ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 536.75

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ НЕСФЕРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

П. Н. Николаев

(*кафедра квантовой статистики и теории поля*)

Получено аналитическое выражение для свободной энергии систем несферических молекул в приближении твердых тел на основе метода асимптотических разложений, которое позволяет найти термодинамические характеристики, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными для двухатомных молекул и с данными численного эксперимента в пределах их точности.

Введение

Несферические твердые тела являются простейшими моделями для реальных молекулярных систем, например двухатомных молекул (H_2, C_2, N_2, O_2 и др.). Кроме того, такие модели, как правило, являются базовыми при построении термодинамической теории возмущений [1]. В силу этих причин предпринимаются попытки построения аналитических уравнений состояния для систем несферических твердых тел. В качестве основных методов получения уравнений обычно используют различные модификации уравнения Карнахана–Старлинга для твердых сфер, прямой расчет вириальных коэффициентов, теорию возмущений, теорию исключенного объема, а также различные виды интегральных уравнений [2]. Тем не менее большинство построенных аналитических уравнений ограничено условием малой или средней несферичности. Имеющиеся уравнения состояния, описывающие случаи средних и больших несферичностей, основываются на подходах, которые не воспроизводят при нулевой несферичности все известные вириальные коэффициенты для системы твердых тел [1]. Поэтому актуальна проблема построения асимптотически точной статистической термодинамики несферических молекул в приближении твердых тел.

Главная сложность при описании систем несферических твердых тел состоит в том, что даже для линейных молекул число переменных, от которых зависит парный потенциал, равно пяти. В результате расчет вириальных коэффициентов сильно затруднен.

Известно выражение в общем виде для второго вириального коэффициента [3]. Выражения для третьего, четвертого и пятого вириальных коэффициентов вычислены для некоторых значений параметров несферичности у эллипсоидов и сфероцилиндров (табл. 1) [1, 4].

Целью настоящей работы является построение асимптотически точного аналитического выражения для свободной энергии системы несферических молекул в приближении твердых тел, которое полностью определяет все ее термодинамические свойства.

Таблица 1

α	B_3 Прямой расчет	B_3 Вычислено по (6)	B_4 Прямой расчет	B_4 Вычислено по (7)
Вытянутые сфероцилиндры				
1,200	$12,34 \pm 0,03$	11,83	$22,50 \pm 0,23$	22,32
1,500	$16,20 \pm 0,03$	16,75	$28,00 \pm 0,28$	28,55
1,818	$20,43 \pm 0,04$	21,82	$31,90 \pm 0,32$	35,54
2,148	$24,92 \pm 0,06$	27,64	$33,10 \pm 0,33$	43,11
2,471	$29,68 \pm 0,06$	34,14	$31,10 \pm 0,32$	51,18
Сплюснутые сфероцилиндры				
1,129	$11,65 \pm 0,03$	11,60	$21,65 \pm 0,13$	20,90
1,234	$13,08 \pm 0,02$	12,97	$24,76 \pm 0,13$	23,01
1,348	$14,79 \pm 0,04$	14,54	$28,22 \pm 0,24$	25,35
1,589	$18,65 \pm 0,04$	18,11	$36,35 \pm 0,25$	30,46
Вытянутые эллипсоиды				
1,059	$10,69 \pm 0,03$	10,72	$19,73 \pm 0,20$	19,51
1,179	$12,09 \pm 0,03$	12,24	$21,56 \pm 0,22$	21,90
Сплюснутые эллипсоиды				
1,059	$10,72 \pm 0,03$	10,72	$19,62 \pm 0,20$	19,51
1,179	$12,30 \pm 0,03$	12,24	$22,81 \pm 0,23$	21,90

1. Свободная энергия системы несферических молекул в приближении твердых тел

В работе [5] было предложено уравнение состояния для системы твердых сфер. Метод его получения непосредственно обобщается и на несферические твердые тела. При этом необходимо проанализировать асимптотическое разложение по степеням плотности — вириальный ряд — для таких систем.

В общем случае вириальное разложение для свободной энергии имеет вид

$$F = F_0 + NkT \sum_{i\geqslant 2} B_i \rho^{i-1}/(i-1), \qquad (1)$$

где F_0 — свободная энергия идеального газа, ρ — плотность, N — число частиц в системе, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, B_i — вириальные коэффициенты.

