹.

Рассмотрим теперь, как решается задача статистического описания растворов с ассоциированными молекулами.

¹ Очевидно, имеется в виду ЯМР на протонах. Прим. ред.

15.2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В настоящее время не существует удовлетворительной теории сильных ориентационных взаимодействий, которая позволяла бы рассчитывать термодинамические свойства и избыточные функции из данных по силам межмолекулярного взаимодействия и свойствам чистых компонентов. Основная проблема в том, что уже невозможно мультипликативное представление статистического интеграла (колебательный и вращательный вклады не разделяются).

Существующие приближенные методы подразделяются на два класса:

1. Предположим, что молекулы занимают места на квазирешетке, и что молекулы заданного сорта могут располагаться лишь в каком-то ограниченном числе ориентаций. Энергии взаимодействия между ближайшими соседями теперь будут зависеть от их взаимной ориентации. В такой модели сообщается в работах [Томп, 1953], [Мюнстер, 1950]. Молекулы в различных ориентациях рассматриваются как различные компоненты. На рис. 15.2.1 показаны примеры различного расположения молекул. Такой подход представлен в работе [Баркер, 1952]. По существу, описание Баркера даже еще детальнее, поскольку предполагается возможность образования контактов нескольких типов, причем каждому из них отвечает собственная энергия взаимодействия.

Как только введена молекулярная модель, статистическое рассмотрение проводится далее стандартными методами, изложенными в гл. 3. Из-за больших различий в энергиях контактов необходимо учитывать эффекты упорядочения — разупорядочения, что может быть сделано при помощи одной из приближенных моделей (см. 3.4). Обычно используется квазихимическая модель Гуггенгейма. Подбрав подходящие величины для различных параметров, можно количественно описать избыточные функции подобных систем (см. [Баркер, Браун и Смит, 1953]).

Слабым местом такого подхода является необходимость проводить подгонку по большому числу не определенных из эксперимента параметров. Поэтому совпадение результатов расчета и эксперимента не может считаться доказательством правильности исходных предполо-

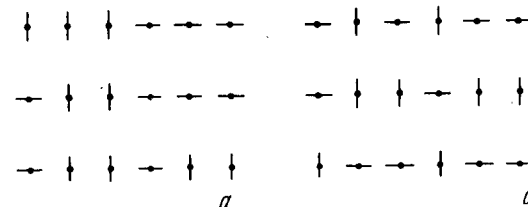


Рис. 15.2.1. Схема расположения молекул

жений. По этой причине, а также в связи с отсутствием в расчете каких-либо оригинальных моментов, мы отсылаем читателя к оригинальным публикациям.

Этот подход можно условно назвать химическим. Описанные выше ассоциаты рассматриваются как отдельные компоненты со вполне определенными значениями вращательной и колебательной сумм по состояниям. Такой подход допустим лишь при достаточно большом времени жизни ассоциата. Но если это действительно так, то разумно рассматривать образование комплекса как некоторый квазихимический процесс и ввести представление о химическом равновесии между мономерами и ассоциатами¹.

В случае растворов спиртов существование химического равновесия доказывается определением концентрации мономерных молекул в достаточно разбавленных растворах. Пренебрегая в таких условиях всеми комплексами, кроме димеров и учитывая лишь одно равновесие, имеем:

$$C_2/C_1^2 = K(p, T). \quad (15.2.1)$$

Общая концентрация спирта есть

$$C = C_1 + 2 C_2. \quad (15.2.2)$$

Мы можем исключить C_2 :

$$(C - C_1)/2 C_1^2 = K(p, T). \quad (15.2.3)$$

Если C известно, то C_1 можно определить, например, по измерениям интенсивности. В результате получаем возможность проверки постоянства K для достаточно разбавленных растворов.

Ниже приводится результат такой проверки для раствора $CCl_4 - C_2H_5OH$:

C , моль/л	K^*	C , моль/л	K^*
$1,71 \cdot 10^{-2}$	4,08	$8,55 \cdot 10^{-2}$	4,00
$3,42 \cdot 10^{-2}$	4,06	$1,03 \cdot 10^{-1}$	4,20
$5,13 \cdot 10^{-2}$	4,15	$1,20 \cdot 10^{-1}$	4,55
$6,84 \cdot 10^{-2}$	4,14	$1,71 \cdot 10^{-1}$	5,82

¹ Эта идея оказалась чрезвычайно плодотворной и в термодинамике металлических и полупроводниковых расплавов. Использование различных не линейных по параметрам моделей ассоциированных растворов позволяет эффективно решать задачу согласования данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сплавов. См. по этому поводу: Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. — 2-ое изд. — М.: Металлургия, 1988. Прим. ред.

Константа равновесия и в самом деле остается постоянной при концентрациях вплоть до 0,1 моль/литр. Возникающие при более высоких концентрациях отклонения связаны в основном с появлением таких комплексов, как тримеры и т.д. Отсюда следует, что подобный квазихимический подход может служить хорошим начальным приближением при описании термодинамических свойств таких систем. Он приводит к интересным зависимостям между термодинамическими и спектроскопическими свойствами растворов с водородными связями. Такие зависимости реализуются безотносительно типа и размеров образующихся ассоциатов, а также структуры выражений для статистических сумм комплексов. Эта взаимосвязь будет количественно установлена в 15.2 — 15.3. Однако, чтобы рассчитать избыточные функции, необходимы дополнительные предположения о статистических суммах мономеров и комплексов. Поскольку в настоящее время такие предположения в значительной степени произвольны, мы не будем рассматривать этот вопрос более детально.

15.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим состоящий из компонентов A и B ассоциированный раствор и предположим, что в нем образуются комплексы A_i ($i = 1, 2, 3 \dots$), B_j и $A_i B_j$. Если общее число молей A и B равно n_A и n_B , а числа молей различных ассоциатов равны n_{A_i} , n_{B_j} , $n_{A_i B_j}$, то

$$n_A = \sum_i i n_{A_i} + \sum_i \sum_j i n_{A_i B_j}, \quad (15.3.1)$$

$$n_B = \sum_j j n_{B_j} + \sum_i \sum_j j n_{A_i B_j}.$$

В частном случае, когда ассоциирован только компонент A , (15.3.1) сводится к

$$n_A = \sum_i i n_{A_i}. \quad (15.3.2)$$

Если же образуется только ассоциат типа AB , то

$$n_A = n_{A_1} + n_{AB}; \quad n_B = n_{B_1} + n_{AB}. \quad (15.3.3)$$

Обозначим химические потенциалы ассоциатов в растворе через μ_{A_i} , μ_{B_j} , $\mu_{A_i B_j}$, а макроскопические химические потенциалы компонентов A и B — через μ_A и μ_B . Установим теперь связь между ними. Очевидно, комплексы находятся в равновесии между собой и с мономерами A_1 , B_1 . Протекающие между ними реакции могут быть представлены уравнениями:

$$A_i \rightleftharpoons i A_1; B_j \rightleftharpoons j B_1; A_i B_j \rightleftharpoons i A_1 + j B_1.$$

При равновесии должно выполняться

$$\mu_{A_i} = i \mu_{A_1}; \mu_{B_j} = j \mu_{B_1}; \mu_{A_i B_j} = i \mu_{A_1} + j \mu_{B_1}. \quad (15.3.4)$$

Оценим теперь полный дифференциал свободной энергии Гиббса σ при постоянных T и p , рассматривая систему как смесь различных комплексов. Используя (15.3.1), (15.3.4) с учетом (1.1.4) имеем:

$$\begin{aligned} d\sigma &= \sum_i \mu_{A_i} dn_{A_i} + \sum_j \mu_{B_j} dn_{B_j} + \sum_i \sum_j \mu_{A_i B_j} dn_{A_i B_j} = \\ &= \mu_{A_1} \sum_i i dn_{A_i} + \mu_{B_1} \sum_j j dn_{B_j} + \mu_{A_1} \sum_i i dn_{A_i B_j} + \\ &+ \mu_{B_1} \sum_j j dn_{A_i B_j} = \mu_{A_1} dn_A + \mu_{B_1} dn_B. \end{aligned} \quad (15.3.5)$$

С другой стороны, для любой бинарной системы при постоянных T и p из (1.1.4) получаем:

$$d\sigma = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B. \quad (15.3.6)$$

Эти два уравнения должны выполняться при любых dn_A и dn_{B_1} , поэтому необходимо потребовать, чтобы

$$\mu_A = \mu_{A_1}; \mu_B = \mu_{B_1}. \quad (15.3.7)$$

Таким образом, макроскопические химические потенциалы μ_A и μ_B равны химическим потенциалам мономерных молекул. Этот результат справедлив при протекании самих произвольных процессов ассоциации и выполняется как для жидкостей, так и для газов (например, пары уксусной кислоты). Единственное допущение связано с предположением об установлении термодинамического равновесия между комплексами.

В следующем параграфе мы используем (15.3.7) для вывода весьма общих соотношений между спектроскопическими и термодинамическими свойствами ассоциированных растворов.

15.4. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрим бинарный раствор веществ A и B ; предположим, что ассоциирован только компонент A ; B будем называть растворителем [Пригожин и Дефей, 1950, 1954, гл. 26], [Пригожин, Мато, Десмитер, 1949], [Пригожин и Десмитер, 1951], [Гуэ, Филипп и Боно, 1953]. Простейший предельный случай возникает, когда поведение молекул B и мономеров A практически ничем не отличается друг от друга. Другими словами, все взаимодействия между мономерами и молекулами растворителя

тождественны. Например, взаимодействие между двумя ближайшими друг к другу молекулами растворителя ничем не отличается от такого же между двумя мономерами (сильные диполь-дипольные взаимодействия учитываются через образование комплексов). Равным образом тождественны взаимодействия мономеров с комплексами, а также молекул растворителя с комплексами. При достаточно низких концентрациях A имеем идеальную смесь мономеров с растворителем. Все отклонения от идеальности связаны только с образованием ассоциатов.

Рассмотрим теперь заданную позицию (представляющую собой средний объем в расчете на молекулу раствора) и вычислим отношение вероятностей занятия этой позиции молекулой растворителя и мономером. Поскольку обе молекулы полностью тождественны, искомая величина равна отношению концентраций мономера C_{A_1} и C_B растворителя

$$P = C_{A_1}/C_B. \quad (15.4.1)$$

С другой стороны, это отношение можно оценить, построив соответствующий данному состоянию большой канонический ансамбль. Подобный метод использован Гуггенгеймом при расчете комбинационного фактора для растворов полимеров (см. 3.6, а также 2.4). Вклад мономеров A_1 в такой ансамбль пропорционален

$$\Phi_{A_1} \zeta_{A_1} \exp \beta \mu_{A_1}, \quad (15.4.2)$$

где Φ_{A_1} — внутренняя сумма по состояниям, а ζ_{A_1} — фактор, связанный со средними взаимодействиями A_1 с остальной системой. Аналогичным образом вклад молекул B пропорционален

$$\Phi_B \zeta_B \exp \beta \mu_B. \quad (15.4.3)$$

Тогда

$$P = \Phi_{A_1} \zeta_{A_1} \exp \beta \mu_{A_1} / \Phi_B \zeta_B \exp \beta \mu_B. \quad (15.4.4)$$

Учитывая, что A_1 и B одинаково взаимодействуют со средой, имеем:

$$\zeta_{A_1} = \zeta_B. \quad (15.4.5)$$

Сопоставляя (15.4.1) и (15.4.4), а также учитывая (15.3.7), получаем:

$$\exp \beta \mu_A / \exp \beta \mu_B = (\Phi_B / \Phi_{A_1}) (C_{A_1} / C_B). \quad (15.4.6)$$

Вводя связанные с химическим потенциалом коэффициенты активности γ_A и γ_B имеем:

$$\gamma_A / \gamma_B = K x_B x_{A_1} / x_A x_B^e, \quad (15.4.7)$$

где K — не зависящий от концентраций параметр, а x_{A_1} и x_B^e — эффективные мольные доли:

$$x_{A_1} = \frac{N_{A_1}}{\sum_i N_{A_i} + N_B}; \quad x_B^e = \frac{N_A}{\sum_i N_{A_i} + N_B}. \quad (15.4.8)$$

Рассмотрим сильно разбавленный раствор A . Очевидно,

$$x_B \rightarrow 1, \quad x_B^e \rightarrow 1, \quad x_{A_1}/x_A \rightarrow 1. \quad (15.4.9)$$

В уравнении (15.4.7) удобно далее использовать коэффициенты активности γ_A^* , γ_B^* , определенные в (1.5.13) и связанные с γ_A , γ_B соотношениями (1.5.14), (1.5.16). Коэффициенты активности γ_A^* , γ_B^* таковы, что при описанных в (15.4.9) условиях выполняется:

$$\gamma_A^* \rightarrow 1, \quad \gamma_B^* \rightarrow 1. \quad (15.4.10)$$

Отсюда с необходимостью вытекает равенство константы K [см. (15.4.7)] единице. Наконец, можно отметить, что

$$x_B x_{A_1}/x_A x_B^e = C_{A_1}/C_A, \quad (15.4.11)$$

где C_A — макроскопическая концентрация A ($C_A = \sum_i C_{A_i}$). Обозначим через β_A правую часть (15.4.11); очевидно, β_A равно доле остающихся в мономерном состоянии молекул. Соотношение (15.4.7) можно переписать в виде:

$$\gamma_A^*/\gamma_B^* = C_{A_1}/C_A = \beta_A. \quad (15.4.12)$$

Это соотношение устанавливает интересную связь между термодинамическими свойствами (γ_A^*/γ_B^*) и β_A , получающуюся из измерений интенсивности колебаний связи $O-H$. Соотношение (15.4.12) легко обобщить на случай протекания процессов ассоциации с B или образования взаимных ассоциатов $A_i B_j$. Соответствующий вывод приводится в работе [Пригожин и Дефей, 1950, 1954].

Для многих систем уравнение (15.4.12) выполняется с большой степенью точности. Можно привести примеры таких смесей: метанол — CCl_4 (рис. 15.4.1, а), этанол — CCl_4 , изобутанол — циклогексан, бензол — CCl_4 [Мекке, 1943].

В этих системах отклонения от идеальности возникают за счет образования различных молекулярных комплексов. Однако тщательный анализ имеющихся литературных данных показывает, что в очень концентрированных спиртовых растворах β_A может превышать γ_A^*/γ_B^* . Этот эффект особенно заметен в системе этанол — CS_2 (см. рис. 15.4.1, б).

Поэтому в подобных системах поведение молекул A отличается от такового для молекул растворителя. Если $\beta_A > \gamma_A^*/\gamma_B^*$, то возникает

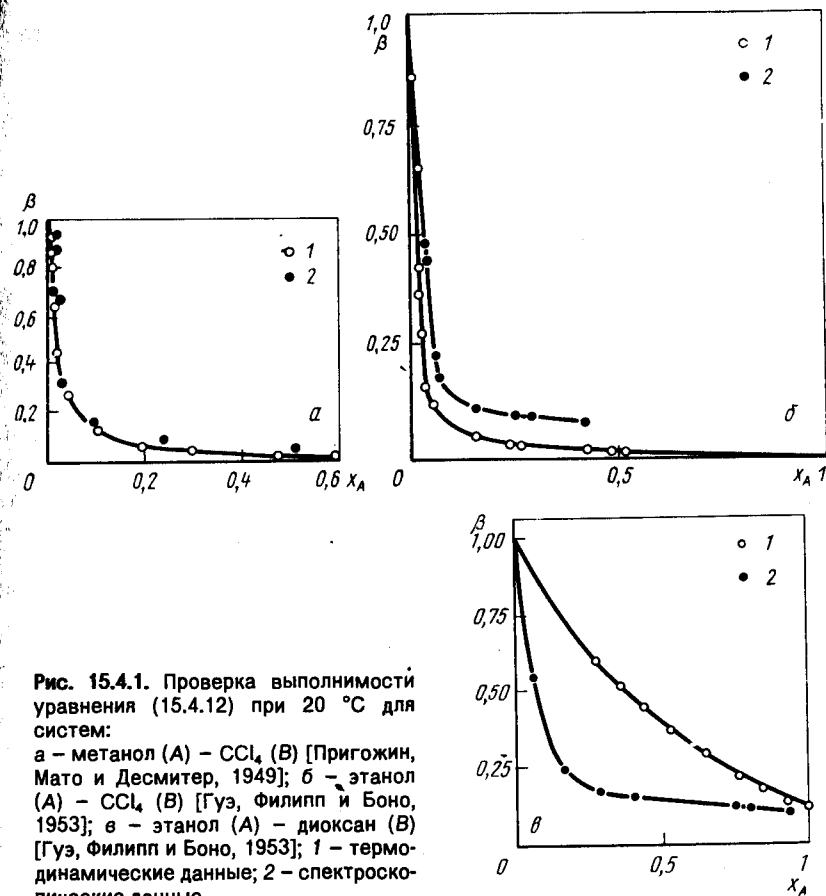


Рис. 15.4.1. Проверка выполнимости уравнения (15.4.12) при 20 °С для систем: а — метанол (А) — CCl_4 (В) [Пригожин, Мато и Десмитер, 1949]; б — этанол (А) — CCl_4 (В) [Гуэ, Филипп и Боно, 1953]; в — этанол (А) — диоксан (В) [Гуэ, Филипп и Боно, 1953]; 1 — термодинамические данные; 2 — спектроскопические данные

дополнительный положительный вклад в избыточную свободную энергию. Можно отметить, что в описанной выше системе есть верхняя критическая точка при $-23,5^\circ C$.

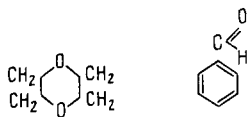
Иное поведение характерно для системы этанол — диоксан (см. рис. 15.4.1, в).

Такое большое расхождение связано с сильными взаимодействиями молекул спирта и диоксана.

Спектроскопические данные свидетельствуют, что растворители можно подразделить на две группы [Эррера, Гаспарт и Сак, 1940], [Горди, 1939], [Пригожин, 1943], [Пригожин, 1948]: "инертные" и "активные".

В разбавленных спиртовых растворах область поглощения смещает-

ся, если между молекулами растворителя и мономерами могут образовываться водородные связи. Такое возможно, когда в состав молекулы растворителя входит электроотрицательный элемент типа кислорода в диоксане или бензальдегиде:



или азот в пиридине или пиперидине:



Такие растворители можно условно назвать активными. Взаимодействие между мономерами (если опять исключить дипольный вклад) или между двумя молекулами растворителя гораздо меньше, чем между мономерами и растворителем. С этим связаны значительные отклонения от уравнения (15.4.12) на рис. 15.4.1, в.

Взаимосвязь между силами межмолекулярного взаимодействия и отклонениями от уравнения (15.4.12) проявляется наиболее отчетливо, если записать выражения для избыточных функций.

15.5. ИЗБЫТОЧНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ

Рассмотрим избыточную свободную энергию Гиббса [см. (1.6.1)]:

$$g^E = x_A R T \ln \gamma_A + x_B R T \ln \gamma_B. \quad (15.5.1)$$

Будем обозначать через g_{ass}^E избыточную свободную энергию, рассчитываемую по уравнению (15.4.12), и запишем:

$$g^E = g_{ass}^E + g_{res}^E. \quad (15.5.2)$$

Член g_{res}^E возникает за счет различий между наблюдаемыми значениями γ_A^*/γ_B^* и β_A . Теперь можно ввести отвечающие g_{res}^E коэффициенты активности:

$$g_{res}^E = x_A R T \ln \gamma_A'' + x_B R T \ln \gamma_B''. \quad (15.4.3)$$

Полезное аналитическое выражение для g_{res}^E можно получить, если использовать разложение в ряд Дюгема – Маргулеса, ограниченное членами до 3-его порядка (по мольной доле) включительно [см. (1.7.9), (1.7.10)]:

$$\ln \gamma_A' = \alpha_2 x_B^2 + \alpha_3 x_B^3; \quad \ln \gamma_B'' = \left(\alpha_2 + \frac{3}{2} \alpha_3 \right) x_A^2 - \alpha_3 x_A^3. \quad (15.5.4)$$

Подставляя в (15.5.3), получаем:

$$g_{res}^E = R T x_A x_B \left[\alpha_2 + \frac{\alpha_3}{2} (1 + x_B) \right]. \quad (15.5.5)$$

Параметры α_2, α_3 могут быть определены следующим образом. С учетом (15.5.2) имеем такое соотношение:

$$\gamma_A/\gamma_B = (\gamma_A'/\gamma_B')_{ass} (\gamma_A''/\gamma_B'')_{res}. \quad (15.5.6)$$

Следуя (1.5.13), преобразуем γ_A'', γ_B'' в $\gamma_A''^*$ и $\gamma_B''^*$. Используя (1.5.14) и (1.5.16), видим, что (15.5.4) можно переписать в виде:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A''^* &= \alpha (x_B^2 - 1) + \alpha_3 (x_B^3 - 1); \\ \ln \gamma_B''^* &= \left(\alpha_2 + \frac{3}{2} \alpha_3 \right) x_A^2 - \alpha_3 x_A^3, \end{aligned} \quad (15.5.7)$$

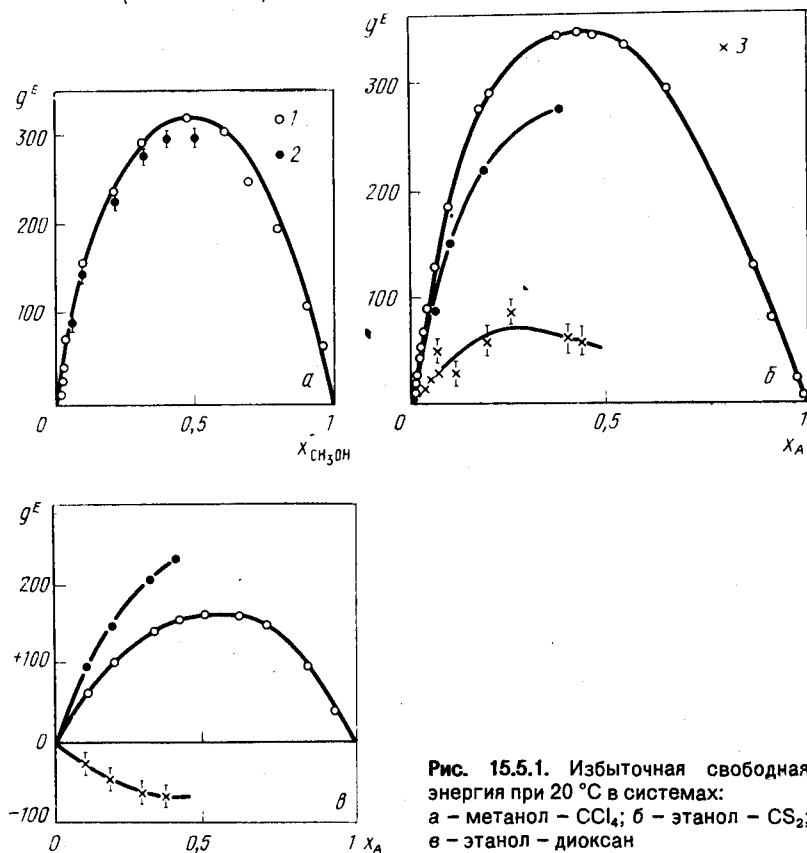


Рис. 15.5.1. Избыточная свободная энергия при 20 °С в системах: а – метанол – CCl_4 ; б – этанол – CS_2 ; в – этанол – диоксан

а с учетом (15.5.6) и (15.4.12):

$$\ln(\gamma_A^*/\gamma_B^*) = \ln(\gamma_A'^*/\gamma_B'^*) + \ln(\gamma_A''^*/\gamma_B''^*) = \ln \beta_A - \\ - (2\alpha_2 + 3\alpha_3)x_A + \frac{3}{2}\alpha_3 x_A^3. \quad (15.5.8)$$

Если величины γ_A^*/γ_B^* и β_A определены, то легко рассчитать параметры α_2 и α_3 . Используя их, из (15.5.4) получаем γ_A'' , γ_B'' , а их (15.5.5) — g_{res}^E . На рис. 15.5.1 представлены g^E (1), g_{ass}^E (2) и g_{res}^E (3) для систем метанол — CCl_4 ; этанол — CS_2 и этанол — диоксан.

В случае смеси метанол — CCl_4 остаточная свободная энергия очень мала. Этого следовало ожидать, если учесть, что уравнение (15.4.12) в данном случае выполняется очень хорошо. Для системы этанол — CS_2 остаточная избыточная свободная энергия положительна, что соответствует несколько меньшим взаимодействиям мономеров с растворителем [см. (15.4.12)]. Наконец, в случае системы этанол — диоксан g_{res}^E отрицательна, что соответствует образованию водородных связей между молекулами различных сортов. Эти новые водородные связи частично компенсируют разрушение ассоциатов в спирте при смешении, и результирующая избыточная свободная энергия оказывается ниже, чем для растворов с инертными растворителями типа CS_2 или CCl_4 .

Мы видим, что выполнение соотношения (15.4.12) (или наоборот, отклонения от этого закона) приводят к интересным результатам о характере сил межмолекулярного взаимодействия в растворе.

Однако для получения избыточных функций нам необходимо задаться точной статистической моделью. Для этого, в свою очередь, нужно сделать какие-либо допущения об энергиях водородных связей и суммах по состояниям для комплексов и мономеров. Несмотря на некоторые успехи на этом пути [Пригожин, Мато и Десмитер, 1949], [Каролеа, 1953], [Хорт, 1955], мы не будем подробно останавливаться на таких расчетах. Можно также рекомендовать читателю обратиться к другим работам за более подробным изложением предмета [Пригожин и Дефей, 1950, 1954], (гл. 26).

Глава 16. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЧИСТЫХ r-МЕРОВ

После ряда сделанных в 3,5 — 3,7 вводных замечаний изучим систему, содержащую олимерные молекулы, или r-меры.

В данной главе описываются термодинамические свойства чистых r-меров, тогда как гл. 17 посвящена их смесям. Единственным типом содержащих r-меры систем, поддающимся в настоящее время количественному рассмотрению, являются квазикристаллические решеточные модели. Если же пользоваться такими моделями невозможно, то остаются лишь методы описания сильно разбавленных растворов (см. гл. 5), которые здесь не затрагиваются. В 16.1 мы кратко обсудим критерий существования квазирешетки. Накладываемые этим критерием ограничения вынуждают нас рассматривать ситуации, когда термическое расширение весьма мало. В этой причине в главах 16 и 17 рассматриваются системы, находящиеся далеко от критической точки. Ситуацию можно улучшить, если рассматривать "дырки" или флуктуации плотности (см. гл. 7), но мы не будем здесь вдаваться в детали (Феллеманс, 1953).

Важным моментом является разбиение числа степеней свободы полимера на "внутренние" и "внешние". В самом деле, на подобную молекулу одновременно воздействуют как внутримолекулярные валентные силы, так и окружение. Благодаря различиям между этими силами по порядку величин можно выделить внешние степени свободы, зависящие только от окружения молекулы. Именно они и будут определять конфигурационную сумму по состояниям, а также уравнение состояния избыточные функции (см. 16.2).

Как мы увидим в гл. 17, число внешних степеней свободы в случае полимеров играет очень важную роль, поскольку приводит к появлению структурно-зависимых вкладов в избыточные функции.

После краткого рассмотрения ячеечной модели для полимеров (16.3 — 16.5) мы формулируем теорему о соответственных состояниях (16.6).

Эта теорема позволяет замечательным образом связать термодинамические свойства полимеров с их размерами и структурой. Мы будем постоянно пользоваться этой теоремой в гл. 17.

16.1. ОБЩИЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Мы будем рассматривать однокомпонентную жидкость, содержащую незамкнутых цепных молекул (r-меров). Будем считать, что r-мер можно рассматривать как набор r точечных центров, находящихся в силовом поле соседних молекул. Будем считать, что потенциальная энергия взаимодействия двух соседних точечных центров r-мера определяется двухпараметрическим законом (2.3.2):

$$\epsilon(r) = \epsilon^* \varphi(r/r^*). \quad (16.1.1)$$

Критерий существования решетки заключается в том, что средние расстояния между соседними точечными центрами приблизительно одинаковы независимо от того, принадлежат они к одному и тому же r-меру или нет. Обозначим через "a" среднее расстояние между двумя соседними элементами различных r-меров, а через "d" — между двумя

соседними элементами одного r -мера. Тогда сформулированный выше критерий запишется следующим образом

$$a \approx d \approx r^*. \quad (16.1.2)$$

Теперь a зависит от температуры и давления, тогда как d и r^* — молекулярные константы. Предположим, что

$$d = r^*. \quad (16.1.3)$$

Пренебрегая всеми взаимодействиями, за исключением соседних элементов, имеем при абсолютном нуле

$$a = r^* \quad (16.1.4)$$

и N r -меров расположены полностью упорядоченно на регулярной решетке. Однако, a возрастает с температурой, и если молекулы r -меров не обладают способностью к расширению, решетка постепенно сильно исказится. Разумно считать, что такими несовершенствами решетки можно пренебречь, если этот эффект мал и не превышает нескольких процентов. Именно такую ситуацию мы будем рассматривать в гл. 16 и 17. Объем на молекулу будет примерно равен (см. 7.7):

$$v = V/Nr = \gamma^{-1} a^3. \quad (16.1.5)$$

Можно определить приведенный объем на элемент

$$\tilde{v} = (V/Nr) [1/(r^*)^3] = (1/\gamma) (a/r^*)^3. \quad (16.1.6)$$

Если критерий (16.1.2) существования решетки удовлетворяется, то для оценки конфигурационной суммы по состояниям можно использовать ячеечную модель [Пригожин, Траппанье и Мато, 1953, а, в]. Результат получим в виде:

$$Q = g \psi^N \exp(-\beta E_0), \quad (16.1.7)$$

где ψ — ячеечная сумма по состояниям (на r -мер), g — комбинационный фактор, а E_0 — энергия решетки, когда все элементы находятся в равновесных позициях. Основная проблема заключается в получении выражения для ячеечной суммы по состояниям ψ . Следует отметить, что каждый r -мер представляет динамическую систему с $3r$ степенями свободы. Соответствующий гамильтониан содержит вклады валентных сил, а также межмолекулярных взаимодействий. Поскольку эти вклады различны по порядку величин, $3r$ степеней свободы r -мера можно подразделить на две группы: *внутренние*, зависящие только от валентных сил, и *внешние*, связанные с межмолекулярными взаимодействиями. В конфигурационную сумму по состояниям дают вклад только эти последние.

Рассмотрим этот важный вопрос более подробно.

16.2. СУММА ПО СОСТОЯНИЯМ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ

Чтобы выделить внешние степени свободы r -мера и рассчитать ячеечную сумму по состояниям, мы будем рассматривать два приближения: а) каждый элемент находится в поле типа "гармонический осциллятор" соседних молекул; б) каждый элемент находится в поле прямоугольной потенциальной ямы.

Гармоническое приближение. Каждый из элементов r -мера находится на своей равновесной позиции под воздействием сферически симметричных сил "гармонического" типа. Обозначим через k_r силовую постоянную, а через $y_1 \dots y_{3r}$ — декартовы координаты r элементов на их позициях в решетке. Потенциальная энергия внутримолекулярных взаимодействий определяется выражением:

$$2U^e = k_r \sum_{i=1}^{3r} y_i^2 \quad (16.2.1)$$

или, используя векторную нотацию:

$$2U^e = k_r \vec{y} \vec{y}, \quad (16.2.1')$$

где \vec{y} — вектор (y_1, \dots, y_{3r}) . Потенциальная энергия отсчитывается от положения равновесия $\vec{y} = 0$.

Стабильность r -мерной молекулы обеспечивается взаимодействием между ее элементами. Для проведения дальнейших расчетов достаточно считать валентные силы "гармоническими".

Тогда можно записать для потенциальной энергии взаимодействия элементов r -мера:

$$2U^i = \sum_{i,j=1}^{3r} A_{ij} y_i y_j \quad (16.2.2)$$

или

$$2U^i = \vec{y} A \vec{y}, \quad (16.2.2')$$

где A — матрица, характеризующая структуру молекулы. Для полного потенциала получаем:

$$2U = 2(U^e + U^i) = \vec{y} (A + k_r/I) \vec{y}. \quad (16.2.3)$$

С другой стороны, кинетическая энергия T определяется выражением

$$2T = m \dot{\vec{y}} \dot{\vec{y}}. \quad (16.2.4)$$

Рассчитаем нормальные частоты колебаний r -мера. Характеристическое уравнение для нашей задачи запишется в виде:

$$|A + k_r \times I - \lambda m I| = 0 \quad (16.2.5)$$

или, более подробно:

$$\begin{vmatrix} A_{11} + k_r - \lambda m & A_{12} & & \\ A_{21} & A_{22} + k_r - m \lambda & A_{23} & \\ A_{31} & A_{32} & \dots & \\ \dots & \dots & \dots & \end{vmatrix} = 0 \quad (16.2.5')$$

3 Γ корней $\lambda_1, \dots, \lambda_{3\Gamma}$ этого уравнения связаны с нормальными частотами соотношениями

$$\nu_j = (1/2\pi) \sqrt{\lambda_j}. \quad (16.2.6)$$

Обозначим через ν_j^0 и λ_j^0 нормальные частоты и корни (16.3.5') при $k_r = 0$. Очевидно, частоты ν_j^0 отвечают Γ -меру в газовой фазе, когда можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия. Какое-то число λ_j^0 (и, следовательно, ν_j^0) будет вырождаться, что соответствует случаям поступательного движения, вращения и, возможно, незаторможенных внутренних вращений. Обозначим через $3c$ число таких "вырождающихся" степеней свободы.

