

В. Б. НЕМЦОВ, Л. А. РОТТ

### СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ДВОЙНЫХ РАСТВОРОВ

Исследования критических явлений в разбавленных растворах за последние годы образовали самостоятельное и важное направление современной физики [1]. Экспериментальными и термодинамическими исследованиями И. Р. Кричевского и его сотрудников установлены интересные особенности поведения термодинамических функций при приближении к критической точке чистого растворителя. Особенно показательно в этом смысле поведение парциального мольного объема растворителя.

Представляет интерес исследовать эти явления и статистическим путем. Все дальнейшее будет основываться на применении статистического метода условных распределений [2].

Используя выражение для тензора напряжений в приближении  $F_{11}$  [3]

$$P_{ik} = -kTF_{11} \delta_{ik} + \frac{1}{2} \int_{V-v_1}^{\infty} \frac{\Phi'(r)}{r} F_{11}^1 x_i x_k dr, \quad (1)$$

запишем уравнение состояния чистого вещества

$$P = \frac{kT}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_{r_0}^{\infty} \Phi'(r) \varphi(r) r^3 dr, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $\Phi(r)$  — межмолекулярный потенциал;  $v$  — молекулярный объем;  $v = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ . При переходе к изотропной среде используется оправданное приближение  $F_{11} \approx \frac{1}{v}$ , а также соотношение

$$F_{11}^1(q, q') = F_{11}(q) \cdot F_{11}(q/q') = \frac{1}{v^2} \varphi(r), \quad (3)$$

с помощью которого вводится важная функция  $\varphi(r)$ .

Получение конечных результатов сдерживается значительными трудностями, связанными с незнанием явного вида функций распределения. Для проведения качественного анализа можно использовать следующее выражение для функции  $\varphi(r)$  [4]:

$$\varphi = A \cdot e^{-\frac{\Phi(r+b)}{kT}}, \quad (4)$$

где  $A$  — нормировочный множитель;  $b$  — малый параметр.

В связи с тем что функция, стоящая в показателе экспоненты, обладает четко выраженным максимумом для оценки интеграла в уравнении состояния можно использовать метод Лапласа [5].

В первом приближении по этому методу

$$\int_{a_1}^{a_2} \psi(r) e^{\lambda f(r)} dr = e^{\lambda f(r_m)} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \cdot \psi(r_m) \cdot \sqrt{-\frac{2}{f''(r_m)}}, \quad (5)$$

где  $r_m$  — точка максимума функции  $f(r)$ ,  $a_1 \leq r_m \leq a_2$ ;  $\lambda$  — большой параметр (в нашем случае  $\lambda = \frac{1}{kT}$ ,  $f(r) = -\Phi(r+b)$ ).

Для жидкостей можно предположить, что средние положения частиц образуют в приближении  $F_{11}$  простую кубическую решетку ( $v = a^3$ , где  $a$  — параметр решетки). Тогда любая молекула окружена шестью ближайшими частицами, находящимися от нее на расстоянии  $a$ , 12 частицами на расстоянии  $\sqrt{2}a$  и 8 частицами на расстоянии  $\sqrt{3}a$ . При вычислении интеграла все пространство делится на  $26 = 6 + 12 + 8$  равных

телесных углов. Для первых 6 частиц  $\varphi$  берется в виде  $\varphi_1 = A_1 e^{-\frac{\Phi(r+b_1)}{kT}}$ ,

для вторых 12 частиц  $\varphi_2 = A_2 e^{-\frac{\Phi(r+b_2)}{kT}}$ , для третьих 8 частиц

$\varphi_3 = A_3 e^{-\frac{\Phi(r+b_3)}{kT}}$ . Малые параметры определяются из условий

$$r_m + b_1 = \sigma \sqrt[6]{2}, \text{ где } r_m = a,$$

и

$$r_m + b_2 = \sigma \sqrt[6]{2} \text{ при } r_m = a\sqrt{2},$$

$$r_m + b_3 = \sigma \sqrt[6]{2} \text{ при } r_m = a\sqrt{3}.$$

Отметим, что здесь и ниже используется потенциал Леннарда-Джонса

$$\Phi(r) = 4 \epsilon \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right). \quad (6)$$

Вычисляя нормировочные множители и интеграл в уравнении состояния, получим уравнение состояния чистого вещества в виде

$$P = \frac{kT}{v} - \frac{31,12\varepsilon\sigma^6}{v^3} + \frac{48,4\varepsilon\sigma^{12}}{v^5}, \quad (7)$$