Для рассматриваемых систем вириальный коэффициент B_2 известен точно и может быть представлен в виде

$$B_2 = 4v_0 f, \tag{2}$$

где v_0 — собственный объем молекулы, f — параметр несферичности, показывающий степень отклонения формы молекулы от сферической (для шара $f = 1$). Часто удобно использовать параметр α, определяемый следующим образом:

$$\alpha = RS/3v_0, \tag{3}$$

где R — среднее значение радиуса кривизны поверхности, S — площадь поверхности молекулы. Очевидно, что для твердых сфер $\alpha = 1$. Согласно (2) и (3), несложно показать, что

$$f = (1+3\alpha)/4, \quad B_2 = (1+3\alpha)v_0. \tag{4}$$

Для определения B_3 знания параметров v_0 и α недостаточно. Поэтому был введен дополнительный параметр τ:

$$\tau = 4\pi R^2/S. \tag{5}$$

В результате получена верхняя и нижняя граница для B_3 [6]:

$$B_3 = (1+6\alpha+3\alpha^2\Phi(\tau)){v_0}^2,$$
$$1/\tau \leqslant \Phi(\tau) \leqslant \tau^2. \tag{6}$$

Для получения общего выражения B_3, когда точные расчеты затруднены, обычно полагают $\Phi(\tau) = 1$. Что касается четвертого вириального коэффициента, то его находят путем сопоставления интерполяционных соотношений с данными численного эксперимента для сжимаемости. В результате было получено [1]

$$B_4 \approx \left(1 + (({B_4/v_0}^3)_{\mathrm{rs}} - 3)\alpha + 2\alpha^2\right){v_0}^3, \tag{7}$$

где $(B_4/{v_0}^3)_{\mathrm{rs}}$ — значение для системы твердых сфер.

Таким образом, для системы несферических твердых тел имеются приближенные значения первых четырех вириальных коэффициентов, которые определяются как функции одного параметра несферичности. Вместе с тем точность их определения, как видно из табл. 1, недостаточно высока. Более того, используемые для ускорения сходимости рядов методы чувствительны по отношению к точности определения вириальных коэффициентов. Поэтому целесообразнее использовать известные вириальные коэффициенты, а интерполяционные формулы применять лишь для определенного класса тел. Для разных классов с помощью одного параметра α это сделать невозможно даже с той точностью, с которой в настоящее время определяются вириальные коэффициенты несферических твердых тел.

Как показано в работе [5], термодинамические свойства стабильной и метастабильной фаз системы твердых сфер описываются в пределах точности численного эксперимента при учете четырех первых вириальных коэффициентов. Далее будем использовать предложенный в работе [5] метод и для систем несферических твердых тел.

Выражение для свободной энергии системы по аналогии с [5] запишем в виде

$$F = F_0 - NkTm\ln q(T,\rho), \tag{8}$$

где m и q — две определяемые функции. На основании того, что свободная энергия сингулярна при больших плотностях, положим

$$q = 1 - y\eta, \tag{9}$$

где

$$\eta = v_0\rho, \tag{10}$$

а y определяется из условия $1 - y\rho = 0$ для плотной упаковки [5]. В частности, для системы твердых сфер $y = 3\sqrt{2}/\pi$.

Величину m ищем в виде ряда по степеням плотности с использованием аппроксимант Паде. Наиболее оптимальной является, как и в случае [5], следующая структура m:

$$m(\eta) = \frac{m_0}{1 - m_1\eta - m_2\eta^2 - \ldots}. \tag{11}$$

Подставляя (11) и (9) в (8), имеем

$$F = F_0 - \frac{NkTm_0}{1 - m_1\eta - m_2\eta^2 - \ldots}\ln(1 - y\eta). \tag{12}$$

Сопоставляя (12) с вириальным разложением (1) при учете (2)–(7) и (10), получим

$$m_0 = B_2/y,$$
$$m_1 = (B_3 - m_0y^2)/2B_2,$$
$$m_2 = (B_4 - m_0y^3)/3B_2 - B_3m_1/2B_2, \tag{13}$$
$$m_3 = (B_5 - m_0y^4)/4B_2 - B_4m_1/3B_2 - B_3m_2/2B_2,$$
$$\ldots\ldots\ldots$$

Соотношения (13) позволяют полностью определить свободную энергию системы из (12). Для случая $\alpha = 1$ выражения (12) и (13) переходят в соответствующие выражения для системы твердых сфер.