Из (16.2.5') следует, что k_r появляется лишь в комбинации $\lambda - k_r/m$. Если записать

$$\lambda_j - k_r, \quad (16.2.7)$$

то λ_j^0 не будет зависеть от k_r , и поэтому может считаться соответствующим корнем характеристического уравнения при $k_r = 0$. Из (16.2.7) и (16.2.6) получаем для нормальных частот

$$\nu_j = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_j^0 + k_r/m}. \quad (16.2.8)$$

Теперь $3c$ вырождающихся частот замещаются на $3c$ "частот колебаний решетки":

$$\nu_j = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_r/m}. \quad (16.2.9)$$

Соответствующие $3c$ параметров можно назвать *внешними степенями свободы*, поскольку они зависят не от валентных сил, а только от окружения молекулы.

На остальные частоты ν_j^0 силы межмолекулярного взаимодействия также оказывают некоторое воздействие. Однако частоты молекулярных колебаний составляют несколько сот обратных сантиметров, тогда как решеточные редко превышают 20 см^{-1} . Поэтому нам не нужно учитывать влияние на такие частоты "внешних" сил, а соответствующие степени свободы можно называть *внутренними*.

В классическом приближении ($kT \gg h\nu$) ячеечная сумма по сос-

стояниям для гармонического осциллятора частоты ν равна $kT/h\nu$. Таким образом, внешние степени свободы дают вклад

$$\left(\frac{kT}{h\nu}\right)^{3c} = \left(\frac{2\pi m^{1/2}}{h}\right)^{3c} \left(\frac{kT}{k_r^{1/2}}\right)^x. \quad (16.2.10)$$

Поскольку первый множитель в этой формуле не входит ни в одно из свойств, которые мы будем рассматривать, удобно записывать для ячеечной суммы по состояниям

$$\Psi = (kT/k_r^{1/2})^{3c}. \quad (16.2.11)$$

Можно отметить, что Ψ — функция температуры и объема (через k_r) в степени $3c$.

Потенциал типа "прямоугольная яма". Теперь мы будем аппроксимировать действующее на каждый элемент Γ -мера среднее поле потенциалом типа прямоугольная яма. С учетом (7.3.1) он вводится следующим образом:

$$\begin{aligned} \omega(r) - \omega(0) &= 0, & 0 < r < a - \sigma; \\ \omega(r) - \omega(0) &= +\infty, & r > a - \sigma, \end{aligned} \quad (16.2.12)$$

где a — параметр решетки, равный расстоянию между двумя соседними элементами Γ -мера. Теперь нетрудно рассчитать ячеечную сумму по

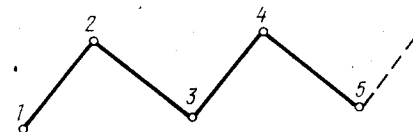


Рис. 16.2.1. Цепочка с точечными центрами

состояниям, когда $a - \sigma \ll a$ (что соответствует случаю жидких систем). Разместим последовательно различные элементы цепи по ячейкам (рис. 16.2.1). Как обычно, первому элементу соответствует свободный объем [см. (7.1.13)]:

$$\psi_1 = P_1 (a - \sigma)^3, \quad (16.2.13)$$

где P_1 — некоторая "геометрическая" постоянная.

Второй элемент цепи может перемещаться только по сферической поверхности радиуса a . Ее площадь пропорциональна $(a - \sigma)^2$, и поэтому:

$$\psi_2 = P_2 (a - \sigma)^2. \quad (16.2.14)$$

Чтобы определить расположение следующего элемента, необходимо более детально рассмотреть динамику цепи. Если зафиксировать угол 123 (валентные силы!), то третий элемент вносит только одну новую внешнюю степень свободы (движение по кругу радиуса a):

$$\psi_3 = P_3(a - \sigma). \quad (16.2.15)$$

С другой стороны, если угол 123 не зафиксирован, имеем для второго элемента:

$$\psi_3 = P'_3(a - \sigma)^2. \quad (16.2.16)$$

Эта процедура может быть продолжена для каждого элемента цепи. Наконец, ячеечная сумма по состояниям всей молекулы есть

$$\Psi = \prod_1^r \psi_i = \left(\prod_i P_i \right) (a - \sigma)^{3c}. \quad (16.2.17)$$

Постоянный множитель $\prod P_i$ может быть отброшен, поскольку это несущественно при решении поставленных нами задач. Как в (16.2.11), так и в (16.2.17), Ψ имеет вид:

$$\Psi = [\psi(T, V)]^{3c}, \quad (16.2.18)$$

т.е. Ψ пропорционально некоторой функции от T и V в степени $3c$. Соответствующую конфигурационную сумму по состояниям (16.1.7) можно записать в виде

$$Q = g[\psi(T, V)]^{3cN} \exp(-\beta E_0). \quad (16.2.19)$$

Перед тем, как провести подробное обсуждение (16.2.19), рассмотрим вопрос о числе внешних степеней свободы.

Это число отражает особенности "динамической" структуры r -мера. Рассмотрим некоторые характерные случаи.

1. Положение r -мера полностью задано, если определены положение его центра тяжести и три угла (для линейного полимера — два). Число внутренних степеней свободы равно: $(r-1) + 2(r-2)$ или $2(r-2.5)$.

Отсюда $3c$ равно 5 или 6. Для достаточно протяженных r -меров отношение c/r стремится к 0:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (c/r) = 0. \quad (16.2.20)$$

В таких случаях мы будем говорить о "жестких" полимерах.

2. Другая характерная ситуация соответствует r -меру с $(2r-3)$ внутренними частотами:

$$\left. \begin{array}{l} (r-1) - \text{продольных} \\ (r-2) - \text{поперечных} \end{array} \right\} \text{ колебаний.}$$

Таким образом, остается $3 + r$ внешних степеней свободы. Когда $r \rightarrow \infty$, отношение c/r остается конечным:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (c/r) = 1/3. \quad (16.2.21)$$

Мы можем также рассмотреть r -мер, имеющий только $(r-1)$ внутренних частот продольных колебаний. Тогда остается $(2r+1)$ внешних степеней свободы. При $r \rightarrow \infty$ имеем:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (c/r) = 2/3. \quad (16.2.22)$$

В таком случае будем говорить о "гибких" полимерных цепях.

4. Наконец, в предельном случае, когда

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (c/r) = 1, \quad (16.2.23)$$

ячеечная сумма по состояниям r -мера совпадает с суммой для r мономеров.

16.3. ЯЧЕЙКАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ r -МЕРОВ

Рассмотрим теперь более детально термодинамические свойства чистого r -мера [Пригожин, Траппанье и Мато, 1953, а, в]. Воспользуемся следующими допущениями:

а. Потенциальная энергия взаимодействия двух точечных центров определяется законом типа (6-12):

$$\varepsilon(r) = \varepsilon^* [(r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6]. \quad (16.3.1)$$

Поэтому решеточная энергия E_0 определяется как и для мономера [см. (7.1.23)]:

$$E_0 = \frac{1}{2} N q z \varepsilon^* \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right], \quad (16.3.2)$$

где N — число r -меров, а qz — число пар ближайших соседей, определяемое для r -мера соотношением (3.5.2):

$$qz = rz - 2r + 2. \quad (16.3.3)$$

Здесь C и D — числовые константы, зависящие от геометрии молекулы [см. (7.1.24)]. Пренебрегая всеми взаимодействиями, кроме контактов между ближайшими соседями, имеем $C = 1$, $D = 2$.

Полезно также определить среднюю энергию решетки в расчете на точечный центр:

$$\omega(0) = \frac{2E}{Nr} = \frac{q}{r} z \varepsilon^* \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]. \quad (16.3.4)$$

За исключением множителя q/r полученная формула тождественна выражению (7.1.23) для мономера. Определяя (16.3.4), мы предположим, что все элементы r -мера эквивалентны или, говоря другими словами, "эффект обрыва" можно равномерно распределить по всей молекуле.

6. Предположим, что методы Леннарда-Джонса и Девоншайра для расчета среднего поля сферической молекулы (т.е. свободного точечного центра) можно использовать и для описания точечных центров в g -мере. Соответственно среднюю потенциальную энергию точечного центра на расстоянии r от равновесной позиции в решетке можно описать, используя (7.1.20):

$$\omega(r) - \omega(0) = \left(\frac{q}{r}\right) z \varepsilon^* \left[\left(\frac{v^*}{v}\right) l(y) - 2 \left(\frac{v^*}{v}\right)^2 m(y) \right]. \quad (16.3.5)$$

В этом уравнении подразумевается, что поле полностью сферически симметрично. Это означает, что пренебрегают незначительной асимметрией, вызванной недостатком в ячейках одного или двух "ближайших соседей". Разумеется, при необходимости модель можно доработать и учесть этот эффект.

Для проведения практических расчетов уравнение (16.3.5) слишком громоздко. Как мы увидим в 16.6 для полимеров также можно записать теорему о соответственных состояниях, что позволяет избежать использования детальной ячеечной модели.

В связи с вышеизложенным удобно использовать упрощенные ячеечные модели, которые мы рассматривали в гл. 7. В 16.4 будет введен "подгоночный" гармонический потенциал, определяемый согласно (7.4.2):

$$\omega(r) - \omega(0) = -[\omega(0)/5(a - \sigma)^2] r^2. \quad (16.3.6)$$

Он позволяет обобщать простой формализм подобных гармонических моделей на область жидкого состояния [Пригожин, Траппанье и Мато, 1953].

В 16.5 мы кратко рассмотрим модель со сглаженным потенциалом и увидим, что такие упрощенные подходы приводят к очень похожим результатам.

16.4. МОДЕЛЬ ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

Конфигурационная сумма по состояниям в рамках этой модели записывается следующим образом:

$$Q = q \left(\frac{kT}{k_r^{1/2}} \right)^{3cN} \exp(-\beta E_0). \quad (16.4.1)$$

Используя потенциал (16.3.6), где коэффициент k_r определяется формулой

$$k_r = -2\omega(0)/5(a - \sigma)^2, \quad (16.4.2)$$

и, учитывая (16.3.4), получаем [см. (7.1.9)] определение σ :

$$k_r = \frac{2q}{5r} z \varepsilon^* \frac{C(v^*/v)^4 - D(v^*/v)^2}{[(v^*/v)^{-1/2} - 2^{-1/6}]^2 r^{*2}}. \quad (16.4.3)$$

Из (16.4.1) и (16.4.3) можно вывести точные выражения для свободной энергии и всех остальных термодинамических величин. Уравнение состояния запишется в виде:

$$\frac{p v}{N k T} = c \left[1 - 2^{-1/6} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1} - 6c \frac{C(v^*/v)^2 - D/2}{C(v^*/v)^2} + 2\beta q z \varepsilon^* \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - \frac{D}{2} \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]. \quad (16.4.4)$$

Первые два члена в (16.4.4) возникают за счет зависимости ячеечной суммы по состояниям от объема, а последний учитывает вклад решеточной энергии. Уравнение состояния можно записать в приведенной форме. Введем для этого приведенные переменные \tilde{T} и \tilde{p} [см. (2.3.11)]:

$$\tilde{T} = c k T / q \varepsilon^*, \quad \tilde{p} = p(r/q)(r^*/\varepsilon^*), \quad (16.4.5)$$

а также приведенный объем на элемент, (16.1.6). Уравнение состояния принимает форму:

$$\tilde{p} \tilde{v} / \tilde{T} = f(\tilde{v}, \tilde{T}), \quad (16.4.6)$$

где f — универсальная функция, зависящая от характеристических постоянных $r, q, c \dots$ только через приведенные переменные. Это позволяет обобщить теорему о соответственных состояниях на g -меры. Мы рассмотрим эту проблему в 16.6.

При нулевом давлении и низкой температуре (около точки плавления) мы можем разложить (16.4.4) в ряд по \tilde{T} .

Если пренебречь всеми взаимодействиями, кроме ближайших соседей ($C = 1; D = 2$), то расчеты (аналогичные 7.3) приводят к такому результату:

$$\frac{v}{v^*} = 1 + 4,58 \frac{1}{2z} \tilde{T} + 43,8 \frac{1}{(2z)^2} \tilde{T}^2 \dots \quad (16.4.7)$$

Поскольку мы будем всегда иметь дело с низкими температурами, второй член можно опустить.

Имеются интересные работы [Симха и Хадден, 1956] по применению этой модели для описания свойств углеводородов. Состоятельность модели была подтверждена получением правильного порядка величин теплоты испарения и сжимаемости на основании рассчитанных из измерений плотности параметров ε^* и r^* . Многие эмпирические закономерности (гомологические ряды) могут быть поняты на этой основе. Поскольку подробное обсуждение будет проведено в 16.7, мы не будем более подробно рассматривать интересные результаты Симха и Хаддена.

16.5. МОДЕЛЬ СО СГЛАЖЕННЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Имея выражения для ячеечной суммы по состояниям (16.2.17) и решеточной энергии (16.3.2), можно легко получить строгие выражения для термодинамических свойств. Основное различие в том, что ячеечная сумма по состояниям зависит только от объема, но не от температуры. Расчеты проводятся так же, как и для модели гармонического осциллятора. Вместо (16.4.4) получаем уравнение состояния:

$$\frac{pV}{NkT} = c \left[1 - 2^{-1/6} \left(\frac{v^*}{v} \right)^{1/3} \right]^{-1} + 2\beta qz\varepsilon^* \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - \frac{D}{2} \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right], \quad (16.5.1)$$

которое отличается от (16.4.4) только отсутствием второго члена. Это уравнение состояния также можно переписать в приведенной форме (16.4.6).

Вместо (16.5.1) имеем разложение:

$$\frac{v}{v^*} = 1 + 4,58 \frac{1}{2z} \tilde{T} + 16,3 \frac{1}{(2z)^2} \tilde{T}^2. \quad (16.5.2)$$

Коэффициент при \tilde{T} остается неизменным.

16.6. ТЕОРЕМА О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ ДЛЯ r-МЕРОВ

Приведенное уравнение состояния (16.4.6) приводит к обсуждению возможности обобщения теоремы о соответственных состояниях для полимеров [Пригожин, Беллеманс и Колин-Чаар, 1957]. Такое обобщение будет проведено в этом параграфе; оно дает возможность рассмотрения полимерных растворов с помощью модели среднего поля (см. гл. 9 – 12).

Вначале отметим, что уже только из основных соображений размерности можно записать для решеточной энергии

$$E_0 = Nq\varepsilon^*E^*(\tilde{v}), \quad (16.6.1)$$

а для ячеечной суммы по состояниям в расчете на внутреннюю степень свободы:

$$\psi(T, V) = r^* \psi^*(\tilde{v}, kT/\varepsilon^*), \quad (16.6.2)$$

где E^* и ψ^* – безразмерные величины. Фактор q в выражении (16.6.1) для решеточной энергии позволяет учесть полное число ближайших соседей (см. 3.7).

Таким образом, получаем для конфигурационной суммы по состояниям [см. (16.2.19)]:

$$Q^{1/N} = g^{1/N} r^{*3c} \psi^{*3c} \exp(-\beta q\varepsilon^*E^*), \quad (16.6.3)$$

$$Q^{1/N} = g^{1/N} r^{*3c} q(kT/\varepsilon^*, \tilde{v}; r, c, z). \quad (16.6.4)$$

Это соотношение выражает теорему о соответственных состояниях через параметры ε^* , r^* , r , c и z . Однако для полимеров она имеет менее общий характер, чем для мономеров, поскольку записывается для квазирешетки, и поэтому может быть использована только для описания конденсированных состояний. Кроме того, число входящих в (16.6.4) параметров слишком велико, чтобы это выражение можно было использовать при практических расчетах.

Чтобы уменьшить число параметров, мы сделаем следующее допущение: ячеечная сумма по состояниям в расчете на один точечный центр¹ зависит только от

$$\psi^* = \psi^*(\tilde{v}). \quad (16.6.5)$$

Это фактически эквивалентно допущению о движении элементов в потенциальной яме со сглаженным потенциалом (см. 16.5). В случае жидкостей подобное допущение полностью оправдывается. Из (16.6.4) получаем:

$$Q^{1/N} = g^{1/N} r^{*3c} \left[\psi^*(\tilde{v}) \exp \left(-\frac{q\varepsilon^*E^*(\tilde{v})}{3ckT} \right) \right]^{3c}. \quad (16.6.6)$$

Определяя приведенную температуру [см. (16.4.5)]

$$\tilde{T} = ckT/q\varepsilon^*, \quad (16.6.7)$$

получаем конфигурационную сумму по состояниям на молекулу полимера

$$Q^{1/N} = g^{1/N} r^{*3c} q(\tilde{T}, \tilde{v})^c. \quad (16.6.8)$$

Эта формула является обобщением соотношения (2.3.10) для мономеров:

$$Q^{1/N} = r^{*3} q(\tilde{T}, \tilde{v}), \quad (16.6.9)$$

но теперь \tilde{v} – приведенный объем на элемент (а не на молекулу!), а \tilde{T} зависит от отношения c/q .

Уравнение (16.6.8) выражает теорему о соответственных состояниях для r -меров, описывающую поведение жидких систем. Если функция $q(\tilde{T}, \tilde{v})$ известна (например, из данных по мономерам), то из (16.6.8) можно получить информацию о свойствах r -меров.

¹ Функцию q , которая входит в уравнения (16.6.3) и (16.6.5), следует отличать от q , входящей в (3.5.2) и (16.3.3).

Конфигурационная свободная энергия с учетом (16.6.8) записывается в виде:

$$F_{conf}/N = q \epsilon^* \xi(\tilde{T}, \tilde{V}) - 3ckT \ln r^* - kT \ln q, \quad (16.6.10)$$

где

$$\xi(\tilde{T}, \tilde{V}) = -\tilde{T} \ln q(\tilde{T}, \tilde{V}). \quad (16.6.11)$$

Из (16.6.10) получаем приведенное уравнение состояния [см. (16.1.6), (16.4.5)]:

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{V}), \quad (16.6.12)$$

которое уже было выведено с использованием модели гармонического осциллятора (16.4.6) или сглаженного потенциала (16.5.1). Интересно отметить, что это уравнение считается справедливым, даже если ячеечная сумма по состояниям иначе зависит от температуры и объема:

$$\psi^* = f_1(kT/\epsilon^*) f_2(\tilde{V}). \quad (16.6.13)$$

Такая ситуация характерна для модели гармонического осциллятора. Справедливость (16.6.12) в предельных случаях поля типа "гармонический осциллятор" и "сглаженный потенциал" указывает на возможность применения этого соотношения для описания целого ряда конденсированных систем вдали от критической точки.

Рассмотрим теперь конфигурационную энтропию [см. (16.6.10)]. Имеем:

$$S_{conf}/Nk = -c[\partial \xi / \partial T - 3 \ln r^*] + \ln g^{1/N}. \quad (16.6.14)$$

Можно выделить два вклада: комбинационный и связанный с возбуждением внешних степеней свободы. Разумно ожидать, что второй вклад пропорционален c .

В заключение рассмотрим более подробно определение приведенной температуры \tilde{T} (16.6.7). Возникновение множителя q в знаменателе этой формулы вполне объяснимо. Увеличение q приводит к росту числа ближайших соседей и, как следствие, средней потенциальной энергии r -мера. Приведенная температура, зависящая от отношения величин тепловой¹ и потенциальной энергий, при этом уменьшается. С другой стороны, уменьшение c приводит к понижению энтропии и действует в том же направлении, что и понижение температуры. В пределе $c/q \rightarrow 0$. В этом случае поведение полимерной молекулы перестает зависеть от термодинамического состояния ее окружения, по-

скольку внешние степени свободы отсутствуют. Можно сказать, что полимерная молекула попадает как бы в температурные условия около абсолютного нуля, независимо от величины макроскопической температуры.

16.7. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕМЫ О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ К УГЛЕВОДОРОДАМ

Описанную в предыдущем разделе теорему о соответственных состояниях удобно проверить на примере гомологического ряда нормальных алканов C_nH_{2n+2} . Если уравнение состояния (16.6.12) и в самом деле является хорошим приближением, то становится возможным получение одной приведенной величины свойства для всех членов данного ряда, если известны ϵ_r^* , v_r^* и c_r для всех значений r . Однако при рассмотрении подобных свойств следует проявлять известную осторожность, поскольку теорема о соответственных состояниях (см. 16.6) справедлива только для конденсированных состояний. Поэтому вышеказанное не относится к критической области. Далее, выражение (16.6.10) для свободной энергии неприемлемо для описания газовой фазы, и линия $p(T)$ равновесия жидкость — газ не может быть соответствующей для ряда r -меров. Соответствующими свойствами, например, являются: 1) молярный объем жидкости как функция температуры при $p = 0$; 2) конфигурационная энтропия жидкости как функция T при $p = 0$; 3) сжимаемость жидкости при $p = 0$.

На практике мы не знаем ϵ_r^* , v_r^* и c_r для всех членов ряда r -меров. По этой причине прямое сопоставление теоретического соотношения (16.6.12) с экспериментом невозможно. Мы используем косвенный метод, суть которого сводится к следующему.

а. Выбираем набор свойств, которые хорошо экспериментально определены для максимально возможного числа членов ряда, и, предполагая выполнимость (16.6.10) и (16.6.12), определяем параметры ϵ_r^* , v_r^* и c_r .

б. Из набора других термодинамических свойств проводим независимое определение тех же параметров ϵ_r^* , v_r^* и c_r .

в. Если теоретические уравнения действительно удовлетворительно описывают поведение гомологических рядов, то оба набора рассчитанных параметров в пределах экспериментальной погрешности должны совпадать друг с другом.

В качестве мономера будем рассматривать метан ($r = 1$). Последовательными членами ряда будут пропан ($r = 2$), пентан ($r = 3$), гептан ($r = 4$) и т.д. Такой выбор обусловлен приблизительным равенством объема молекулы CH_4 и элемента $CH_2 - CH_2$, на что указывают результаты рентгеновских измерений.

¹ Имеется в виду средняя энергия теплового движения молекул. Прим. перев.

В начале параграфа мы принимали для каждого r -мера нашего ряда характеристические значения молекулярных параметров ε_r^* , v_r^* , c_r . Очевидно, что ε_r^* и v_r^* должны быть величины одного порядка для всех значений r . Вместе с тем нет оснований для строгого равенства друг другу. Значения ε_r^* получаются суммированием по всем элементам молекулы r -мера, а поляризуемости групп CH_3 , CH_2 — CH_2 несколько отличаются друг от друга.

Теорема о соответственных состояниях позволяет определять лишь отношения молекулярных постоянных двух веществ, но не их абсолютные значения (например, $\varepsilon_{BB}^*/\varepsilon_{AA}^*$, r_{BB}^*/r_{AA}^*). Мы будем всегда рассматривать отношения вида $\varepsilon_r^*/\varepsilon_1^*$, v_r^*/v_1^* и $c_r/r c_1 = c_r/r$, где ε_1^* , v_1^* и $c_1 = 1$ относятся к метану. Параметры ε_1^* и v_1^* можно с большой степенью точности рассчитать из данных по вязкости и по второму вириальному коэффициенту [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954, с. 1110]: $\varepsilon_1^*/k = 145 \text{ К}$, $N_A v_1^* = 47,9 \text{ см}^3$.

Используя эти величины и теорему о соответственных состояниях, можно найти абсолютные значения ε_r^* и v_r^* . Для n -парафинов¹ лучше всего измерены молярные объемы при постоянном давлении. Из данных по температурной зависимости давления насыщенных паров можно получить надежные выражения для энергии испарения и конфигурационной энергии жидкости. Кроме того, существуют экспериментальные данные по сжимаемости низших n -углеводородов; однако для $n \geq 9$ результаты уже носят фрагментарный характер.

Мы будем рассматривать два независимых набора свойств: молярный объем жидкости — конфигурационная энергия, и молярный объем жидкости — сжимаемость и приведем определение величин ε_r^* , v_r^* и c_r .

Молярный объем жидкости. На основании (16.6.12) и (16.1.6) получаем для объема r -мера при $p = 0$:

$$v_r = r v_r^* \tilde{v}(\tilde{T}), \quad (16.7.1)$$

где $v_r^* = r_r^{*3}$. Таким образом, можем записать

$$T \left(\frac{1}{v_r} \frac{dv_r}{dT} \right) = \tilde{T} \left(\frac{1}{\tilde{v}} \frac{d\tilde{v}}{d\tilde{T}} \right) = f(\tilde{T}). \quad (16.7.2)$$

Правая часть (16.7.2) зависит от r только через \tilde{T} . Выберем приведенную температуру \tilde{T}_0 такую, что $f(\tilde{T}_0) = 0,320$. Это значение выбрано потому, что соответствует жидкому состоянию всех рассматриваемых выше r -меров. Решим теперь уравнение

$$T(1/v_r)(dv_r/dT) = 0,320 \quad (16.7.3)$$

для каждого значения r . Таким образом можно найти набор T_r , связанных с приведенной температурой \tilde{T}_0 соотношением:

$$T_r = (q_r \varepsilon_r^*/c_r k) \tilde{T}_0. \quad (16.7.4)$$

Указанным T_r отвечают молярные объемы

$$v_r(T_r) = r v_r^* \tilde{v}(\tilde{T}_0). \quad (16.7.5)$$

В табл. 16.7.1 приведены значения T_r и v_r/r для тридцати n -углеводородов, полученные решением (16.7.3). В этой же таблице даны отношения:

$$T_r/T_1 = (\varepsilon_r^*/\varepsilon_1^*) \cdot (q_r/c_r); \quad (16.7.6)$$

$$v_r/r v_1 = v_r^*/v_1^*. \quad (16.7.7)$$

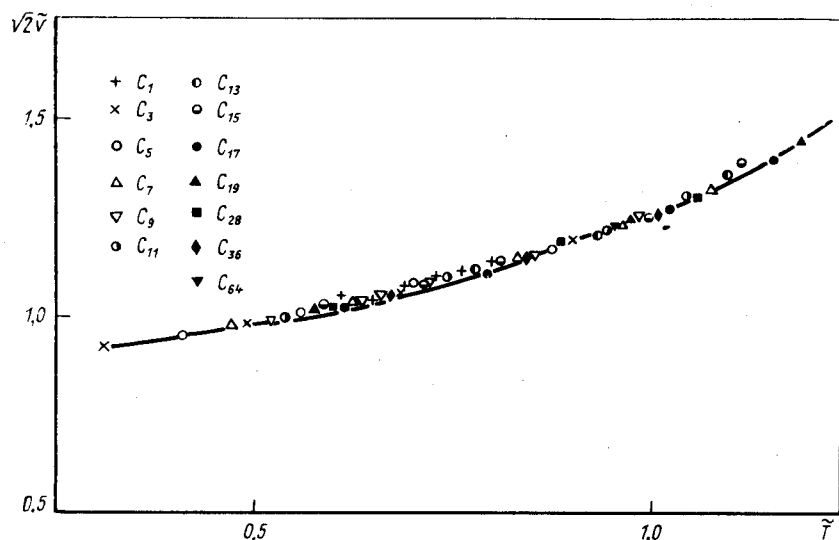
Отношение T_r/T_1 существенно увеличивается с ростом r . Мы обсудим этот эффект ниже. С другой стороны, отношение v_r^*/v_1^* остается практически постоянным и очень близким к единице. Это подтверждает справедливость сделанных допущений. Отношения (16.7.6), (16.7.7) зависят только от молекулярных постоянных. Это означает, что приравняв правую часть (16.7.3) не к 0,320, а к другому числу, мы бы получили иной набор T_r и v_r , однако отношения T_r'/T_1' и v_r'/v_1' должны были бы при этом оставаться неизменными. На основании проведенных рассуждений можно сделать вывод о состоятельности приведенных в табл. 16.7.1 результатов.

Однако еще лучше представить приведенные объемы n -углеводородов из табл. 16.7.1 в зависимости от температуры \tilde{T} . Поскольку величины ε_1^* и v_1^* известны, то легко рассчитать значения v_r^* и $c_r/q_r \varepsilon_r^*$.

Таблица 16.7.1. Параметры некоторых углеводородов [Дулиттл и Петерсон, 1951]

Углеводород	r	$T_r, \text{ К}$	$\frac{\varepsilon_r^* q_r}{\varepsilon_1^* c_r}$	$\frac{v_r}{r}, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\frac{v_r^*}{v_1^*}$
CH_4	1	101 ± 2	1	$36,4 \pm 0,4$	1
C_2H_6	2	188 ± 4	1,86	$35,0 \pm 0,3$	0,96
C_3H_{12}	3	241 ± 5	2,40	$35,6 \pm 0,2$	0,98
C_4H_{16}	4	270 ± 5	2,67	$35,6 \pm 0,2$	0,98
C_5H_{20}	5	298 ± 6	2,95	$35,9 \pm 0,2$	0,98
C_6H_{24}	6	313 ± 6	3,10	$35,9 \pm 0,2$	0,98
C_7H_{28}	7	225 ± 6	3,22	$35,8 \pm 0,2$	0,98
C_8H_{32}	8	336 ± 7	3,32	$35,9 \pm 0,2$	0,98
C_9H_{36}	9	345 ± 7	3,42	$36,0 \pm 0,2$	0,99
$\text{C}_{10}\text{H}_{40}$	10	353 ± 7	3,50	$36,0 \pm 0,2$	0,99
$\text{C}_{14}\text{H}_{56}$	14,5	376 ± 4	3,72	$36,1 \pm 0,1$	0,99
$\text{C}_{18}\text{H}_{74}$	18,5	390 ± 4	3,86	$36,2 \pm 0,1$	0,99
$\text{C}_{24}\text{H}_{100}$	24,5	411 ± 4	4,07	$36,1 \pm 0,1$	0,99

¹ n -алканов, по терминологии IUPAC. Прим. перев.



$$\lim_{r \rightarrow \infty} (c_r/r) \approx 1/3. \quad (16.7.13)$$

Вместе с тем следует отметить, что в связи с неопределенностью в величинах T_r (см. табл. 16.7.1) ошибка в расчете c_r/r составляет около 5 %.

На рис. 16.7.4 представлены данные по рассчитанным из (16.7.11)

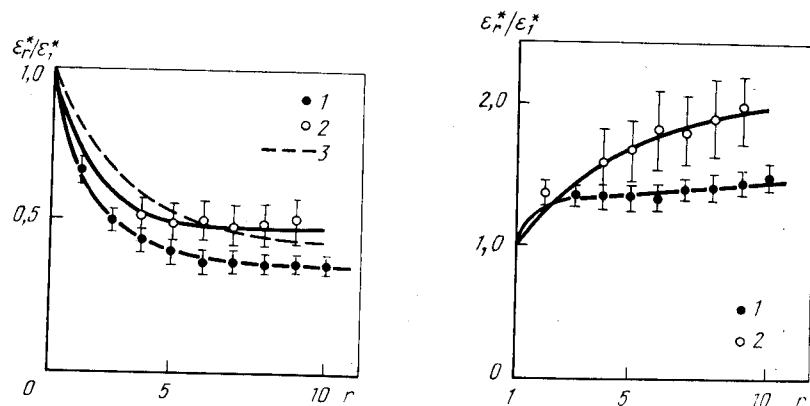


Рис. 16.7.3. Зависимость $\varepsilon_r^*/\varepsilon_1^*$ от r :
1 – рассчитано из v_r и h_r ; 2 – из v_r и χ_r ; 2- $c_r = 1 + r/3$

Рис. 16.7.4. Зависимость $\varepsilon_r^*/\varepsilon_1^*$ от \tilde{r} :
1 – из данных по v_r и h_r ; 2 – из данных по v_r и χ_r

величинам $\varepsilon_r^*/\varepsilon_1^*$ (вспомним, что $q_r = r - 2/z(r - 1)$; здесь берем $(z = 12)$. Величины ε_r^* примерно на 40 % больше ε_1^* для всех $r \geq 2$.

Сжимаемость. Теперь мы объединим приведенные в таблице результаты с данными по сжимаемости и таким образом проведем еще одно независимое определение c_r/r .

Сжимаемость r -мера при нулевом давлении определяется выражением:

$$\chi_r = -\frac{1}{v_r} \frac{\partial v_r}{\partial p} = -\frac{r v_r^*}{q_r \varepsilon_r^*} \left(\frac{1}{\tilde{v}} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{p}} \right), \quad (16.7.14)$$

где последний сомножитель в правой части зависит только от \tilde{T} . При одной и той же \tilde{T}_0 [см. (16.7.4)] имеем для всех членов ряда:

$$\left(\frac{\chi_r}{v_r} \right)_{T_r} = -\frac{1}{q_r \varepsilon_r^*} \left(\frac{1}{\tilde{v}^2} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{p}} \right)_{\tilde{T}_0}. \quad (16.7.15)$$

Таким образом:

$$\left(\frac{\chi_r}{v_r} \right)_{T_r} / \left(\frac{\chi_1}{v_1} \right)_{T_1} = \frac{\varepsilon_1^*}{q_r \varepsilon_r^*}, \quad (16.7.16)$$

из (16.7.6) получаем окончательно отношение

$$T_1 \left(\frac{\chi_1}{v_1} \right)_{T_1} / r T_r \left(\frac{\chi_r}{v_r} \right)_{T_r} = \frac{c_r}{r}. \quad (16.7.17)$$

Отношение $\varepsilon_r^*/\varepsilon_1^*$ можно также получить из (16.7.16).

