

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра физической химии

А.В. ЛЕВАНОВ, Э.Е. АНТИПЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СТАТИСТИЧЕСКИМИ
МЕТОДАМИ. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ.
ЖИДКОСТИ. ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

МОСКВА 2006

Рецензент: Доктор химических наук, профессор М.В.Коробов

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии
Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Вопросы и замечания направляйте по адресу электронной почты

levanov@kge.msu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| 1. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ .. | 2 |
| 1.1. ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СО ВТОРЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ | 2 |
| 1.2. ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ | 5 |
| <i>Задача 1.</i> Оценка вириальных коэффициентов и расчеты по вириальному уравнению состояния | 6 |
| 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ | 8 |
| 2.1. ОБЩИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ | 8 |
| 2.2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ | 10 |
| Основные сведения относительно теплоемкости твердых тел..... | 10 |
| Теплоемкость твердых тел при низких и высоких температурах согласно статистической теории..... | 10 |
| Зависимость теплоемкости от температуры | 11 |
| Теория теплоемкости Эйнштейна | 11 |
| Теория теплоемкости Дебая..... | 12 |
| <i>Задача 2.</i> Расчет теплоемкости твердых тел по Дебаю | 14 |
| 3. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ | 16 |
| 3.1. РЕШЕТОЧНАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТИ | 16 |
| Общие сведения о статистических теориях жидкости | 16 |
| Решеточная теория жидкости (теория свободного объёма)..... | 17 |
| Коллективная энтропия | 18 |
| 3.2. РЕШЕТОЧНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ. СТРОГО РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ... .. | 19 |
| Основные положения | 19 |
| Сумма по состояниям строго регулярного раствора | 20 |
| Идеальный раствор согласно решеточной теории..... | 22 |
| Энергия Гельмгольца смешения строго регулярного раствора..... | 23 |
| 3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОГО РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ. .. | 25 |
| <i>Задача 3.</i> Функции смешения | 25 |
| <i>Задача 4.</i> Избыточные функции | 26 |
| <i>Задача 5.</i> Химические потенциалы и коэффициенты активности..... | 26 |
| Условия существования и расслаивание | 27 |
| <i>Задача 6.</i> Диаграмма состояния | 28 |
| 3.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ СТРОГО РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ..... | 30 |
| <i>Задача 7.</i> Определение коэффициентов активности, избыточных функций и энергии взаимнообмена раствора циклогексана и четыреххлористого углерода..... | 30 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 34 |
| 1. ПРИВЕДЕННЫЕ ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ, РАССЧИТАННЫЕ ИСХОДЯ ИЗ ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРДА-ДЖОНСА 6-12 | 34 |
| 2. ФУНКЦИЯ ДЕБАЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА | 36 |
| ЛИТЕРАТУРА | 37 |

1. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

В теории реальных газов уравнение состояния играет центральную роль. Связано это с тем, что оно позволяет определить все свойства реального газа с помощью только термодинамических соотношений, если известны свойства соответствующего идеального газа. Задача же определения свойств идеального газа является решенной.

Единственным уравнением состояния, которое может быть строго выведено теоретически с помощью статистической механики, является вириальное уравнение состояния. Известны две его формы (для 1 моль газа):

$$pV = RT(1 + B/V + C/V^2 + \dots),$$

$$pV = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots),$$

где B (B'), C (C'), ... - второй, третий, ... вириальные коэффициенты. Для чистых газов вириальные коэффициенты являются функциями только температуры. Учет парного взаимодействия молекул приводит ко второму вириальному коэффициенту, учет тройного взаимодействия – к третьему, и т.д. Коэффициенты различных форм вириального уравнения связаны соотношениями

$$B' = B/RT,$$

$$C' = (C - B^2)/(RT)^2.$$

1.1. ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СО ВТОРЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ

При описании свойств не очень плотных реальных газов, хорошие результаты дает уравнение, в котором учитывается только второй вириальный коэффициент

$$pV = RT(1 + B/V),$$

$$pV = RT + Bp.$$

Выведем это уравнение методами статистической физики.

Уравнение состояния выводится из соотношения

$$p = kT \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right|_T, \quad (1.1.1)$$

где Z – сумма по состояниям системы. Общее выражение суммы по состояниям газа, состоящего из N одинаковых частиц, занимающих объём V , имеет вид

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3N/2}}{N! h^{3N}} \cdot Z_{\text{конф}} \cdot Q_{\text{вн}}^N. \quad (1.1.2)$$

Конфигурационный интеграл дается выражением

$$Z_{\text{конф}} = \underbrace{\int \dots \int}_{3N} \exp\left(- \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N, \quad (1.1.3)$$

причем пределы интегрирования ограничены объёмом V системы. Как обычно, потенциальную энергию мы представляем в виде суммы парных взаимодействий.

Из всех сомножителей выражения (1.1.2), только конфигурационный интеграл зависит от объёма, и поэтому соотношение (1.1.1) преобразуется к виду

$$p = kT \left. \frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right|_T, \quad (1.1.4)$$

исходя из которого мы и выведем уравнение состояния.

Для упрощения выкладок, рассмотрим реальный газ, состоящий из сферических частиц. Для такого газа, потенциальная энергия взаимодействия есть функция только взаимных расстояний между частицами.