2. Уравнение состояния

Определив свободную энергию системы, нетрудно вычислить сжимаемость Z:

$$Z = \frac{pV}{NkT} = -\frac{V}{NkT}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \tag{14}$$
$$= \frac{m_0\eta}{(1-y\eta)(1-m_1\eta-m_2\eta^2-m_3\eta^3-\ldots)} -$$
$$- \frac{m_0\eta(m_1+2m_2\eta+3m_3\eta^2+\ldots)\ln(1-y\eta)}{(1-m_1\eta-m_2\eta^2-m_3\eta^3-\ldots)^2}.$$

До настоящего времени наиболее широко использовались для описания уравнения состояния систем несферических твердых тел соотношения из работы [4]:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + (1+3\alpha)\eta \times \tag{15}$$
$$\times \left[\frac{1}{1-\eta} + \frac{3\alpha(1+\alpha)\eta}{(1+3\alpha)(1+\eta)^2} + \frac{\alpha^2\eta^2(7-2\eta)}{3(1+3\alpha)(1-\eta)^3}\right]$$

и из работы [1]:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + (1+3\alpha)\eta\left[\frac{1-\gamma_1\eta+\gamma_2\eta^2}{(1-\eta)^3}\right]. \tag{16}$$

Здесь

$$\gamma_1 = 3 - \frac{1-6\alpha+3\alpha^2}{1+3\alpha},$$
$$\gamma_2 = 3 - \frac{2+[21-(B_4/v_0{}^3)_{\mathrm{rs}}]\alpha+7\alpha^2}{1+3\alpha}.$$

Хотя эти соотношения достаточно точно воспроизводят выражения для сжимаемости, они не дают точных значений всех пяти известных в настоящее время вириальных коэффициентов для систем несферических твердых тел.

Найденное автором выражение для сжимаемости (14) точно воспроизводит известные вириальные коэффициенты, т. е. является асимптотически точным (учет новых известных вириальных коэффициентов может быть осуществлен по той же схеме). Оно также приводит к хорошему соответствию с данными численного эксперимента. В табл. 2 приведены данные для сжимаемости, полученные из (14) для вытянутых сфероцилиндров (Z_1), а также вычисленные по вириальному разложению при учете пяти вириальных коэффициентов (Z_{v}):

$$Z_{\mathrm{v}} = 1 + B_2\eta + B_3\eta^2 + B_4\eta^3 + B_5\eta^4. \tag{17}$$

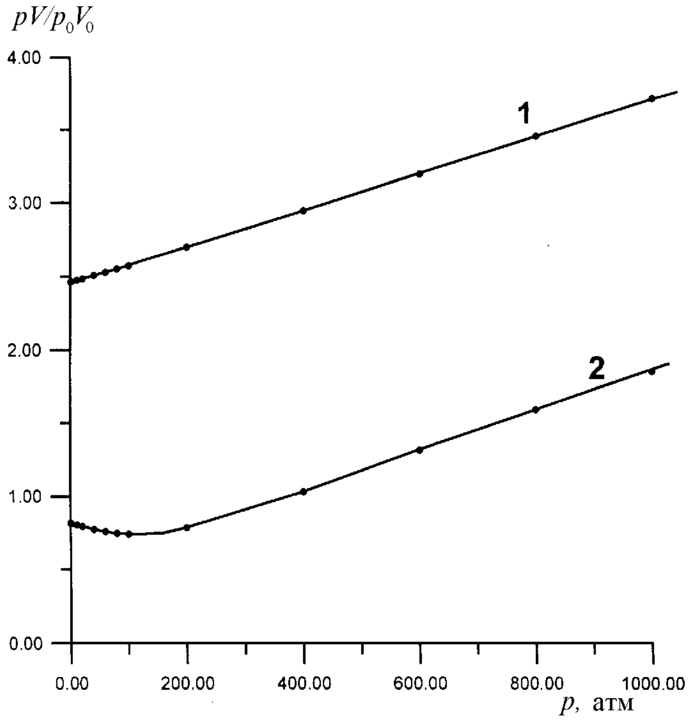
Расчет согласно (14) проводился также при учете пяти вириальных коэффициентов, а значение y для упрощения вычислений выбиралось равным значению для системы твердых сфер (использование точного значения для y приводит к несущественному изменению, но его вычисление для ряда несферических твердых тел создает определенные сложности). Сравнение ведется с данными численного эксперимента (Z_0) для двух значений параметра несферичности λ (отношение максимального к минимальному размеру сфероцилиндра) [4]. Непосредственно видно существенное улучшение сходимости для сжимаемости, найденной из соотношения (14), по сравнению с вириальным разложением (17).

