

Для определения дифференциальной емкости при предельном заполнении поверхности электрода в [3] рекомендуется строить график в координатах $1/C-1/c$, экстраполируя прямолинейный участок кривой на бесконечную концентрацию ($1/c=0$). Однако при наличии изотермы адсорбции Лэнгмюра нахождение C' упрощается, так как в координатах $C_0/(C_0-C)-1/c$ должна получаться прямая линия. Экстраполируя последнюю на бесконечную концентрацию, можно вычислить C' . Преимущество данного метода заключается в том, что отыскание величины C' с достаточной степенью точности можно проводить при ограниченном числе экспериментальных данных. Предполагая, что адсорбция (I) подчиняется изотерме Лэнгмюра, строим график в координатах $C_0/(C_0-C)-1/c$ (рис. 2).

Как видно из рис. 2, указанная зависимость представляет собой прямую линию. Прямолинейность зависимости $C_0/(C_0-C)=f(c)$ позволяет определить C' и сделать заключение о том, что адсорбция (I) из кислых солянокислых растворов действительно подчиняется уравнению изотермы Лэнгмюра. Обработка по схеме, предложенной в [3], приводит к тому же результату*.

Экспериментальная изотерма адсорбции приведена на рис. 3. Для вычисления констант адсорбционного равновесия b и соответственно свободной энергии адсорбции $\Delta G_{\text{адс}}$ строили график в координатах $\theta/(1-\theta)-c$. Угол наклона прямой определяет величину b , которая равна в данном случае $0,42 \cdot 10^3$ л/моль. Поскольку, согласно [3],

$$\lg b = -1,74 - \frac{\Delta G_{\text{адс}}}{2,3RT}, \quad (2)$$

то свободная энергия адсорбции Гиббса равна:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -2,293 \cdot 2,3(1,74 + 2,62) = -5,9 \text{ ккал/моль}. \quad (3)$$

Таким образом, величина $\Delta G_{\text{адс}}$ для (I) на гладком платиновом электроде из 2 н. раствора соляной кислоты указывает на умеренную его адсорбируемость.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 30.VIII.1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Атанасянц, Ю. М. Сенаторов, Ж. физ. химии, 47, 462, 1973.
2. Н. Н. Кузьмина, О. А. Сонгина, Изв. вузов, Химия и хим. технология, № 6, 928, 1961.
3. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, В. В. Батраков, Адсорбция органических соединений на электродах, «Наука», М., 1968.

УДК 536.758

РАДИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ В СТАТИСТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ УСЛОВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич,
Л. А. Ротм

Получено выражение для условной радиальной функции, содержащее потенциалы средних сил. Последние являются решением замкнутой системы интегральных уравнений и определяются с помощью ЭВМ. Вычисления сопоставляются с результатами других методов и опытными данными.

На основании статистического метода условных распределений [1] в работах [2] разработан принципиально новый метод замыкания цепочки уравнений, определяющих частичные функции распределения. Ранее исследовалось поведение унарной функции распределения в кристаллическом состоянии вещества [3]. Ниже рассмотрим определение радиальной функции.