При нормальных температурах величины χ_r определены для углеводородов $C_5 - C_9$ [Шиффс, 1944], [Клинг, Николини и Тиссо, 1953]. Экспериментальные данные получены также для метана при температуре порядка 100 К [Ван Иттербек и Верхаген, 1949]. Для других углеводородов также есть некоторые результаты, но степень их достоверности различна. В ряде случаев необходимо проводить интерполяцию данных по сжимаемости в область больших r . Поэтому с использованием формулы (16.7.17) отношение c_r/r определяется с точностью не выше 10 ÷ 15 % (см. рис. 16.7.3). Поведение этой кривой в целом аналогично ходу зависимости c/r , построенной из данных по энтальпии. Однако выполняется

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (c_r/r) \approx 0,5 \pm 0,07. \quad (16.7.18)$$

На рис. 16.7.4 также представлены результаты по рассчитанным из (16.7.16) отношениям $\varepsilon_r^*/\varepsilon_1^*$.

Обсуждение

Как на рис. 16.7.3, так и 16.7.4 качественное поведение функций ε_r^* и ε_1^* , определенных из данных по энтальпии и сжимаемости, фактически одинаково. Вместе с тем есть и расхождение, выходящее за пределы погрешности эксперимента. Параметры ε_r^* и c_r имеют вполне разумные значения. Поэтому можно ожидать, что общая поляризуемость группы $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ несколько больше, чем одиночной группы CH_3 или CH_4 . Это означает, что ε_r^* , по-видимому, растет с r .

Предельное значение c_r/r (равное приблизительно 0,4) также свидетельствует в пользу появления одной дополнительной внешней степени свободы на сегмент.

В целом можно заключить, что теорема о соответственных состояниях позволяет провести интересное описание термодинамических свойств углеводородов.

Глава 17. СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Основным результатом предыдущей главы было обоснование для полимеров теоремы о соответственных состояниях. Теперь мы займемся ее обобщением на случай полимерных смесей, используя при этом развитую в главах 9 – 11 модель среднего поля. Выполняя намеченную программу, мы получим детальное описание избыточных функций, выраженных через молекулярные постоянные, геометрические характеристики q , r молекул и их внешние степени свободы s . При этом наиболее интересным и неожиданным оказывается то большое значение, которое отношение c/q имеет в выражениях для избыточных функций. Оно зависит в основном от структуры полимера, и поэтому оказывается возможным говорить о "структурных эффектах".

Этот "структурный эффект" оказывается по порядку величины сравнимым с вкладом комбинационного фактора, но их знаки противоположны. При увеличении жесткости полимера ($c/q \rightarrow 0$) первый из них резко возрастает. Мы покажем также [см. (17.5.3)], что структурный вклад пропорционален конфигурационной удельной теплоты при постоянном давлении. По этой причине ни одна модель с жесткой решеткой не объясняет данный эффект.

Общие соотношения для избыточных функций приводятся в 17.3. В отличие от мономеров, проведение общего рассмотрения для смесей полимеров практически невозможно, поэтому в 17.4 дана графическая интерпретация структурного эффекта в предположении $\theta = \delta = \rho = 0$. Соответствующие формулы для избыточных функций представлены и детально обсуждаются в 17.5, 17.6.

Вторая часть главы (17.7 – 17.9) посвящена анализу имеющихся экспериментальных данных. В целом можно говорить о подтверждении использованных нами при рассмотрении проблемы идей.

17.1. ТЕОРЕМА О СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ ДЛЯ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Рассмотрим теперь смесь N_A молекул A , занимающих r_A позиций на квазирешетке и имеющих $3s_A$ внешних степеней свободы, с N_B молекулами сорта B , характеризующимися параметрами r_B и $3s_B$. Энергия межмолекулярного взаимодействия между A и B определяется двухпараметрическим законом (2.3.2):

$$\varepsilon_{ij}(r) = \varepsilon_{ij}^* \psi(r/r_{ij}^*) \quad (i, j = A \text{ или } B). \quad (17.1.1)$$

В начале введем зависящие от концентрации средние $\langle \varepsilon_A^* \rangle$, $\langle \varepsilon_B^* \rangle$, $\langle r_A^* \rangle$, $\langle r_B^* \rangle$ так, как это уже делалось в гл. 9 и 10. Точные выражения для этих параметров приведены в 17.2. Введем также (см. гл. 10) средние расстояния a_A и a_B между A или B и их ближайшими соседями. Приведенные объемы $\langle \tilde{V}_A \rangle$ и $\langle \tilde{V}_B \rangle$ определим аналогично (10.1.8):

$$\gamma \langle \tilde{V}_A \rangle = a_A^3 / \langle r_A^* \rangle^3; \quad \gamma \langle \tilde{V}_B \rangle = a_B^3 / \langle r_B^* \rangle^3. \quad (17.1.2)$$

В целях сохранения квазирешетки расстояния a_A и a_B берутся практически одинаковыми.

Используя эти средние потенциальные константы, мы обобщим теперь теорему о соответственных состояниях (см. 16.6) на случай полимерных смесей.

В случае смесей выражение для конфигурационной суммы по состояниям записывается следующим образом:

$$Q^{1/(N_A + N_B)} = g^{1/(N_A + N_B)} (x_A x_B r_A r_B z) \langle r_A^* \rangle^{3s_A x_A} \langle r_B^* \rangle^{3s_B x_B} \times \\ \times \left[\psi^* \left(\langle \tilde{V}_A \rangle, \frac{kT}{\langle \varepsilon_A^* \rangle} \right) \right]^{3s_A x_A} \left[\psi^* \left(\langle \tilde{V}_B \rangle, \frac{kT}{\langle \varepsilon_B^* \rangle} \right) \right]^{3s_B x_B} \times \\ \times \exp -\beta \{ x_A q_A \langle \varepsilon_A^* \rangle E^* (\langle \tilde{V}_A \rangle) + x_B q_B \langle \varepsilon_B^* \rangle E^* (\langle \tilde{V}_B \rangle) \}, \quad (17.1.3)$$

где комбинационный фактор в расчете на частицу зависит от мольной доли, а также геометрических параметров r_A , r_B и z .

Как и в случае чистых r -меров, будем предполагать, что ячеечная сумма по состояниям в расчете на внешнюю степень свободы зависит только от приведенного объема. Если речь идет только об уравнении состояния, то можно использовать и менее строгое допущение (16.6.13). Более того, как и в 10.1, мы должны зафиксировать отношение a_A к a_B . Предположим также равенство приведенных объемов (см. 10.1):

$$\langle \tilde{V}_A \rangle = \langle \tilde{V}_B \rangle = \langle \tilde{V} \rangle \quad (17.1.4)$$

или $a_A / \langle r_A^* \rangle = a_B / \langle r_B^* \rangle$.

Равным образом можно использовать условие пространственной однородности смеси $a_A = a_B$; при этом все последующие результаты изменяются очень незначительно. Однако мы видели, что (17.1.4) позволяет учитывать решеточные искажения за счет малых различий в константах r_{AA}^* , r_{AB}^* , r_{BB}^* .

Имеем теперь вместо (17.1.3)

$$Q^{1/(N_A + N_B)} = g^{1/(N_A + N_B)} \langle r_A^* \rangle^{3s_A x_B} \langle r_B^* \rangle^{3s_A x_B} \times \\ \times \psi^* (\langle \tilde{V} \rangle)^{3(s_A x_A + s_B x_B)} \exp -\beta E^* (\langle \tilde{V} \rangle) [x_A q_A \langle \varepsilon_A^* \rangle + \\ + x_B q_B \langle \varepsilon_B^* \rangle]. \quad (17.1.5)$$

Это соотношение выражает теорему о соответственных состояниях. Чтобы несколько упростить в дальнейшем запись, мы будем пользоваться "поверхностными долями":

$$X_A = q_A x_A / (q_A x_A + q_B x_B); \quad X_B = q_B x_B / (q_A x_A + q_B x_B). \quad (17.1.6)$$

Физический смысл введенных долей практически тот же, что и в выражении (3.4). Тогда легко определяется средняя потенциальная энергия $\langle \varepsilon^* \rangle$:

$$\langle \varepsilon^* \rangle = X_A \langle \varepsilon_A^* \rangle + X_B \langle \varepsilon_B^* \rangle. \quad (17.1.7)$$

Определим для смеси еще среднее:

$$\langle c/q \rangle = X_A \frac{c_A}{q_A} + X_B \frac{c_B}{q_B} = \frac{x_A c_A + x_B c_B}{x_A q_A + x_B q_B} = \frac{\bar{c}}{\bar{q}}, \quad (17.1.8)$$

где \bar{c} и \bar{q} даются выражениями:

$$\bar{c} = x_A c_A + x_B c_B; \quad \bar{q} = x_A q_A + x_B q_B. \quad (17.1.9)$$

Параметры $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle c/q \rangle$ удобно использовать, поскольку теперь можно ввести среднюю приведенную температуру смеси

$$\langle \tilde{T} \rangle = (k T / \langle \varepsilon^* \rangle) \langle c/q \rangle, \quad (17.1.10)$$

что является очевидным обобщением случая однокомпонентной системы.

Используя эти определения, конфигурационную сумму по состояниям (17.1.5) можно записать в виде:

$$Q^{1/(N_A + N_B)} = g^{1/(N_A + N_B)} \langle r_A^* \rangle^{3c_A x_A} \langle r_B^* \rangle^{3c_B x_B} q(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{V} \rangle) \bar{c}. \quad (17.1.11)$$

Это выражение сводится к (16.6.8) в случае чистого r -мера. Более того, оно сводится и к конфигурационной сумме по состояниям (9.3.7) для смеси мономеров. Зависимость от температуры и объема в (17.1.11) та же самая, что и для чистого r -мера.

Из (17.1.11) получаем приведенное уравнение состояния

$$\langle \tilde{p} \rangle = \tilde{p}(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{V} \rangle), \quad (17.1.12)$$

где приведенное давление есть

$$\langle \tilde{p} \rangle = p(x_A r_A \langle r_A^* \rangle^3 + x_B r_B \langle r_B^* \rangle^3) \bar{q} \langle \varepsilon^* \rangle. \quad (17.1.13)$$

Уравнение состояния (17.1.12) в наиболее отчетливой форме выражает теорему о соответственных состояниях.

На основании (17.1.11) можно записать такое выражение для свободной энергии Гиббса:

$$G_{\text{conf}}/NkT = \bar{c} \chi(\langle \tilde{T} \rangle, \langle \tilde{p} \rangle) - 3[c_A x_A \ln \langle r_A^* \rangle + c_B x_B \ln \langle r_B^* \rangle] - \ln g. \quad (17.1.14)$$

Отметим также, что объем системы с учетом (17.1.4) запишется в виде:

$$V = [x_A r_A \langle r_A^* \rangle^3 + x_B r_B \langle r_B^* \rangle^3] \langle \tilde{V} \rangle.$$

Выразим теперь средние потенциальные константы через силы межмолекулярного взаимодействия.

17.2. СРЕДНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Определение параметров $\langle \varepsilon^* \rangle$ и $\langle r^* \rangle$ проводится в точности так же, как и для смесей (см. 10.2). Рассмотрим некоторый r -мер A . Его r_A элементов имеют всего $q_A z$ ближайших соседей. Считая смешение случайным, получим для средних парных взаимодействий:

$$\langle \varepsilon_A \rangle = X_A \varepsilon_{AA}^* \varphi(r/r_{AA}^*) + X_B \varepsilon_{AB}^* \varphi(r/r_{AB}^*). \quad (17.2.1)$$

Это соотношение является обобщением (10.2.1), причем вместо мольных в нем фигурируют поверхностные доли. Опять используя потенциал (6-12), получим:

$$\langle \varepsilon_A^* \rangle = \frac{[X_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + X_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6}]^2}{[X_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + X_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}]}; \quad (17.2.2)$$

$$\langle r_A^* \rangle = \left(\frac{X_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*12} + X_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*12}}{X_A \varepsilon_{AA}^* r_{AA}^{*6} + X_B \varepsilon_{AB}^* r_{AB}^{*6}} \right)^{1/6}. \quad (17.2.3)$$

Аналогичные соотношения справедливы для $\langle \varepsilon_B^* \rangle$ и $\langle r_B^* \rangle$. Единственным различием между приведенными уравнениями и (10.2.6) – (10.2.9) опять является использование поверхностных долей вместо мольных.

Разлагая (17.2.2) и (17.2.3) в ряд по δ , θ и ρ и пренебрегая членами высших порядков, получим точные выражения (см. 10.2.10 – 10.2.13):

$$\frac{\langle \varepsilon_A^* \rangle}{\varepsilon_{AA}^*} = 1 + X_B \left(\theta + \frac{1}{2} \delta - 9 \rho_A^2 X_A \right); \quad (17.2.4)$$

$$\frac{\langle r_A^* \rangle}{r_{AA}^*} = 1 + \frac{1}{2} \rho X_B \left[1 + \left(\theta + \frac{\delta}{2} \right) X_A + \frac{17}{4} \rho X_A \right]. \quad (17.2.5)$$

Аналогично – для B :

$$\frac{\langle \varepsilon_B^* \rangle}{\varepsilon_{AA}^*} = 1 + \delta X_B + X_A \left(\theta - \frac{1}{2} \delta - 9 \rho^2 X_B \right); \quad (17.2.6)$$

$$\frac{\langle r_B^* \rangle}{r_{AA}^*} = 1 + \rho - \frac{1}{2} \rho X_A \left[1 + \left(\theta - \frac{1}{2} \delta \right) X_B - \frac{17}{4} \rho X_B \right]. \quad (17.2.7)$$

Для определяемой в соответствии с (17.1.7) средней потенциальной постоянной $\langle \varepsilon^* \rangle$ имеем также:

$$\langle \varepsilon^* \rangle / \varepsilon_{AA}^* = 1 + \delta X_B + (2\theta - 9\rho^2) X_A X_B. \quad (17.2.8)$$

Теперь можно провести обсуждение собственно избыточных функций смеси.

В 17.1 мы выразили энергию Гиббса смеси r-меров так же, как это было ранее сделано для избыточной свободной энергии. Следовательно, избыточную свободную энергию и ее производные можно записать в очень простой форме. Например, из (17.1.14) и (16.6.10) получаем для G^E (как обычно, при нулевом давлении):

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{N_A + N_B} = & \bar{q} [\langle \varepsilon^* \rangle \langle \tilde{T} \rangle \chi(\langle \tilde{T} \rangle) - X_A \varepsilon_{AA}^* \tilde{T}_{AA} \chi(\tilde{T}_{AA}) - \\ & - X_B \varepsilon_{BB}^* \tilde{T}_{BB} \chi(\tilde{T}_{BB})] - 3 k T \left[X_A c_A \ln \frac{\langle r^* \rangle}{r_{AA}^*} + X_B c_B \ln \frac{\langle r^* \rangle}{r_{BB}^*} \right] - \\ & - k T \left[\ln g^* - X_A \ln \frac{g_{AA}}{x_A} - X_B \ln \frac{g_{BB}}{x_B} \right], \end{aligned} \quad (17.3.1)$$

где g_{AA}^{1/N_A} , g_{BB}^{1/N_B} — комбинационные факторы (на молекулу) для чистых A или B.

Последний член в (17.3.1) представляет комбинационную избыточную свободную энергию, которая уже рассматривалась нами в гл. 3. Он описывает чисто энтропийный эффект. Мы будем пользоваться обозначением:

$$T S_I^E / (N_A + N_B). \quad (17.3.2)$$

Аналогично для H^E , S^E и V^E имеем:

$$\begin{aligned} \frac{H^E}{N_A + N_B} = & - \bar{q} \left[\langle \varepsilon^* \rangle \langle \tilde{T} \rangle^2 \frac{\partial \chi(\langle \tilde{T} \rangle)}{\partial \langle \tilde{T} \rangle} - X_A \varepsilon_{AA}^* \tilde{T}_{AA}^2 \frac{\partial \chi(\tilde{T}_{AA})}{\partial \tilde{T}_{AA}} - \right. \\ & \left. - X_B \varepsilon_{BB}^* \tilde{T}_{BB}^2 \frac{\partial \chi(\tilde{T}_{BB})}{\partial \tilde{T}_{BB}} \right]; \end{aligned} \quad (17.3.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{S^E}{k(N_A + N_B)} = & - \bar{c} \left\{ \frac{\partial}{\partial \langle \tilde{T} \rangle} [\langle \tilde{T} \rangle \chi(\langle \tilde{T} \rangle)] - \frac{X_A c_A}{\bar{c}} \frac{\partial}{\partial \tilde{T}_{AA}} [\tilde{T}_{AA} \chi(\tilde{T}_{AA})] - \right. \\ & - \frac{X_B c_B}{\bar{c}} \frac{\partial}{\partial \tilde{T}_{BB}} [\tilde{T}_{BB} \chi(\tilde{T}_{BB})] \left. \right\} + 3 \left[X_A c_A \ln \frac{\langle r^* \rangle}{r_{AA}^*} + \right. \\ & \left. + X_B c_B \ln \frac{\langle r^* \rangle}{r_{BB}^*} \right] + \frac{S_I^E}{k(N_A + N_B)}; \end{aligned} \quad (17.3.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{V^E}{N_A + N_B} = & [X_A r_A \langle r_A^* \rangle^3 + X_B r_B \langle r_B^* \rangle^3] \bar{v}(\langle \tilde{T} \rangle) - \\ & - X_A r_A r_{AA}^3 \bar{v}(\tilde{T}_{AA}) - X_B r_B r_{BB}^3 \bar{v}(\tilde{T}_{BB}). \end{aligned} \quad (17.3.5)$$

Анализ записанных выражений позволяет выделить три эффекта, дающие вклад в избыточные функции.

1. **Геометрический эффект:** молекулярные объемы A и B отличны друг от друга, поэтому и в выражении для комбинационного фактора появляются соответствующие поправки. Указанный эффект имеет чисто геометрическую природу и не зависит от природы молекул A и B. В результате имеем положительную составляющую избыточной энтропии:

$$S_I^E > 0. \quad (17.3.6)$$

2. **Энергетический эффект:** взаимодействия между парами элементов AA, AB и BB различны; такой же эффект имеет место и в смесях мономеров. Соответствующие отклонения от идеальности могут быть выражены через молекулярные параметры δ , θ и ρ .

3. **Структурный эффект:** отношения c_A/q_A и c_B/q_B могут быть различными; в этом случае также будут возникать отклонения от идеальности. Подобный эффект, как и геометрический, характерен только для смесей r-меров. Однако геометрический эффект является совершенно общим и не зависит от природы A и B, тогда как структурный эффект напрямую определяется структурой молекул, точнее соответствующих валентных сил.

Таким образом поведение избыточных свойств смесей полимеров гораздо более сложно, чем мономеров. Геометрический эффект уже обсуждался в 3.4 – 3.6. Он не оказывает влияния на эффекты 2 и 3 в том, что касается поведения избыточных функций (в предположении о случайном смешении).

Эффекты 2 и 3 приводят к изменению приведенной температуры: $\tilde{T} = (c/q) (k T / \varepsilon^*)$.

Это чрезвычайно упрощает последующее обсуждение.

Мы уже отмечали, что геометрический вклад 1 воздействует преимущественно на энтропию смешения. С другой стороны, вклады 2 и 3 связаны с уменьшениями приведенной температуры смеси и оказывают влияние на все термодинамические свойства.

Обсудим более подробно некоторые неожиданные следствия, к которым приводит структурный эффект.

17.4. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Предположим, что

$$\varepsilon_{AA}^* = \varepsilon_{AB}^* = \varepsilon_{BB}^*, \quad r_{AA}^* = r_{AB}^* = r_{BB}^*. \quad (17.4.1)$$

Приведенные температуры чистых компонентов A и B отличаются только множителем c/q . Будем всегда считать:

$$c_A/q_A > c_B/q_B, \quad (17.4.2)$$

и, таким образом (см. 16.6.7)

$$\tilde{T}_{AA} > \tilde{T}_{BB}. \quad (17.4.3)$$

Помимо геометрического вклада, возникающего из-за разницы между r_A и r_B , избыточные функции будут теперь зависеть от $(c_A/q_A - c_B/q_B)$. В простейшем случае смеси мономеров A и r -меров B получим $c_A/q_A = 1 > c_B/q_B$. Если B — димер, то число внешних степеней свободы равно 5 (3 — поступательное перемещение центра масс, 2 — вращение молекулы как целого). При $z = 12$ получим [см. (3.4.2)]: $c_B/q_B = (5/3)/(11/6) = 10/11$, и $c_A/q_A - c_B/q_B$ оказывается весьма малой величиной. В этой связи структурный эффект должен быть незначительным. Это справедливо для коротких r -меров (r порядка 3 — 4). Напротив, для протяженных r -меров отношение c_B/q_B может значительно отличаться от единицы.

Для рассмотренных в 16.2 [см. (16.2.20) — (16.2.23)] r -меров получается соответственно: $c_B/q_B = 0; 0,4; 0,8; 1,2$ при $r \rightarrow \infty$. Следовательно, возникающий за счет внешних степеней свободы структурный эффект может играть значительную роль для смесей протяженных r -меров с мономерами либо короткими r -мерами. Именно это и имеет место в растворах высокополимеров.

Обсудим влияние на избыточные функции внешних степеней свободы. При этом будем использовать графический метод, аналогичный описанному в 9.4 для смесей мономеров.

Учитывая (17.4.1), видим, что определяемая соотношением (17.1.10) приведенная температура смеси линейно зависит от поверхностных долей (17.1.6):

$$\langle \tilde{T} \rangle = \frac{kT}{\varepsilon^*} \left\langle \frac{c}{q} \right\rangle = \frac{Tk}{\varepsilon^*} \left(X_A \frac{c_A}{q_A} + X_B \frac{c_B}{q_B} \right) = X_A \tilde{T}_{AA} + X_B \tilde{T}_{BB}. \quad (17.4.4)$$

Это соотношение будет полезно при дальнейшем обсуждении.

Избыточная свободная энергия. Если не учитывать комбинационный вклад, то g^E в нашем случае определяется [см. (17.3.1)] следующим образом:

$$\bar{q} \varepsilon^* [\langle \tilde{T} \rangle \chi(\langle \tilde{T} \rangle) - X_A \tilde{T}_{AA} \chi(\tilde{T}_{AA}) - X_B \tilde{T}_{BB} \chi(\tilde{T}_{BB})]. \quad (17.4.5)$$

Отложим $\tilde{T} \chi(\tilde{T})$ в зависимости от \tilde{T} . Получаем [см. (16.6.10)]:

$$g_{conf} = q \varepsilon^* \tilde{T} \chi(\tilde{T}) - 3ckT \ln r^* - kT \ln g^{1/N}. \quad (17.4.6)$$

Поскольку g_{conf} и $q \varepsilon^* \tilde{T} \chi(\tilde{T})$ отличаются только на линейную функцию T , имеем: $\partial^2 \tilde{T} \chi(\tilde{T}) / \partial \tilde{T}^2 < 0$. Откуда следует схема, представленная на рис. 17.4.1, а.

Теперь легко определить знак (17.4.5). В соответствии с (17.4.4) величина

$$X_A \tilde{T}_{AA} \chi(\tilde{T}_{AA}) + X_B \tilde{T}_{BB} \chi(\tilde{T}_{BB}) \quad (17.4.7)$$

линейно изменяется с температурой (прямая \overline{AB}). С другой стороны, величина $\langle \tilde{T} \rangle \chi(\langle \tilde{T} \rangle)$ определяется кривой \overline{AB} , если $\langle \tilde{T} \rangle$ изменяется от \tilde{T}_{AA} до \tilde{T}_{BB} . Разность MM' всегда положительна. Поэтому определяемый внешними степенями свободы вклад в g^E также положителен.

Он растет по мере уменьшения \tilde{T}_{BB} . В предельном случае совершенно жесткого полимера B имеем $\tilde{T}_{BB} = 0$, и избыточная свободная энергия определяется разницей между ординатами \overline{AB}_0 и \overline{AB}_0 для заданного значения $\langle \tilde{T} \rangle$.

Следует отметить, что знак g^E определяется только второй частной производной $\tilde{T} \chi(\tilde{T})$.

Избыточная энтальпия. Данные по избыточной энтальпии обрабатываются так же, как и для g^E .

Мы должны рассмотреть функцию [см. (17.4.3)]

$$-\tilde{T}^2 = \partial \chi(\tilde{T}) / \partial T. \quad (17.4.8)$$

Вторая производная (17.4.8) с точностью до постоянного положительного множителя равна $d c_p / d T$. Эта величина недостаточно надежно определяется из эксперимента, однако для аргона она положительна (см. табл. 9.5.1). Таким образом можно ожидать, что схема, представленная на рис. 17.4.1, б, будет выполняться. Из рисунка следует, что вклад в h^E внешних степеней свободы будет отрицательным.

Связь между функцией $\chi(\tilde{T})$, ее производными и термодинамичес-

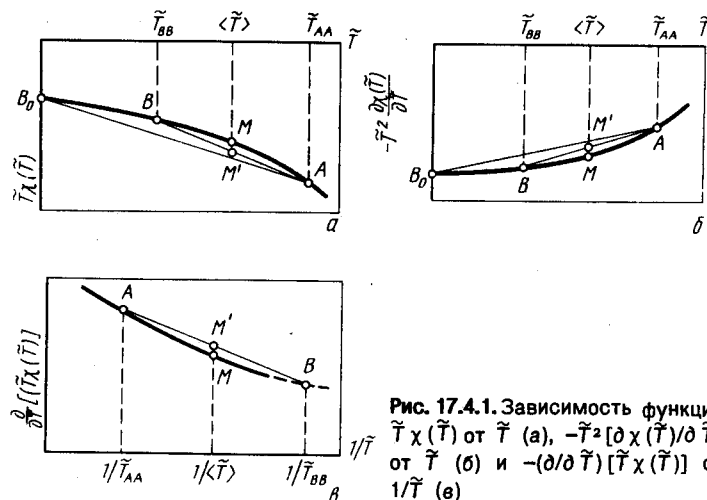


Рис. 17.4.1. Зависимость функций $\tilde{T} \chi(\tilde{T})$ от \tilde{T} (а), $-\tilde{T}^2 [d\chi(\tilde{T})/d\tilde{T}]$ от \tilde{T} (б) и $-(d/d\tilde{T}) [\tilde{T} \chi(\tilde{T})]$ от $1/\tilde{T}$ (в)

кими свойствами (точнее, их конфигурационными составляющими) определяется следующими уравнениями:

$$C_X(\tilde{T}) = \beta g + 3c \ln r^* + \ln g^{1/N}, \quad c \tilde{T} \frac{\partial \chi}{\partial \tilde{T}} = -\beta h,$$

$$c \tilde{T}^2 \frac{\partial^2 \chi}{\partial \tilde{T}^2} = 2\beta h - \frac{c_p}{k}, \quad c \tilde{T}^3 \frac{\partial^3 \chi}{\partial \tilde{T}^3} = -6\beta h + 4 \frac{c_p}{k} - \frac{T}{k} \frac{dc_p}{dT}.$$

Избыточная энтропия. Вклад внешних степеней свободы в избыточную энтропию описывается выражениями [см. (16.7.14), (17.2.14)]:

$$-\frac{1}{\tilde{c}} \left\{ \frac{\partial}{\partial \langle \tilde{T} \rangle} [\langle \tilde{T} \rangle \chi(\langle \tilde{T} \rangle)] - \frac{x_A c_A}{\tilde{c}} \frac{\partial}{\partial \tilde{T}_{AA}} [\tilde{T}_{AA} \chi(\tilde{T}_{AA})] - \frac{x_B c_B}{\tilde{c}} \frac{\partial}{\partial \tilde{T}_{BB}} [\tilde{T}_{BB} \chi(\tilde{T}_{BB})] \right\}. \quad (17.4.9)$$

Он определяется поведением функции

$$-(\partial/\partial \tilde{T}) [\tilde{T} \chi(\tilde{T})]. \quad (17.4.10)$$

Для проведения дальнейшего анализа удобно построить зависимость этой величины от $1/\tilde{T}$ (а не от \tilde{T}). Вторая производная (17.4.10) по $1/\tilde{T}$ (с точностью до постоянного положительного фактора) равна $c_p + T(d c_p/d T)$, а значит, оказывается положительной.

С другой стороны, обратная приведенная температура $\langle \tilde{T} \rangle^{-1}$ смеси связана с $1/\tilde{T}_{AA}$ и $1/\tilde{T}_{BB}$ соотношением:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\langle \tilde{T} \rangle} &= \beta \epsilon^* \frac{\tilde{g}}{\tilde{c}} = \beta \epsilon^* \left(\frac{x_A c_A}{\tilde{c}} \frac{q_A}{c_A} + \frac{x_B c_B}{\tilde{c}} \frac{q_B}{c_B} \right) = \\ &= \frac{x_A c_A}{\tilde{c}} \frac{1}{\tilde{T}_{AA}} + \frac{x_B c_B}{\tilde{c}} \frac{1}{\tilde{T}_{BB}}. \end{aligned} \quad (17.4.11)$$

На рис. 17.4.1, в функция (17.4.10) построена в зависимости от $1/\tilde{T}$. Величина

$$\frac{x_A c_A}{\tilde{c}} \frac{\partial}{\partial \tilde{T}_{AA}} [\tilde{T}_{AA} \chi(\tilde{T}_{AA})] + \frac{x_B c_B}{\tilde{c}} \frac{\partial}{\partial \tilde{T}_{BB}} [\tilde{T}_{BB} \chi(\tilde{T}_{BB})] \quad (17.4.12)$$

дает прямую линию \overline{AB} , тогда как

$$\frac{\partial}{\partial \langle \tilde{T} \rangle} [\langle \tilde{T} \rangle \chi(\langle \tilde{T} \rangle)] \quad (17.4.13)$$

описывается кривой \widehat{AB} . Мы видим, что вклад в s^E внешних степеней свободы отрицателен.

Избыточный объем. Аналогичное обсуждение в принципе можно провести для избыточного объема. Однако сделать надежные выводы

о знаке этой функции не представляется возможным, поскольку зависимость от $\langle \tilde{T} \rangle$ носит гораздо более сложный характер, чем в трех уже рассмотренных случаях. Поэтому в 17.6 мы проведем аналитическое обсуждение этого вопроса.

В завершении раздела отметим, что структурные вклады в g^E , h^E и s^E отрицательны (за исключением первого случая). Вклад в s^E оказывается поэтому больше, чем в h^E .

Перейдем теперь к описанию аналитических выражений избыточных функций.

17.5. ТОЧНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ИЗБЫТОЧНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Описанный в предыдущем разделе графический метод может быть использован и для количественного расчета избыточных свойств, если для индивидуальных компонентов имеются достаточно надежные экспериментальные данные. Вместе с тем для более глубокого понимания характера зависимости избыточных функций от θ , δ , ρ и $c_A/q_A - c_B/q_B$ полезно получить для них точные аналитические выражения.

Избыточную свободную энергию (17.3.1) можно разложить в ряд по степеням $\langle \tilde{T} \rangle - \tilde{T}_{AA}$ и $\tilde{T}_{BB} - \tilde{T}_{AA}$. Аналогичная процедура использовалась в гл. 9 для смесей мономеров (только разложение проводилось не по \tilde{T} , а по $1/\tilde{T}$). Мы ограничимся членами второго порядка по $(\langle \tilde{T} \rangle - \tilde{T}_{AA})$ или $(\tilde{T}_{BB} - \tilde{T}_{AA})$. Как обычно, производные $\chi(\tilde{T})$ заменяются на их макроскопические значения.

В результате получаем для избыточной свободной энергии (при $p = 0$)

$$\begin{aligned} g^E &= \frac{\tilde{q}}{q_A} h_A \left[\frac{\langle \epsilon^* \rangle}{\epsilon_{AA}^*} - X_A - X_B \frac{\epsilon_{BB}^*}{\epsilon_{AA}^*} \right] - \frac{1}{2} \frac{\tilde{q}}{q_A} T c_{pA} \left[\frac{\langle \epsilon^* \rangle}{\epsilon_{AA}^*} + \frac{\epsilon_{AA}^*}{\langle \epsilon^* \rangle} - 2X_A - X_B \left(\frac{\epsilon_{BB}^*}{\epsilon_{AA}^*} + \frac{\epsilon_{AA}^*}{\epsilon_{BB}^*} \right) \right] + \frac{1}{2} \frac{\tilde{q}}{q_A} T c_{pA} \left[\left(1 - \frac{\tilde{c}^2}{q^2} \frac{q_A^2}{c_A^2} \right) \frac{\epsilon_{AA}^*}{\langle \epsilon^* \rangle} - X_B \left(1 - \frac{c_B^2}{q_B^2} \frac{q_A^2}{c_A^2} \right) \frac{\epsilon_{AA}^*}{\epsilon_{BB}^*} \right] - \\ &- 3kT\tilde{q} \left[X_A \ln \frac{\langle r_A^* \rangle}{r_{AA}^*} + X_B \ln \frac{\langle r_B^* \rangle}{r_{BB}^*} \right] + 3kT\tilde{q} \left[X_A \left(1 - \frac{c_A}{q_A} \right) \ln \frac{\langle r_A^* \rangle}{r_{AA}^*} + X_B \left(1 - \frac{c_B}{q_B} \right) \ln \frac{\langle r_B^* \rangle}{r_{BB}^*} \right] - T s_f^E. \end{aligned} \quad (17.5.1)$$

Теперь можно заменить все ϵ^* и r^* на их разложения по θ , δ и ρ (см. 17.2), однако формула при этом становится очень громоздкой. Рассмотрим поэтому только два наиболее интересных предельных случая. Если положить $c_A/q_A = c_B/q_B$, то соответствующие члены в

(17.5.1) исчезают. Используя выражения разд. 17.2, получаем точное соотношение для избыточной свободной энергии (при отсутствии структурных эффектов):

$$g^E = X_A X_B \frac{\bar{q}}{q_A} \left\{ h_A (2\theta - 9\rho^2) + \frac{1}{2} T c_{pA} (\delta^2 - 4\theta \delta X_B - 4\theta^2 X_A X_B) \right\} - \frac{3}{2} k T \frac{c_A}{q_A} \rho \left[\theta (X_A - X_B) + \frac{1}{2} \delta + 5\rho \right] X_A X_B - T s_I^E. \quad (17.5.2)$$

Мы можем сопоставить (17.5.2) с аналогичным выражением (10.7.4) для смесей мономеров. За исключением комбинационной энтропии и множителей \bar{q}/q_A и c_A/q_A , эти выражения тождественны, если заменить молярные доли X_A и X_B на X_A и X_B . Следует также отметить, что в нашей модели конфигурационная удельная теплоемкость при постоянном объеме c_{vA} становится равной нулю в связи с предположением о независимости ячеечной суммы по состояниям от температуры. Таким образом, представленное в гл. 9 – 11 детальное обсуждение влияния сил межмолекулярного взаимодействия на избыточные функции, оказывается применимым и к полимерам. Например, при $\rho \neq 0$ опять будут возникать положительные отклонения от идеальности, положительная избыточная энтропия и поглощение тепла. Мы не будем останавливаться на этом подробнее.