Используем теперь систему несферических твердых тел в качестве базовой модели для построения статистической термодинамики двухатомных молекул. Асимптотически точная термодинамическая теория возмущений [7] дает следующее выражение для сжимаемости двухатомных молекул:

$$\tilde{Z} = Z + NkTm\frac{b_2y+2b_3y^3+3b_4y^3}{1-b_2y-b_3y^2-b_4y^3}. \tag{18}$$

Таблица 2

λ	η	Z_0	Z_1 (14)	Z_{v} (17)
2,0	0,20	$2,69\pm0,11$	2,66	2,64
	0,2454	$3,23\pm0,10$	3,38	3,32
	0,30	$4,48\pm0,07$	4,52	4,35
	0,3351	$5,53\pm0,14$	5,49	5,18
	0,3879	$7,44\pm0,15$	7,42	6,67
	0,40	$8,2\pm0,20$	7,97	7,07
	0,4460	$10,74\pm0,24$	10,53	8,76
	0,50	$15,20\pm0,20$	14,96	11,19
	0,5096	$16,80\pm0,90$	15,98	11,68
3,0	0,20	$3,07\pm0,03$	3,05	3,03
	0,2676	$4,53\pm0,23$	4,45	4,36
	0,30	$5,40\pm0,13$	5,33	5,16
	0,3058	$5,52\pm0,28$	5,51	5,32
	0,3474	$6,84\pm0,34$	6,97	6,58
	0,35	$7,17\pm0,11$	7,07	6,66
	0,3927	$8,99\pm0,45$	9,02	8,22
	0,40	$9,96\pm0,10$	9,43	8,53
	0,45	$13,00\pm0,16$	12,69	10,82
	0,50	$18,00\pm0,40$	17,38	13,60
	0,54	$23,33\pm0,37$	22,80	16,23



Здесь Z — сжимаемость несферических твердых сфер, определяемая соотношением (14), b_i находятся по первым известным четырем вириальным коэффициентам для системы двухатомных молекул [7], $m = z/2, z = 12$ — эффективное число ближайших соседей [5]. Параметры потенциала несферических твердых сфер найдем из вариационного принципа Боголюбова, а потенциал взаимодействия для двухатомных молекул возьмем из работы [8]. На рисунке приведен график зависимости величины $pv/(p_0V_0)$ от давления p (в физических атмосферах) для молекул азота при $T_1 = 223,15$ К (кривая *1*) и $T_2 = 673,15$ К (кривая *2*). (Здесь p_0 и V_0 — нормальные давление и объем соответственно [9].) Расчеты велись по формуле (18), которая позволяет по данным p и T определить объем системы, а значит, и величину $pV/(p_0V_0)$. Экспериментальные данные обозначены точками. Получено согласие теоретических и экспериментальных данных в пределах точности эксперимента.

Заключение

Полученное в данной работе асимптотически точное выражение для свободной энергии системы несферических молекул в приближении твердых тел (12) позволяет описать данные численного эксперимента с высокой степенью точности. Для оптимального использования данного подхода необходимо, как и в случае твердых сфер, иметь значения не менее четырех первых вириальных коэффициентов. В этом случае обеспечивается возможность количественного описания всех термодинамических величин таких систем. Как показали расчеты, модель несферических твердых тел может быть эффективно использована в качестве базовой системы для двухатомных молекул.

Литература

1. *Song Y., Mason E.A.* // Phys. Rev. 1990. **A41**. P. 3121.
2. *Calleja M., Rickayzen G.* // Phys. Rev. Lett. 1995. **74**. P. 4452.
3. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961 (*Hirschfelder J.O., Curtiss Ch. F., Bird R.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N. Y.; L., 1954).
4. *Boublik T., Nezbeda I.* // Coll. Czechos. Chem. Comm. 1986. **51**. P. 2301.
5. *Николаев П.Н.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. № 5. С. 21 (Moscow University Phys. Bull. 1995. No. 5. P. 19).
6. *Kihara T., Myoshi K.* // J. Stat. Phys. 1975. **13**. P. 337.
7. *Базаров И.П., Николаев П.Н., Щурова Е.В.* // Журн. физ. химии. 1998. **72**, № 3. С. 404.
8. *Зыков Н.А., Севастьянов Р.М., Чернявская Р.А.* // Инж.-физ. журн. 1984. **47**, № 1. С. 108.
9. Таблицы физических величин. М., 1976.

Поступила в редакцию
20.03.98