

УДК 539.196: 536.758

ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСИ ДИПОЛЬНЫХ ТВЕРДЫХ СФЕР. МОДЕЛЬ ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ.

© 2003 Г.Б. Литинский*

В работе получены термодинамические функции смеси модельных полярных жидкостей – дипольных твердых сфер, различающихся размерами и величиной дипольных моментов ($\sigma_2 = 1.26\sigma_1$, $\mu_2 = 1.2\mu_1 = 2.68$). Для описания термодинамических функций чистых компонент и перекрестных членов использована модель заторможенного вращения молекул в приближении взаимодействия первых и вторых соседей. Полученные таким образом термодинамические функции хорошо согласуются с имеющимися данными метода Монте-Карло и гиперцепного приближения.

В работах [1-4] нами предложена 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 [5]. При этом, в отличие от макромолекул, угол θ между соседними дипольными моментами (“связями”) не фиксирован, а зависит от температуры T и плотности ρ жидкости ДТС, как и “длина связи” – среднее расстояние между молекулами в жидкости:

$$l_1 \sim \rho^{-1/3}. \quad (1)$$

В рамках этого подхода в приближении взаимодействия ближайших соседей получено выражение для дипольного вклада во внутреннюю энергию жидкости ДТС [2]:

$$\beta U_{d1}/N = -zL(z) \quad (2)$$

где

$$z = 2\beta(\mu/l_{13}) = 2\beta\rho\mu = 2\beta\rho^*(\mu/\sigma_3) \quad (3)$$

– безразмерный параметр диполь-дипольного взаимодействия, $\beta = (kT)^{-1}$, $\rho^* = N\sigma^3/V$ – приведенная плотность, μ – дипольный момент, σ – диаметр ДТС, а

$$L(z) = \text{cth}(z) - 1/z \quad (4)$$

– функция Ланжевена.

При низких температурах (или при больших значениях дипольного момента μ) необходимо учитывать взаимодействия более удаленных по цепи диполей. Приближенные формулы для учета взаимодействия следующих за ближайшими (т.е. вторых) соседей в термодинамические функции (ТФ) жидкости ДТС получены в [3]. В частности, выражение для внутренней энергии имеет вид:

$$\beta U_{d2}/N = -z(L(z) + \alpha) \quad (5)$$

Первый член описывает взаимодействие с ближайшим соседом (1), находящимся на (среднем) расстоянии (1), а второй – взаимодействие с предыдущим диполем, расположенным на расстоянии l_2 . В плотной жидкости это расстояние соответствует второму пику парной корреляционной функции жидкости ТС, находящемуся при $l_2 \sim 1.8l_1$ так, что

$$\alpha = (l_1/l_2)^3 = (1/1.8)^3 \sim 0.1715. \quad (6)$$

В работе [4] получены более точные выражения для ТФ дипольных систем в приближении взаимодействия вторых соседей и показано, что простая формула (5) достаточно хорошо описывает свойства полярных жидкостей в широком интервале значений параметра z .

* Харьковский гвардейский институт танковых войск

В предыдущем сообщении [6] мы применили эти формулы для расчета ТФ «примитивной» смеси ДТС, компоненты которой имеют одинаковые размеры ($\sigma_1 = \sigma_2$), но отличаются величиной дипольных моментов ($\mu_1 \neq \mu_2$). В этом сообщении мы рассмотрим термодинамические функции смеси ДТС, компоненты которой отличаются как по размерам ($\sigma_2^3 = 2\sigma_1^3$), так и по величине дипольных моментов ($\mu_2 = 1.2 \mu_1 = 2.68$) при фиксированном значении приведенной плотности

$$\rho^* = \rho\sigma^3(x) = \rho(x\sigma_1^3 + (1-x)\sigma_2^3) = 0.8 \quad (7)$$

где x – мольная доля 1-го компонента, а $\sigma(x)$ – средний диаметр ТС в смеси:

$$\sigma^3(x) = (x\sigma_1^3 + (1-x)\sigma_2^3) \quad (8)$$

Внутренняя энергия раствора равна:

$$U(x) = xU_1(x) + (1-x)U_2(x) + x(1-x)W(x) \quad (9)$$

где

$$W(x) = U_{12}(x) - (U_1(x) + U_2(x))/2 \quad (10)$$

– энергия взаимообмена; $U_i(x)$ – энергия диполь-дипольного взаимодействия молекул одного (i -го) типа, а $U_{12}(x)$ – энергия взаимодействия молекул разных компонентов.

Эти величины вычисляются по формулам (2) или (5), причем в качестве σ в (3) следует использовать величину $\sigma(x)$ (8).