Уравнение состояния чистого вещества (2) допускает очевидное обобщение на случай двойных систем

$$P = \frac{kT}{v} - \frac{2\pi}{3v^2} \int_{r_0}^{\infty} [N_1^2 \Phi'_{11}(r) \varphi_{11}(r) + 2N_1 N_2 \Phi'_{12}(r) \varphi_{12}(r) + N_2^2 \Phi'_{22}(r) \varphi_{22}(r)] r^3 dr, \quad (8)$$

где  $\Phi_{ij}$  — потенциальная энергия взаимодействия частиц  $i$  и  $j$  сортов;  $\varphi_{ij}$  — функция  $\varphi$ , характеризующая взаимное распределение частиц  $i$  и  $j$  сортов;  $N_i$  — мольная доля молекул  $i$ -сорта.

Используя (7), получим уравнение состояния для двойной системы

$$P = \frac{kT}{v} - \frac{a}{v^3} + \frac{b}{v^5}, \quad (9)$$

где

$$a = 31,12 (N_1^2 \varepsilon_1 \sigma_1^6 + 2N_1 N_2 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^6 + N_2^2 \varepsilon_2 \sigma_2^6),$$

$$b = 48,4 (N_1^2 \varepsilon_1 \sigma_1^{12} + 2N_1 N_2 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^{12} + N_2^2 \varepsilon_2 \sigma_2^{12}).$$

Теперь с помощью уравнения [6]

$$kT \ln f_2 = kT \ln \frac{kTN_2}{v} - \int_{\infty}^v (P - P_{ud}) dv - N_1 \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial P}{\partial N_2} \right)_{v,T} \cdot dv + Pv - kT$$

найдем выражение для летучести второго компонента

$$kT \ln f_2 = kT \ln \frac{N_2 kT}{v} - \frac{c}{v^2} + \frac{d}{v^4}, \quad (11)$$

где

$$c = 1,5a + \frac{N_1 c_1}{2},$$

$$d = 1,25b + \frac{N_1 d_1}{4};$$

$c_1$  и  $d_1$  определены в (14).

Рассмотрим поведение парциального молекулярного объема растворителя при приближении к критической точке чистого вещества. Будем различать следующие два пути приближения к критической точке: 1) переход к критической точке чистого растворителя вдоль критической кривой двойной системы; 2) переход к критической точке по линии  $v = v_{1к}$ ,  $T = T_{1к}$ , где  $v_{1к}$ ,  $T_{1к}$  — критические параметры чистого растворителя.

Парциальный молекулярный объем удовлетворяет соотношению [6]

$$\bar{v}_1 = v + N_2 \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{T, v}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2}}. \quad (12)$$

Поведение парциального объема определяется поведением производных  $\left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{T, v}$  и  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2}$  при  $N_2 \rightarrow 0$ . Используя (9), найдем, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{T, v} = -\frac{c_1}{v^3} + \frac{d_1}{v^5}, \quad (13)$$

где

$$c_1 = 31,12[2N_1(\varepsilon_{12}\sigma_{12}^6 - \varepsilon_1\sigma_1^6) + 2N_2(\varepsilon_2\sigma_2^6 - \varepsilon_{12}\sigma_{12}^6)], \quad (14)$$

$$d_1 = 48,40[2N_1(\varepsilon_{12}\sigma_{12}^{12} - \varepsilon_1\sigma_1^{12}) + 2N_2(\varepsilon_2\sigma_2^{12} - \varepsilon_{12}\sigma_{12}^{12})].$$

Тогда при  $N_2 \rightarrow 0$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v, T} = \frac{31,12}{v^3} \left[ 2\varepsilon_1\sigma_1^6 \left(1 - \frac{1,59\sigma_1^6}{v^2}\right) - 2\varepsilon_{12}\sigma_{12}^6 \left(1 - \frac{1,59\sigma_{12}^6}{v^2}\right) \right]. \quad (15)$$

Привлекая критерий критической фазы

$$\left(\frac{\partial kT \ln f_2}{\partial N_2}\right)_{p, T} = \left(\frac{\partial kT \ln f_2}{\partial N_2}\right)_{v, T} - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v, T} \cdot \left(\frac{\partial kT \ln f_2}{\partial v}\right)_{T, N_2}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2}} = 0.$$

найдем, что при  $N_2 \rightarrow 0$  поведение  $(\partial p / \partial v)_{T, N_2}$  определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_K, N_2} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_K, T_K}^2}{kT_K} \cdot N_2 \quad (16)$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_K, N_2} = AN_2, \quad (17)$$

где

$$A = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_K, T_K}^2}{kT_{1K}} \quad \text{— отрицательная величина.}$$

Уравнение (17), играющее важную роль в дальнейшем анализе, было установлено в работах [7, 8].

