

УДК 539.196: 536.758

## ТЕРМОДИНАМИКА “ПРИМИТИВНОЙ” СМЕСИ ДИПОЛЬНЫХ ТВЁРДЫХ СФЕР. МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ.

© 2002 Д.И.Бордиян\*, Г.Б.Литинский\*

В работе получены термодинамические функции простейшей (“примитивной”) смеси модельных жидкостей дипольных твердых сфер - одинаковых по размеру, но различающихся величиной дипольных моментов. Вычисления проведены в приближении среднего поля - в рамках реш?точной модели строгорегулярного раствора. Для описания термодинамических функций чистых компонент и перекр?стных членов использована модель заторможенного вращения молекул в приближении взаимодействия первых и вторых соседей. Полученные таким образом избыточные термодинамические функции хорошо согласуются с имеющимися расч?тами методом интегральных уравнений (гиперцепное приближение).

Ранее [1,2] нами предложена новая модель заторможенного вращения молекул, приводящая к аналитическим формулам для диэлектрических и термодинамических свойств жидкости дипольных твердых сфер (ДТС), достаточно хорошо согласующимся с данными машинных экспериментов.

Полярная жидкость в этой модели представляется “макромолекулярным клубком” – дипольной цепочкой связанных между собой электростатическими силами полярных молекул, для описания которых можно использовать методы физики полимеров [3]. При этом, в отличие от макромолекул, угол  $\theta$  между соседними дипольными моментами (“связями”) не фиксирован, а зависит от температуры  $T$  и плотности  $\rho$ , как и “длина связи” – среднее расстояние между молекулами в жидкости:  $l \sim \rho^{-1/3}$ .

В рамках этого подхода в приближении взаимодействия ближайших соседей получено выражение для дипольного вклада во внутреннюю энергию жидкости ДТС:

$$\beta U_d / N = -zL(z), \quad (1)$$

где  $z = \beta J = 2\beta\mu^2$  – безразмерный параметр диполь-дипольного взаимодействия,  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $\rho = N/V$  – плотность,  $\mu$  – дипольный момент,  $\theta$  – угол между дипольными моментами соседних молекул – ДТС, а  $L(z) = cth(z) - 1/z$  – функция Ланжевена.

Вклад дипольных взаимодействий в давление флюида ДТС имеет вид:

$$\beta P_d V / N = \beta(P - P_{TC})V / N = \beta U_d / N = -zL(z). \quad (2)$$

При низких температурах (или при больших значениях дипольного момента  $\mu$ ) необходимо учитывать взаимодействия более удал?нных по цепи диполей. Простые приближ?нные формулы для уч?та взаимодействия следующих за ближайшими (т.е. вторых) соседей во внутреннюю энергию получены ранее [4] и имеют вид:

$$\beta U_{d2} / N = -z(L(z) + \alpha) = \beta P_{d2} V / N. \quad (3)$$

Первый член описывает взаимодействие с ближайшим соседом (1), находящимся на (среднем) расстоянии  $l_1 \sim \rho^{-1/3}$ , а второй – взаимодействие с предыдущим диполем, расположенном на расстоянии  $l_2$ . В жидкости это расстояние соответствует второму пику парной корреляционной функции в жидкости ТС, находящемуся при  $l_2 \sim 1.8l_1$  так, что

$$\alpha = (l_1 / l_2)^3 = (1/1.8)^3 \sim 0.17. \quad (4)$$

Приведенные выше формулы хорошо описывают имеющийся машинный эксперимент в широком диапазоне изменения параметра дипольного взаимодействия  $z$ . В настоящей работе мы используем эти выражения для описания простейшей («примитивной») смеси

\* Харьковский институт танковых войск при НТУ “ХПИ”

ДТС, компоненты которой имеют одинаковые размеры ( $\sigma_1 = \sigma_2$ ), но отличаются величиной дипольных моментов ( $\mu_1 \neq \mu_2$ ).

Для описания такой смеси мы используем формулы решеточной модели строгорегулярного раствора [5] в приближении среднего поля, согласно которой внутренняя энергия раствора равна:

$$U(1,2) = x_1U_1 + x_2U_2 + x_1x_2W, \quad (5)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента;

$$W = U_{12} - (U_1 + U_2)/2 \quad (6)$$

– энергия обмена;  $U_i \equiv U_d(ii)$  – энергия взаимодействия молекул одного ( $i$ -го) типа, а  $U_{12} = U_d(12)$  – энергия взаимодействия молекул разных компонентов, которые вычисляются по формулам (1) или (3).