Сначала произведем алгебраические преобразования. Запишем конфигурационный интеграл в виде

$$Z_{\text{конф}} = V^N \frac{1}{V^N} \int_{\dots} \int_{3N} \exp\left(-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}\right) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N,$$

и подставим в соотношение (1.1.4). Получим

$$p = \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[\frac{1}{V^N} \int_{\dots} \int_{3N} e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N \right].$$

Прибавим и вычтем из подынтегрального выражения единицу:

$$p = \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[1 + \frac{1}{V^N} \int_{\dots} \int_{3N} \left\{ e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}} - 1 \right\} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N \right]. \quad (1.1.5)$$

Выражение (1.1.5) позволяет получить вириальное уравнение состояния реального газа в общем виде. Мы рассмотрим приближенный вывод, который приводит к уравнению, содержащему только второй вириальный коэффициент¹.

Следуя Ландау и Лифшицу (1995), воспользуемся следующим приемом.

Наряду с тем, что мы рассматриваем достаточно разреженный газ, будем считать, что его количество достаточно мало, так что в газе одновременно сталкивается не более одной пары частиц. На общность получаемых результатов это предположение не влияет.

Взаимодействие между частицами газа не очень мало только тогда, когда частицы находятся очень близко друг к другу, т.е. практически сталкиваются. Только в этом случае подынтегральное выражение в формуле (1.1.5) заметно отличается от нуля. Согласно сделанному предположению, условию близости (при котором подынтегральное выражение отлично от нуля) может одновременно удовлетворять не более одной пары частиц. Эту пару можно выбрать из N частиц $N(N-1)/2 \cong N^2/2$ способами. Интеграл в выражении (1.1.5) будет равен интегралу, обусловленному взаимодействием только одной пары, умноженному на число всех вариантов образования пар:

$$\int_{\dots} \int_{3N} \left\{ e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}} - 1 \right\} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N =$$

¹ В приближенном выводе, необходимо сделать два допущения. Это, во-первых, приравнение

$$\int_{\dots} \int_{3N} \left\{ e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{U_{ij}}{kT}} - 1 \right\} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N = \frac{N^2}{2} \int_{\dots} \int_{3N} \left\{ e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1 \right\} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N,$$

выражению (1.1.6); во-вторых, предположение о малости $\frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1 \right\} 4\pi r^2 dr$ по сравнению

$$\text{с } 1, \text{ т.е. приравнение } \ln \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1 \right\} 4\pi r^2 dr \right] = \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1 \right\} 4\pi r^2 dr.$$

Согласно Майеру (Майер, Гепперт-Майер, 1952), эти допущения ничем не обоснованы, но получающиеся ошибки случайно компенсируют друг друга. В настоящем пособии, мы придерживаемся приближенного вывода, приводящегося в учебнике Ландау и Лифшица (1995). По сути, их вывод совпадает с выводом Майера, однако указанные два допущения обосновываются.

$$= \frac{N^2}{2} \underbrace{\int \dots \int}_{3N} \{e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1\} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dz_N = \quad (1.1.6)$$

$$= \frac{N^2}{2} V^{N-2} \iint \{e^{-\frac{U_{12}}{kT}} - 1\} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 = \quad (1.1.7)$$

$$= \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int_0^\infty \{e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1\} 4\pi r^2 dr. \quad (1.1.8)$$

При переходе от (1.1.6) к (1.1.7) интегрирование по координатам 3, ..., N частиц дало V^{N-2} . При получении выражения (1.1.8), мы воспользовались тем, что потенциальная энергия взаимодействия двух сферических частиц U_{12} зависит только от взаимного расстояния между ними. Поэтому задачу о взаимодействии двух частиц с координатами $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ можно свести к задаче о взаимодействии одной частицы и центра масс, причем энергия взаимодействия будет зависеть только от расстояния до центра масс r . По координатам центра масс можно проинтегрировать, что и привело к появлению дополнительного множителя V в выражении (1.1.8). Соотношение (1.1.5) для давления примет вид

$$p = \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[1 + \frac{1}{V^N} \frac{N^2}{2} V^{N-1} \int_0^\infty \{e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1\} 4\pi r^2 dr \right] =$$

$$= \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \{e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1\} 4\pi r^2 dr \right]. \quad (1.1.9)$$

Для дальнейших преобразований, воспользуемся ещё раз допущениями о том, что газ разреженный (N/V мало), и его количество N мало. Тогда величина

$$\frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \{e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1\} 4\pi r^2 dr$$

является малой, а логарифм в выражении (1.1.9) можно

разложить в ряд Маклорена, и ограничиться первым членом разложения ($\ln(1+x) \cong x$):

$$p = \frac{NkT}{V} + kT \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \{e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1\} 4\pi r^2 dr \right].$$

Дифференцируя по объёму, получаем уравнение состояния:

$$p = \frac{NkT}{V} - kT \frac{N^2}{2V^2} \int_0^\infty \{e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1\} 4\pi r^2 dr. \quad (1.1.10)$$

Обозначим

$$B = B(T) = -\frac{N_A}{2} \int_0^\infty \{e^{-\frac{U_{12}(r)}{kT}} - 1\} 4\pi r^2 dr \quad (1.1.11)$$

– второй вириальный коэффициент, являющийся функцией температуры.