Перейдем к обсуждению другого предельного случая, когда $\theta = \delta = \rho = 0$. Тогда (17.5.1) сводится к выражению:

$$g^E = \frac{1}{2} \frac{\bar{q}}{q_A} T c_{pA} \left(\frac{c_A}{q_A} - \frac{c_B}{q_B} \right)^2 X_A X_B - T s^E. \quad (17.5.3)$$

Аналогично для h^E и s^E получаем:

$$h^E = -\frac{1}{2} \frac{\bar{q}}{q_A} T^2 \frac{d c_{pA}}{dT} \left(\frac{c_A}{q_A} - \frac{c_B}{q_B} \right)^2 X_A X_B; \quad (17.5.4)$$

$$s^E = -\frac{1}{2} \frac{\bar{q}}{q_A} \left[c_{pA} + T \frac{d c_{pA}}{dT} \right] \left(\frac{c_A}{q_A} - \frac{c_B}{q_B} \right)^2 X_A X_B - s_I^E. \quad (17.5.5)$$

Структурные эффекты определяются в основном конфигурационной удельной теплоемкостью и ее производной по температуре. Отсюда совершенно очевидно, почему в моделях с жесткой решеткой (типа простой решеточной) структурный эффект исчезает.

Знак структурных составляющих избыточных функций определяется описанным в 17.4 графическим представлением.

Наиболее интересно сопоставить относительное значение структур-

ного и комбинационного вкладов в g^E и s^E . Для этого положим $c_A = c_B = q_A = q_B = 1$ и устраним $r_B \rightarrow \infty$. На рис. 17.5.1 и 17.5.2 построены зависимости

$$(1/kT) (g^E/\bar{r}) \quad (17.5.6)$$

$$\text{и} \quad s^E/k\bar{r} \quad (17.5.7)$$

от объемной доли полимера B: $\Phi_B = (r_B/\bar{r}) X_B$.

Воспользуемся данными по c_{pA} и $d c_{pA}/dT$ для аргона (см. табл. 9.5.1). Находим:

$$\frac{g^E}{kT\bar{r}} = 1,75 \frac{\bar{q}}{\bar{r}} X_A X_B \left(1 - \frac{c_B}{q_B} \right)^2 - \frac{s_I^E}{kT}; \quad (17.5.8)$$

$$\frac{s^E}{k\bar{r}} = -2,6 \frac{\bar{q}}{\bar{r}} X_A X_B \left(1 - \frac{c_B}{q_B} \right)^2 + \frac{s_I^E}{k\bar{r}}. \quad (17.5.9)$$

Эти две функции представлены на рис. 17.5.1 и 17.5.2.

Комбинационный фактор рассчитывается по формуле Хаггинса – Миллера – Гуггенгейма (3.5.15) для $z = 12$.

Структурная избыточная энтропия очень чувствительна к измене-

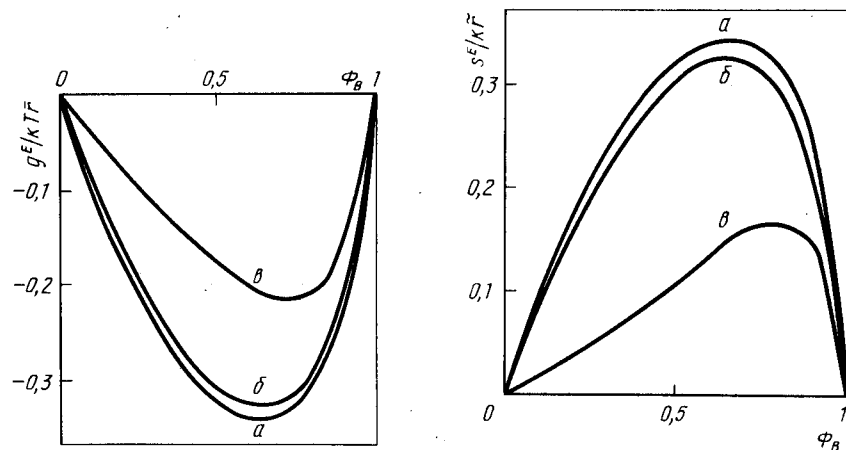


Рис. 17.5.1. Избыточная свободная энергия Гиббса (17.5.8) на сегмент; структурный и геометрический эффекты:
а – $c_B/q_B = 1$; б – $c_B/r_B = 2/3$; $c_B/q_B = 0,8$; в – $c_B/r_B = 1/3$; $c_B/q_B = 0,4$

Рис. 17.5.2. Избыточная энтропия (17.5.9) на сегмент; структурный и геометрический эффекты:

а – $c_B/q_B = 1$; б – $c_B/r_B = 2/3$; $c_B/q_B = 0,8$; в – $c_B/r_B = 1/3$; $c_B/q_B = 0,4$

нию отношения c/q . Когда мы переходим к жестким полимерам, структурная избыточная энтропия резко возрастает.

В наиболее общем случае θ , δ , ρ и $c_A/q_A - c_B/q_B$ отличаются от нуля. При этом не возникает никаких новых эффектов, но появляются малые перекрестные члены, связанные с положением структурного и энергетического эффектов.

17.6. ТОЧНОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ИЗБЫТОЧНОГО ОБЪЕМА

Общее выражение для избыточного объема V^E было дано выше [см. (17.3.5)]. Его можно разложить в ряд по \bar{T} (при достаточно низких температурах). Удерживая члены до второго порядка включительно, имеем:

$$\begin{aligned} \frac{V^E}{N_A + N_B} = & \frac{v_A}{r_A} \left[x_A r_A \left(\frac{(r_A^*)^3}{r_{AA}^3} - 1 \right) + x_B r_B \left(\frac{(r_B^*)^3}{r_{AA}^3} - \frac{r_{BB}^3}{r_{AA}^3} \right) \right] + \\ & + \frac{T}{r_A} \frac{d v_A}{d T} \left[\left(x_A r_A \frac{(r_A^*)^3}{r_{AA}^3} + x_B r_B \frac{(r_B^*)^3}{r_{AA}^3} \right) \left(\frac{\epsilon_{AA}^*}{(\epsilon^*)} \frac{\bar{c}}{\bar{q}} \frac{q_A}{c_A} - 1 \right) - \right. \\ & - \left. x_B r_B \frac{r_{BB}^3}{r_{AA}^3} \left(\frac{\epsilon_{AA}^*}{\epsilon_{BB}^*} \frac{c_B}{q_B} \frac{q_A}{c_A} - 1 \right) \right] + \frac{1}{2} \frac{T^2}{r_A} \frac{d^2 v_A}{d T^2} \times \\ & \times \left[\bar{T} \left(\frac{\bar{c}}{\bar{q}} \frac{q_A}{c_A} \frac{\epsilon_{AA}^*}{(\epsilon^*)} - 1 \right)^2 - x_B r_B \left(\frac{c_B}{q_B} \frac{q_A}{c_A} \frac{\epsilon_{AA}^*}{\epsilon_{BB}^*} - 1 \right)^2 \right]. \quad (17.6.1) \end{aligned}$$

Поскольку полученное выражение громоздко, мы проведем графическое обсуждение. Пусть $r_A = q_A = c_A = 1$ и $r_B \rightarrow \infty$. Тогда удобнее пользоваться величиной v^E/r , а не V^E . Будем считать $c_B/r_B = 2/3$. Величины v_A , $d v_A/d T$, а $d^2 v_A/d T^2$ взяты для аргона (см. табл. 9.5.1). На рис. 17.6.1 представлена функция $v^E/\bar{T} v_A$ для $x_A = x_B = 0,5$ в зависимости от ρ для $\delta = 0$ и $\delta = 0,3$. Когда δ и ρ одновременно равны нулю, прояв-

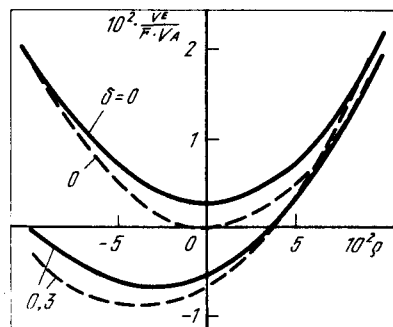


Рис. 17.6.1. Избыточный объем на сегмент; сплошные кривые — мономеры А и г-меры В ($r_B \rightarrow \infty$), где $c_A/r_B = 2/3$; штриховые кривые — мономеры А + мономеры В. $\theta = 0$, компонент сравнения — Аг при T кипения (см. табл. 9.5.1) ($x_A = x_B = 0,5$)

ляется лишь незначительный структурный эффект, исчезающий при $c_B/q_B = 1$.

При $\rho = 0$ и $\delta \neq 0$, расширение сменяется сжатием, как и в случае мономерных смесей (см. 9.4 – 9.5, 10.7). Для сравнения на рис. 17.6.1 приведены кривые для мономеров с $\delta = 0$ и $\delta = 0,3$. Их форма совершенно аналогична остальным кривым для полимеров. Во всех случаях при $\rho = 0$ и достаточно больших значениях δ имеет место сжатие.

Если ϵ_{AB}^* близко к арифметическому или геометрическому среднему ϵ_{AA}^* и ϵ_{BB}^* , то с ростом ρ сжатие переходит в расширение, несколько превышающее по величине эффект для полимерных смесей (структурная составляющая).

Рассмотрим смеси мономеров и предположим, что длина цепи полимерного компонента возрастает. Тогда можно ожидать периодического изменения избыточного объема с минимумами, приходящимися на длины цепи полимера, кратные длине молекулы мономера. Этот эффект можно использовать в качестве теста на образование квазикристаллической структуры жидких смесей. Однако в настоящее время соответствующие экспериментальные данные отсутствуют.

17.7. ИЗМЕНЕНИЕ ЗНАКА ИЗБЫТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ

Перейдем теперь к сопоставлению теории и экспериментальных данных. В этом разделе мы обсудим эффект смены знака некоторых избыточных функций при изменении состава. В двух последующих разделах изучим смеси мономеров с димерами и мономеров с высокополимерами.

На основании (17.5.1) можно заключить, что вклад в g^E (и s^E) дают: а) член, определяемый силами межмолекулярного взаимодействия и структурой молекул, и б) комбинационный вклад.

В зависимости от значений c_A , c_B , r_A , r_B , δ , θ и ρ решающим может быть вклад как а, так и б. В некоторых случаях они взаимно ослабляют друг друга, однако при одном и том же значении температуры этого не происходит в целом интервале концентраций, и поэтому знак g^E и s^E будет меняться.

Эверетт¹ наблюдал подобное поведение для смеси бензол – дифенилметан. При низких концентрациях дифенилметана g^E положительна, однако с ростом концентрации происходит изменение знака.

Развитая теория позволяет объяснить подобный эффект. В качестве примера приведем два графика для g^E и s^E , полученные с использованием (17.5.1) для смеси мономеров и димеров (рис. 17.7.1, а, б). Положим: $r_A = q_A = c_A = 1$, $z = 12$; $r_B = 2$; $c_B = 5/3$, $q_B = 11/6$; $\theta = 0$, $\rho = 0$.

¹ Частное сообщение.

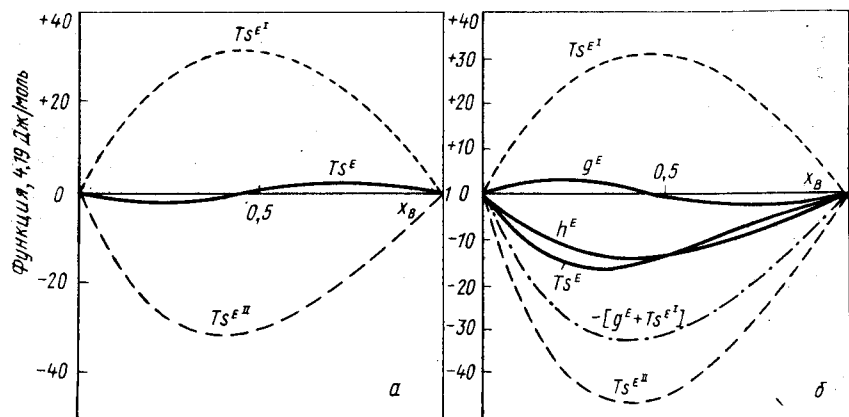


Рис. 17.7.1. Избыточные функции для смеси мономеров и димеров: а – энтропия; б – энтропия, энтальпия и свободная энергия

В случае рис. 17.7.1, а $\delta = 0,20$, а рис. 17.7.1, б – $\delta = 0,28$.

Изображенные на этих рисунках кривые отвечают смесям с мономерами – молекулами бензола. Однако поскольку бензол несомненно не подчиняется теореме о соответственных состояниях, избыточные функции рассчитывались, когда в качестве компонента сравнения брался аргон при 87,3 К (данные табл. 9.5.1), а затем результат умножался на отношение критических температур бензола и аргона: T_c бензола/ T_c аргона.

В результате рассчитанное значение избыточной функции соответствует температуре $87,3 \times 3,72 = 325$ К, что попадает в температурный интервал проведения экспериментов.

17.8. СМЕСИ МОНОМЕРОВ И ДИМЕРОВ

Интенсивно изучались следующие четыре системы: 1) бензол – дифенил¹; 2) бензол – дифенилметан²; 3) бензол – дибензил³; 4) бензол – толуол⁴.

Мы ограничимся здесь обсуждением данных только по первой из указанных смесей (с использованием ячеечной модели для описания

¹ [Томпа, 1952], [Эверетт и Пенни, 1952], [Марешаль, 1952], [Адкок и Мак-Глэшан, 1954], [Кортум, Дреесен и Фрезер, 1953]. ² [Эверетт и Пенни, 1952], [Пригожин, Беллеманс и Наар-Колен, 1957]. ³ [Эверетт и Пенни, 1952], [Марешаль, 1952], [Пригожин, Беллеманс и Наар-Колен, 1957]. ⁴ [Марешаль, 1952], [Пригожин, Беллеманс и Наар-Колен, 1957].

остальных можно познакомиться по работе [Беллеманс и Наар-Колен, 1955]).

Проведем сопоставление для g^E , h^E , s^E и v^E . Теоретические выражения представлены в (17.5.1) и (17.6.1) (соотношения для h^E и s^E легко получаются из (17.5.1) дифференцированием). В качестве компонента сравнения мы опять используем аргон при 87,3 К, причем соответствие с бензолом грубо устанавливается соотношениями: T_c бензола/ T_c аргона = 3,72 и V_c бензола/ V_c аргона = 260/75 = 3,46. Имеем: А – бензол, В – дифенил и $r_A = q_A = c_A = 1$, $r_B = 2$; $c_B = 5/3$; $q_B = 11/6$.

Значения δ и ρ можно оценить при помощи теоремы о соответственных состояниях для r -меров (см. 16.6). Из данных по зависимости молярных объемов от температуры находим [Беллеманс и Наар-Колен, 1955)] $1 + \delta \approx 1,3$; $1 + \rho \approx -0,97$.

Из данных по теплоте испарения (дифенил: [Монтийон, Рорбах и Баджер, 1931]); бензол: [Эверетт, 1952; а], с использованием метода, типа описанного в 11.2, находим, что $1 + \delta = 1,1$.

Соответствие для δ достаточно плохое. Мы используем величины $\delta = 0,2$; $\rho = -0,03$.

Параметр θ нельзя определить из данных по чистым компонентам. Нет никаких оснований использовать, например, "геометрические средние", поскольку разбиение димера на два сегмента проводится в известной степени произвольно. Мы будем получать θ подгонкой из экспериментальных данных по избыточной энтальпии и посмотрим, позволяет ли такая процедура добиться удовлетворительного совпадения для остальных избыточных функций. Экспериментальные (при 70 °С) и рассчитанные (50 °С, $\theta = -0,01$) значения избыточных функций* для смеси бензол – дифенил приведены ниже:

	Теория	Эксперимент
h^E , кал (Дж)	34 (142,8)	34 (142,8)
Ts^E , кал	17 (71,4)	15 (63)
g^E , кал	17 (71,4)	15 (63)
v^E/v_{id} , %	- 0,3	- 0,21

* В скобках – значения функций в джоулях.

Как видно, между ними наблюдается вполне удовлетворительное согласие.

17.9. РАСТВОРЫ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ

Мы уже подчеркивали фундаментальное различие между "чисто геометрическими" структурным фактором и структурно зависимыми составляющими g^E , связанными с "подвижностью" полимерных звеньев. В растворах высокополимеров структурные члены могут играть важ-

ную роль и достигать по величине тех же значений, что и комбинационный фактор (см. рис. 17.5.1 и 17.5.2).

В своей монографии "Смеси" Гуггенгейм строил зависимости p_A/p_A^0 от объемной доли для растворов различных полимеров. При этом наблюдался разброс вокруг некоторого среднего положения, причем результаты значительно отличались от расчетов с использованием комбинационного фактора Хаггинса – Миллера – Гуггенгейма (атермическое смешение). Теплоты смешения для различных систем отличаются весьма значительно. Поэтому Гуггенгейм пришел к выводу, что расхождение между теорией и экспериментом связано не с ненулевой теплотой смешения, а с какой-то иной причиной. Мы приводим здесь график, аналогичный гуггенгеймовскому (рис. 17.9.1). Если предположить, что для всех полимеров $c/r = 0,425$, δ и θ равны нулю, то получим кривую z [см. (17.5.3)], ниспадающую при некоторых промежуточных значениях Φ_B . Поэтому при подборе определенного значения c/r можно удовлетворительно описать экспериментальные данные. Конечно, построение точного описания потребует знания достоверных значений c .

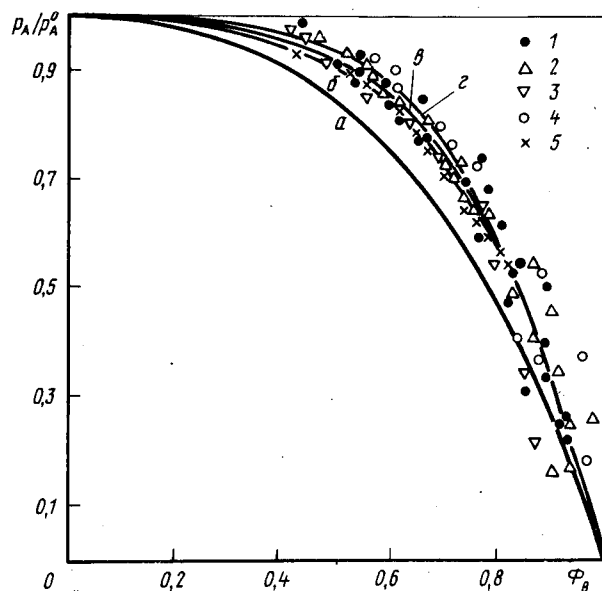


Рис. 17.9.1. Зависимость давления пара растворителя над растворами полимера от объемной доли полимера:

а – формула Хаггинса – Миллера – Гуггенгейма при $z = 12$; б – смесь полистирол – толуол [Браун, Фриман и Камалиддин, 1950]; в – раствор резины в бензоле при 25 °C [Джи и Опп, 1946]; z – расчет по (17.5.3) при $c/q = 0,5$ ($c/r = 0,425$); 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – м-ксилол; 4 – диоксан; 5 – CCl_4 .

Мы закончим этот раздел кратким обсуждением данных по одной смеси неполярных молекул: полистирол – толуол. Эта смесь изучалась различными авторами: давление насыщенных паров измерялось Брауном, Фрименом и Камалиддиным [1950]; теплота смешения определялась Томпа [1952]. Обычно для растворов высокополимеров избыточная свободная энергия отрицательна. Тем более неожиданной является отрицательность избыточной энтальпии. Избыточная энтропия s^E отрицательна при низких концентрациях и становится положительной в области высоких концентраций. Наконец, избыточный объем также отрицателен (сжатие при смешении) [Тер-Минасян, [1954], [Ковач, 1955].

Предположим вначале, что $\delta = \theta = \rho = 0$. Тогда g^E , h^E , s^E определяются формулами (17.5.3) – (17.5.5). Однако для растворов высокополимеров парциальные мольные величины более доступны, чем избыточные функции. Из (17.5.3) – (17.5.5) легко получаем (для функций смешения):

$$\frac{\mu_A}{kT} = \frac{1}{2} \frac{\bar{c}_{pA}}{k} \left(1 - \frac{c_B}{q_B}\right)^2 X_B^2 - \frac{s_A^I}{k}; \quad (17.9.1)$$

$$\frac{h_A^M}{kT} = -\frac{1}{2k} T \frac{dc_{pA}}{dT} \left(1 - \frac{c_B}{q_B}\right)^2 X_B^2; \quad (17.9.2)$$

$$\frac{s_A^M}{k} = -\frac{1}{2k} \left(c_{pA} + T \frac{dc_{pA}}{dT}\right) \left(1 - \frac{c_B}{q_B}\right)^2 X_B^2 + \frac{s_A^I}{k}. \quad (17.9.3)$$

Используя в качестве вещества сравнения аргон при 87,3 К, а для расчета s_A^I – комбинационный фактор Хаггинса – Миллера – Гуггенгейма, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_A^M}{kT} &= 1,75 \left(1 - \frac{c_B}{q_B}\right)^2 X_B^2 + \ln \Phi_A - \\ &- \frac{z}{2} \ln \left(1 - \frac{2}{z} \frac{r_B - 1}{r_B} \Phi_B\right); \end{aligned} \quad (17.9.4)$$

$$h_A^M/kT = -0,85 [1 - (c_B/q_B)]^2 X_B^2; \quad (17.9.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{s_A^M}{k} &= 2,60 \left(1 - \frac{c_B}{q_B}\right) X_B^2 - \ln \Phi_A + \frac{z}{2} \ln \left(1 - \right. \\ &- \left. \frac{2}{z} \frac{(r_B - 1)}{r_B} \Phi_B\right). \end{aligned} \quad (17.9.6)$$

На рис. 17.9.2 и 17.9.3 представлены графики, иллюстрирующие комбинационный вклад в μ_A и s_A . В каждом случае экспериментальная кривая существенно отличается от теоретической. Из (17.9.4) – (17.9.6) ясно, что при $c_B/q_B \neq 1$, можно добиться улучшения совпадения. Так

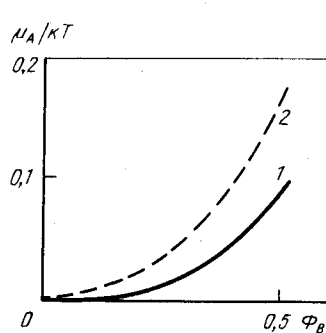


Рис. 17.9.2. Зависимость парциальной мольной избыточной свободной энергии толуола (мономер) в смеси полистирол – толуол при 25 °С от Φ_B : 1 – экспериментальная кривая; 2 – комбинационный вклад

Рис. 17.9.3. Зависимость парциальной мольной избыточной энтальпии и энтропии толуола в смеси полистирол – толуол от Φ_B при 25 °С: 1 – экспериментальная кривая для h_A/kT ; 2 – s_A/k (из данных по μ_A и h_A); 3 – комбинационный вклад s_A^I/k

объясняется отрицательный знак h_A , а значения s_A и μ_A увеличиваются. Мы не будем заниматься такой подгонкой, поскольку не имеем никаких оснований считать δ , θ и ρ равными нулю, а определить их значения не представляется возможным. Мы отметим, что v^E отрицательно. Это можно объяснить, если, например, положить $\theta \approx 0$, $\rho = 0$, $\delta \neq 0$ (см. рис. 17.6.1).

Глава 18. КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

18.1. ВВЕДЕНИЕ

Эта часть книги посвящена смесям изотопов, и особенно изучению отклонений таких растворов от идеальности. Мы начнем с предварительного обзора квантовых эффектов в однокомпонентных конденсированных системах (жидкостях или твердых телах). При этом нашей основной целью, как и ранее, будет оставаться проблема растворов.

Мы будем рассматривать молекулы, взаимодействующие в соответствии с законом (6 – 12). В разд. 2.4 было показано, что подобные системы удовлетворяют теореме о соответственных состояниях в виде

$$\tilde{p} = \tilde{p}(\tilde{T}, \tilde{v}, \tilde{\Lambda}), \quad (18.1.1)$$

где Λ – приведенная длина волны де Бройля (2.4.6'):

$$\tilde{\Lambda} = h/\sigma \sqrt{m \epsilon^*}. \quad (18.1.2)$$

Классическому описанию отвечает исчезающе малая длина волны де Бройля. Формула (18.1.2) позволяет выявить основные факторы, определяющие квантовые эффекты. Для тяжелых частиц $\tilde{\Lambda}$ мала, и квантовыми эффектами можно пренебречь. Кроме того, к уменьшению $\tilde{\Lambda}$ приводит возрастание параметра ϵ^* . Если в качестве примера рассмотреть инертные газы, то для них оба фактора действуют в одном и том же направлении, поскольку с ростом числа электронов возрастает поляризуемость молекулы, а значит и ϵ^* . По этой причине при переходе от He к Ar величина Λ быстро уменьшается. Ниже приведены значения $\tilde{\Lambda}$ для ряда атомов и молекул [Lunbeck, 1951]:

Инертные газы	He ³	He ⁴	Ne	Ar	Kr	Xe
$\tilde{\Lambda}$	3,08	2,67	0,593	0,186	0,102	0,064
Изотопы водорода ...	H ₂	HD	D ₂	HT	DT	T ₂
$\tilde{\Lambda}$	1,729	1,412	1,223	1,223	1,095	1,00
Другие газы	CH ₄	N ₂	CO	O ₂		
$\tilde{\Lambda}$	0,239	0,226	0,220	0,201		

Значительные по величине квантовые эффекты обнаружены в жидком гелии и смесях изотопов водорода. Случай жидкого гелия особенно интересен, поскольку проявляющиеся здесь квантовые эффекты наиболее значительны и приводят даже к количественным изменениям основных особенностей диаграммы состояния. Так гелий остается жидким вплоть до 0 К и затвердевает только при значительном давлении¹.

Существование различных изотопов водорода приводит к ситуации, когда можно наблюдать изменение свойств смесей в широком интервале значений $\tilde{\Lambda}$.

В случаях, когда рассматриваются изотопы водорода в форме двухатомных молекул, мы будем предполагать выполнение закона взаимодействия (6 – 12). Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют в пользу такого допущения [Гиршфельдер, Кертиос и Берд, 1954].

На основании теоремы о соответственных состояниях (18.1.1) мы можем заключить, что величины приведенных критических свойств начинают зависеть от $\tilde{\Lambda}$. Эту мысль наглядно иллюстрирует рис. 18.1.1.

Таким образом, мы видим, что приведенное критическое давление и температура уменьшаются с ростом $\tilde{\Lambda}$, тогда как приведенный критический объем возрастает. В частности можно указать на идентичное

¹ Подробно замечательные свойства гелия описаны в работе [Лондон, 1954].

Таблица 18.1.1. Приведенные молярные объемы жидкостей при нескольких приведенных температурах и приведенные конфигурационные энергии при 0 К (в скобках – значения получены экстраполяцией)

Вещество	Приведенный объем при \tilde{T}			Приведенная конфигурационная энергия (состояние вещества)	
	0	0,54	0,70	твердое	жидкость
He ³ * ¹	3,78	–	–	–	(–0,25)
He ⁴ * ³	2,74	–	–	–	(–0,7)
H ₂ * ⁴	(1,64)	1,868	2,11	(–2,9)	(–2,8)
HD* ⁴	–	1,690	1,88	(–3,6)	(–3,4)
D ₂ * ⁵	(1,34)	1,555	1,69	(–4,2)	(–3,7)
T ₂ * ²	–	1,447	1,57	–	–
N ₂ * ⁵	–	(1,22)	1,30	–	–
Ar* ⁶	(0,92)	(1,09)	1,17	–	–

*¹ [Даунт, 1952], *² [Керр, 1952], *³ [Кеезом, 1942], *⁴ [Вулли, Скотт, Брикведд, 1948], *⁵ [Грилли, 1951], *⁶ [Ландольт – Бернштейн, Physikalische Tabellen].

поведение критических свойств He³ и He⁴, хотя они и подчиняются разным статистикам (все точки ложатся на одну и ту же кривую). Мы еще вернемся к этому вопросу в 18.5.

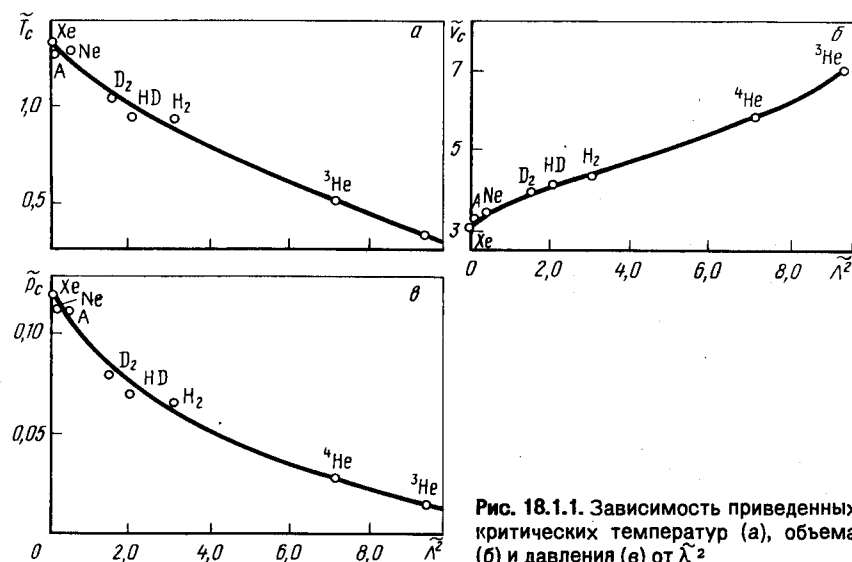


Рис. 18.1.1. Зависимость приведенных критических температур (а), объема (б) и давления (в) от λ^2

Приведенная температура тройной точки также понижается с ростом $\tilde{\lambda}$. Жидкий гелий затвердевает только при достаточно высоком внешнем давлении. В табл. 18.1.1 и на рис. 18.1.2 и 18.1.3 даны приведенные молярные объемы различных веществ при разных \tilde{T} и приведенные конфигурационные энергии ($\tilde{e} = e/\epsilon^*$) при 0 К.

Не составляет большого труда количественно оценить уменьшение приведенной конфигурационной энергии. Рассмотрим вначале простой случай двухатомной молекулы. При очень малых смещениях атомов из положения равновесия можно считать потенциал взаимодействия гармоническим (рис. 18.1.4). Тогда из квантовой механики следует элементарный результат об энергетических уровнях такой системы с частотой ν :

$$\epsilon_i = h \nu (i + 1/2), \quad (18.1.3)$$

где i – целое ($i = 0, 1, 2, \dots$).

Низший энергетический уровень соответствует нулевой энергии $\epsilon_0 = (1/2) h \nu$.

Частота ν определяется выражением

$$\nu = (1/2 \pi) \sqrt{k_r/m_r}, \quad (18.1.5)$$

где m_r – приведенная масса. Естественно, ν растет с уменьшением массы.