В первых трех столбцах таблицы 1 приведены результаты расчетов внутренней энергии двухкомпонентной смеси ДТС по уравнениям (5) и (6) с учетом взаимодействия ближайших (формула (1)) и вторых (формула (3)) соседей. Там же приведены данные гиперцепной теории (RHNC) [6]. Расчеты проведены для смеси жидкостей ДТС с плотностью  $\rho^* = 0.8$  и значениями  $\beta\mu^2/\sigma^3$  2.24 и 1.34 для первого и второго компонентов соответственно.

Таблица 1. Дипольный вклад в термодинамические функции смеси ДТС

| $x_1$ | $-\beta U(1,2)/N$<br>(RHNC) | $-\beta U(1,2)/N$<br>(1) | $-\beta U(1,2)/N$<br>(3) | $\beta P_d \sigma^3 / N$<br>(RHNC-v) | $\beta P_d \sigma^3 / N$<br>(RHNC-U) | $\beta P_d \sigma^3 / N$<br>(2) | $\beta P_d \sigma^3 / N$<br>(3) |
|-------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0     | 1.5                         | 1.2                      | 1.57                     | 5.36                                 | 5.0                                  | 5.24                            | 4.94                            |
| 1/6   | 1.74                        | 1.42                     | 1.82                     | 5.25                                 | 4.81                                 | 5.06                            | 4.74                            |
| 1/3   | 1.99                        | 1.64                     | 2.1                      | 5.13                                 | 4.61                                 | 4.89                            | 4.52                            |
| 0.5   | 2.25                        | 1.87                     | 2.35                     | 5.01                                 | 4.4                                  | 4.7                             | 4.32                            |
| 2/3   | 2.51                        | 2.1                      | 2.63                     | 4.88                                 | 4.19                                 | 4.52                            | 4.1                             |
| 5/6   | 2.78                        | 2.34                     | 2.91                     | 4.76                                 | 3.98                                 | 4.33                            | 3.87                            |
| 1     | 3.05                        | 2.59                     | 3.2                      | 4.63                                 | 3.76                                 | 4.13                            | 3.64                            |

В последних четырех столбцах таблицы 1 приведены дипольные вклады в давление смеси ДТС, рассчитанные по уравнениям (2) и (3) для взаимодействия ближайших и вторых соседей соответственно. Для расчета давления флюида твердых сфер ДТС использовано уравнение Карнагана-Старлинга [7]. В четвертом столбце таблицы 1 (RHNC-v) приведены оригинальные [6] расчеты давления, полученные из вириального уравнения состояния, а в пятом – расчет по “уравнению энергии” (RHNC-U) – из термодинамического соотношения, выполняющегося для дипольных систем

$$\beta P_d V / N = \beta U_d / N,$$

которое мы и использовали при расчетах по нашей модели (уравнения (2) и (3)).

Значительное различие между расчетами по этим формулам указывает на существенную *термодинамическую несогласованность* гиперцепной теории [7].

Сравнение рассчитанных в рамках модели заторможенного вращения молекул термодинамических функций смеси жидкостей ДТС (в приближении взаимодействия вторых соседей) с данными RHNC-теории обнаруживает хорошее согласие двух теорий.

Следует отметить, что гиперцепная теория является одним из самых точных методов описания полярных жидкостей. К сожалению, информация, получаемая в рамках этого подхода, доступна лишь в численном виде и требует существенных затрат машинного времени.

### Литература

1. Литинский Г.Б. Ж. структ. химии. 1998. Т.39. №5. С.843-850.
2. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. ун-та. 1999. Химия. Вып.3. С.59-61.

3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир. 1971. 440 с.
4. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. ун-та. 2000. Химия. Вып.5. С.14-19.
5. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. М.: “Металлургия”. 1990. 359 с.
6. Lee P.H., Ladanyi B.M. J. Chem. Phys. 1989. V.91. No.11. P.7063-7074.
7. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев, Наукова думка. 1980. 372 с.

*Поступила в редакцию 12 мая 2002 г.*

Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). D.I.Bordiyany, G.B.Litinskiy. Thermodynamics of the “primitive” mixture of dipolar hard spheres. The model for the hindered molecular rotation.

A new theoretical model for the hindered molecular rotation is used for calculating of the thermodynamical functions of “primitive” mixture of two polar liquids of dipolar hard spheres ( $\sigma_1=\sigma_2$ ,  $\mu_1\neq\mu_2$ ). In the next-neighbour interaction approximation this model leads to simple analytical formulae for the internal energy and pressure of this mixture. These formulae are in good agreement with RHNC-calculations for this system.