Для n моль газа, вириальное уравнение состояния (1.1.10) имеет вид

$$p = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{n}{V} B(T) \right\},$$

для 1 моль –

$$p = \frac{RT}{V} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V} \right\}.$$

1.2. ЧИСЛЕННАЯ ОЦЕНКА ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Вириальные коэффициенты можно рассчитать, если известна зависимость энергии парного взаимодействия от координат частиц. Принципиальных затруднений эта задача не встречает, однако технически достаточно сложна. Так же, как и в предыдущем разделе, для ознакомления с проблемой мы рассмотрим простой случай, когда частицы являются сферически симметричными, и энергия взаимодействия зависит только от расстояния между ними.

При вычислении вириальных коэффициентов неполярных молекул широко используется потенциал взаимодействия Леннарда-Джонса 6–12 (рис.1):

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.2.1)$$

где ε – минимальная энергия взаимодействия молекул, соответствующая состоянию равновесия, σ – диаметр соударения молекул. Значения параметров ε и σ для различных молекул приведены в справочниках.

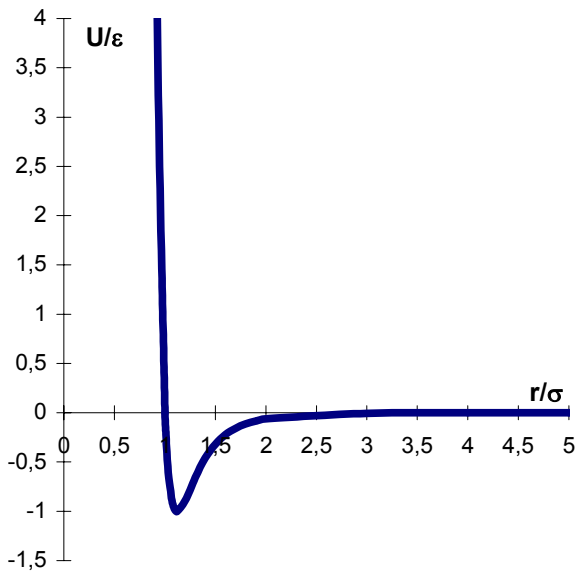


Рис.1. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия от межмолекулярного расстояния согласно потенциалу Леннарда-Джонса 6-12.

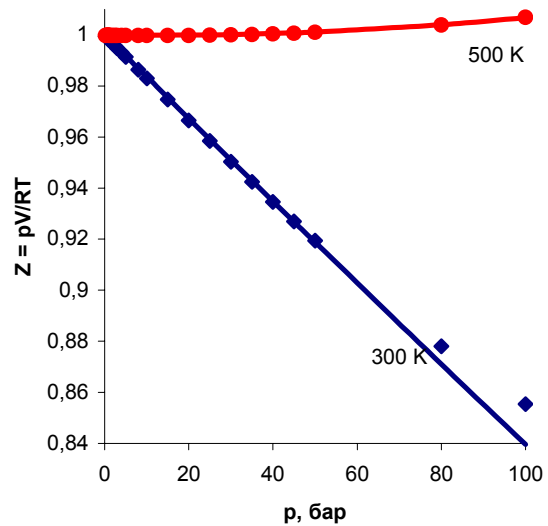


Рис.2. Зависимость фактора сжимаемости метана от давления при температурах 300 и 500 К. Линии рассчитаны по вириальному уравнению с тремя коэффициентами, точки – на основе справочных данных.

Подставляя выражение потенциальной энергии взаимодействия (1.2.1) в формулу для расчета второго вириального коэффициента (1.1.11), получаем

$$\begin{aligned} B &= -2\pi N_A \int_0^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{4\varepsilon}{kT} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right) - 1 \right\} r^2 dr = \\ &= -\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A \int_0^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{4\varepsilon}{kT} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right) - 1 \right\} d\left(\frac{r}{\sigma} \right)^3. \end{aligned}$$

Введем *приведенный вириальный коэффициент*²

$$B^* = B / \left(\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A \right),$$

приведенную температуру

² По смыслу величина $\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N_A$ (учетверенный собственный объем молекулы) является постоянной b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

$$T^* = kT/\varepsilon,$$

и новую переменную интегрирования

$$y = \left(\frac{r}{\sigma}\right)^3.$$

Выражение приведенного второго вириального коэффициента примет вид

$$B^* = - \int_0^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{4}{T^*}[y^{-4} - y^{-2}]\right) - 1 \right\} dy.$$

Расчет интеграла в этой формуле весьма сложен. Конечный результат имеет вид

$$\begin{aligned} B^* &= \left(\frac{4\varepsilon}{kT}\right)^{\frac{1}{4}} \left[1,226 - 0,906 \left(\frac{4\varepsilon}{kT}\right)^{1/2} - 0,153 \frac{4\varepsilon}{kT} - 0,0378 \left(\frac{4\varepsilon}{kT}\right)^{3/2} - \right. \\ &\quad \left. - 0,0096 \left(\frac{4\varepsilon}{kT}\right)^2 - 0,0024 \left(\frac{4\varepsilon}{kT}\right)^{5/2} - \dots \right] = \\ &= (4/T^*)^{1/4} \left[1,226 - 0,906(4/T^*)^{1/2} - 0,153(4/T^*) - 0,0378(4/T^*)^{3/2} - \right. \\ &\quad \left. - 0,0096(4/T^*)^2 - 0,0024(4/T^*)^{5/2} - \dots \right]. \end{aligned}$$

Можно заметить, что приведенный вириальный коэффициент B^* зависит только от приведенной температуры $T^* = kT/\varepsilon$. Следующие приведенные вириальные коэффициенты ($C^* = C/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)^2$ и т.д.) также зависят только от T^* . Формулы зависимостей B^* и C^* от T^* не содержат каких-либо параметров, характеризующих конкретное вещество, т.е. для всех веществ одни и те же.