Энергия диссоциации молекулы равна (см. рис. 18.1.4):

$$\epsilon^* = (1/2) h \nu. \quad (18.1.6)$$

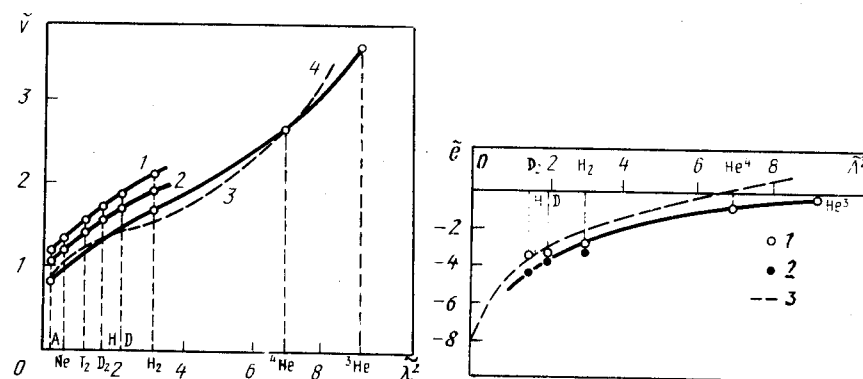


Рис. 18.1.2. Зависимость приведенного молярного объема жидкостей от λ^2 при $T = 0,70$ (1), $0,54$ (2), 0 (3); расчетная кривая – 4

Рис. 18.1.3. Зависимость приведенной энергии при 0 К от λ^2 : 1 – жидкость; 2 – твердые тела; 3 – расчетная кривая

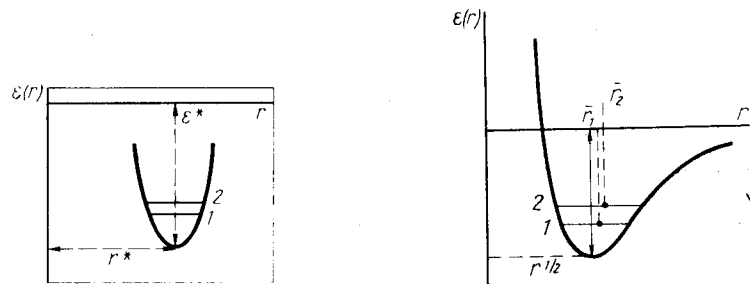


Рис. 18.1.4. Основное состояние для гармонических осцилляторов, различающихся приведенными массами ($m_2 < m_1$)

Рис. 18.1.5. Основное состояние для ангармонических осцилляторов, различающихся приведенными массами

Она повышается с увеличением массы. Точно такой же эффект имеет место при уменьшении энергии испарения жидкости или кристалла с ростом $\tilde{\Lambda}$ (см. рис. 18.1.3).

Чтобы понять эффект увеличения объема, необходимо учесть ангармоничность потенциала (рис. 18.1.5). Среднее расстояние в таком случае возрастает с уменьшением массы. Та же ситуация возникает и с конденсированными фазами: возрастание объема с увеличением $\tilde{\Lambda}$ связано с ангармоничностью потенциала взаимодействия.

Полезно отметить, что рост квантового параметра $\tilde{\Lambda}$ всегда приводит (качественно) к тем же изменениям свойств, что и возрастание температуры.

Теперь мы дадим очень коротко количественную интерпретацию зависимости термодинамических свойств от квантового параметра $\tilde{\Lambda}$.

18.2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

При достаточно высоких температурах можно провести разложение термодинамических свойств по степеням постоянной Планка h или, что еще лучше, по степеням приведенной длины волны де Бройля (18.1.2) [Кирквуд, 1931], [Уленбек и Бет, 1936], [Слейтер, 1931], [Гиршфельдер, Кертисс и Берд, 1954].

Де Бур и Лунбек [1948] использовали этот метод для оценки величины квантовых эффектов в жидкостях, для чего привлекалась ячеечная модель Леннард-Джонса и Девоншайра (см. гл. 7).

Уравнение состояния принимает форму:

$$\tilde{p} = \tilde{p}_0(\tilde{v}, \tilde{T}) + \tilde{\Lambda}^2 \tilde{p}_1(\tilde{v}, \tilde{T}) + \dots \quad (18.2.1)$$

В выражении (18.2.1) появляются члены только четных степеней по h .

Это всегда справедливо в отношении несингулярных потенциалов, имеющих конечные производные всех порядков. Таким образом, первый член квантовой поправки пропорционален h^2 . При $\tilde{\Lambda} \ll 1$, достаточно удерживать только член с $\tilde{\Lambda}^2$. Таблицы значений представлены в работе [Де Бур и Лунбек, 1948]. Квантовый вклад в давление $\tilde{\Lambda}^2 p_1$ изменяет величину объема при фиксированном p . Чтобы получить соответствующее увеличение объема $\Delta \tilde{v}$, мы должны разделить поправку для давления на величину производной изотермы в точке пересечения

$$\Delta \tilde{v} = \Delta \tilde{p} (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{p})_{\tilde{T}} = \tilde{\Lambda}^2 \tilde{p}_1 (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{p})_{\tilde{T}}. \quad (18.2.2)$$

Выражение для объема можно записать в форме, аналогичной (18.2.1):

$$\tilde{v} = v_{c_1} + \tilde{\Lambda}^2 \tilde{p}_1 (\partial \tilde{v} / \partial \tilde{p})_{\tilde{T}}. \quad (18.2.3)$$

При малых $\tilde{\Lambda}$ поправка к объему пропорциональна $\tilde{\Lambda}^2$. Это подтверждается и экспериментальными данными (рис. 18.2.1).

Вместе с тем расчетное значение $\partial \tilde{v} / \partial (\tilde{\Lambda})^2$ меньше экспериментального примерно в 2 раза (экспериментальное значение равно приблизительно 0,4). Такого результата следовало ожидать, если учесть приближенный характер использованной нами ячеечной модели.

Оппенгейм [1954] (см. также [Фридман и Оппенгейм, 1955]) использовали разложение по степеням h^2 . Это позволило им выразить отклонения суммы по состояниям от "классического" значения через интеграл, включающие молекулярные функции распределения (см. определение в гл. 5). Далее для оценки функции радиального распределения этот последователь использовал принцип суперпозиции [Кирквуд, 1935].

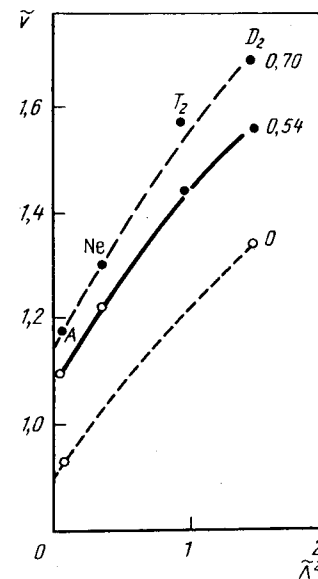


Рис. 18.2.1. Зависимость приведенного мольного объема жидкостей от λ^2 при разных T (числа у кривых): 1 — экспериментальные значения; 2 — экстраполяция

18.3. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

Второй интересующий нас предельный случай относится к основному состоянию, т.е. к состоянию при 0 К. Чтобы понять характер упрощений, когда не учитываются возбужденные состояния, рассмотрим вначале одноатомный кристалл, который можно описать только с использованием гармонических сил взаимодействия между частицами. При этом стандартный прием заключается во введении нормальных колебательных мод¹. Энергия кристалла представляется в виде суммы энергий нормальных колебательных мод. Очевидно для нулевого энергетического уровня получим:

$$E_0 = (1/2) \sum h \nu_k,$$

где суммирование проводится по всем модам. Низкие частоты соответствуют коллективным движениям, которые могут возбуждаться звуковыми колебаниями (акустическая ветвь). Относительные расстояния между соседними частицами при этом изменяются лишь незначительно. Поэтому соответствующие квазиупругие силы малы, а частоты колебаний низки. Наивысшие из них отвечают индивидуальным перемещениям молекулы в окружении своих соседей.

Одночастичные модели типа ячеечной позволяют провести оценку максимальной частоты ν_{\max} в (18.3.1). Вместе с тем они не дают возможности оценить более низкие частоты, поскольку не учитываются корреляции во взаимном перемещении молекул.

Классическим примером одночастичного описания кристалла является модель, описанная в работе [1907, 1911]. Первой теорией, позволившей описать весь спектр, была модель Дебая [1912] (см. также [Блэкман, 1955]). Если нас интересует только основное состояние, то модель Эйнштейна позволяет рассчитать энергию нулевого уровня с разумной точностью. В самом деле, по Эйнштейну (каждая одноатомная частица имеет 3 степени свободы, чему соответствуют три частоты ν_{\max}):

$$E_0/N = (3/2) h \nu_{\max}. \quad (18.3.2)$$

Что же касается более детальной теории Дебая, то она дает:

$$E_0/N = (9/8) h \nu_{\max}, \quad (18.3.3)$$

т.е. получаем величины одного порядка.

С другой стороны, если нас интересуют возбужденные состояния, то одночастичное описание не годится, поскольку энергия возбуждения возрастает с частотой ν [см. (18.1.3)]. При достаточно низких тем-

¹ См. [Пайерлс, 1955], [Киттель, 1953].

пературах возбуждаются только коллективные моды, которые и определяют вклад в энтропию и удельную теплоемкость. По этой причине модель Эйнштейна дает заниженную оценку для теплоемкости, и необходимо пользоваться более адекватной теорией Дебая.

Рассмотренный нами пример относится к случаю действия гармонических сил. Другой пример — цепочка из твердых сфер. Это одномерная система типа изучавшихся в гл. 6. Нулевая энергия такой системы определяется строго [Нагамия, 1940] и равна:

$$E_0/N = h^2/24 m (l - \sigma)^2, \quad (18.3.4)$$

где l — среднее расстояние ($l = L/N$). В отличие от гармонических колебаний, нулевая энергия пропорциональна h^2 (или \hbar^2).

Результат (18.3.4) учитывает как коллективные, так и индивидуальные перемещения молекул. Рассмотрим теперь ячеечную модель для случая жестких сфер [Пригожин, 1954]. В этом случае считается, что каждая частица может перемещаться свободно на некотором характеристическом расстоянии l_f . Согласно широко известному результату квантовой теории, соответствующая нулевая энергия равна

$$E_0/N = h^2/8 m l_f^2. \quad (18.3.5)$$

Вопрос заключается в том, каким образом определить величину "длины свободного перемещения", т.е. размеры ячейки. Если просто взять среднее геометрическое и вычесть диаметр σ , получим:

$$l_f = l - \sigma. \quad (18.3.6)$$

В результате получаем значение нулевой энергии, в три раза превышающее истинное. С другой стороны, если для каждой частицы взять сумму расстояний между нею и двумя ближайшими соседями, а затем вычесть из полученного результата длину двух диаметров, то получим (рис. 18.3.1):

$$l_f = 2(l - \sigma). \quad (18.3.7)$$

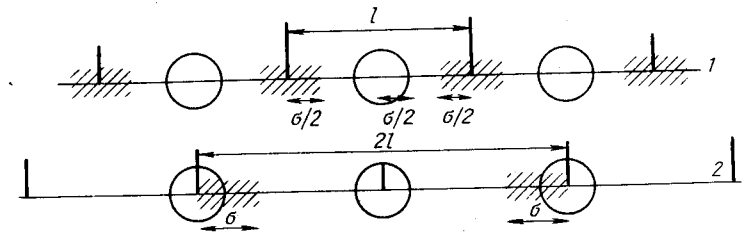


Рис. 18.3.1. Схема для определения свободного объема по (18.3.6) (1) и (18.3.7) (2)

Определение (18.3.7) позволяет добиться гораздо лучшего совпадения, чем (18.3.4). Ячеечная модель опять дает разумное значение для нулевого уровня энергии, но, как и для кристаллов, не позволяет получить надежное описание возбужденных состояний.

18.4. ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ

Как мы уже видели в 18.3, одночастичная модель правильно предсказывает порядок величины квантовых эффектов для основного состояния, поскольку расчет проводится при $T = 0$ К.

Мы должны решать уравнение Шредингера, описывающее движение каждой частицы в поле среднего потенциала $\omega(r)$ ее соседей. Однако такой потенциал имеет очень сложную форму (см. 7.1); поэтому подобный расчет возможен только с привлечением приближенных возмущающих методов или численно [Пригожин, 1943], [Пекерис, 1950]. Как и в гл. 7, мы рассмотрим два предельных случая:

а. Если квантовый параметр Λ мал, то при 0 К приведенный объем практически не отличается от классического, отвечающего $\Lambda = 0$. Тогда средний потенциал почти совпадает с потенциалом гармонического осциллятора (см. 7.4). Частота определяется выражением (7.4.3), а приведенная энергия нулевого уровня на частицу равна [см. (18.3.2)]:

$$\tilde{e}_0 = \frac{\tilde{E}_0}{N\epsilon^*} = \frac{3}{2\pi} \sqrt{\frac{z}{2}} \tilde{\Lambda} \frac{\sigma}{a} \left[22 C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - 5 D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (18.4.1)$$

Как и следовало ожидать, \tilde{e}_0 пропорционально $\tilde{\Lambda}$.

б. Если Λ велика и квантовые эффекты значительны, то объем системы на нулевом уровне окажется значительно больше, чем того требует классическая теория при 0 К. На основании результатов 7.3 можно утвердить, что в указанной области в качестве первого приближения разумно использовать модель со сглаженным потенциалом. Тогда (в случае кубических ячеек) для энергии нулевого уровня получаем:

$$E_0/N = 3 h^2/8 m v_f^{2/3}, \quad (18.4.2)$$

где v_f — свободный объем на частицу. С учетом (18.3.7) можем записать:

$$v_f^{2/3} = \gamma^2 (a - \sigma)^2, \quad (18.4.3)$$

где γ — параметр, определяющий границы ячейки.

На основании результатов 18.3 можно ожидать, что

$$\gamma \approx 2. \quad (18.4.4)$$

Используя приведенные величины (18.4.2) и (18.4.3), получаем:

$$\tilde{e}_0 = 3 \lambda^2/8 \gamma^2 (a/\sigma - 1)^2. \quad (18.4.5)$$

Энергия нулевого уровня в этом случае пропорциональна $\tilde{\Lambda}^2$.

Рассмотрим теперь более детально модель со сглаженным потенциалом (18.4.5) [Пригожин, 1954], [Пригожин, Бинген и Беллеманс, 1954]. Полная конфигурационная энергия e_{conf} получается при сложении результата (18.4.5) и "решеточной" энергии (7.1.23), что дает для плотноупакованной системы ($z = 12$):

$$\tilde{e}_{conf} = 6 \left[C \left(\frac{v^*}{v} \right)^4 - D \left(\frac{v^*}{v} \right)^2 \right] + \frac{3}{8 \gamma^2} \frac{\tilde{\Lambda}^2}{[2^{1/6} (\tilde{v}/v^*)^{1/3} - 1]^2}. \quad (18.4.6)$$

Отсюда получаем уравнение состояния при 0 К. При исчезающе малом внешнем давлении

$$\partial \tilde{e}_{conf} / \partial v = 0. \quad (18.4.7)$$

При заданном γ это уравнение состояния может быть решено численно. В качестве примера мы можем задать γ , чтобы получить правильное значение приведенного объема для He^4 . Имеем

$$\gamma^2 \approx 4,3, \quad (18.4.8)$$

что полностью соответствует оценке (18.4.4). График для рассчитанного приведенного объема приведен на рис. 18.1.2.

Это значение $\tilde{\Lambda}$ можно подставить в (18.4.6) и получить в результате конфигурационную энергию системы. Соответствующие результаты представлены на рис. 18.1.3; можно констатировать удовлетворительное согласие эксперимента и расчета. Однако при достаточно больших значениях $\tilde{\Lambda}$, расчетное значение \tilde{e}_{conf} становится положительным, а модель в этом случае — неустойчивой. Предельное значение $\tilde{\Lambda}$ в решающей степени зависит от заданного γ ($\tilde{\Lambda}_{lim} = 2,6$ при $\gamma^2 = 4,3$). Это означает, что при больших $\tilde{\Lambda}$ использованное представление системы (молекулы, занимающие некоторые позиции вокруг центрального положения равновесия в малых ячейках) становится неприемлемым. Для описания при помощи этой модели He^3 необходимо использовать несколько более высокое значение γ (например, $\gamma = 3$). При очень больших величинах $\tilde{\Lambda}$ (скажем, 5 км и более) целесообразно брать модели типа газовых, где взаимодействие учитывается путем введения некоторого самосогласованного поля. По-видимому, подобная ситуация имеет место в случае атомного ядра, о чем свидетельствуют расчеты, проведенные с помощью оболочечной модели ядра (Геперт — Майер и Енсен, 1955).

Гелий как объект для исследований представляет интерес потому, что занимает некоторое промежуточное положение между "классическим" ($\tilde{\Lambda} = 0$) и ядерным веществом, рассматриваемым как смесь протонов и нейтронов.

Рассмотрим более подробно He^4 и He^3 . На рис. 18.4.1 представлены

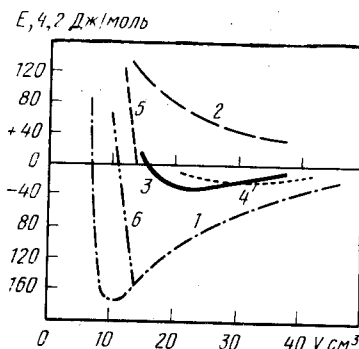


Рис. 18.4.1. Зависимость энергии от объема:
1 – энергия решетки для закона (6 – 12) и решетки г.ц.к. ($z = 12$); 2 – нулевого уровня (18.4.5), модель со сглаженным потенциалом; 3 – полная энергия (18.4.6), модель со сглаженным потенциалом; 4 – экспериментальное значение энергии (18.4.9); 5 – нулевого уровня (18.4.1), гармоническое приближение; 6 – полная энергия, гармоническое приближение

кривые решеточной энергии, энергии нулевого уровня в приближении моделей (18.4.1) и (18.4.5) (при $\gamma^2 = 4,3$), а также полная энергия, рассчитанная в приближении сглаженного потенциала (18.4.6). На этом же рисунке показана и экспериментальная кривая для (конфигурационной) энергии

$$e_{\text{conf}} = e_{\text{conf}}^0 + (1/2) (\partial^2 e_{\text{conf}} / \partial v^2) (v - v^0)^2, \quad (18.4.9)$$

при построении которой использовано опытное значение сжимаемости

$$\chi = [v (\partial^2 e / \partial v^2)]^{-1} \approx 0,34 \text{ см}^3/\text{моль}. \quad (18.4.10)$$

Сопоставление теоретических и экспериментальных данных (см. уравнения (18.4.6) – (18.4.7)) приводится ниже (в скобках – в джоулях на моль):

	Эксперимент	Расчет	
		$\gamma^2 = 4$	$\gamma^2 = 4,5$
$v, \text{ см}^3/\text{моль} \dots\dots\dots$	27	24,5	22,4
$e_{\text{conf}}, \text{ кал/моль} \dots\dots\dots$	14 (58,8)	8 (33,6)	18 (75,6)
Кривизна $\partial^2 e_{\text{conf}} / \partial v^2$, кал/моль $\dots\dots\dots$	1,11 (0,462)	0,14 (0,56)	0,19 (0,798)

Во всех случаях наблюдается совпадение порядка величин.

Можно отметить, что экспериментальное значение энергии получается в виде малой разности двух больших величин: энергии нулевого уровня и решеточной энергии (примерно одного порядка по величине).

Уравнения (18.4.6) – (18.4.7) можно использовать для предсказания изменения свойств при переходе от He^3 к He^4 , возникающему из-за разницы в массах. Получаются следующие величины ($\gamma = 4,5$):

	Эксперимент	Расчет
$\Delta v, \text{ см}^3/\text{моль} \dots\dots$	10	5
$e_{\text{conf}}, \text{ кал/моль} \dots\dots$	10 (42)	14,5 (59,9)

Порядок величины для обоих свойств опять правильный. На первый взгляд, такое совпадение удивительно, если вспомнить, что изотопы He^4 и He^3 описываются различными статистиками (Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака соответственно). Рассмотрим этот вопрос более подробно в 18.5.

18.5. ВЛИЯНИЕ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

В разд. 2.4 мы уже отмечали, что квантовые уравнения состояния [см. (18.1.2)] для систем, подчиняющихся статистикам Бозе – Эйнштейна и Ферми – Дирака, должны быть различными. Однако, если изучить рис. 18.1.1 – 18.1.3 и данные 18.4, то мы увидим, что основные различия между избыточными He^3 и He^4 возникают из-за разницы в длинах волн де Бройля. Именно это обстоятельство позволило де Бурю и Лунбеку [1948] успешно предсказать значения критических констант, давление пара, мольный объем и конфигурационную энергию He^3 при 0 K (с использованием квантового уравнения состояния (18.1.2) проводилась экстраполяция на основании известных данных для других молекул). Подобное поведение существенно отличается от поведения идеальных газов, где основную роль играют статистические эффекты. Действие сил межмолекулярного взаимодействия должно приводить к ослаблению влияния типа статистики. В случае твердых тел причина очевидна: перекрытие волновых функций мало, и как одна, так и другая квантовые статистики сводятся к статистике Больцмана. Для He^4 и He^3 ситуация не так очевидна. Однако можно отметить, что на конденсацию Бозе – Эйнштейна несомненно должны оказывать влияние сильные отталкивательные силы, действующие между атомами гелия на коротких расстояниях. Если бы все молекулы находились в одном и том же квантовом состоянии (одинаковые импульсы), то в соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга корреляции в пространственном расположении молекул не наблюдались бы ($\Delta p \rightarrow 0$ означает $\Delta q \rightarrow \infty$ как следствие соотношения $\Delta p \Delta q \approx h$). Сильные отталкивательные взаимодействия, несомненно, приводят к возникновению таких корреляций и хотя бы частично разрушают упорядочение в пространстве импульсов. Конечно, это сугубо качественные рассуждения. Единственное, что можно сказать об упорядочении в жидком He^4 при 0 K, – это то, что степень упорядочения имеет какое-то промежуточное значение между состоянием решеточного типа и системой с полностью разупорядоченными импульсами.

Можно описать такую ситуацию и несколько иначе. Вспомнить, что в случае идеальных газов, подчиняющихся квантовой статистике Бозе – Эйнштейна, возникает короткодействующее притяжение, а для статистики Ферми – Дирака – отталкивание [Гиршфельдер, Кертисс и Берд,

1954]. Очевидно, подобные взаимодействия частично скрадываются под влиянием короткодействующих отталкивательных сил. По этой причине происходит уменьшение влияния типа квантовой статистики. Физическая картина состояния жидкого гелия при 0 К должна быть

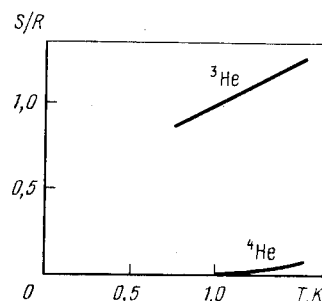


Рис. 18.5.1. Энтропия для низких температур жидких He^3 и He^4 [Де Бур и Коэн, 1955]

следующей: имеется более или менее регулярное распределение частиц, причем каждый атом "стремится" отодвинуться от ближайших соседей, поскольку это возможно. Подобная упорядоченная структура возникает из-за эффекта компенсации протягивательных сил и энергии нулевого уровня (более точно, эффекта "искривления" волновых функций). Локализации частиц вокруг мгновенных положений равновесия должно быть достаточно, чтобы влияние типа статистики на термодинамические свойства (основного состояния) существенно уменьшалось. Вместе с тем остается важный эффект, связанный с транспортными свойствами (He^4 может переходить в состояние сверхтекучести, а He^3 – нет [Гаммель, 1955]). Тип статистики может также оказывать влияние и на элементарные возбуждения. На рис. 18.5.1 представлены данные по низкотемпературной энтропии жидких He^3 и He^4 . При наименьших температурах энтропия жидкого He^3 остается весьма большой, что, безусловно, нельзя объяснить только разницей в массах этих изотопов.

Атомная природа возбуждений как в жидком He^4 , так и He^3 в настоящее время довольно неопределенна, и мы не будем вдаваться в детали. Наиболее многообещающий путь, как представляется, связан с рассмотрением простых пробных функций, как это было предложено для волновой функции [Фейнман, 1954, 1955]*.

Еще один метод связан с множественным занятием ячеек, что позволяет уже учитывать влияние статистики [Пригожин и Фелиппо, 1952, 1953], [Де Бур и Коэн, 1955].

* Дальнейшее развитие этого вопроса см. Фейнман Р. Статистическая физика. – М.: Мир, 1975. Прим. ред.

18.6. ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ И СИЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В этой главе мы до сих пор предполагали, что на силы межмолекулярного взаимодействия (а значит, на параметры ϵ^* и g^*) не оказывает влияния изотопный эффект. Однако изотопное замещение, вообще говоря, должно изменять электронные энергии и силы межмолекулярного взаимодействия лишь в m/M раз (где m – масса электрона, M – ядра). Вместе с тем известны экспериментальные данные о том, что в случае многоатомных молекул могут играть определенную роль и такие эффекты, при которых изменение Δ в связи с изотопным замещением само по себе достаточно мало.

Например, измерения давления насыщенных паров C_6H_6 , C_6D_6 [Ингольд и Уилсон, 1936], а также C_6H_{12} , C_6D_{12} [Дэвис и Шресслер, 1953] показали, что в случае более тяжелого изотопа давление пара выше [см. (18.6.1)]. Этот неожиданный результат показывает, что изменение квантового параметра Δ (или энергии нулевого уровня) не играет существенной роли.

Поскольку нас в основном будут интересовать смеси легких молекул и большие смещения Δ (как, например, в смесях изотопов водорода или гелия), то мы можем без ущерба для дела пренебречь влиянием атомной массы на величину сил межмолекулярного взаимодействия. Вместе с тем интересно указать на существование подобного неожиданного эффекта. В настоящее время не существует разумной теории, которая позволяла бы каким-либо образом его интерпретировать. Можно предполагать, что увеличение массы ядра будет приводить к уменьшению амплитуд их колебаний в двухатомных или многоатомных молекулах. Это в свою очередь, приводит к росту амплитуды воздействия поля ядер на электроны, т.е. к уменьшению поляризуемости. Если учесть хорошо известное соотношение между поляризуемостью и силами межмолекулярного взаимодействия, то приходим к выводу об уменьшении (по величине) сил Ван-дер-Ваальса с ростом массы ядра. Именно это и следует из рис. 18.6.1. При уменьшении температуры эффект, связанный со сдвигом Δ становится все больше и больше, пока, наконец, не приобретает решающее значение.

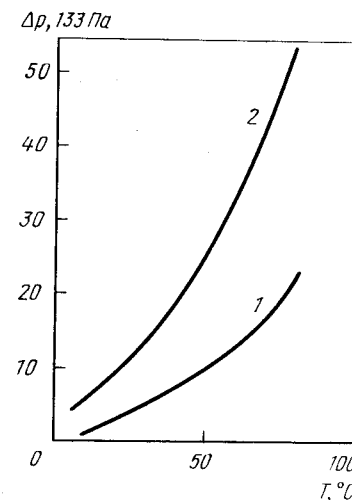


Рис. 18.6.1. Различия давлений паров для тяжелого и легкого изотопов:
1 – C_6D_6 – C_6H_6 ; 2 – C_6D_{12} – C_6H_{12}

Глава 19. СМЕСИ ИЗОТОПОВ

19.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Смеси изотопов в течение длительного времени считались классическим примером идеальных растворов. Однако это справедливо, если пренебречь квантовыми поправками к конфигурационной сумме по состояниям. Выше было показано, в каких случаях конфигурационная сумма по состояниям зависит от масс молекул (см. 2.3).

В главах 3 и 18 мы видели, что квантовые эффекты могут вводиться через приведенную длину волны де Бройля (18.1.2). Таким образом, можно ожидать отклонений от законов поведения совершенных растворов в тех случаях, когда Λ велико, например, для смесей He^3 и He^4 . Для них действительно были обнаружены сильные положительные отклонения от идеальности [Даунт, 1952], [Бинаккер и Таконик, 1955]. Отсюда можно рассчитать избыточную свободную энергию (см. 1.6). Экспериментальное значение (полученное экстраполяцией к $x_A = x_B = 0,5$ с использованием параболического закона $fE = 4 fE_{\text{max}} x_A x_B$) равно при 1 К: $fE = 0,7 \pm 0,1$ кал/моль ($2,94 \pm 0,42$ Дж/моль).

Зоммерс, Келлер и Дэш непосредственно измерили теплоту смешения He^3 и He^4 . Полученное ими значение (экстраполяция к $x_A = x_B = 0,5$ по параболическому закону $hE = 4 hE_{\text{max}} x_A x_B$ равно при 1 К $0,5$ кал/моль ($2,1$ Дж/моль).

Характерная диаграмма давления насыщенных паров смеси представлена на рис. 19.1.1.

Ходж и Арнольд изучали термодинамические свойства жидких растворов $\text{H}_2 - \text{D}_2$ и $\text{H}_2 - \text{HD}$. В этом случае также были обнаружены положительные отклонения от закона Рауля. Для системы $\text{H}_2 - \text{D}_2$ избыточная свободная энергия равна: $2,4 \pm 1,0$ кал/моль или $10,08 \pm 4,2$ Дж/моль (19 К, $x_A = x_B = 1/2$), $1,8 \pm 0,8$ кал/моль или $7,56 \pm 3,36$ Дж/моль (20 К, $x_A = x_B = 1/2$). Для системы $\text{H}_2 - \text{HD}$ $fE = 1,0 \pm 0,3$ кал/моль или $4,2 \pm 1,26$ Дж/моль (17 – 18 К, $x_A = x_B = 1/2$).

Наконец, можно отметить работу Керра [1952], измерившего плотности смесей системы $\text{D}_2 - \text{T}_2$ и установившего соотношение при 20 К: $vE/v \approx 0,5 \cdot 10^{-2}$ ($x_A = x_B = 1/2$).

Известная на сегодняшний день информация ограничивается этими немногими данными.

Интересно подчеркнуть следующие моменты.

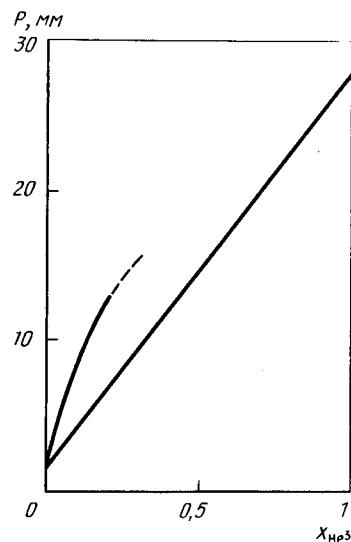


Рис. 19.1.1. Отклонения от закона Рауля для жидких растворов $\text{He}^3 - \text{He}^4$

а. Отклонения от законов идеальных растворов проявляются не только в случае смесей $\text{He}^3 - \text{He}^4$. Порядок величин избыточных свободных энергий одинаков для растворов $\text{He}^3 - \text{He}^4$, $\text{H}_2 - \text{D}_2$ и $\text{H}_2 - \text{HD}$. Однако следует учитывать, что в случае смесей $\text{He}^3 - \text{He}^4$ эксперименты проводятся при температуре около 1 К, а для $\text{H}_2 - \text{D}_2$ – при 20 К. Поэтому одно и то же изменение избыточной свободной энергии, которое при 20 К может быть лишь маленькой поправкой, при 1 К становится значительным.

б. Избыточная свободная энергия для смесей изотопов, насколько известно, всегда положительна. Смесь менее устойчива, чем индивидуальные изотопы; возникает тенденция к фазовому расслоению.

Возможны два объяснения этих отклонений от идеальности: одно связано с различиями в квантовых статистиках, описывающих смеси $\text{He}^3 - \text{He}^4$ [Хиэр и Даунт, 1951], [Даунт, 1952]. На этом основывается теория Даунта и Хиэра. Второе объяснение в основном исходит из разницы в массах изотопов [Пригожин, 1954], [Пригожин и Филиппо, 1953], [Пригожин, Бинген и Беллеманс, 1954]. По-видимому, решающим доказательством правильности второго подхода является возникновение аналогичных по порядку величин отклонений в смесях $\text{H}_2 - \text{D}_2$ и $\text{H}_2 - \text{HD}$. Разумеется, для жидких растворов $\text{He}^3 - \text{He}^4$ характерны и чисто квантовые эффекты, связанные с различными статистиками (например, наличие λ – точки). Однако в нашу задачу не входит рассмотрение этих сугубо квантовых явлений. Мы ограничимся лишь учетом разницы в массах изотопов, а влияние квантовой статистики коротко обсудим в 19.6.

19.2. ВОЗМУЩЕНИЕ ОСНОВНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО УРОВНЯ ДЛЯ ГАРМОНИЧЕСКИХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Рассмотрим вначале изотопный эффект в системе, состоящей из гармонических осцилляторов. Проблема расчета избыточной свободной энергии при достаточно низких температурах сводится к определению смещения основного энергетического уровня системы [см. (18.3.1)]:

$$\Sigma_0 = \frac{1}{2} \sum_k h \nu_k, \quad (19.2.1)$$

где суммирование проводится по всем возможным для системы частотам. Далее необходимо сопоставить суммы (19.2.1) для смеси изотопов и для каждого из них в индивидуальном состоянии. Если нулевая энергия окажется выше для смеси изотопов, то основному состоянию будет соответствовать расслоение смеси на индивидуальные изотопы.

Рассмотрим вначале простой пример, когда возможна лишь единственная частота колебаний. В реакции обмена



изотопная "смесь" AB и "чистые" изотопы A_2 и B_2 образуются в виде двухатомных молекул. Используя формулу для частоты (18.1.5) и определение приведенной массы

$$1/m_r = 1/m_A + 1/m_B, \quad (19.2.3)$$

можно рассчитать смещение энергии нулевого уровня, отвечающее реакции (19.2.2). В результате получаем:

$$\Delta E_0 = \frac{h}{4\pi} \sqrt{k_r} \left[2 \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^{1/2} - \left(\frac{2}{m_A} \right)^{1/2} - \left(\frac{2}{m_B} \right)^{1/2} \right] \geq 0. \quad (19.2.4)$$

Несложно видеть, что член в правой части уравнения всегда положителен.