Теперь для парциального объема получаем

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{v}_1 = v_{1K} - \frac{kT_{1K}}{\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1K}, T_{1K}}} \quad (18)$$

Таким образом, приходим к выводу, что при переходе к критической точке чистого вещества его парциальный молекулярный объем не равен молекулярному объему чистого растворителя.

Как видно из (15),  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1K}, T_{1K}}$  является функцией пара-

метров межмолекулярного взаимодействия и сейчас представляется возможным проследить зависимость парциального объема от этих параметров при  $v = v_{1K}$ .

Если  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1K}, T_{1K}} > 0$ , то  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{v}_1 < v_{1K}$ ,

при  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1K}, T_{1K}} < 0$   $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{v}_1 > v_{1K}$  и, наконец,

если  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1K}, T_{1K}} = 0$ , то в пределе  $\bar{v}_1$  обращается

в бесконечность.

Поведение парциального объема  $\bar{v}_1$  при  $N_2 \rightarrow 0$  вдоль линии  $v = v_{1к}$ ,  $T = T_{1к}$  определяется поведением  $(\partial p / \partial v)_{T, N_2}$ . Используя уравнение состояния (9), найдем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2} = \frac{1}{v^2} \left(-kT + \frac{3a}{v^2} - \frac{5b}{v^4}\right). \quad (19)$$

Переходя к пределу при  $N_2 \rightarrow 0$  и учитывая, что вдоль линии  $v = v_{1к}$ ,  $T = T_{1к}$  в силу критерия критического состояния для чистого вещества

$$-kT_{1к} + \frac{\varepsilon_1 \sigma^6}{v_{1к}^2} \left(3 \cdot 31,12 - \frac{5 \cdot 48,40 \sigma_1^6}{v_{1к}^2}\right) = 0$$

получаем при  $N_2 \rightarrow 0$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2} = N_2 \cdot \frac{31,12}{v^4} \left[-6 \varepsilon_1 \sigma^6 + 6 \varepsilon_{12} \sigma_{12}^6 + 15,90 \frac{\varepsilon_1 \sigma^{12}}{v^2} - 15,90 \frac{\varepsilon_{12} \sigma_{12}^{12}}{v^2}\right].$$

Таким образом, снова имеет место пропорциональность между  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2}$  и  $N_2$ , причем коэффициент пропорциональности, как можно убедиться, является отрицательным. Следует отметить, что в равенстве

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2} = AN_2 \quad (20)$$

величина  $A$  имеет другое значение по сравнению с (16). Используя (12), (15) и (20), получим для парциального объема

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{v}_1 = v_{1к} + \frac{\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1к}, T_{1к}}}{A}. \quad (21)$$

В зависимости от знака выражения  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1к}, T_{1к}}$   $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{v}_1$  может

быть меньше или больше  $v_{1к}$ , а при

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial N_2}\right)_{v_{1к}, T_{1к}} = 0 \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{v}_1 = v_{1к}.$$

Несмотря на то что проведенный анализ является в известной мере качественным (учитывая использованные приближения), полученные результаты принципиально дополняют термодинамические исследования. Существенным недостатком последних и является отсутствие конкретных указаний на возможное различие в поведении парциальных величин у тех или иных систем. Сейчас же благодаря использованному статистическому подходу удается выявить влияние параметров межмолекулярного взаимодействия на поведение термодинамических функций, что может служить важным предуказанием для отбора систем с интересующими особенностями.

## Литература

- [1] И. Р. Кричевский. ЖФХ, 41, 2458 (1967). [2] Л. А. Ротт. ЖФХ, 31, 1468 (1957), 32, 1425, 2846 (1958). [3] В. Б. Немцов, Л. А. Ротт. ДАН БССР, 11, 310 (1967). [4] В. Б. Немцов, Л. А. Ротт. Доклад на 8-й Всесоюзной конференции по физике жидкого состояния вещества. Киев, май, 1967 г. Укр. физ. ж. (В печати). [5] М. А. Лаврентьев, Б. В. Шабат. Методы теории функций комплексного переменного. М., 1958. [6] И. Р. Кричевский. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М. (1952). [7] Л. А. Ротт. ЖФХ, 35, 2095 (1961). [8] М. А. Леонтович. ЖЭТФ, 49, 1629 (1965).