Если в вириальном уравнении $pV = RT(1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + \dots)$, которое для каждого вещества является индивидуальным, перейти к приведенным переменным $T^* = kT/\varepsilon$, $V^* = V/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)$, $p^* = p \cdot \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A / \varepsilon$, и приведенным вириальным коэффициентам $B^* = B/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)$, $C^* = C/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)^2$, то получится приведенное вириальное уравнение $p^*V^* = T^*(1 + B^*(T^*)/V^* + C^*(T^*)/(V^*)^2 + \dots)$, одинаковое для всех веществ. Таким образом, мы получили закон соответственных состояний.

Важно помнить, что перейти к приведенным вириальным коэффициентам и приведенному уравнению состояния можно только тогда, когда межмолекулярные взаимодействия описываются функцией одного и того же вида, зависящей только от двух индивидуальных параметров (в рассматриваемом случае это потенциал Леннарда-Джонса 6-12 с параметрами ε и σ). В общем случае, это не так, и закон соответственных состояний, вообще говоря, не имеет места.

Расчет вириальных коэффициентов по аналитическим формулам, соответствующим потенциалу Леннарда-Джонса, весьма сложен. Поэтому составлены универсальные (одинаковые для всех веществ) таблицы значений приведенных вириальных коэффициентов в зависимости от T^* . Эти таблицы даны в Приложении. На их основе, можно определить вириальные коэффициенты индивидуальных веществ, $B = B^*(T^*) \cdot \frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A$, $C = C^*(T^*) \cdot (\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)^2$, ..., если известны параметры ε и σ .

Задача 1. Оценка вириальных коэффициентов и расчеты по вириальному уравнению состояния. Условие. Для температур 300 и 500 K, определить второй и третий вириальные коэффициенты метана; с помощью вириального уравнения рассчитать зависимость фактора сжимаемости метана от давления и сравнить со справочными данными.

Решение. Воспользуемся универсальной зависимостью приведенных вириальных коэффициентов от приведенной температуры, рассчитанной с помощью потенциала Леннарда-Джонса 6-12 (табл. 4-5 в Приложении). Параметры потенциала Леннарда-Джонса для метана³ таковы: $\varepsilon/k = 148,6 \text{ K}$, $\sigma = 3,758 \text{ \AA}$. Исходя из табл.4-5, находим вириальные коэффициенты для температур, наиболее близких к 300 и 500 К:

| $T^* = kT/\varepsilon$ | $B^* = B/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)$ | $C^* = C/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)^2$ | $T, \text{ K}$ | $B, \text{ м}^3/\text{моль}$ | $C, \text{ м}^6/\text{моль}^2$ |
|------------------------|--|--|----------------|------------------------------|--------------------------------|
| 2 | -0,62762535 | 0,4371 | 297,2 | $-4,2013 \cdot 10^{-5}$ | $1,9586 \cdot 10^{-9}$ |
| 2,1 | -0,55063308 | 0,4226 | 312,06 | $-3,6859 \cdot 10^{-5}$ | $1,8936 \cdot 10^{-9}$ |
| 3,3 | -0,02913997 | 0,34177 | 490,38 | $-1,9506 \cdot 10^{-6}$ | $1,5314 \cdot 10^{-9}$ |
| 3,4 | -0,00428086 | 0,33894 | 505,24 | $-2,8656 \cdot 10^{-7}$ | $1,5187 \cdot 10^{-9}$ |

Коэффициенты B и C при 300 и 500 К оцениваем с помощью линейной интерполяции, коэффициенты B' и C' рассчитываем с помощью соотношений $B' = B/RT$, $C' = (C - B^2)/(RT)^2$:

| $T, \text{ K}$ | $B, \text{ м}^3/\text{моль}$ | $C, \text{ м}^6/\text{моль}^2$ | $B', \text{ Па}^{-1}$ | $C', \text{ Па}^{-2}$ |
|----------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 300 | $-4,1042 \cdot 10^{-5}$ | $1,9463 \cdot 10^{-9}$ | $-1,6454 \cdot 10^{-8}$ | $4,2098 \cdot 10^{-17}$ |
| 500 | $-8,7334 \cdot 10^{-7}$ | $1,5232 \cdot 10^{-9}$ | $-2,1008 \cdot 10^{-10}$ | $8,8091 \cdot 10^{-17}$ |

Для расчета зависимости фактора сжимаемости от давления, необходимо использовать вириальное уравнение в виде $pV = RT(1 + B'p + C'p^2)$. Фактор сжимаемости Z дается выражением $Z \equiv pV/RT = 1 + B'p + C'p^2$. На рис.2 представлены зависимости $Z(p)$, рассчитанные по вириальному уравнению (линии) и на основе справочных данных⁴ (точки).