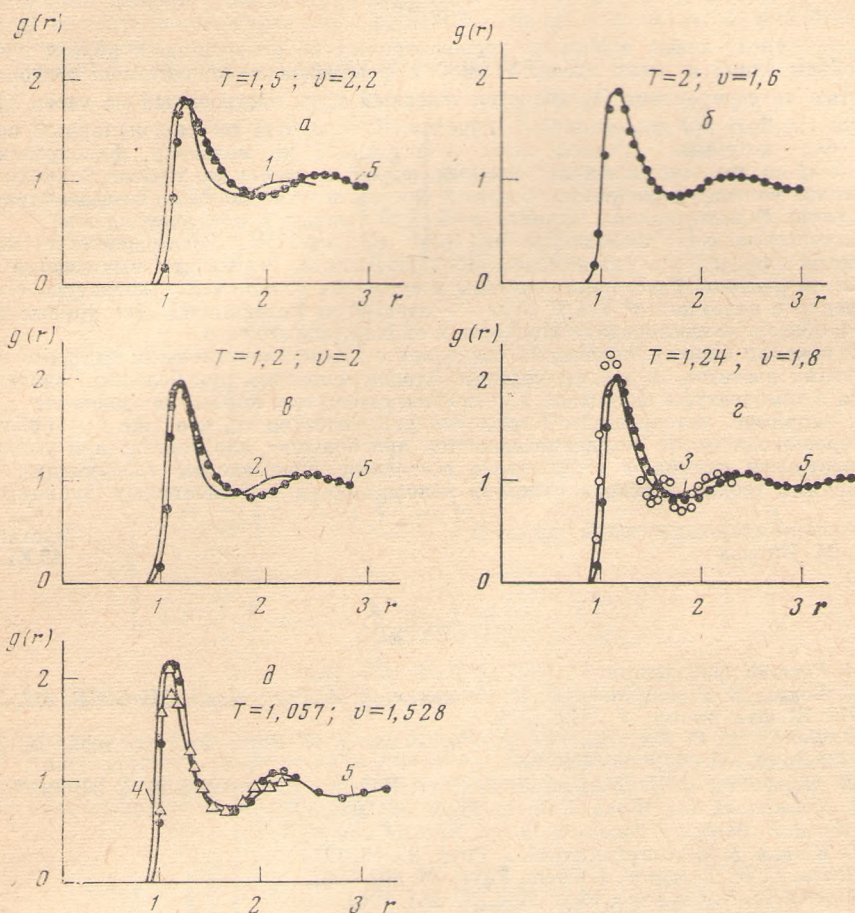
* При определении уравнения адсорбционной изотермы минимум зависимости в координатах $(\partial \ln C/\partial \theta) - \theta$ (θ — степень заполнения) лежит в точке $\theta \approx 0,5$ и аттракционная постоянная, определенная графическим методом по наклону опытной изотермы адсорбции, равняется нулю.

Бинарную функцию распределения в приближении F_{11} (объем системы V делится на N (по числу частиц) ячеек и рассматриваются только те состояния, когда в каждой ячейке находится по одной частице) в соответствии с теоремой умножения вероятностей представим в виде

$$F_{11}^{(1)}(q^1, q^2) = F_{11}^{(1)}(q^i/q^1) F_{11}(q^1),$$

$$q^1 < v_1, \quad q^i < v_i, \quad v = V/N.$$

Здесь $F_{11}(q^1)$ — унарная функция распределения, а $F_{11}^{(1)}(q^i/q^1)$ определяет плотность вероятности распределения частицы в ячейке v_i при условии, что в первой ячейке частица фиксирована в точке q^1 .



Радиальные функции. 1, 2 и 4 — по методу Монте-Карло [5, 6]; 3 — по уравнению Перкуса — Йефика [7], 5 — $g_0(r)$ данной работы. Светлые кружки — экспериментальные точки работы [8], треугольники — то же для работы [9]. Значения параметров T и v следующие: а — $T=1,5, v=2,2$; б — $T=2, v=1,6$; в — $T=1,2, v=2$; г — $T=1,24, v=1,8$; д — $T=1,057, v=1,528$

В F_{11} -приближении симметрия системы понижается вследствие разбиения ее на ячейки (ранее [4] из условия минимума свободной энергии кристаллической фазы было показано, что центры ячеек должны составлять гранецентрированную кубическую решетку. Способ разбиения на ячейки в принципе может быть сохранен для любого конденсированного состояния). Поэтому функция $F_{11}^{(1)}(q^i/q^1) = F_{11}^{(1)}(r_{1i}/q^1)$ зависит как от положения фиксированной точки q^1 в первой ячейке, так и от направления вектора $r_{1i} = q^i - q^1$. Для получения радиальной функции распределения необходимо проинтегрировать $F_{11}^{(1)}(r_{1i}/q^1)$ по $q^1 < v_1$ и по угловым переменным, определяющим ориентацию вектора r_{1i} . Для упрощения вычислений предположим (и это оправдано в области жидкого состояния вещества), что $F_{11}^{(1)}(r_{1i}/q^1)$ слабо зависит от q^1 и поэтому первую частицу можно зафиксировать в центре ячейки v_1 ($q^1 = q_0^1$).