Расчеты по формуле (9) приведены на рис.1, где они сравниваются с данными метода Монте-Карло (МК) [7] (кружки) и гиперцепного приближения RHNC [8] (квадраты). Кривая 1 – расчет по формуле (9) в приближении взаимодействия ближайших соседей (2); кривая 2 – в приближении взаимодействия вторых соседей (5). Как видно из рисунка и наше приближение вторых соседей (9) и гиперцепное приближение дают достаточно точное описание данных метода МК.

Более тонким инструментом для проверки качества различных приближений являются избыточные ТФ растворов, что и демонстрирует рис.2, на котором приведена избыточная внутренняя энергия данной смеси

$$U^E(x) = U(x) - xU(1) - (1-x)U(0) \quad (11)$$

Как видно из этого рисунка обе теории (RHNC и наша модель) достаточно плохо согласуются с данными метода МК, причем наиболее грубое приближение ближайших соседей (кривая 1) оказывается даже лучше чем приближение вторых соседей (кривая 2).

По-видимому, это связано с неправильным выбором величины α – параметра (6), характеризующего вклад вторых соседей в энергию взаимодействия частиц. В приведенных выше расчетах мы считали его одинаковым для всех пар взаимодействующих молекул: $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{12} = \alpha = 0.1715$. На самом же деле, ввиду того, что этот параметр очень чувствителен к расстоянию между вторыми соседями, в растворе он может значительно отличаться от своего значения в чистой жидкости. Можно полагать, что меньшие по размерам вторые соседи могут находиться на меньшем расстоянии l_2 , чем среднее расстояние между вторыми соседями в растворе. Таким образом, можно полагать, что

$$\alpha_{12} > \alpha = 0.1715.$$

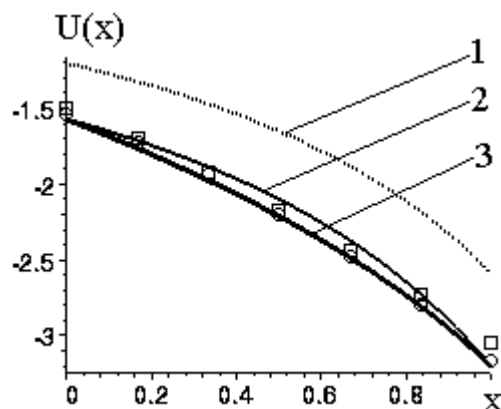


Рис.1. Внутренняя энергия смеси ДТС.

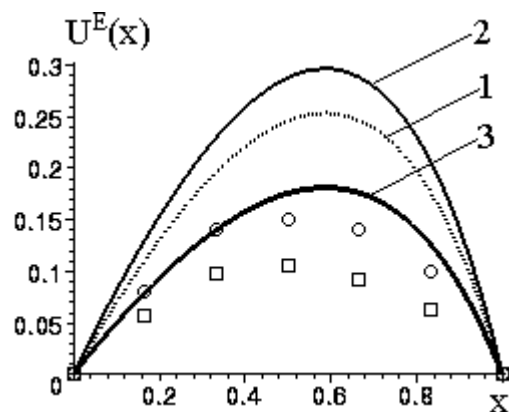


Рис.2. Избыточная внутренняя энергия смеси ДТС.

На рисунках 1 и 2 приведены результаты расчета по уравнению (9) при $\alpha_{12} = 2\alpha = 0.343$ – кривые 3. Видно, что такой выбор параметра α_{12} обеспечивает лучшее согласие с данными метода МК, чем гиперцепное приближение.

Литература

1. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 1998. т.39. 5. с.843-850.
2. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. 1999. №3. Химия. с. 59-61.
3. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. 2000 №5. Химия. с.14-19.
4. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 2004. т.45. 1. с.89-96.
5. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир. 1971. 440 с.
6. Бордиян Д.И., Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. 2002 №8. Химия. с.24-26.
7. Cummings P.T., Blum L. J.Chem.Phys. 1986, v.85, N11, p.6658-6667.
8. Lee P.H., Ladanyi B.M. J. Chem. Phys. 1989. v.91. N11. P.7063-7074.

Поступила в редакцию 7 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). G.B. Litinskiy. Thermodynamics of dipolar hard sphere mixtures. The model of the hindered molecular rotation.

A new theoretical model of the hindered molecular rotation is used for calculating the thermodynamical functions of dipolar hard sphere mixture with $\sigma_2 = 1.26\sigma_1$, and $\mu_2 = 1.2$, $\mu_1 = 2.68$. In the next-neighbour interaction approximation this model leads to simple analytical formulae for the internal energy of this mixture. These formulae are in a good agreement with Monte-Carlo data and RHNC-calculations of this system.