При низких и средних давлениях, совпадение хорошее. При высоких давлениях, наблюдается расхождение, которое при дальнейшем росте давления существенно увеличивается. Для адекватного описания P - V - T свойств при высоких давлениях, необходимо учитывать большее число вириальных коэффициентов. ■

³ Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. Л.: Химия, 1982. С. 579.

⁴ U. Setzmann, W. Wagner / A New Equation of State and Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. 20(6). 1061-1155.

2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

2.1. ОБЩИЕ ВЫРАЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

В настоящем разделе рассматриваются твердые тела наиболее простого строения – одноатомные кристаллы, а также ионные кристаллы, состоящие из одноатомных ионов. В таких кристаллах существуют следующие типы внутреннего движения: колебания атомов (нейтральных или ионизованных) около положений равновесия – узлов кристаллической решетки, и движение электронов. Под колебаниями атомов и ионов подразумеваются колебания массивных по сравнению с электронами атомных ядер. Это позволяет приписать кристаллу потенциальную энергию, зависящую только от координат ядер (адиабатическое приближение). Вклад электронной составляющей, как правило, очень мал. Таким образом, основной вклад в термодинамические функции кристалла дают составляющие, обусловленные колебаниями атомных ядер (*решеточные составляющие*), которые мы и будем изучать.

Амплитуда колебаний тем больше, чем выше температура, но всегда существенно меньше, чем постоянная решетки. Когда амплитуда достигает некоторого критического значения, кристаллическая структура разрушается и начинается плавление. При понижении температуры амплитуда колебаний уменьшается, однако, согласно квантовой механике, и при абсолютном нуле атомы совершают «нулевые» колебания.

Будем рассматривать твердое тело как совокупность частиц, связанных упругими силами – совокупность связанных гармонических осцилляторов. В такой системе могут распространяться упругие волны разной длины. Распространение волн с длиной волны большей, чем межатомные расстояния (малые частоты колебаний), описывается так же, как распространение волн в сплошной упругой среде. При больших частотах начинает проявляться дискретная структура кристалла и сказываются квантовые эффекты.

В N -атомном кристалле существует $3N-6 \cong 3N$ ($N \sim 6 \cdot 10^{23}$) колебательных степеней свободы. Любое колебательное движение атомов в кристалле можно представить в виде суперпозиции простейших колебаний, называемых *нормальными колебаниями*. Обозначим их частоты ν_1, \dots, ν_{3N} . Нормальные колебания являются независимыми одномерными гармоническими осцилляторами, их число равно $3N-6 \cong 3N$. Полная энергия колебательного движения равна сумме энергий входящих в него нормальных колебаний. Каждое нормальное колебание включает в себя движение всех атомов кристалла. В кристалле могут одновременно существовать все возможные нормальные колебания, причем каждое протекает так, как если бы остальных не было вовсе.

Исходя из выражения для энергии одномерного гармонического осциллятора, энергия микросостояния одноатомного кристалла дается выражением

$$U(\nu_1, \dots, \nu_{3N}) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i(\nu_i + 1/2) = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i/2 + \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i\nu_i,$$

где U_0 – энергия всех атомов в положении равновесия, ν_1, \dots, ν_{3N} – колебательные квантовые числа нормальных колебаний, $\sum_{i=1}^{3N} h\nu_i/2$ – энергия нулевых колебаний ($\nu_i =$

0), $\sum_{i=1}^{3N} h\nu_i \nu_i$ – колебательная энергия кристалла, отсчитываемая от нулевого

колебательного уровня (нулевой энергии $U_0 + \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i/2$). В дальнейшем изложении мы будем отсчитывать энергию именно от этого уровня⁵, так что выражение энергии примет вид

$$U(\nu_1, \dots, \nu_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i \nu_i.$$

Нормальные колебания независимы, поэтому, вследствие свойства мультипликативности, сумма по состояниям системы Z разбивается на произведение сумм по состояниям отдельных нормальных колебаний q_i :

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \sum_{\nu_i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu_i \nu_i}{kT}\right) = \prod_{i=1}^{3N} q_i,$$

где

$$q_i = \sum_{\nu_i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{h\nu_i \nu_i}{kT}\right).$$

Так как атомы в кристалле не могут свободно двигаться (нормальные колебания локализованы), делить на $N!$ не нужно.

Выражение суммы по состояниям q_i является бесконечной убывающей геометрической прогрессией, поэтому

$$q_i = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)},$$

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}.$$

Имея выражение суммы по состояниям, можно определить все термодинамические свойства системы. В соответствии с основным соотношением $F = -kT \ln Z$, энергия Гельмгольца кристалла (обусловленная колебаниями атомов) равна

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)} =$$

$$= kT \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right).$$

Продифференцируем сумму по состояниям системы по температуре:

$$\left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right|_V = -\frac{d}{dT} \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\frac{h\nu_i}{kT^2} \cdot \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}.$$

Внутреннюю энергию определим с помощью соотношения

⁵ Нулевая энергия входит в выражения F , U , G , H .

$$\begin{aligned}
 U &= kT^2 \left. \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right|_V = kT^2 \sum_{i=1}^{3N} \frac{\frac{h\nu_i}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)} = \\
 &= \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1}. \quad (2.1.1)
 \end{aligned}$$

Аналогично можно вывести выражения и для других термодинамических величин.