Воспользуемся следующими обозначениями:

$$m_A = \bar{m}(1 + \mu); \quad m_B = \bar{m}(1 - \mu), \quad (19.2.5)$$

где

$$\bar{m} = (m_A + m_B)/2.$$

Тогда из (19.2.4) получаем:

$$\Delta E_0 = (1/8) \mu^2 E_0(\bar{m}). \quad (19.2.6)$$

Таким образом, молекула АВ менее устойчива, чем A_2 и B_2 . При понижении температуры равновесие сдвигается в сторону индивидуальных компонентов A_2 и B_2 . Можно утверждать, что изотопное замещение понижает стабильность системы.

Аналогичный эффект возникает при образовании смешанного кристалла АВ из "чистых" моноизотопных кристаллов А и В: А (кристалл) + В (кристалл) → АВ (смешанный кристалл).

Соответствующее возмущение энергии основного уровня можно получить, сопоставив весь спектр колебательных частот чистых изотопов и их смеси [Пригожин, Бинген и Джинер, 1954]; [Пригожин и Джинер, 1954].

Рассмотрим следующий простой пример.

В случае одномерной решетки, составленной из атомов одного сорта, частоты колебаний (в предположении о взаимодействиях только между ближайшими соседями) определяются формулой [Бриллюэн, 1946]:

$$v_k = (1/\pi) \sqrt{k/r} |\sin(\pi k/N)|, \quad (19.2.7)$$

где k — целое

$$-N/2 \leq k \leq N/2.$$

С другой стороны, для одномерной "двухатомной" решетки частоты определяются соотношением [Бриллюэн, 1946]:

$$4\pi^2 v_k^2 = k_r \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \pm k_r \left[\left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^2 - 4 \frac{\sin^2 2\pi k/N}{m_A m_B} \right]^{1/2} \quad (19.2.8)$$

Аргумент \sin меняется в пределах от 0 до π . Положительный знак (19.2.8) соответствует так называемой "оптической" ветви, а отрицательный — "акустической".

Используя эти выражения, легко сопоставить энергии основных состояний чистых изотопов и регулярной структуры АВ АВ...

Интегрируя (19.2.7) по всем частотам, имеем:

$$E_0 = (h/2) \sum_k v_k = (2Nh/\pi) \sqrt{k_r/m}. \quad (19.2.9)$$

Используем теперь (19.2.9) и (19.2.5) для описания чистых изотопов А и В. Удерживая только члены до μ^2 включительно, получаем для энергии основного состояния:

$$E_0 = \frac{1}{2} (E_{0,A} + E_{0,B}) = \frac{Nh}{\pi} \sqrt{k_r} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{m_A}} + \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{m_B}} \right) = E_0(\bar{m}) \left(1 + \frac{3}{8} \mu^2 \right). \quad (19.2.10)$$

Опять с тем же приближением по μ получаем из (19.2.8) после сложных алгебраических преобразований

$$2\pi v_{k\pm} = \sqrt{\frac{2k_r}{m}} \left(1 \pm \cos \frac{2\pi k}{N} \right)^{1/2} \left[1 + \mu^2 \left(1 \pm \frac{1}{2} \frac{\sin^2(2\pi k/N)}{\cos(2\pi k/N) \pm \cos^2(2\pi k/N)} \right) \right]. \quad (19.2.11)$$

Индексы + и — соответствуют оптической и акустической ветвям соответственно.

Рассмотрим теперь сумму по всем частотам и заменим ее на интеграл. После некоторых тригонометрических преобразований интеграл запишется в виде:

$$2\pi \sum_{k=0}^{N/2} [v_k^+ + v_k^-] = \frac{N}{\pi} \sqrt{\frac{k_r}{m}} \int_0^{\pi/2} (\sin \alpha + \cos \alpha + \frac{1}{2} \mu^2 \frac{\sin^2 \alpha + \sin \alpha \cos \alpha + \cos^2 \alpha}{\sin \alpha + \cos \alpha}) d\alpha. \quad (19.2.12)$$

Все интегралы табличные; получаем:

$$\frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \alpha + \sin \alpha \cos \alpha + \cos^2 \alpha}{\sin \alpha + \cos \alpha} d\alpha = \frac{1}{4} + \frac{1}{8\sqrt{2}} \ln \frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} = 0,405. \quad (19.2.13)$$

В результате получаем для энергии нулевого уровня:

$$E_0 = \frac{1}{2} h \sum_0^{N/2} (v_k^* + v_k^-) = E^{(0)}(\bar{m}) (1 + 0,405 \mu^2). \quad (19.2.14)$$

Сравнивая это выражение с формулой (19.2.9), видим, что образование регулярной структуры из изотопов А и В приводит к повышению энергии нулевого уровня на величину

$$\Delta E_0 = 0,030 \mu^2 E_0(\bar{m}). \quad (19.2.15)$$

Аналогичное поведение вполне вероятно и при образовании из чистых изотопов А и В неупорядоченного раствора АВ. В самом деле, рассчитанное смещение составляет:

$$\Delta E_0 = 0,018 \mu^2 E_0(\bar{m}). \quad (19.2.16)$$

[Пригожин, Бинген и Джинер, 1954]; [Пригожин и Джинер, 1954].

Число ближайших соседей АВ и неупорядоченной смеси АВ меньше, чем для регулярной структуры АВ АВ ..., что и объясняет уменьшение численного множителя в (19.2.16) от 0,030 до 0,018. Этот результат, который можно обобщить на случай трехмерных решеток, является одновременно интересным и разочаровывающим.

Интересным потому, что в наиболее общем случае основному состоянию соответствует расслоившаяся смесь изотопов.

С учетом теоремы Нернста¹ есть две возможности добиться стремления к нулю энтропии смешения изотопов при достаточно низких температурах: либо фазовое расслоение, либо образование какой-либо регулярной структуры. Мы видели, что реализуется первая из этих возможностей. Более детальный вывод этого важного результата приводится в следующем разделе.

С другой стороны, полученный результат является разочаровывающим потому, что даже в наиболее благоприятных случаях он ($\mu^2 \sim 0,1$; $E_0(m) \approx 100$ кал/моль или 420 Дж/моль) дает эффект порядка 10^{-1} кал/моль. Это как минимум в 10 раз меньше экспериментально наблюдаемых величин для смесей изотопов (см. 19.1). Значит, должны быть и еще какие-то эффекты. В последующих разделах этой главы мы покажем, что необходимо учитывать изменения объема, связанные в свою очередь с энергией нулевого уровня. Такой эффект становится преобладающим в случае легких изотопов (водорода и гелия).

Полученный результат свидетельствует о тенденции к образованию кластеров молекул одинаковой массы. Такой же эффект получается и при расчете сил взаимодействия между атомами легких изотопов,

¹ Т.е. третьего начала термодинамики. Прим. ред.

помещенных" в матрицу из тяжелых (или наоборот). Эта точка зрения принадлежит Монролла и Поттсу.

Изменение энергии нулевого уровня для пары изотопов зависит от расстояний между соответствующими атомами.

Нулевая энергия меньше в том случае, когда они располагаются ближе друг к другу. Как следствие, существует тенденция к образованию кластеров из атомов двух различных изотопов. Монролл и Поттс показали, что для простой кубической трехмерной решетки соответствующий потенциал должен иметь вид:

$$\approx -(B/r) \exp(-Cr), \quad (19.2.17)$$

где В и С — положительные константы.

Тенденция к образованию кластеров между изотопами является частным случаем более общего эффекта объединения в пары любых дефектов решетки (дырок, атомов внедрения, изотопов другого элемента). Например, в связи с понижением энергии системы устанавливается ближний порядок в расположении вакансий или дырок в решетке. Это обстоятельство должно быть в дальнейшем рассмотрено более детально [Монролл и Поттс, 1955].

19.3. ОБЩЕЕ ОБСУЖДЕНИЕ: ПРИЧИНА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА

В этом разделе мы не будем более ограничиваться приближением гармонического осциллятора. Обозначим через v_A и v_B молярные объемы чистых изотопов (пусть $m_A < m_B$), а через v — объем смеси при заданных значениях p и T . Далее предположим:

$$v_A \geq v \geq v_B. \quad (19.3.1)$$

Мы можем подразделить процесс смешения на две части.

Вначале проведем сжатие при $T = \text{const}$ чистого изотопа А до молярного объема v . Аналогичным образом приложим "отрицательное" давление к В для доведения молярного объема до v . Соответствующее изменение свободной энергии в расчете на моль есть

$$f^1 = x_A \{f_A(v) - f_A(v_A)\} + x_B \{f_B(v) - f_B(v_B)\}, \quad (19.3.2)$$

где изотопы А и В взяты в количествах, пропорциональных их молярным долям в результирующей смеси. Интересно рассмотреть порядок величины изменения свободной энергии, связанного с этим процессом. Разложим свободную энергию каждого компонента в ряд по разности v и молярного объема чистого компонента. При исчезающе малом внешнем давлении получаем:

$$f_A(v) = f_A(v_A) + \frac{1}{2} f_A''(v - v_A)^2 + \frac{1}{6} f_A'''(v - v_A)^3, \quad (19.3.3)$$

где

$$f'' = (\partial^2 f / \partial v^2)_T, \quad f''' = (\partial^3 f / \partial v^3)_T. \quad (19.3.4)$$

Тогда (19.3.2) можно переписать в виде:

$$f^I = \frac{1}{2} x_A (v - v_A)^2 \left[f_A'' + \frac{1}{3} f_A''' (v - v_A) + \dots \right] + \frac{1}{2} x_B (v - v_B)^2 \left[f_B'' + \frac{1}{3} f_B''' (v - v_B) + \dots \right]. \quad (19.3.5)$$

Заменим теперь объем v на

$$v = x_A v_A + x_B v_B, \quad (19.3.6)$$

пренебрегая, таким образом, избыточным объемом. Его можно точно рассчитать (см. 19.4) и показать, что он действительно пренебрежимо мал. Тогда основной член в (19.3.5) преобразуется к виду:

$$f^I = x_A x_B (v_A - v_B)^2 (x_A f_A'' + x_B f_B''). \quad (19.3.7)$$

Когда используется гармоническое приближение, то объем не зависит от массы (или от Λ), и слагаемое (19.3.7) исчезает. Однако в случае легких изотопов дело обстоит совершенно иначе (см. табл. 18.1.1), и объем весьма существенно зависит от квантового параметра Λ .

Все фигурирующие в (19.3.7) величины известны для многих изотопов. Можно отметить, что

$$f'' = -\partial p / \partial v = (1/v) [-(1/v) (\partial v / \partial p)^{-1}] > 0, \quad (19.3.8)$$

и таким образом, f'' напрямую связана с мольным объемом и сжимаемостью. Мы видим, что

$$f^I \geq 0. \quad (19.3.9)$$

Избыточная свободная энергия этой части процесса смешения положительна. Более того, порядок величин f^E для эквимолекулярных смесей легких изотопов составляет ~ 1 кал/моль (4,2 Дж/моль). Это полностью соответствует экспериментальным данным.

Рассмотрим теперь второй этап, заключающийся в смешении изотопов при мольном объеме v . Это единственный процесс, учитываемый в гармоническом приближении (см. 19.2). Мы видели, что избыточная свободная энергия достигает при этом лишь величин порядка 10^{-1} кал/моль. Даже для систем с выраженной ангармоничностью можно ожидать, что изменение свободной энергии на этом этапе процесса смешения очень мало, по крайней мере, до тех пор, пока не меняется тип статистики, описывающей поведение молекул. Здесь не происходит изменений величин средних сил межмолекулярного взаимо-

действия, а значит и конфигурационной потенциальной энергии. Далее, энергия нулевого уровня зависит в основном от средних межатомных расстояний и не должна изменяться сколько-нибудь существенно. Однако интересно показать, что если и возникает соответствующий эффект, то он может привести только к росту положительной избыточной свободной энергии и, таким образом, только усилить эффект первого этапа процесса смешения. Это можно легко показать, воспользовавшись методами теории возмущений (до второго порядка включительно [Честер, 1955]). Мы рассмотрим лишь возмущение основного состояния.

Аналогичные выражения можно получить и для возмущений суммы по состояниям при любой температуре.

Будем рассматривать бинарную смесь. Тогда полный оператор Гамильтона можно записать в виде (см. 2.4) $\hat{H} = \hbar/2 \pi$.

$$H = -\frac{1}{m_A} \sum_{i=1}^{N_A} \frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{m_B} \sum_{i=1}^{N_B} \frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2 + U(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N), \quad (19.3.10)$$

где ∇_i^2 определяется как

$$\nabla_i^2 = \partial^2 / \partial x_i^2 + \partial^2 / \partial y_i^2 + \partial^2 / \partial z_i^2, \quad (19.3.11)$$

а $U(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N)$ — общий потенциал взаимодействия, считающийся независимым от масс молекул. Для упрощения записи положим:

$$k_i = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i^2, \quad K(N_A, m_A) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{N_A} k_i;$$

$$K(N_B, m_B) = \frac{1}{m_B} \sum_{i=1}^{N_B} k_i. \quad (19.3.12)$$

Теперь выражение (19.3.10) для гамильтониана переписется в виде:

$$H = K(N_A, m_A) + K(N_B, m_B) + U(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N). \quad (19.3.13)$$

Полезно также ввести параметры λ_A, λ_B :

$$\frac{1}{m_A} = \frac{1}{m_0} + \frac{m_0 - m_A}{m_A} \frac{1}{m_0} = \frac{1}{m_0} + \lambda_A \frac{1}{m_0}, \quad (19.3.14)$$

где m_0 — так называемая "масса сравнения" (обычно для λ_B). Она выбирается таким образом, что

$$\lambda_A \ll 1; \quad \lambda_B \ll 1. \quad (19.3.14')$$

Это позволяет записать

$$K(N_A, m_A) = K(N_A, m_0) + \lambda_A K(N_A, m_0). \quad (19.3.15)$$

Гамильтониан H перепишем в виде:

$$H = K(N_A, m_0) + K(N_B, m_0) + U(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N) + \lambda_A K(N_A, m_0) + \lambda_B K(N_B, m_0). \quad (19.3.16)$$

Наконец, если определить "невозмущенный гамильтониан" H_0 как

$$H_0 = K(N_A, m_0) + K(N_B, m_0) + U(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N), \quad (19.3.17)$$

то для H получим:

$$H = H_0 + \lambda_A K(N_A, m_0) + \lambda_B K(N_B, m_0). \quad (19.3.18)$$

Используя методы теории возмущений, можно разложить любой энергетический уровень, отвечающий возмущенному гамильтониану (19.3.18) в ряд по степеням λ . Для основного состояния использование известного приближения второго порядка¹ дает:

$$E_0 = E_0^{(0)} + \lambda_A |K(N_A, m_0)|_{00} + \lambda_B |K(N_B, m_0)|_{00} + \sum_n \frac{1}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \{ \lambda_A^2 |K(N_A, m_0)|_{0n}^2 + \lambda_A \lambda_B |K(N_A, m_0)|_{0n} \times \\ \times |K(N_B, m_0)|_{n0} + \lambda_B \lambda_A |K(N_B, m_0)|_{0n} |K(N_A, m_0)|_{n0} + \lambda_B^2 |K(N_B, m_0)|_{0n}^2 \}. \quad (19.3.19)$$

Здесь $|K(N_A, m_0)|_{nm}$ — матричный элемент оператора $K(N_A, m_0)$, где используются отвечающие невозмущенному гамильтониану H_0 волновые функции. Суммирование проводится по всем возбужденным состояниям невозмущенной системы. Энергия $E^{(0)}$ отвечает невозмущенным энергетическим уровням.

Теперь воспользуемся определением K [см. (19.3.12)]:

$$|K(N_A, m_0)|_{nm} = x_A |K(N, m_0)|_{nm}; \\ |K(N_B, m_0)|_{nm} = x_B |K(N, m_0)|_{nm}. \quad (19.3.20)$$

Таким образом, выражение (19.3.19) упрощается:

$$E_0 = E_0^{(0)} + (\lambda_A x_A + \lambda_B x_B) |K(N, m_0)|_{00} + (x_A^2 \lambda_A^2 + 2 x_A x_B \lambda_A \lambda_B + x_B^2 \lambda_B^2) \sum_n |K(N, m_0)|_{0n}^2 / (E_0^{(0)} - E_n^{(0)}). \quad (19.3.21)$$

Аналогично для чистых компонентов A и B можно записать:

$$E_0^A = E_0^{(0)} + \lambda_A |K(N, m_0)|_{00} + \lambda_A^2 \sum_n |K(N, m_0)|_{0n}^2 / (E_0^{(0)} - E_n^{(0)}); \\ E_0^B = E_0^{(0)} + \lambda_B |K(N, m_0)|_{00} + \lambda_B^2 \sum_n |K(N, m_0)|_{0n}^2 / (E_0^{(0)} - E_n^{(0)}). \quad (19.3.22)$$

Сопоставляя (19.3.22) и (19.3.21), получаем выражение для изменения энергии основного состояния во втором приближении:

$$\Delta E_0 = (x_A^2 \lambda_A^2 + 2 x_A x_B \lambda_A \lambda_B + x_B^2 \lambda_B^2 - x_A \lambda_A^2 - x_B \lambda_B^2) \sum_n |K(N, m_0)|_{0n}^2 / (E_0^{(0)} - E_n^{(0)}) = (\lambda_A - \lambda_B)^2 \times \\ \times x_A x_B \sum_n |K(N, m_0)|_{0n}^2 / (E_n^{(0)} - E_0^{(0)}). \quad (19.3.23)$$

Аналогичный результат можно получить, применяя технику теории возмущений ко всей сумме по состояниям [Честер, 1955].

Этот результат показывает, что смешение первоначально приведенных к одинаковому объему (на моль) изотопов в дальнейшем будет сопровождаться возрастанием избыточной свободной энергии (19.3.7). В случае гармонических осцилляторов этот метод аналогичен использованному в 19.2 и основанному на возмущении колебательных частот [Генри, 1956]. Можно рассматривать и иные статистические модели, однако во всех случаях рассчитанный на основании (19.3.23) эффект будет мал по сравнению с f^I для легких изотопов, однако начнет давать решающий вклад — для тяжелых (когда гармоническое описание становится адекватным при достаточно низких температурах).

Однако в тех случаях, когда значимы эффекты, возникающие из-за различий в статистиках, члены первого порядка в (19.3.21) и (19.3.22) не будут исчезать, и поэтому соотношение (19.3.23) перестает выполняться. Для смесей $\text{He}^3 - \text{He}^4$ этот эффект имеет определенное значение, и мы кратко обсудим его в 1.9.6. Пренебрегая в настоящий момент любыми различиями в статистиках, мы будем считать правильным выражение для избыточной свободной энергии (19.3.2). Следующий шаг состоит в учете реальной энтропии смешения, которую в первом приближении можно считать идеальной¹.

Рассмотрим теперь, к каким выводам можно прийти на основании этого подхода.

¹ Т.е. равной энтропии смешения идеального раствора. В случае n компонентов $S^M = - \sum_{i=1}^n R x_i \ln x_i$. Прим. перев.

¹ Его вывод можно найти в любом учебнике по квантовой механике.

19.4. ИЗБЫТОЧНЫЕ ФУНКЦИИ

Начнем с обсуждения приведенного в 19.3 выражения (19.3.2) для избыточной свободной энергии:

$$f^E = x_A \{f_A(v) - f_A(v_A)\} + x_B \{f_B(v) - f_B(v_B)\}, \quad (19.4.1)$$

которое также можно переписать в форме (19.3.5). Уравнение (19.4.1) для избыточной свободной энергии отражает тот факт, что свободная энергия смеси представляет (за исключением энтропии смешения) сумму свободных энергий компонентов, взятых при постоянстве объема (одного и того же для каждого из них) и температуры:

$$f(v, T) = x_A f_A(v, T) + x_B f_B(v, T) + RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B. \quad (19.4.1')$$

Используя (19.4.1) или (19.4.1'), легко получить выражения и для остальных термодинамических свойств смеси.

Рассмотрим вначале уравнение состояния. Дифференцируя (19.4.1') по v , получаем (при исчезающе малом давлении):

$$0 = x_A (v - v_A) \left[f_A'' + \frac{1}{2} f_A''' (v - v_A) + \dots \right] + x_B (v - v_B) \left[f_B'' + \frac{1}{2} f_B''' (v - v_B) + \dots \right]. \quad (19.4.2)$$

Пренебрегая членами высших порядков, получаем для избыточного объема:

$$v^E = x_A x_B (v_A - v_B) [(f_A'' - f_B'')/T - (1/2)(v_A - v_B) f'''/\bar{f}''], \quad (19.4.3)$$

где

$$f'' = x_A f_A'' + x_B f_B''; \quad \bar{f}''' = x_A f_A''' + x_B f_B'''. \quad (19.4.4)$$

Величины f'' и f''' могут быть выражены через объем v , сжимаемость и производную сжимаемости по давлению.

Можно отметить [см. (19.3.8)], что

$$f''' = -\partial^2 p / \partial v^2 = (\partial^2 v / \partial p^2) (\partial v / \partial p)^{-3}. \quad (19.4.5)$$

Можно ожидать, что первый член в правой части (19.4.3) будет отрицательным, поскольку если изотоп А имеет больший объем, то он будет и более сжимаемым. Таким образом [см. (19.3.8)]:

$$v_A > v_B, \quad f_A'' < f_B''. \quad (19.4.6)$$

С другой стороны, второй член в (19.4.3), очевидно, положителен [см. (19.3.8 – 19.4.5)*]:

$$f'' > 0, \quad f''' < 0. \quad (19.4.7)$$

В следующем разделе мы увидим, что знак избыточного объема не обязательно должен оставаться постоянным. В зависимости от значения $\bar{\Lambda}$ он может быть как положительным, так и отрицательным.

Подставим значение объема (19.4.3) в выражение (19.3.5) для избыточной свободной энергии. Пренебрегая членами высшего порядка, получаем из (19.3.7):

$$f^E = (1/2) x_A x_B (v_A - v_B)^2 \bar{f}'' \geq 0. \quad (19.4.8)$$

Избыточная свободная энергия всегда положительна. Это соответствует экспериментальным данным, о которых шла речь в 19.1.

Дифференцируя (19.4.8), получаем выражение для избыточной энтропии:

$$s^E = \frac{1}{2} x_A x_B (v_A - v_B)^2 \left[\bar{s}'' - f''' \frac{\partial v}{\partial T} \right] - x_A x_B (v_A - v_B) \left(\frac{\partial v_A}{\partial T} - \frac{\partial v_B}{\partial T} \right) \bar{f}'', \quad (19.4.9)$$

где

$$\bar{s}'' = x_A s_A'' + x_B s_B'' = x_A \frac{\partial s_A^2}{\partial v^2} + x_B \frac{\partial s_B^2}{\partial v^2}; \quad (19.4.10)$$

$$f''' (\partial v / \partial T) = x_A f_A''' (\partial v_A / \partial T) + x_B f_B''' (\partial v_B / \partial T). \quad (19.4.11)$$

Отметим, что s'' можно записать и иначе:

$$s'' = \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} = -\frac{\partial^3 f}{\partial T \partial v^2} = \frac{\partial^2 p}{\partial v \partial T} = -\frac{\partial^2 v}{\partial p \partial T} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)^{-2}. \quad (19.4.12)$$

Рассмотренный нами метод не позволяет предсказывать знак избыточной энтропии, которая сложным образом зависит от термических свойств чистых изотопов.

Наконец, имеем для теплоты смешения:

$$h^E = \frac{1}{2} x_A x_B (v_A - v_B)^2 \left(\bar{f}'' + T \bar{s}'' - T f''' \frac{\partial v}{\partial T} \right) - x_A x_B (v_A - v_B) T \left(\frac{\partial v_A}{\partial T} - \frac{\partial v_B}{\partial T} \right) \bar{f}'''. \quad (19.4.13)$$

* В самом деле, в (19.4.5) $\partial^2 v / \partial p^2 > 0$ и $\partial v / \partial p < 0$.

При достаточно низких температурах вклад Ts^E в f^E становится пренебрежимо малым и происходит поглощение теплоты смешения. Аналогичные выражения справедливы и при давлениях, отличных от нуля. Мы еще раз кратко обсудим влияние давления в 19.7.

В приведенных выше выражениях для избыточных функций легко удерживать и члены более высокого порядка [например, по $(v_A - v_B)^3$]. Однако поправка при этом составит не более 10 %, и ею можно пренебречь.

Интересно отметить, что избыточные функции растворов изотопов могут быть выражены через свойства чистых изотопов без введения каких-либо дополнительных параметров. Здесь ситуация существенно отличается от случая обычных растворов, где необходимо учитывать не только свойства индивидуальных компонентов, но и параметры взаимодействия типа ϵ_{AB}^* , Γ_{AB}^* . В этом аспекте проблема смесей изотопов гораздо проще, поскольку в выражение для гамильтониана смеси не входят новые параметры.

Наконец, можно отметить, что положительные значения избыточной свободной энергии указывают на возможность обусловленного чисто квантовыми эффектами расслоения при достаточно низких температурах.

Мы видим, что критическая температура определяется соотношением (1.7.2):

$$(\partial^2 g / \partial x_B^2)_{T_C} = (\partial^3 g / \partial x_B)_{T_C} = 0. \quad (19.4.14)$$

Используя (19.4.8), имеем для верхней критической температуры

$$k T_C \approx (1/2) (v_A - v_B)^2 (f_A'' + f_B'') \quad (19.4.15)$$

и $x_A = x_B = 0,5$ при $T = T_C$.

Если учесть данные, представленные в 19.5 и 19.6, то получим: $T_C \approx 2$ К для $H_2 - D_2$ (тв.); $T_C \leq 1$ К для $He^3 - He^4$ (жидк.).

Экспериментальные данные, которые позволили бы проверить эти выводы, отсутствуют¹. Однако предсказание подобных квантовых фазовых переходов представляет значительный теоретический интерес.

19.5. РАСТВОРЫ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Чтобы рассчитывать избыточные функции описанным в 19.4 методом, нам необходимы следующие свойства чистых изотопов [см. (19.4.3), (19.4.8), (19.4.9), (19.4.13)]: v , $\partial v / \partial T$, f'' , f''' , s'' . Наиболее важные ве-

¹ См. гл. 20.

Таблица 19.5.1. Термодинамические свойства жидких H_2 , HD , D_2 при 20,3 К и равновесном давлении пара [Вулли, Скотт, Бриквед, 1948]

Угледород	v , см ³ /моль	$\partial v / \partial T$, см ³ /моль · К	f'' , $4,19 \times$ \times кал · моль ⁻¹ \times см ⁻⁶	f''' , $4,19 \times$ \times кал · моль ⁻² \times см ⁻⁶	$s'' - f''' (\partial v / \partial T)$, $4,19 \times$ кал \times \times моль · см ⁻⁶ · К
n- H_2	28,36 \pm 0,01	0,42 \pm 0,05	0,44 \pm 0,02	-0,016 - 0,04	0,10 - 0,04
n- D_2	23,51 \pm 0,01*	0,30 \pm 0,05*	0,94 \pm 0,05	-0,4 - 0,1	0,15 - 0,05
HD	25,65 \pm 0,01	-	(0,7)	-	-

* [Грилли, 1951].

личины — v и f'' , поскольку они нужны для расчета избыточной свободной энергии (19.4.8).

Жидкие растворы $H_2 - D_2$ и $H_2 - HD$. Термодинамические свойства жидких H_2 , HD , D_2 (насколько они известны) приведены в табл. 19.5.1. Величины в скобках получены экстраполяцией между данными H_2 и D_2 .

Экспериментальное значение избыточной свободной энергии жидкого раствора $H_2 - D_2$ было приведено в 19.1 [см. (19.1.3)].

По формуле (19.4.8) с учетом данных табл. 19.5.1 имеем $f^E = 2,0 \pm 0,3$ кал/моль при 20,3 К ($x_A = x_B = 0,5$) или $8,4 \pm 1,3$ Дж/моль. Согласно с (19.1.3) действительно очень хорошее.

Избыточный объем на основании (19.4.3) равен: $v^E = -(0,9 \pm 0,1) + (1,2 \pm 0,2) = 0,3 \pm 0,3$ см³/моль, т.е. имеет место расширение. В настоящее время экспериментальные данные по этому вопросу отсутствуют, однако Керр [1952] обнаружил такой же эффект для аналогичной системы $T_2 - D_2$.

Наконец, рассчитанные на основании (19.4.9) и (19.4.13) избыточные энтропия и энтальпия равны при 20,3 К и $x_A = x_B = 0,5$: $Ts^E = 5 \pm 3$ кал/моль ($21 \pm 1,3$ Дж/моль) и $h^E = 7 \pm 3$ кал/моль ($29,4 \pm 1,3$ Дж/моль).

Теплота смешения имеет гораздо большее значение, чем можно было ожидать. В этом случае также отсутствуют экспериментальные данные, которые позволили бы осуществить проверку предсказаний теории.

Рассмотрим теперь жидкий раствор $H_2 - HD$. Экспериментальное значение избыточной свободной энергии, полученное на основании данных работы [Ходж и Арнольд, 1951], приведено в разд. 19.1. Используя данные табл. 19.5.1 и полученное интерполяцией значение f_{HD}'' из (19.4.8) имеем: $f^E = 0,6$ кал/моль ($2,5$ Дж/моль) при 20,3 К и $x_A = x_B = 0,5$.

Это опять правильный по порядку величины результат.

Таблица 19.5.2. Термодинамические свойства твердых H_2 и D_2 при 4,2 К [Вулли, Скотт и Брикведд, 1948]

Углеродород	v , см ³ /моль	f'' , $4,19 \times \text{кал} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-6}$
$n\text{-}H_2$	$22,65 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,5$
$n\text{-}D_2$	$19,56 \pm 0,01$	$2,7 \pm 0,1$

Твердые растворы $H_2 - D_2$. Известные в настоящее время данные о твердых H_2 и D_2 при 4,2 К приведены в табл. 19.5.2.

Используя (19.4.8), получаем: $f^E = 2,5 \pm 1$ кал/моль ($10,5 \pm \pm 4,2$ Дж/моль) при 4,2 К и $x_A \approx x_B = 0,5$.

Порядок величины тот же, что и для жидкой фазы [см. (19.5.2)].

Уменьшение объемов компенсируется возрастанием f'' (пропорциональным изменением сжимаемости).

Данные о твердых смесях $H_2 - D_2$ отсутствуют.

19.6. РАСТВОРЫ ИЗОТОПОВ ГЕЛИЯ

Соответствующие термодинамические свойства жидких He^4 и He^3 приводятся в табл. 19.6.1.

К сожалению, величина f''_{He^3} неизвестна. По этой причине мы заменили в (19.4.8) f'' на f''_{He^4} , что, очевидно, представляет оценку f^E сверху: $f^E \leq 1,0 \pm 0,1$ кал/моль ($4,2 \pm 0,4$ Дж/моль) при $x_A = x_B = 0,5$ и 1,5 К.

Полученный результат правильный по порядку величины. Это означает, что можно отнести всю избыточную свободную энергию смесей $He^3 - He^4$ за счет разницы в массах изотопов.

Экспериментальные данные по чистым изотопам не позволяют провести оценку избыточного объема. В 19.8 мы опишем упрощенный метод, дающий отрицательную величину v^E смеси.

Очевидно, второй член выражения (19.4.9) для избыточной энтропии

Таблица 19.6.1. Термические свойства жидких He^4 [Кеезон, 1942] и He^3 [Даунт, 1952] при 1,5 К

Изотоп	v , см ³ /моль	$\partial v / \partial T$, см ³ ·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	f'' , $4,19 \times \text{кал} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^{-6}$	f''' , $4,19 \times \text{кал} \cdot \text{моль}^2 \cdot \text{см}^{-9}$	$s'' - f'''(\partial v / \partial T)$, $4,19 \times \text{кал} \times \text{моль} \cdot \text{см}^{-6} \cdot \text{К}^{-1}$
He^4	27,6	$-0,1 \pm 0,02$	$0,077 \pm 0,0005$	$-0,019 \pm 0,005$	$0,00 \pm 0,01$
He^3	$37,9 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,05$	—	—	—

вносит решающий вклад благодаря отрицательному коэффициенту термического расширения He^4 . Пренебрегая вкладом первого члена [см. табл. 19.6.1], имеем: $s^E = -0,1 \pm 0,1$ кал/моль · К ($-0,42 \pm \pm 0,42$ Дж/моль) при 1,5 К, что соответствует результату (см. [Соммерс, Келлер и Дэш, 1952]) $s^E = -0,2 \pm 0,2$ кал/моль · К при 2 К или $-0,84 \pm \pm 0,84$ Дж/моль (получено экстраполяцией к $x_A = x_B = 0,5$ по параболическому закону $s^E = 4 s^E_{\max} x_A x_B$).

Однако это совпадение нельзя рассматривать как слишком серьезный довод из-за значительной неопределенности теоретической оценки.

Недостаток информации о тепловых свойствах изотопов гелия в твердой фазе не дает возможности рассчитать для нее избыточные функции.

Рассмотрим кратко влияние различных статистик (которым подчиняются изотопы He^3 и He^4) на избыточные функции жидких смесей.

Сделанные в 18.5 выводы о влиянии квантовых статистик приводят к следующему заключению. От типа статистики мало зависят значения тех избыточных функций, которые связаны в основном с изменением при смешении основного состояния. И наоборот, избыточные функции, зависящие от характера возбужденных состояний, будут во многом определяться типом статистики.