В результате, используя полученное в [3] выражение для функции $F_{11}^{(1)}(q^i/q^1)$ и полагая $q_0^1=0$, находим радиальную функцию распределения

$$g_0(r) = \frac{v}{4\pi} \exp\left(-\frac{\Phi(r)}{kT}\right) \sum_{i=1}^s n_i \frac{\int_{\Omega_i} \exp\left[-\frac{1}{kT} \sum_{j \neq 1, i} \Phi_{ij}(r_{1i})\right] \sin \theta \, d\theta \, d\varphi}{\int_{v_i} \exp\left\{-\frac{1}{kT} \left[\Phi(|q^i|) + \sum_{j \neq 1, i} \Phi_{ij}(q^i)\right]\right\} dq^i} \Big|_{|r_{1i}|=r}$$

Здесь n_i — число ячеек, одинаково расположенных по отношению к первой ячейке, v_i — объем одной из этих ячеек. Углы θ и φ определяют ориентацию вектора r_{1i} . Областью интегрирования Ω_i является телесный угол, построенный на части сферы радиуса $|r_{1i}|=r$, принадлежащей i -й ячейке. Φ — парный межмолекулярный потенциал, Φ_{ij} — потенциал средней силы, действующей на молекулу, фиксированную в точке q^i со стороны молекулы, распределенной в ячейке v_j . Индекс 0 указывает, что первая частица фиксирована в центре ячейки и усреднение по ее состояниям не проводится. В вычислениях принято $s=5$. Для кривых g и θ рисунка $s=7$.

Вычисления $g_0(r)$ выполнены на ЭВМ «Минск-22М». Взаимодействие между частицами описывалось потенциалом Леннарда-Джонса. Результаты вычислений приведены на рисунке. Расстояния указаны в единицах σ , объем и температура — соответственно в единицах σ^3 и ϵ/k (σ и ϵ — параметры потенциала). Все кривые относятся к области существования жидкости и сильно сжатого газа.

Положение первого максимума совпадает с экспериментальными данными и результатами расчетов по другим методам. Второй максимум при больших значениях объема и температуры оказывается несколько сдвинутым вправо по сравнению с данными, например, метода Монте-Карло. Это указывает на то, что уже F_{11} -приближение хорошо описывает поведение вещества при больших плотностях; при уменьшении плотности начинают играть роль состояния, описываемые следующими приближениями теории и основанными на использовании коррелятивных функций F_{12} .

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
13.XI.1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, 31, 1468, 1957; 32, 1425, 1958.
2. Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич, Л. А. Ротт, Докл. АН СССР, 212, № 6, 1973; Ж. физ. химии, 47, 2412, 1973.
3. Г. С. Бокун, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич, Л. А. Ротт, Физ. тв. тела, 15, 3387, 1973; Докл. АН БССР, 16, 690, 1972.
4. И. И. Наркевич, В. Б. Немцов, Л. А. Ротт, Изв. вузов. Физика, № 4, 95, 1973.
5. J. A. Krumhausl, S. J. Wang, J. Chem. Phys., 56, 2034, 1972.
6. W. Wood, F. Parker, J. Jacobson, Suppl. Nuovo Cimento, 9, 133, 1958.
7. A. D. Klemm, R. G. Storer, Austral. J. Phys., 26, 43, 1973.
8. D. Stirpe, C. W. Tompson, J. Chem. Phys., 36, 392, 1962.
9. A. Eisenstein, N. Gingrich, Phys. Rev., 62, 261, 1942.

УДК 543.42

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ПОПРАВОК К ИЗОТОПНЫМ ЭФФЕКТАМ (β -ФАКТОРАМ), ОБУСЛОВЛЕННЫХ АНГАРМОНИЧНОСТЬЮ КОЛЕБАНИЙ

А. А. Ислев, М. Я. Королева

Проведена численная проверка аналитического выражения поправки β -фактора на ангармоничность. Дан численный анализ структуры поправки. Показано, что при расчете величин изотопных эффектов водородсодержащих молекул поправку вводить необходимо. В этом случае с достаточной точностью поправку можно считать по методу спектроскопических масс. Проанализирована температурная зависимость поправки на ангармоничность.

Было показано [1], что для сопоставимости результатов расчета изотопных эффектов (β -факторов), определяемых через наблюдаемые частоты, необходимо вводить поправочный множитель, учитывающий отклонение реальных колебаний от гармоничности.