Для практических расчетов, в полученных выражениях необходимо провести суммирование по всем $3N$ (где $N \sim 6 \cdot 10^{23}$) нормальным колебаниям. Именно эта процедура и представляет сложности. Понятно, что определить столь большое число частот колебаний в принципе невозможно. Поэтому рассматривают функцию распределения числа колебаний по частотам, а относительно её вида используют различные допущения.

2.2. ТЕПЛОЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Основные сведения относительно теплоемкости твердых тел. Для твердых тел при невысоких температурах, теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении близки друг к другу:

$$C_P \cong C_V.$$

Согласно третьему закону термодинамики, при абсолютном нуле теплоемкость всех тел равна нулю:

$$C_V \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0.$$

Существуют два эмпирических закона о теплоемкости твердых тел. Для большинства твердых тел, при низких температурах теплоемкость пропорциональна температуре в третьей степени (закон кубов Дебая)⁶:

$$C_V = \text{const} \cdot T^3.$$

Мольная теплоемкость большинства одноатомных кристаллов при комнатной температуре равна $3R$ (закон Дюлонга-Пти)⁷:

$$C_V \approx 3R.$$

Теплоемкость твердых тел при низких и высоких температурах согласно статистической теории. Будем исходить из выражения внутренней энергии твердого тела (2.1.1).

При $T \rightarrow 0$, $\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \rightarrow \infty$, поэтому $U \rightarrow 0$, а следовательно, и $C_V \rightarrow 0$. Учет нулевой энергии не изменит результата, поскольку она не зависит от температуры и при дифференцировании обратится в нуль.

В случае высоких температур ($T \rightarrow \infty$), $\frac{h\nu_i}{kT} \rightarrow 0$, поэтому экспоненту в выражении внутренней энергии можно разложить в ряд Маклорена и ограничится

⁶ Теплоемкость некоторых металлов при очень низких температурах пропорциональна T , что обусловлено электронной составляющей.

Пропорциональность теплоемкости T^3 имеет место только для кристаллов трехмерной структуры (таких кристаллов большинство). Для кристаллов с двумерной структурой (напр., графит) теплоемкость при низких температурах пропорциональна T^2 , с одномерной – T .

⁷ Исключения: бериллий, бор, алмаз.

первым членом разложения: $\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) \cong 1 + \frac{h\nu_i}{kT}$. Выражение внутренней энергии примет вид:

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right) - 1} \cong \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\frac{h\nu_i}{kT}} = \sum_{i=1}^{3N} kT = 3NkT.$$

Теплоемкость

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk,$$

в расчете на 1 моль,

$$C_V = 3R.$$

Таким образом, мы получили закон Дюлонга-Пти. Отметим, что в рассматриваемом нами гармоническом приближении величина $3R$ является верхним пределом теплоемкости твердых тел.

Зависимость теплоемкости от температуры. Для нахождения значений теплоемкости во всей области температур, необходимо произвести суммирование в исходном выражении внутренней энергии (2.1.1). Для этого надо оценить функцию распределения числа нормальных колебаний по частотам.

Наиболее простое предположение состоит в том, что частота всех $3N$ нормальных колебаний одна и та же (**теория теплоемкости Эйнштейна**). Обозначим эту частоту ν_E . Выражение внутренней энергии примет вид

$$U = \frac{3Nh\nu_E}{\exp\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right) - 1}.$$

Дифференцируя по температуре, получаем выражение теплоемкости

$$C_V = 3Nk \left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right) - 1\right)^2}.$$

При использовании полученной формулы C_V , частота ν_E является эмпирическим параметром, определяемым из требования наименьшего расхождения результатов расчета и эксперимента. Так как формула C_V по Эйнштейну является следствием общего выражения U (2.1.1), в пределе низких и высоких температур она дает те же результаты, что и в общем случае ($C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$; $C_V \cong 3R$ при $T \rightarrow \infty$). В области промежуточных температур, характер зависимости $C_V(T)$, рассчитанный по формуле Эйнштейна, не совпадает с экспериментом. В частности, формула Эйнштейна не совпадает с законом кубов Дебая при достаточно низких температурах.

В общем случае, функция распределения числа колебаний по частотам⁸ $g(\nu)$ имеет сложный характер (рис.3) и для каждого типа кристаллов индивидуальна. Однако колебания низкой частоты (акустические), наблюдающиеся во всех твердых веществах, имеют один и тот же вид функции $g(\nu)$ – для акустических колебаний

⁸ Функция распределения числа колебаний по частотам – это такая функция $g(\nu)$, что интеграл

$\int_{\nu_1}^{\nu_2} g(\nu) d\nu$ равен числу колебаний с частотами в диапазоне от ν_1 до ν_2 .