К первой категории относятся избыточная свободная энергия, избыточный объем, а ко второй — избыточная удельная теплоемкость. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют проверить это предположение. Дальнейшее изучение влияния типа статистики на поведение твердых растворов — несомненно, очень интересная задача.

19.7. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗБЫТОЧНЫЕ СВОЙСТВА

Изложенный в 19.3 метод несложно обобщить на случай отличного от нуля давления. Вместо (19.3.3) будем иметь:

$$f_A(v) = f_A(v_A) - p(v - v_A) + (1/2) f''_A(v - v_A)^2 + \dots, \quad (19.7.1)$$

где v_A и v теперь мольные объемы чистого изотопа и растворов при заданном внешнем давлении p . Вместо (19.4.8) получаем из (19.4.1):

$$f^E = (1/2) x_A x_B (v_A - v_B)^2 \bar{f}'' - p v^E, \quad (19.7.2)$$

и отсюда избыточная свободная энергия Гиббса

$$g^E = (1/2) x_A x_B (v_A - v_B)^2 \bar{f}'' . \quad (19.7.3)$$

Единственное изменение заключается в численном уточнении параметров v_A , v_B и \bar{f}'' . Данные табл. 19.7.1 позволяют сравнить избыточную свободную энергию жидких смесей $H_2 - D_2$ при давлениях $p \rightarrow 0$ и $p = 100$ атм.

Таблица 19.7.1. Тепловые свойства жидких H_2 и D_2 при 20,3 К
[Вулли, Скотт и Брикведд, 1948]

Изотоп	p , МПа	v , см ³ /моль	f'' , $4,19 \times$ \times кал · моль · см ⁻⁶
$h\text{-}H_2$	0	28,36	0,44
$h\text{-}H_2$	10,0	25,43	1,29
$h\text{-}D_2$	0	25,65	0,94
$h\text{-}D_2$	10,0	21,63	2,2

Имеем при 20,3 К и $x_A = x_B = 0,5$: $g^E = f^E = 2,0 \pm 0,3$ кал/моль при $p = 0$ ($8,4 \pm 1,2$ Дж/моль) и $g^E = 3,1 \pm 0,6$ кал/моль при $p = 0,1$ МПа ($13 \pm 2,4$ Дж/моль).

При сравнительно небольшом изменении давления (10,0 МПа) g^E возрастает примерно на 50 %.

19.8. ГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ФУНКЦИЙ

Метод, использованный в предыдущих разделах этой главы, требует надежного знания тепловых свойств чистых изотопов.

Для многих изотопов (HD , T_2 , TH , TD , He^3) такая информация отсутствует. Чтобы понять основные особенности поведения избыточных функций в подобных случаях, а также провести качественное обсуждение, полезно использовать графический метод, аналогичный описанному в 9.4.

Рассмотрим вначале наиболее интересный случай, отвечающий большим значениям $\tilde{\Lambda}$. Приведенную энергию при 0 К можно записать в виде (18.4.6):

$$\tilde{e} = u(\tilde{v}) + \Lambda^2 \omega(\tilde{v}), \quad (19.8.1)$$

где $u(\tilde{v})$ и $\omega(\tilde{v})$ — некоторые функции приведенного объема \tilde{v} . При заданном давлении уравнение состояния принимает вид:

$$\tilde{v} = \tilde{v}(\tilde{\Lambda}^2). \quad (19.8.2)$$

Подставляя в (19.8.1), получаем:

$$\tilde{e} = \tilde{e}(\tilde{\Lambda}^2). \quad (19.8.3)$$

Точный вид этих функций определяется рядом специальных допущений (например, относительно размеров ячейки) и здесь не представляет никакого интереса. Важно, что квантовые эффекты проявляются в (19.8.2), (19.8.3) только посредством переменной Λ^2 .

Рассмотрим теперь смесь изотопов. Если воспользоваться ячейечной моделью, то ясно, что фундаментальное представление об аддитивности (19.4.1) будет автоматически выполняться.

Более того, имеем вместо (19.8.1):

$$\tilde{e} = u(\tilde{v}) + (x_A \tilde{\Lambda}_A^2 + x_B \tilde{\Lambda}_B^2) \omega(\tilde{v}). \quad (19.8.4)$$

В рамках этой модели термодинамические свойства смеси не отличаются от таковых для изотопа со средним значением Λ^2 :

$$\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle = x_A \tilde{\Lambda}_A^2 + x_B \tilde{\Lambda}_B^2. \quad (19.8.5)$$

Этот подход очень похож на модель среднего поля, использованную в гл. 9 – 12 и 16 – 17. Вместо проведения усреднения по всем константам взаимодействия мы усредняем здесь по квантовым параметрам (от простой ячейечной модели "остается" только то, что каждая молекула при 0 К вносит в свойства свой пропорциональный вклад от $\tilde{\Lambda}^2$). По этой причине уравнение состояния считается неизменным, но в нем фигурирует квантовый параметр $\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle$.

Эта модель дает возможность непосредственно понять основные особенности поведения избыточных функций. Рассмотрим вначале избыточную энергию. На рис. 18.1.3 приведенная энергия представлена в функции $\tilde{\Lambda}^2$ по существующим экспериментальным данным. На рис. 19.8.1, а схематично приводятся аналогичные данные.

Теперь мы поступим точно так же, как и ранее в гл. 9 – 11.

Рассмотрим два изотопа, отвечающие точкам А и В на рис. 19.8.1.

Средняя приведенная энергия эквимолекулярного раствора определяется точкой S такой, что $\tilde{\Lambda}^2 = (1/2)(\tilde{\Lambda}_A^2 + \tilde{\Lambda}_B^2)$.

С другой стороны, до смешения эта энергия определялась точкой Р. Отсюда немедленно видим, что из-за кривизны графика функции $\tilde{e}(\tilde{\Lambda}^2)$ точка S лежит выше, чем Р. Однако это и соответствует положительной избыточной энергии (равной в данном случае при 0 К избыточной свободной энергии).

Аналогично проводится обсуждение и для избыточного объема. На

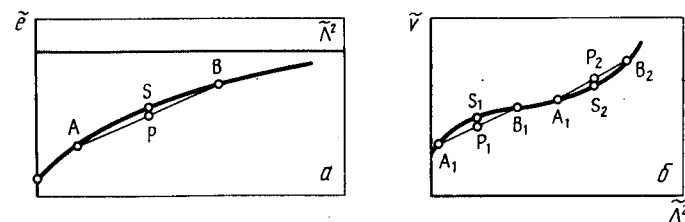


Рис. 19.8.1. Зависимости приведенных энергии \tilde{e} (см. рис. 18.1.3) (а) и объема (б) от Λ^2 при 0 К и $p = 0$

рис. 19.8.1, б схематично представлен приведенный объем в функции $\tilde{\Lambda}^2$ (см. рис. 18.1.2) при 0 К и нулевом давлении.

Основная черта заключается в изменении кривизны* при $\tilde{\Lambda}^2 = 3,3$. При меньших величинах $\tilde{\Lambda}^2$ смещение сопровождается расширением, при больших, наоборот, сжатием. Таким образом, в отличие от избыточной энергии знак избыточного объема меняется в зависимости от величины квантового эффекта.

Рассмотрим теперь случай малых квантовых эффектов $\tilde{\Lambda} \ll 1$ (см. 18.4). В этом случае энергия нулевого уровня пропорциональна $\tilde{\Lambda}$ (а не $\tilde{\Lambda}^2$). Смесь в этом случае имеет те же свойства, что и чистое соединение с

$$\langle \tilde{\Lambda} \rangle = x_A \tilde{\Lambda}_A + x_B \tilde{\Lambda}_B. \quad (19.8.6)$$

Приближения (19.8.5) или (19.8.6) соответствуют двум крайним случаям.

На рис. 19.8.2 представлен приведенный объем в функции $\tilde{\Lambda}$.

Поскольку при малых $\tilde{\Lambda}$ кривая вогнутая, сразу можно заключить, что избыточный объем отрицателен. К аналогичному выводу можно прийти и на основании решеточной модели со слабым ангармонизмом [Пригожин, Бинген и Беллеманс, 1954].

Поэтому при малых $\tilde{\Lambda}$ можно ожидать легкого сжатия, при промежуточных — расширения и, наконец, при больших значениях $\tilde{\Lambda}$ (для изотопов гелия) — снова сжатия.

Аналогичное обсуждение можно провести при низких температурах, когда тепловая энергия мала по сравнению с энергией нулевого уровня.

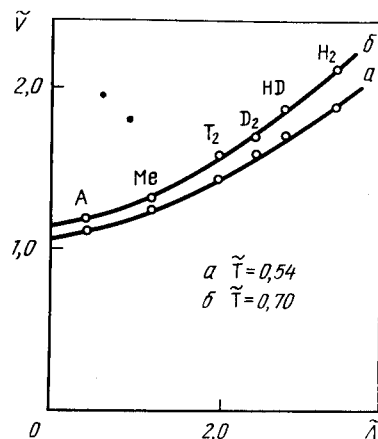


Рис. 19.8.2 Приведенный объем как функция $\tilde{\Lambda}$ (экспериментальные данные, см. табл. 18.1.2)

* Т.е. знака второй производной. Прим. перев.

19.9. ПРИМЕРЫ

а. Изотопы гелия около 0 К. Используем соотношение (19.8.5). Квантовый параметр $\tilde{\Lambda}^2$ для эквимолекулярной смеси:

$$\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle = (1/2) (\tilde{\Lambda}_{\text{He}^4}^2 + \tilde{\Lambda}_{\text{He}^3}^2). \quad (19.9.1)$$

На основании рис. 18.1.2 делаем вывод, что должен быть отрицательный избыточный объем порядка 1 %.

б. Растворы $\text{H}_2 - \text{D}_2$. Проведение аналогичных рассуждений по отношению к эквимолекулярной жидкой смеси $\text{H}_2 - \text{D}_2$ показывает, что в этой системе при 20 К имеет место расширение порядка 1 %. Такой же эффект происходит и в твердой эквимолекулярной смеси $\text{H}_2 - \text{D}_2$ при $T \rightarrow 0$ (расширение $\sim 0,5$ %). Этот вывод особенно интересен, поскольку дает возможность простой проверки справедливости нашего метода применительно к твердым растворам изотопов.

в. Растворы $\text{T}_2 - \text{D}_2$. Мы уже отмечали, что Керр исследовал плотность растворов $\text{T}_2 - \text{D}_2$ при температурах от 20 до 26 К (20 К отвечает $T = 0,54$). Избыточный объем положителен и составляет порядка 0,5 % объема эквимолекулярной смеси при 20 К. Расчет проводился по формуле:

$$v^E = v - (1/2) (v_{\text{D}_2} + v_{\text{T}_2}). \quad (19.9.1)$$

В экспериментальных условиях протекает реакция обмена



Таким образом, система состоит из 25 % D_2 , 25 % T_2 и 50 % TD . Учитывая протекание этой реакции обмена, имеем для фактического избыточного объема:

$$v^E = v - \frac{1}{4} v_{\text{D}_2} - \frac{1}{4} v_{\text{T}_2} - \frac{1}{2} v_{\text{TD}} = \left(v - \frac{1}{2} v_{\text{D}_2} - \frac{1}{2} v_{\text{T}_2} \right) - \frac{1}{2} (v_{\text{TD}} - \frac{1}{2} v_{\text{D}_2} - \frac{1}{2} v_{\text{T}_2}). \quad (19.9.3)$$

Плотность TD неизвестна. Однако можно использовать рис. 18.1.2 и получить мольный объем интерполяцией. При $T = 0,54$ приведенный объем достаточно точно аппроксимируется соотношением:

$$\tilde{v} = 1,080 + 0,417 \tilde{\Lambda}^2 - 0,053 (\tilde{\Lambda}^2)^2. \quad (19.9.4)$$

Взяв $\tilde{\Lambda}_{\text{TD}}^2 = 1,20$, получаем

$$\frac{1}{2} (\tilde{v}_{\text{TD}} - \frac{1}{2} \tilde{v}_{\text{T}_2} - \frac{1}{2} \tilde{v}_{\text{D}_2}) = -0,005. \quad (19.9.5)$$

Это дает примерно 0,3 % от общего объема. Поэтому суммарный экспериментальный избыточный объем (19.9.3) составляет около 0,8 % от мольного объема. Теперь воспользовавшись правилом (19.8.5), можем записать для избыточного объема (19.9.3):

$$\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle = \frac{1}{4} \tilde{\Lambda}_{\text{D}_2}^2 + \frac{1}{4} \tilde{\Lambda}_{\text{T}_2}^2 + \frac{1}{2} \tilde{\Lambda}_{\text{TD}}^2 = 1,225. \quad (19.9.6)$$

Поэтому с учетом (19.9.4) получаем окончательно

$$\tilde{v}^E = 1,080 + 0,417 \left[\langle \tilde{\Lambda}^2 \rangle - \frac{1}{4} \tilde{\Lambda}_{\text{D}_2}^2 - \frac{1}{4} \tilde{\Lambda}_{\text{T}_2}^2 - \frac{1}{2} \tilde{\Lambda}_{\text{TD}}^2 \right] -$$

$$- 0,053 \left[(\tilde{\Lambda}^2) - \frac{1}{4} \tilde{\Lambda}_{D_2}^4 - \frac{1}{4} \tilde{\Lambda}_{T_2}^4 - \frac{1}{2} \tilde{\Lambda}_{TD}^4 \right].$$

Этому отвечает избыточный объем [см. (19.9.3), (19.9.5), (19.9.6)]: $\tilde{v}^E = +0,02$. Знак определен правильно, но полученный эффект слишком мал.

19.10. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Для определения порядка величины малых квантовых поправок для смесей изотопов при достаточно высоких температурах можно воспользоваться методом, описанным в 18.2.

Используя (19.2.2) и (19.4.8) видим, что первая квантовая поправка к избыточной свободной энергии определяется выражением:

$$f^E = \frac{1}{2} x_A x_B f_{cl}'' \left(\frac{\partial \tilde{v}}{\partial \tilde{p}} \right)_{cl}^2 \tilde{p}_1^2 (\tilde{\Lambda}_A^2 - \tilde{\Lambda}_B^2). \quad (19.10.1)$$

Индекс cl при f'' и $\partial \tilde{v} / \partial \tilde{p}$ означает, что эти величины оцениваются в классическом приближении. Мы видим, что первая поправка к избыточной свободной энергии пропорциональна h^4 . По этой причине смеси изотопов с очень хорошим приближением ведут себя как идеальные растворы, если $\tilde{\Lambda} < 1$. Рассмотрим в качестве примера эквимолекулярную смесь $Ne^{20} - Ne^{22}$ при $p = 0$ и 28 К. Имеем $\tilde{\Lambda}_{20} = 0,591$, $\tilde{\Lambda}_{22} = 0,563$, $\tilde{T} = 0,80$.

При расчете по формуле (19.10.1) имеем: $f^E = 5 \cdot 10^{-3}$ кал/моль ($21 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль).

Конечно, это очень малая величина. Существенных отклонений от идеальности можно ожидать только для растворов изотопов водорода или гелия.

Глава 20. ПОСЛЕДНИЕ РАЗРАБОТКИ

В этой главе мы отметим ряд интересных новых результатов, появившихся слишком поздно для того, чтобы мы успели включить их в основной текст книги.

Прежде всего мы хотели бы привлечь внимание к статье Скотта [Скотт, 1956], независимо от нас развившего подход, аналогичный изложенному в гл. 9 – 10.

Как и Пригожин, Беллеманс и Энглерт – Квол, Скотт при изучении растворов неэлектролитов пользуется теоремой о соответственных состояниях.

Мысль о давлении раствора с какой-либо идеализированной чистой жидкостью была высказана Брауном, Кирквудом и Майером.

20.1. НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ СМЕСЯХ

Твердые растворы: $Ar - Kr$, $Kr - Xe$. Эти две системы изучались Хэлси с сотр. [Синглтон и Хэлси, 1954], [Фриман и Хэлси, 1956]. Экспериментальные и расчетные свободные энергии приведены в табл. 20.1.1.

Отметим, что теоретические величины в этом случае были получены с использованием (10.4.17) – выражения, позволяющего наилучшим образом описывать твердые растворы изотопов.

Можно констатировать, что совпадение расчета и эксперимента очень хорошее.

Жидкие смеси $Ar - CH_4$. Избыточные энтальпии и объем были измерены Джинером при 91 К. Для эквимолекулярной смеси было найдено: $h^E = 20$ кал (84 Дж), $v^E = 0,2$ см³. Соответствующие теоретические величины, рассчитанные на основании (10.7.5) и (10.7.8), таковы: $h^E = 40$ кал (168 Дж), $v^E = 0,7$ см³, $\delta = 0,22$, $p = 0$.

С количественной точки зрения согласие довольно плохое; возможно, это связано с большим значением p .

Интересно, что здесь при смешении происходит расширение, тогда как в случае смеси $CO - CH_4$ – сжатие (см. выше).

Подобный результат находится в соответствии с выводами о причинах изменения объема, сделанными в гл. 9 – 11.

Следует также учитывать, что теплота смешения очень чувствительна к изменению θ (мы принимаем $\theta = -\delta^2/8$).

Жидкие смеси: $CH_4 - Kr$, $CH_4 - CF_4$, $Kr - CF_4$. Экспериментально определенные свободные энергии этих трех систем приведены в работе [Торп и Скотт, 1956]. В табл. 20.1.2 представлены рассчитанные и экспериментальные величины свободных энергий.

Таблица 20.1.1. Избыточные свободные энергии твердых растворов при $x = 0,5$

Система	δ	p	$g_{\text{эксп}}^E$, 4,19 Дж	$g_{\text{расч}}^E$, 4,19 Дж	T, К
Ar – Kr	0,40	0,06	50	43	77
Kr – Xe	0,33	0,10	73	70	114

Таблица 20.1.2. Избыточные свободные энергии при $x = 0,5$

Система	δ	p	$g_{\text{эксп}}^E$, 4,19 Дж	$g_{\text{расч}}^E$, 4,19 Дж	T, К
$CH_4 - Kr$	0,11	-0,04	14	7	115,5
$CH_4 - CF_4$	0,16	0,12	86	55	110,5
$Kr - CF_4$	0,05	0,16	75	115	117,1

Жидкая смесь CO – CH₄. Измерение теплоты смешения для системы CO – CH₄ проводили Стейвли с сотр. (рис. 20.1.1). Неожиданным является знак s^E : функция положительна для малых концентраций CO и

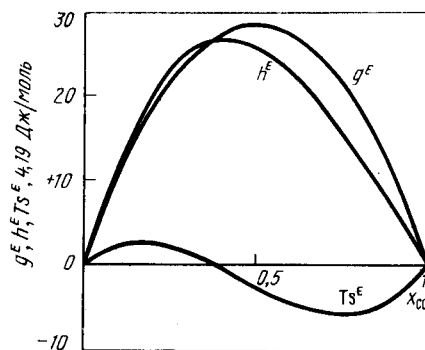


Рис. 20.1.1. Избыточные функции g^E , h^E , $T s^E$ для смесей CO – CH₄ при 90 K

становится отрицательной при больших концентрациях. Модель среднего поля в этом случае дала бы малую отрицательную избыточную энтропию порядка нескольких калорий.

Результаты Стейвли показывают, что в области низких концентраций CO должен доминировать какой-то другой эффект, сопровождающийся приращением энтропии.

Очень может быть, что он связан с отклонениями от предполагаемой сферической симметрии задачи (см. гл. 13). То, что эффект проявляется в изменении величины $T s^E$, вероятно, связано с малым значением избыточной энтропии. Можно предположить, что в случае угловой зависимости сил взаимодействия соотношения Понла (14.4.9) будут выполняться. Поэтому поправка к g^E также не будет превышать нескольких калорий, и ею можно фактически пренебречь, в отличие от избыточной энтропии.

Существование инверсии означает, что концентрационная зависимость рассматриваемых двух эффектов различна. Это не удивительно, поскольку для ориентационных эффектов характерно кооперативное поведение.

Результаты Стейвли свидетельствуют, что "несферические" силы взаимодействия могут приводить к довольно неожиданным изменениям, если вклады других эффектов малы. Поэтому они заслуживают более детального обсуждения.

20.2. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ

Тщательное исследование системы N₂ – CH₄ было проведено Блумером и Парентом¹. Это позволяет более детально проверить правильность теории, рассмотренной в гл. 12.

На рис. 20.2.1 приведена зависимость фактора сжимаемости в критической точке $p_c v_c / k T_c$ от состава, а на рис. 20.2.2, а, б зависимости критических температуры и давления.

Интересной особенностью является выраженная зависимость фактора сжимаемости от состава.

Как мы видели в (12.3.15), по теории конформальных растворов фактор сжимаемости не зависит от состава.

Экспериментальные данные еще раз указывают на решающее значение членов второго и высших порядков. При тщательном рассмотрении результатов эксперимента мы убедились, что использование уравнения Ван-дер-Ваальса для получения точных выражений членов второго порядка вряд ли оправданно. Альтернатива заключается в проведении тщательных измерений критических параметров в CO₂ [Михелс, Блэсс и Михелс, 1937] и использовании теоремы о соответственных состояниях. Это позволяет оценивать параметры чистых веществ, фигурирующие в (12.4.10), (12.4.12) и (12.4.16).

Это сравнительно легко сделать для критических температуры и давления, зависящих только от величин p , T , $T(\partial p/\partial T)$, $\partial^2 p/\partial v \partial T$ в критической точке.

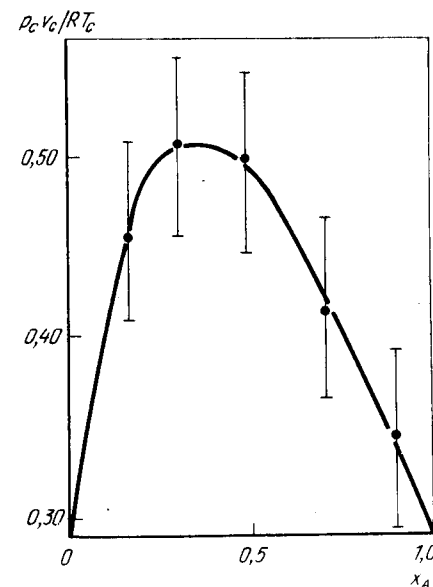


Рис. 20.2.1. Фактор сжимаемости $p V / R T$ вдоль критической линии для смесей CH₄ – N₂ (A-CH₄) [Блумер и Парент, 1956]

¹ Использовались таблицы $(p - v - T)$ -данных по газовым и жидким смесям [Танга, 1956].

В результате вместо (12.5.3) получаем:

$$\frac{\langle \tilde{r} \rangle}{\tilde{r}_0} = \left\{ 1 + x_A x_B \cdot 2,31 \left[\frac{1}{\langle \varepsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \varepsilon^* \rangle}{\partial x_A} + 0,166 \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle}{\partial x_A} \right]^2 \right\}; \quad (20.2.1)$$

$$\frac{\langle \tilde{p} \rangle}{\tilde{p}_0} = \left\{ 1 + x_A x_B 16,16 \left[\frac{1}{\langle \varepsilon^* \rangle} \frac{\partial \langle \varepsilon^* \rangle}{\partial x_A} + 0,166 \frac{1}{\langle r^* \rangle} \frac{\partial \langle r^* \rangle}{\partial x_A} \right]^2 \right\}. \quad (20.2.2)$$

Сопоставление расчетов по формулам (12.5.3) и (20.2.1) – (20.2.2) приводится на рис. 20.2.2. Используя имеющиеся данные по критическим свойствам и приняв в качестве вещества сравнения CH_4 , получим $\rho = -0,03$, $\delta = -0,34$. Было принято также $\theta = -\delta^2/8$.

Различие в полученных результатах довольно велико. Экспериментальные данные являются средними между оценками по уравнению Ван-дер-Ваальса и измерениями с использованием CO_2 . Знак отклонения (от прямойлинейной зависимости) предсказывается правильно, но говорить о каких-либо количественных совпадениях нельзя. В случае с критическим объемом ситуация еще хуже. В самом деле, в определяющее его уравнение входят такие величины, как $\partial^3 p / \partial v^3$ и $\partial^3 p / \partial v^2 \partial T$, и даже точность экспериментов Михелса недостаточна, чтобы получить надежные оценки. По указанной причине мы не будем обсуждать такие данные.

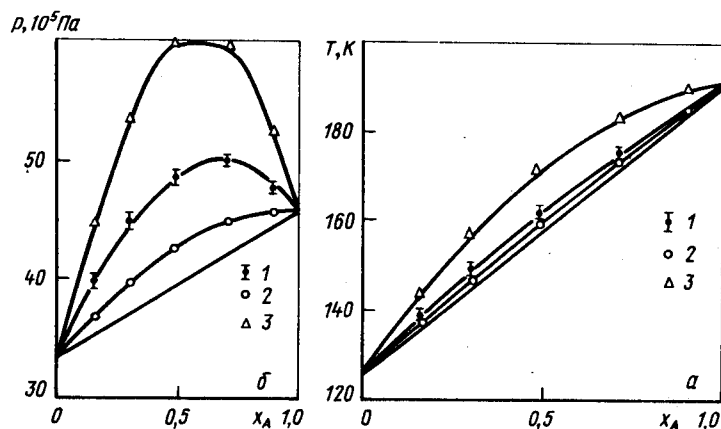


Рис. 20.2.2. Зависимости критической температуры (а) и давления (б) от состава смеси $\text{CH}_4 - \text{N}_2$ ($A-\text{CH}_4$), рассчитанные: 1 – по экспериментальным данным [Блумер и Парент, 1953]; 2 – по (12.6.3) с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса; 3 – по (20.2.1)

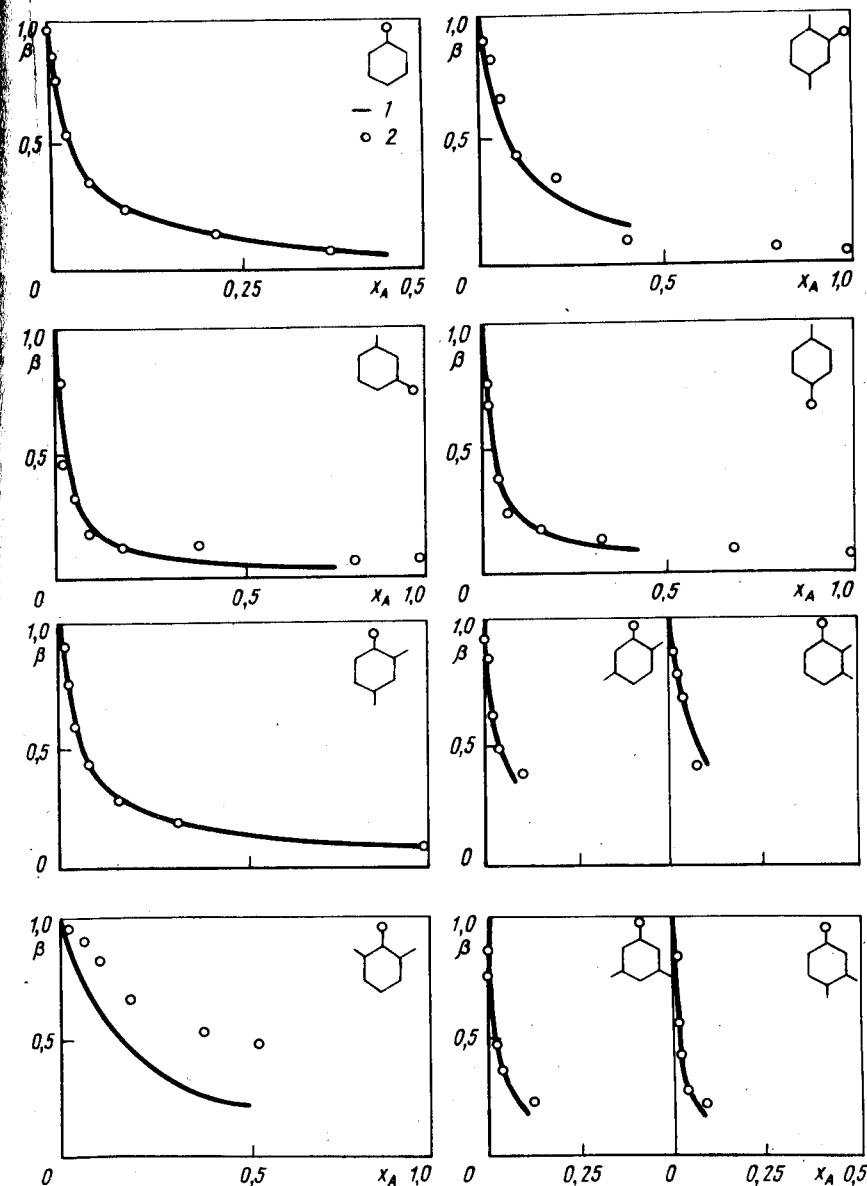


Рис. 20.3.1. Проверка уравнения (15.4.12) для фенола [Хоффман, 1943], крезола и ксилола [Бонно, 1956] в CCl_4 при 20°C : 1 – термодинамические данные; 2 – спектроскопические данные

В работе [Боно, 1956] было проверено соотношение (15.4.12) между коэффициентами активности и спектроскопическими данными. Боно изучал поведение смесей крезоло и ксиленоло в CCl_4 при 20 °C, а также результаты Гоффмана (смесь фенол – CCl_4) представлены на рис. 20.3.1.

Согласие очень хорошее, за исключением ксиленоло.

20.4. ФАЗОВЫЕ РАССЛОЕНИЯ В СМЕСЯХ ИЗОТОПОВ

На основе развитой в гл. 19 теории изотопных смесей для верхней критической точки жидкой смеси $\text{He}^3 - \text{He}^4$ $T = 1$ K, а по оценке в работе [Пригожин, Бинген и Беллеманс, 1954] – 0,7 K. Позже это предсказание получило экспериментальное подтверждение в работе [Уолтерс и Фейрбанк, 1956], в которой использовался метод ЯМР. Результаты приведены на рис. 20.4.1.

На рис. 20.4.2 представлена линия сосуществования жидких смесей $\text{He}^3 - \text{He}^4$, полученная по результатам измерения осмотического давления [Вансинк, 1957] и сравнения их с результатами работы [Уолтерс, Фейрбанк, 1956] и теоретическими расчетами [Пригожин, Бинген, Беллеманс, 1954]. Эффект уменьшения объема в смесях $\text{He}^3 - \text{He}^4$ также был проверен экспериментально [Вансинк, 1957]. К сожалению, численные данные пока еще недоступны.

Обнаружение эффекта сжатия (по сравнению с расширением в смесях $\text{D}_2 - \text{T}_2$) является еще одним убедительным доказательством в пользу представлений, развитых в настоящей работе.

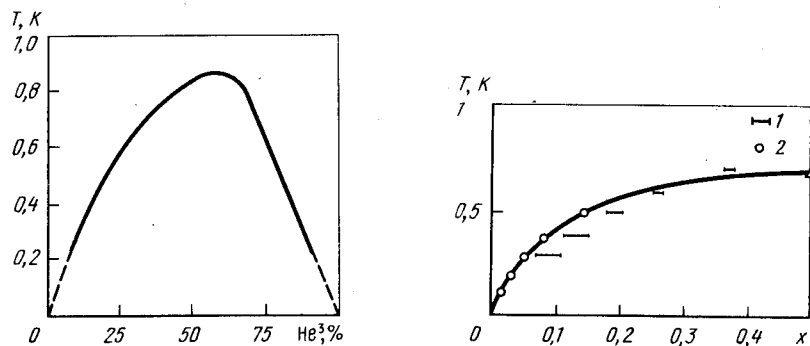


Рис. 20.4.1. Фазовое расслоение в жидких смесях изотопов $\text{He}^3 - \text{He}^4$ [Вансини, 1957]

Рис. 20.4.2. Сосуществование жидких смесей $\text{He}^3 - \text{He}^4$ [Вансини, 1957]:

1 – измерения [Уолтерс и Фейрбанк]; 2 – теоретические точки [Пригожин, Бинген и Беллеманс, 1954]

- Adcock, D.S. and M.L. McGlashan, Proc. Roy. Soc., A 226 (1954) 206.
 American Petroleum Institute, Selected Values of Physical and Thermodynamical Properties of Hydrocarbons and related compounds, Carnegie Press, Pittsburg (1953).
 Atoji, M. and W.H. Lipscomb, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1480.
 Baly, E. C. C. and F. G. Donnan, Trans. Chem. Soc., 81 (1902) 907.
 Balescu, R., Acad. Roy. Belg., Cl. Sc., 41 (1955) 1242.
 Balescu, R., Physica, 22 (1956) 224.
 Barker, J. A., J. Chem. Phys., 19 (1951) 1430.
 Barker, J. A., J. Chem. Phys., 20 (1952) 1526.
 Barker, J. A., Proc. Roy. Soc., A 219 (1953) 367.
 Barker, J. A., Austral. Journ. Chem., 7 (1954) 127.
 Barker, J. A., Proc. Roy. Soc., A 230 (1955) 390.
 Barker, J. A., I. Brown and F. Smith, Disc. of the Faraday Soc., 15 (1953), 142.
 Baughan, E. C., Trans. Faraday Soc., 44 (1948) 495.
 Bawn, C., R. Freeman and F. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc., 46 (1950) 677.
 Baxendale, J. H. and B.V. Enüstün, Trans. Roy. Soc (London), A 243 (1951) 176.
 Beattie, J. A., R. J. Barriault and J. S. Brierley, J. Chem. Phys. 19 (1951) 1222.
 Beattie, J. A., R. J. Barriault and J. S. Brierley, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1613.
 Beattie, J. A., D. R. Douslin and S. W. Levine, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1619.
 Beattie, J. A., H. G. Ingersoll and W. H. Stockmayer, J. Am. Chem. Soc., 64 (1942) 548.
 Beattie, J. A. and W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 10 (1942) 473.
 Bellemans, A., These, Bruxelles (1952).
 Bellemans, A., J. Chem. Phys., 21 (1953) 368 and 369.
 Bellemans, A., and C. Naar-Colin, J. Pol. Sci., 15 (1955) 121.
 Bellemans, A., V. Mathot and P. Zuckerbrodt, Acad. Roy. Belg., Bull. Cl. Sc., 42 (1956) 631.
 Bellemans, A. and P. Zuckerbrodt, Acad. Roy. Belg., Bull. Cl. Sc., 42 (1956) 643.
 Beenakker, J. J. M. and K. W. Taconis, Progress in Low Temperature Physics, North-Holland Publ. Co. Amsterdam (1955), Vol. 1, p. 108.
 Bergmann, L., Der Ultraschall, Hirzel Verlag, Stuttgart (1954) 376.
 Blackman, M., Handb. der Physik, Springer Verlag, Berlin (1955), Vol. VII/1, 325.
 de Boer, J., Report on Progress in Physics, 12 (1948/1949) 305.
 de Boer, J., Proc. Roy. Soc. A. 215 (1952) 1.
 de Boer, J., Physica, 20 (1954) 655.
 de Boer, J. and R. B. Bird, Quantum Theory and the Equation of State. Chap. VI of Hirschfelder, Cuttriss and Bird (1954).
 de Boer, J. and E. G. D. Cohen, Physica, 21 (1955) 79, 137.
 de Boer, J. and G. Uhlenbeck, Physica, 14 (1948) 520.
 Bloomer, P. T. and J. D. Parent, Chem. Eng. Progress Symposium Series, 49 (1953) 11.
 Bono, D., These, Paris 1956.
 Bottcher, G. J. E., Theory of Electric Polarization, Elsevier, Amsterdam (1952).
 Bottelier, P. and J. van Isterbeek, Unpublished Measurements, Brussels (1956).
 Briegleb, E., Zwischenmolekulare Krafte und Molekularstruktur, Enke, Stuttgart (1937).
 Brillouin, L., Wave Propagation in Periodic Structures, Dover, New York (1946).
 Brønsted, J. N. and J. Koefoed, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. fys. Medd., 22, part 7 (1946).
 Brønsted, J. N. and P. Colmant, Z. Phys. Chem., A. 168 (1934) 381.
 Brown, W. B. and H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A 209 (1951) 416.
 Buckingham, R. A. and J. Corner, Proc. Roy. Soc., A. 189 (1947) 118.
 Buff, F. P. and R. Brout, J. Chem. Phys., 23 (1955) 458.
 Cernuschi, F. and H. Eyring, J. Chem. Phys., 7 (1939) 547.

- Chang, T. S., *Proc. Roy. Soc.*, A 169 (1939) 512.
- Chapman, S. and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non Uniform Gases*, Cambridge University Press (1939).
- Cheesman, G. H. and A. M. B. Whitaker, *Proc. Roy. Soc.*, A 212 (1952) 406.
- Chester, G. V., *Phys. Rev.*, 93 (1954) 606.
- Chester, G. V., *Phys. Rev.*, 100 (1955) 446.
- Clusius, K., *Z. Phys. Chem.*, B 31 (1936) 459.
- Cohen, E. G. D., J. de Boer and Z. W. Salsburg, *Physica*, 21 (1955) 137.
- Cook, D. and J. S. Rowlinson, *Proc. Roy. Soc.*, A 219 (1953) 405.
- Cook, D. and H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc.*, A 209 (1951) 28.
- Corner, J., *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 914.
- Corner, J., *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 1036.
- Coulson, C., *Valency*, Oxford University Press (1952) 301.
- Danusso, F., *Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sc. Fi. Math. e Nat. Rend.*, 13 (1952) 131.
- Daunt, J. G., *Advances in Physics*, 1 (1952) 209.
- Davies, M. M., *Ann. Rep. Prog. Chem.*, 43 (1946) 1.
- Davies, R. T. and R. W. Schressler, *J. Phys. Chem.*, 57 (1953) 966.
- Debye, P., *Ann. Phys.*, 39 (1912) 789.
- de Boer, J., see Boer.
- de Donder, Th., *L'Affinité*, Gauthier Villars, Paris (1927).
- de Donder and P. van Rysseberghe, *Affinity*, Stanford University Press (1936).
- Defay, R. and I. Prigogine, *Tension Superficielle et Adsorption*, Desoer, Liege (1951); English Translation by D. H. Everett in preparation, Longmans Green (1957).
- Doolittle, A. K. and R. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2145.
- Edwards, A. E. and W. E. Roseveare, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 2816.
- Einstein, A., *Ann. Phys.*, 22 (1907) 180, 800.
- Einstein, A., *Ann. Phys.*, 34 (1911) 170.
- Eisenstein, A. and N. S. Gingrich, *Phys. Rev.*, 42 (1942) 261.
- Englert-Chowles, A., *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 925, 23 (1955) 1168.
- Errera, J., R. Gaspart and H. Sack, *J. Chem. Phys.*, 8 (1940) 63.
- Errera, J., and P. Mollet, *J. Physique*, 6 (1935) 281.
- Errera, J. and H. Sack, *Trans. Faraday Soc.*, 34 (1938) 728.
- Euken, A., *Energie und Warmehalt, Handbuch der Experimental Physik*, VII, 1 (1929). Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Euken, A. and F. Hauck, *Z. Phys. Chem.*, 134 (1928) 161.
- Eucken, A. and L. Meyer, *Z. Phys. Chem.*, B 5 (1929) 452.
- Eucken, A. and A. Parts, *Z. Phys. Chem.*, B 20 (1933) 184.
- Everett, D. H., *Disc. of the Far. Soc.*, 15 (1953) 126.
- Everett, D. H. and M. F. Penrey (a), *Proc. Roy. Soc.*, A 212 (1952) 149.
- Everett, D. H. and M. F. Penrey (b), *Proc. Roy. Soc.*, A 212 (1952) 164.
- Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 283.
- Eyring, H. and J. Hirschfelder, *J. Phys. Chem.*, 41 (1937) 249.
- Feynman, R. P., *Phys. Rev.*, 94 (1954) 262.
- Feynman, R. P., *Progress in Low Temp. Physics*, North-Holland Publ. Co. (1955). Vol. 1, p. 15.
- Flory, P., *J. Chem. Phys.*, 10 (1942) 51.
- Fowler, R. H., *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press (1936).
- Fowler, R. H. and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press (1939).
- Francis, P. G., M. L. McGlashan, S. D. Hamann and W. J. MacManamey, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1341.
- Frank, A. and K. Clusius, *Z. Phys. Chem.*, B 42 (1939) 395.
- Freeman, M. and G. D. Halsey Jr., *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 1119.
- Freyer, E. B., J. C. Hubbard and D. H. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1939) 759.
- Friedman, A. S. and I. Oppenheim, *Nat. Bur. St. Rep.*, No. 3992 (1955) and No. 4005 (1955).
- Gee, G. and W. J. Orr, *Trans. Faraday Soc.*, 42 (1946) 507.
- Gee, G. and Treloar, *Trans. Faraday Soc.*, 38 (1942) 147.
- Gegenbauer, L., *Wiener Berichte*, 70 (1874) 434; 75 (1877) 891; 102 (1893) 942.
- Gibson, R. E. and J. F. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 511.
- Gibson, R. E. and O. H. Loeffler, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 898.
- Goepfert-Mayer, M. and J. H. D. Jensen, *The Shell Model*, Wiley, New York (1955).
- Gordy, W., *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 93.
- Gorski, R. A. and J. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 550.
- Green, H. S., *The Molecular Theory of Liquids*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1952).
- Grilly, E. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5307.
- Guggenheim, E. A., *Proc. Roy. Soc.*, A 148 (1935) 304.
- Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 397.
- Guggenheim, E. A., *Proc. Roy. Soc.*, A 183 (1944) 203.
- Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 150.
- Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, 44 (1948) 1007.
- Guggenheim, E. A., *Thermodynamics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1949).
- Guggenheim, E. A., *Supplement Nuovo cimento*, 6 (1949) 181.
- Guggenheim, E. A., *Disc. of the Faraday Soc.*, 15 (1953) 66.
- Guggenheim, E. A., *Mixtures*, Oxford University Press (1952).
- Guggenheim, E. A. and M. L. McGlashan, *Proc. Roy. Soc.*, A 203 (1950) 435.
- Guggenheim, E. A. and M. L. McGlashan, *Proc. Roy. Soc.*, A 206 (1951) 448.
- Gursey, F., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 46 (1950) 182.
- Haase, R., *Thermodynamik der Mischphasen*, Berlin, Springer (1956).
- Hamann, S. D. and J. A. Lambert, *Austral. J. Chem.*, 1 (1954) 1.
- Hamann, S. D., W. J. MacManamey and J. F. Pearse, *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953) 351.
- Hammel, E. F., *Progress in Low Temperature Physics*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1955), Vol. 1, p. 78.
- Harvey, G. G., *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 878.
- Heer, C. V. and J. G. Daunt, *Phys. Rev.*, 81 (1951) 447.
- Heitler, W., *Ann. Physik*, 80 (1926) 629.
- Henry, J., *Acad. Roy. Belg. Bull. Cl. Sc.*, 42 (1956) 51 and 163.
- Hiljmans, J. and J. de Boer, *Physica*, 21 (1955) 471, 485, 499.
- Hildebrand, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 69.
- Hildebrand, J. H. and J. M. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, 54 (1932) 3592.
- Hildebrand, J. H. and R. Scott, *Solubility of Non Electrolytes*, Reinhold, New York (1949).
- Hill, T. H. J., *Phys. Chem.*, 51 (1947) 1219.
- Hill, T. H., *Statistical Mechanics*, MacGraw Hill, New York (1956).
- Hirobe, J., *J. Fac. Sci. Tokyo*, 61 (1925).
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss and R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
- Hirschfelder, J. O., F. T. MacClure and I. F. Weeks, *J. Chem. Phys.*, 20 (1942) 201.
- Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss and Wilkinson, *Proc. Roy. Soc.*, A 196 (1949) 113.
- Hobson, E. W., *Theory of Spherical and Ellipsoidal Harmonics*, Cambridge University Press (1931).
- Hoffmann, E. G., *Z. Phys. Chem.*, B 53 (1943) 179.
- Hoge, H. J. and R. D. Arnold, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 47 (1951) 63.
- Holborn, L. and J. Otto, *Z. Physik*, 33 (1925) 51.
- Houtappel, R., *Physica*, 16 (1950) 425.
- Huet, J., *These, Bruxelles* (1955).

Huet, J., R. Philippe and D. Bono, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 62 (1953) 436.
 Huggins, M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43 (1942) 9.
 Ingold, C. K., C. G. Raisin and C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* (1936) 915.
International Critical Tables, McGraw-Hill, New York (1928).
 Janssens, P. and I. Prigogine, *Physica*, 16 (1950) 895.
 Jeener, J., *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 584.
 Jeener, J., *Rev. Sci. Instr.*, to appear (1957).
 Kac, M. and J. G. Ward, *Phys. Rev.*, 88 (1952) 1332.
 Kamerlingh Onnes, H. and M. Reinganum, *Arch. Neerl. des Sciences Exactes et Naturelles*, Ser. II, 11 (1906) 375.
 Keesom, W. H., *Helium*, Elsevier, Amsterdam (1942).
 Kerr, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 824.
 Kihara, T., *Rev. Mod. Phys.*, 25 (1953) 831.
 Kihara, T. and S. Kobe, *Japan. J. Phys.*, 7 (1952) 348.
 Kikuchi, R., *Phys. Rev.*, 81 (1951) 988.
 Kikuchi, R., *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1230.
 Kikuchi, R., *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 2327.
 Kirkwood, J. G., *Phys. Rev.*, 44 (1931) 31.
 Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 300.
 Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.*, 6 (1938) 70.
 Kirkwood, J. G., *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 380.
 Kirkwood, J. G. and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 334.
 Kirkwood, J. G. and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 774.
 Kirkwood, J. G. and J. C. Poirier, *J. Phys. Chem.*, 58 (1954) 591.
 Kittel, Ch., *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York (1953).
 Klein, G. and I. Prigogine, *Physica*, 19 (1953) 74.
 Kling, R., E. Nicolini and J. Tissot, *Recherches Aeronautiques*, Paris (1953) No. 31, 31.
 Kobe, K. A. and R. E. Lynn Jr., *Chem. Rev.*, 52 (1953) 117.
 Kortum, G., G. Dreesen and H. Freier, *Z. Naturforschung*, 5a (1953) 546.
 Kovacs, A. J., *These*, Paris (1955).
 Kramers, H. A. and G. Wannier, *Phys. Rev.*, 60 (1941) 263.
 Kuenen, J. P., *Phil. Mag.*, 40 (1895) 173; 44 (1895) 174.
 Kuenen, F. P., *Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen*, Leipzig (1908).
 Kurata, M., R. Kikuchi and T. Watari, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 434.
 Lambert, J. D., G. A. H. Roberts, J. S. Rowlinson and V. J. Wilkinson, *Proc. Roy. Soc.*, A 196 (1949) 113.
 Landolt-Bornstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Springer, Berlin.
 Lennard-Jones, J. E. and J. Corner, *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 1150.
 Lennard-Jones, J. E. and A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A 163 (1937) 63.
 Lennard-Jones, J. E. and A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, A 164 (1938) 1.
 Lennard-Jones, J. E. and A. E. Ingham, *Proc. Roy. Soc.*, A 107 (1925) 636.
 Lewis, G. N. and M. Randall, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York (1923).
 Lion, A., *Physica*, 19 (1953) 627.
 London, F., *Superfluids*, Wiley, New York (1954), Vol. 2.
 Longuet-Higgins, H. C., *Proc. Roy. Soc.*, A 205 (1951) 247.
 Lunbeck, R. J., *Doctoral Dissertation*, Amsterdam (1951).
 Lunbeck, R. J. and A. J. H. Boerboom, *Physica*, 17 (1951) 76.
 Mac Cormack, K. E. and W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 1269.
 McGlashan, M., *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951) 1042.
 McGlashan, M. L., J. E. Prue and I. E. J. Sainsbury, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 1284.

McMillan Jr, W. G. and J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 13 (1945) 276.
 Margenau, H. and G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics and Chemistry*, Van Nostrand, New York (1943).
 Maréchal, J., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 61 (1952) 149.
 Mathot, V., *Thèse*, Brussels (1949).
 Mathot, V., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59 (1950) 111.
 Mathot, V. and A. Desmyter, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 782.
 Mathot, V., L. A. K. Staveley, J. A. Young and N. G. Parsonage, *J. Chem. Phys.*, 23 (1955) 1551.
 Mathot, V., L. A. K. Staveley, J. A. Young and N. G. Parsonage, *Trans. Far. Soc.*, 52 (1956) 1488.
 Mayer, J. E., *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 1426.
 Mayer, J. E. and G. Careri, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1001.
 Mayer, J. E. and M. G. Mayer, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York (1940).
 Mejer, K. A. and R. Lühdemann, *Helv. Chem. Acta*, 18 (1935) 307.
 Mecke, R., *Z. Elektrochem.*, 52 (1948) 107.
 Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1087.
 Michels, A., B. Blaisse and G. Michels, *Proc. Roy. Soc.*, A 160 (1937) 367.
 Michels, A. and A. J. H. Boerboom, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 62 (1953) 119.
 Michels, A. and C. Michels, *Proc. Roy. Soc.*, A 153 (1936) 201.
 Michels, A. and G. W. Nederbragt, *Physica*, 3 (1936) 569.
 Michels, A. and G. W. Nederbragt, *Physica*, 6 (1939) 656.
 Michels, A. and G. W. Nederbragt, *Physica*, 2 (1935) 1000.
 Miller, A. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 39 (1943) 54.
 Miller, A. R. *The Statistical Theory of High Polymers*, Cambridge University Press (1947).
 Montillon, G. H., K. L. Ronrbach and W. L. Badger, *Ind. Eng. Chem.*, 23 (1931) 763.
 Montroll, E. W. and R. B. Potts, *Phys. Rev.*, 100 (1955) 525.
 Montroll, E. W. and R. B. Potts, *Effects of Defects on Lattice Vibrations*, University of Maryland, U. S. A., Technical Report No. 18 (1955).
 Münster, A., *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950) 165.
 Nagamiya, T., *Proc. Phys. Math. Japan*, 22 (1940) 705.
 National Bureau of Standards, *Selected Values of Chemical Thermodynamics Properties* (1952).
 Ono, S., *Memoirs of the Faculty of Engineering*, Kyushu University, Japan, 10 (1947) 150.
 Oppenheim, I., *Nat. Bur. St. Rep.*, No. 3750 (1954).
 Ornstein, L. S. and F. Zernike, *Proc. Kon. Akad.*, Amsterdam, 17 (1914) 793.
 Onsager, L., *Phys. Rev.*, 65 (1944) 117.
 Pauling, L., *Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press (1948).
 Peek, H. M. and T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, 18 (1950) 1252.
 Peierls, R. E., *Quantum Theory of Solids*, Oxford Univ. Press (1955).
 Pekkeris, C., *Phys. Rev.*, 79 (1950) 884.
 Pitzer, K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3427.
 Pitzer, K. S., D. Z. Lippmann, R. F. Curl, C. M. Huggins and D. E. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3433.
 Pople, J. A., *Phil. Mag.*, 41 (1951) 459.
 Pople, J. A., *Proc. Roy. Soc.*, A 215 (1952) 67.
 Pople, J. A., *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953) 591.
 Pople, J. A., *Disc. Faraday Soc.*, 15 (1953) 35.
 Porter, A. W., *Trans. Faraday Soc.*, 16 (1920) 336.
 Poupo, J. P., *Acad. Roy. Belg., Bull. Cl. Sci.*, 41 (1955) 991.
 Price, P. J., *Phys. Rev.*, 97 (1955) 259.

- Prigogine, I., Acad. Roy. Belg., Bull. Cl. Sc., Mem tome 20 fasc. 2 (1943).
 Prigogine, I., J. Physique, 4 (1943) 16.
 Prigogine, I., J. Chim. Phys., 45 (1948) 19.
 Prigogine, I., Les changements de phase, Paris, Société de Chimie Physique (1952) 95.
 Prigogine, I., Advances in Physics, 3 (1954) 131.
 Prigogine, I. and A. Bellemans, J. Chem. Phys., 21 (1953) 561.
 Prigogine, I. and A. Bellemans, Disc. Faraday Soc., 15 (1953) 80.
 Prigogine, I., A. Bellemans and A. Englert-Chowles, J. Chem. Phys. 24 (1956) 518.
 Prigogine, I., A. Bellemans and C. Naar-Colin, to appear in J. Chem. Phys. 25 (1957).
 Prigogine, I., and R. Bingen and A. Bellemans, Physica, 20 (1954) 633.
 Prigogine, I., and R. Bingen and J. Jeener, Physica, 20 (1954) 383.
 Prigogine, I. and R. Defay, Rhermodynamique Chimique, Desoer, Liège (1950): English translation by H. D. Everett, Longmans-Green, London (1954).
 Prigogine, I. and A. Desmyter, Trans. Faraday Soc., 47 (1951) 1137.
 Prigogine, I. and G. Garikian, J. Chim. Phys., 45 (1948) 273.
 Prigogine, I. and G. Garikian, Physica, 16 (1950) 239.
 Prigogine, I. and J. Jeener, Physica, 20 (1954) 514.
 Prigogine, I. and S. Lafleur, Acad. Roy. Belg., Cl. Sc., 40 (1954) 484 and 497.
 Prigogine, I. and V. Mathot, J. Chem. Phys., 18 (1950) 765.
 Prigogine, I. and V. Mathot, J. Chem. Phys., 20 (1952) 49.
 Prigogine, I., V. Matgot and A. Desmyter, Bull. Soc. Chim. Belg., 58 (1949) 547.
 Prigogine, I. and J. Philippot, Physica, 18 (1952) 729.
 Prigogine, I. and J. Philippot, Physica, 19 (1933) 227, 235, 508.
 Prigogine, I. and S. Raulier, Physica, 9 (1942) 396.
 Prigogine, I., L. Saroléa and L. Van Hove, Trans. Faraday Soc., 48 (1952) 485.
 Prigogine, I., N. Trappeniers and V. Mathot, Disc. Faraday Soc., 15 (1953) 93.
 Prigogine, I., N. Trappeniers and V. Mathot, J. Chem. Phys., 21 (1953) 559, 560.
 Rige, O. K., Phys. Rev., 97 (1955) 263.
 Rice, S. A., J. Chem. Phys., 24 (1956) 357.
 Rosenbluth, M. N. and A. W. Rosenbluth, J. Chem. Phys., 22 (1954) 881.
 Rowlinson, J. S., Proc. Roy. Soc., A 214 (1952) 192.
 Rowlinson, J. S., J. Chem. Phys., 20 (1952) 337.
 Rowlinson, J. S., Trans. Faraday Soc., 50 (1954) 647.
 Rowlinson, J. S. and C. F. Curtiss, J. Chem. Phys., 19 (1951) 1519.
 Rowlinson, J. S. and J. R. Suttin, Proc. Roy. Soc., A 229 (1955) 271.
 Rowlinson, J. S., J. K. Townley, Trans. Faraday Soc., 49 (1953) 20.
 Rushbrooke, G. S., Les Changements de Phase, Paris, Société de Chimie Physique (1957) 177.
 Rushbrooke, G. S., Introduction to Statistical Mechanics, Oxford University Press (1949).
 Rushbrooke, G. S., H. J. Scoins and A. J. Wakefield, Disc. Faraday Soc., 15 (1953) 57.
 Salsburg, Z. W. and J. C. Kirkwood, J. Chem. Phys., 20 (1952) 1538; 21 (1953) 2169.
 Salsburg, Z. W., R. W. Zwanzig and J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 21 (1953) 1048.
 Sameshima, J., J. Fac. Sci. Tokyo, 61 (1925).
 Sarolea, L., Physica, 19 (1953) 615.
 Sarolea, L., J. Chem. Phys., 21 (1953) 182.
 Sarolea, L., Trans. Faraday Soc., 49 (1953) 8.
 Scatchard, G., Chem. Rev., 28 (1931) 321.
 Scatchard, G., L. Ticknor, J. R. Goates and E. R. MacCartney, J. Am. Chem. Soc., 74 (1932) 3721.
 Scatchard, G., S. E. Wood and J. M. Mockel, J. Phys. Chem., 43 (1939) 124.
 Scatchard, S. E. Wood and J. M. Mockel, J. Am. Chem. Soc., 61 (1939) 3206.
 Scatchard, G., S. E. Wood and J. M. Mockel, J. Phys. Chem., 43 (1939a) 119.
 Scatchard, G., S. E. Wood and J. M. Mockel, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 712.
 Schaaffs, W., Z. Phys. Chem., 194 (1944) 28.
 Scott, R. L., J. Chem. Phys., 25 (1956) 193.
 Singleton, J. H. and G. D. Halsey Jr., J. Phys. Chem., 58 (1954) 1011.
 Simha, R. and S. T. Hadden, J. Chem. Phys., 25 (1956) 702.
 Slater, J. C., Phys. Rev., 38 (1931) 230.
 Sommers, H. S., Phys. Rev., 88 (1952) 113.
 Sommers, H. S., W. E. Keller and J. G. Dash, Phys. Rev., 92 (1952) 1345.
 Takanaši, H., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 24 (1942) 60.
 Tang, W. K., Technical Report WIS-OOR-13, University of Wisconsin Naval Research Laboratory 1956.
 Ter Haar, D., Elements of Statistical Mechanics, Renehart, New York (1954).
 Ter Minassian, L., These, Paris (1954).
 Thorp, N. and R. L. Scott, J. Phys. Chem., 60 (1956) 670.
 Thomaes, G., J. Chem. Phys., 49 (1952) 323.
 Timmermans, J., Les solutions concentrees, Masson, Paris (1936).
 Timmermans, J., Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, Elsevier, Amsterdam (1950).
 Tompa, H., Monatsh. Chem., 83 (1952) 1356.
 Tompa, H., J. Pol. Sci., 8 (1952) 51.
 Tompa, H., J. Chem. Phys., 21 (1953) 250.
 Trappeniers, N., Physica, 17 (1951) 501.
 Trappeniers, N., Ac. Roy. Belg., Cl. Sc. Mem. Fasc., 10 (1952).
 Tuomikoski, P. and U. Nurmi, Commun. Phys. Math. Helsingf., 10 (1940) 11.
 Unlenbeck, G. E. and E. Beth, Physica, 3 (1936) 729.
 Ursell, H. D., Proc. Cambridge Phil. Soc., 23 (1927) 685.
 Van der Waals, J. D., Archives Neerlandaises Sci. Exactes et Naturelles 24 (1890).
 van der Waals, J. D., Rapport Congres Intern. Phys., Paris 1909.
 Van der Waals, J. and P. Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik, Loipzig. Amsterdam (1908).
 Van der Waals, J. H., Thesis, Groningen (1950).
 Van der Waals, J. H. and J. J. Hermans, Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, 68 (1949) 181.
 Van Hove, L., Bull. Soc. Math. Belg. (1948-49), 49.
 van Itterbeek, A., and L. Verhagen, Proc. Roy. Soc., B. 62 (1949) 800.
 Van Laar, J. J., Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und Binärer Gemische, Groningen, Noordhoff (1936).
 Van Laar, J. J. and R. Lorenz, Z. anorg. Chem., 145 (1925) 239.
 Vold, R. D., J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 1515.
 Waelbroeck, F., J. Chem. Phys., 23 (1955) 749.
 Walters, G. K. and W. M. Fairbank, Phys. Rev., 103 (1956) 262.
 Wannier, G., Phys. Rev., 79 (1950) 357.
 Wansink, D. H. N., Physica, 20 (1957) 140.
 Wentorf, R. H. Jr., R. J. Buehler, J. O. Hirschfelder and C. F. Curtiss, J. Chem. Phys., 18 (1950) 1484.
 Whittaker, E. T. and G. N. Watson, Modern Analysis, Cambridge Univ. Press, 4th ed (1952).
 Wolf, K. L. and H. Harms, Z. Phys. Chem., B. 44 (1939) 359.
 Wood, N. W., J. Chem. Phys., 20 (1952) 1334.
 Wood, S. E., J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 1510.
 Wood, S. E. and A. E. Austin, J. Am. Chem. Soc., 67 (1945) 480.
 Wood, S. E. and J. P. Brusie, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943a).
 Wood, S. E. and J. H. Gray, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 3729.
 Woolley, H. W., R. B. Scott and F. G. Brickwedde, J. Research Natl. Bur. Standards 41 (1948) 379.

Yvon, J., La théorie statistique des fluides et l'équation d'Elat, Actualités Scientifiques, Hermann, Paris (1935).

Zachariasen, W. H. J. Chem. Phys., 3 (1935) 158.

Zernike, F. and J. A. Prins, Z. Phys., 41 (1927) 184.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК РЕДАКТОРА РУССКОГО ИЗДАНИЯ

1. Методы Монте-Карло в статистической физике / Пер. с англ.; под ред. Г.И. Марчука и Г.А. Михайлова. — М.: Мир, 1981. — 400 с.
2. Смирнова Н.А. Физическая химия. Современные проблемы. Т. 4 / Под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1984. С. 6 — 40.
3. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. — Л.: Химия, 1987. — 334 с.
4. Кофф У., Ивенс М., Григолини П. Молекулярная диффузия и спектры. — М.: Мир, 1987. — 373 с.
5. Вильсон К., Козут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение / Пер. с англ.; под ред. В. К. Федянина. — М.: Мир, 1975. — 256 с.
6. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. — М.: Наука, 1982. — 608 с.
7. Пригожин И.Р., Дефей. Химическая термодинамика. — Новосибирск: 1966.
8. Белашенко Д.К. Структура жидких и аморфных металлов. — М.: Металлургия, 1986. — 192 с.
9. Морачевский А.Г., Майорова Е.А. Применение модели ассоциированных растворов к жидким металлическим системам. // В кн.: Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: Изд-во УПИ, 1980. — Вып. 8. С. 36 — 50.
10. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. — М.: Металлургия, 1988. — 560 с.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. — М.: Мир, 1982. — 352 с.
12. Глеждорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973.
13. Пригожин И.Р. Неравновесная статистическая механика. — М.: Мир, 1964. — 314 с.
14. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. — М.: Мир, 1979.
15. Пригожин И.Р. От существующего к возникающему. — М.: Наука, 1985. — 328 с.
16. Хакен Г. Синергетика. — М.: Мир, 1980. — 404 с.
17. Хакен Г. Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. — М.: Мир, 1985. — 419 с.
18. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. — М.: Наука, 1983. — 285 с.
19. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. — М.: Мир, 1979. — 279 с.
20. Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. Автоволновые процессы. — М.: Наука, 1987. — 240 с.
21. Углов А.В., Селищев А.С. Автоколебания при воздействии концентрированных потоков энергии на вещество. — М.: Наука, 1986. — 146 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ансамбль канонический 41, 44, 86, 93
 Ассоциаты 260, 263
 Баффа рекуррентное соотношение 97
 Боголюбова – Борна – Грина – Кирквуда – Ивона интегрально-дифференциальные уравнения 10
 Бозе – Эйнштейна статистика 42, 50, 319
 Бойля температура 52
 Больцмана и Власова кинетические уравнения 10
 Ван-дер-Ваальса уравнение 213
 Вырождение взаимного расположения 31
 Гегенбауэра полином 226, 228, 243
 Гиббса – Гельмгольца уравнение 25, 26
 Гиббса – Дюгема уравнение 26, 29, 34, 98
 – свободная энергия 28, 35, 151
 Давление критическое 184, 212
 Де Бройля длина волны 50, 309
 Изинга – двухмерная модель 22
 Коэффициент вириальный 51, 56, 61, 244
 – диффузии 63
 Лонге – Хиггинса теория конформальных растворов 202, 207
 Лежандра полином 226, 243
 – теория функций 226
 Леннард – Джонса закон 46, 52, 53, 56
 Леннард – Джонса и Девоншайра ячеечная модель 19, 20, 134
 Лонге – Хиггинса теория конформальных растворов 202, 207
 Метод возмущений 11
 – молекулярной динамики 10
 – Монте – Карло 10, 115
 – наименьших квадратов 193
 – приближенный 10
 Модель решеточная 340
 – со сглаженным потенциалом 119, 123, 125
 Молекулы двухатомные неполярные 230, 231
 Мономеры 260
 Объем избыточный 161, 169, 173, 179, 188
 – критический 184
 – мольный 185, 286
 – – жидкости 284, 313
 Октаэдры симметричные 232, 233
 Плотность вероятности 93
 Потенциал типа "прямоугольная яма" 53, 54, 275
 – химический смещения 32
 "Потенциальное давление" 114
 Порядок ближний композиционный 67
 – – топологический 67
 Приближение гармоническое 118, 125, 273
 – квазихимическое 71, 74, 103
 Процессы фазового расслоения 33, 34
 Рауля закон 32, 38, 147
 Сазерленда модель 53
 Свойства кристаллов термодинамические 51

– транспортные 51, 54, 59
 – – разреженных газов 51, 59
 Сжимаемость 288
 – избыточная 38, 39, 156, 162
 – фактор 345
 Силы молекулярного взаимодействия 32
 Система жестких сфер 315
 – конденсированная 25
 Состояние системы квантовое 44
 Сумма по состояниям конфигурационная 43, 105
 – – трансляционная 42
 – – факторизация 45
 Температура критическая 184, 217
 – смещения 195
 Теорема о соответственных состояниях 10, 148
 Теория возмущений 85, 95
 Теплоемкость удельная избыточная 179
 Теплота смещения 30, 31, 83, 145
 – – дифференциальная 31
 "Термическое давление" 114
 Тетраэдры симметричные 231
 Фактор комбинационный 75, 77, 80, 131
 – – Хаггинса – Миллера – Гуггенгейма 307
 Ферми – Дирака статистика 50, 319
 Функция радиального распределения 93, 94, 95
 Шредингера уравнение 49
 Энергия конфигурационная 86, 107, 114
 – свободная избыточная 169, 170
 – – смещения 44, 68, 81
 Энтальпия конфигурационная 287
 – смещения 29, 31, 84
 – – избыточная 36, 82, 155, 158, 161
 Эффект квантовый 316
 – расширения – сжатия 348
 – структурный 295, 300
 – энергетический 295

Научное издание

Илья Романович Пригожин

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

Перевод с английского

Редактор издательства В.А. Панченко
Художественный редактор А.А. Якубенко
Технический редактор Е.К. Астафьева
Корректоры Г.Ф. Лобанова, И.Д. Король
Переплет художника В.Б. Гордона

Подписано в печать 14.03.90

Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Формат бумаги 60 × 88 1/16
Уч.-изд. л. 22,94 Тираж 2660 экз. Усл. печ. л. 22,05 Усл. кр.-отт. 22,05
Зак. № 290. Цена 5 р. Изд. № 2243

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НПТ "Типотайпер" операторами О.Н. Прохоровой, С.Н. Ставничук

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 8 Государственного комитета СССР по печати
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7.