функция распределения числа колебаний по частотам пропорциональна квадрату частоты:

$$g(\nu) = \text{const} \cdot \nu^2. \quad (2.2.1)$$

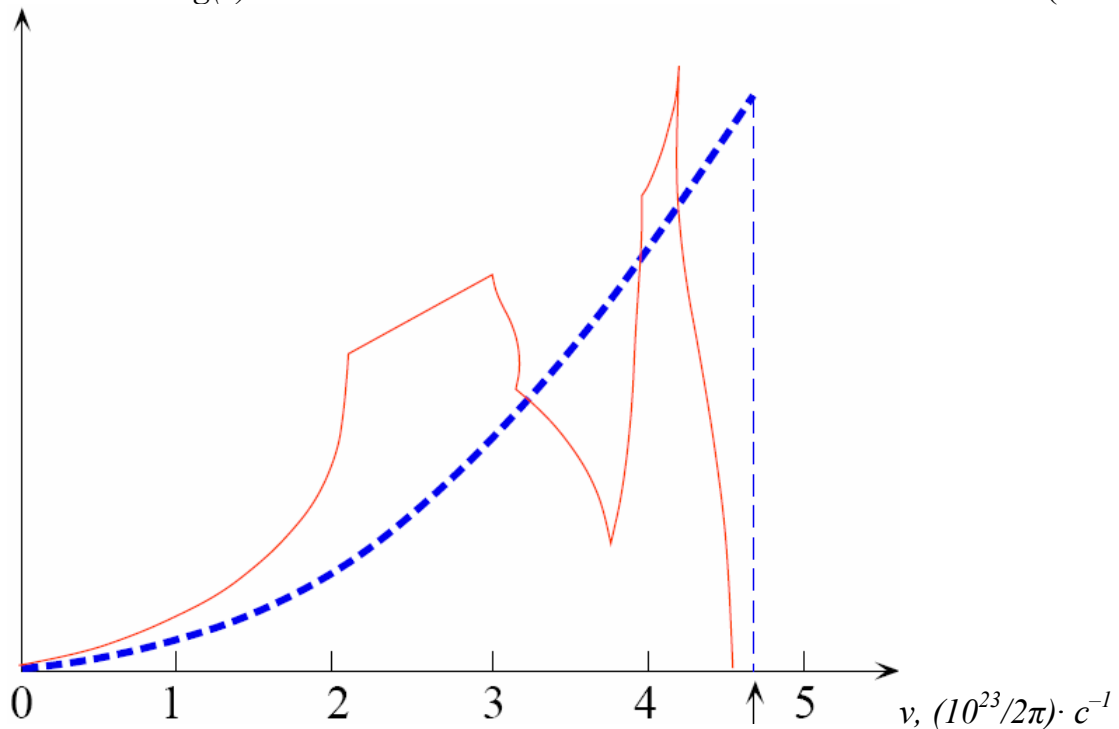


Рис. 3. Функция распределения числа колебаний по частотам $g(\nu)$ для меди. Сплошная линия – зависимость, полученная из экспериментов по рассеянию нейтронов; пунктирная линия – аппроксимация по Дебаю⁹.

Теория теплоемкости Дебая. Реальная функция $g(\nu)$ аппроксимируется выражением (2.2.1), т.е. полагается, что

$$g(\nu) = \begin{cases} \text{const} \cdot \nu^2 & \text{при } \nu \leq \nu_{\max} \\ 0 & \text{при } \nu > \nu_{\max} \end{cases}. \quad (2.2.2)$$

Частота ν_{\max} выбирается из условия того, что общее число колебаний должно быть равно $3N$ (условие нормировки):

$$\int_0^{\nu_{\max}} g(\nu) d\nu = 3N. \quad (2.2.3)$$

Из условия (2.2.3) следует, что

$$\text{const} = \frac{9N}{\nu_{\max}^3},$$

где N – число атомов в кристалле.

Разница между частотами соседних нормальных колебаний весьма мала – нормальные колебания образуют квазинепрерывный спектр. Поэтому в общем выражении для внутренней энергии (2.1.1) заменим суммирование интегрированием, а затем воспользуемся интерполяционной формулой Дебая (2.2.2):

$$U = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\exp(\frac{h\nu_i}{kT}) - 1} = \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu}{\exp(\frac{h\nu}{kT}) - 1} g(\nu) d\nu =$$

⁹ S.O. Kasap. Principles of Electronic Materials and Devices. McGraw-Hill, 2002; <http://Materials.USask.Ca>.

$$= \frac{9N}{v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{h\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu. \quad (2.2.4)$$

Преобразуем выражение (2.2.4):

$$U = \frac{9N(kT)^4}{v_{\max}^3 h^3} \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{kT}} \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \quad (2.2.5)$$

Переменную интегрирования обозначим

$$y = \frac{h\nu}{kT}.$$

Введем *характеристическую температуру Дебая*

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}.$$

В новых переменных, выражение (2.2.5) будет иметь вид

$$U = 3NkT \cdot 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^3}{e^y - 1} dy.$$

Окончательное выражение внутренней энергии кристалла в расчете на 1 моль, согласно теории Дебая, таково

$$U = 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^3}{e^y - 1} dy. \quad (2.2.6)$$

Интеграл в формуле (2.2.6) нельзя взять в элементарных функциях, однако возможно численное интегрирование. Функция

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^3}{e^y - 1} dy$$

называется *функцией Дебая*. Таблица её значений дана в Приложении (табл.6).

Согласно Дебаю, параметр θ_D непосредственно выражается через скорости звука, и следовательно, через упругие характеристики твердого тела. Однако оказалось, что более точное описание экспериментальных зависимостей $C_V(T)$ достигается, если рассматривать характеристическую температуру Дебая θ_D как эмпирический параметр, который подбирается из условия наилучшего совпадения теории и эксперимента. Значения температуры Дебая некоторых веществ приведены ниже:

| В-во | Na | Be | Mg | C (алмаз) | Si | Ge | Fe | Cu | Pb | W |
|----------------------|-----|------|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|----|-----|
| $\theta_D, \text{К}$ | 150 | 1000 | 318 | 1860 | 625 | 360 | 420 | 315 | 88 | 310 |

Выражение для теплоемкости кристалла можно получить, проинтегрировав (2.2.6) по температуре:

$$C_V = 3R \cdot \left\{ 12 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^3}{e^y - 1} dy - \frac{3\theta_D}{T} \right\} =$$

$$= 3R \cdot \left\{ 4D \left(\frac{T}{\theta_D} \right) - \frac{3 \frac{\theta_D}{T}}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \right\}. \quad (2.2.7)$$

Следует отметить, что температурные зависимости внутренней энергии (2.2.6) и теплоемкости (2.2.7) от *приведенной температуры* T/θ_D являются универсальными, одинаковыми для всех веществ. Индивидуальность вещества отражена в различных значениях θ_D .

Зависимость теплоемкости от температуры согласно теории Дебая показана на рис. 4. При высоких температурах ($T \gg \theta_D$), она достигает предельного значения $3R$.

Исследуем поведение теплоемкости при низких температурах ($T \ll \theta_D$). Верхний предел интегрирования в формуле (2.2.6) стремится к бесконечности: $\theta_D/T \rightarrow \infty$. Подынтегральная функция в (2.2.6) является непрерывной и стремится к нулю при стремлении аргумента к бесконечности. Поэтому, при $\theta_D/T \rightarrow \infty$, интеграл в формуле (2.2.6) является конечным числом¹⁰. Объединяя значения всех не зависящих от температуры постоянных в множитель $const_1$, получаем, что при низких температурах

$$U = const_1 \cdot T^4. \quad (2.2.8)$$

Дифференцируя (2.2.8) по температуре, получаем закон кубов Дебая:

$$C_V = const_2 \cdot T^3.$$

Таким образом, теория Дебая правильно описывает поведение теплоемкости твердых тел при низких температурах. Это связано с тем, что при низких температурах значимы колебания с малой энергией – акустические – как раз те, на которых основана интерполяционная формула Дебая.

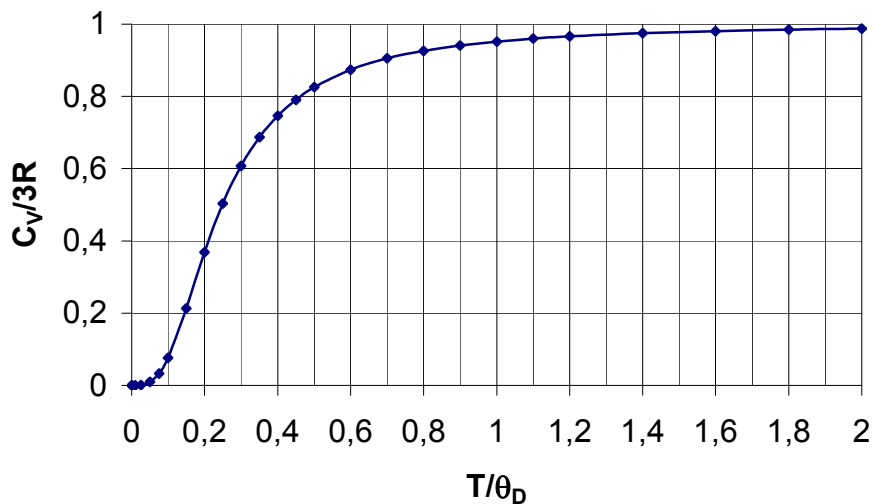


Рис. 4. Дебаевская зависимость теплоемкости от температуры.

Задача 2. Расчет теплоемкости твердых тел по Дебаю. Условие. Используя формулу Дебая (2.2.7), рассчитать температурную зависимость теплоемкостей меди и вольфрама. Результаты сравнить со справочными данными.

¹⁰ $\int_0^{\infty} \frac{y^3}{e^y - 1} dy = \frac{\pi^4}{15}$, поэтому при низких температурах $C_V = 3R \frac{12\pi^4}{15} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$.

Решение. Согласно формуле (2.2.7), зависимость теплоемкости C_V от приведенной температуры T/θ_D одинакова для всех твердых тел. Таблица этой зависимости приведена в Приложении (табл.6). Индивидуальные свойства твердого тела отражены в значениях характеристической температуры θ_D , которая для разных веществ различна. Чтобы найти температурную зависимость теплоемкости какого-либо конкретного вещества, надо взять универсальную зависимость $C_V(T/\theta_D)$ (табл.6), и заменить в ней аргумент T/θ_D на T (умножить приведенную температуру на характеристическую температуру Дебая θ_D данного вещества). Полученные таким образом зависимости $C_V(T)$ для меди ($\theta_D = 315$ К) и вольфрама ($\theta_D = 310$ К) приведены на рис.5 (линии).

Реальные значения теплоемкостей меди и вольфрама, взятые из справочного издания¹¹, показаны на рис.5 точками. При невысоких температурах наблюдается хорошее совпадение. Однако в области достаточно высоких температур теплоемкость монотонно возрастает и превышает значение $3R$. Имеет место существенное расхождение не только с теорией Дебая, но и с имеющим более общий характер результатом $C_V(T \rightarrow \infty) = 3R$. Связано это с исходным предположением о гармоническом характере колебаний атомов в кристалле (в действительности колебания ангармонические). ■

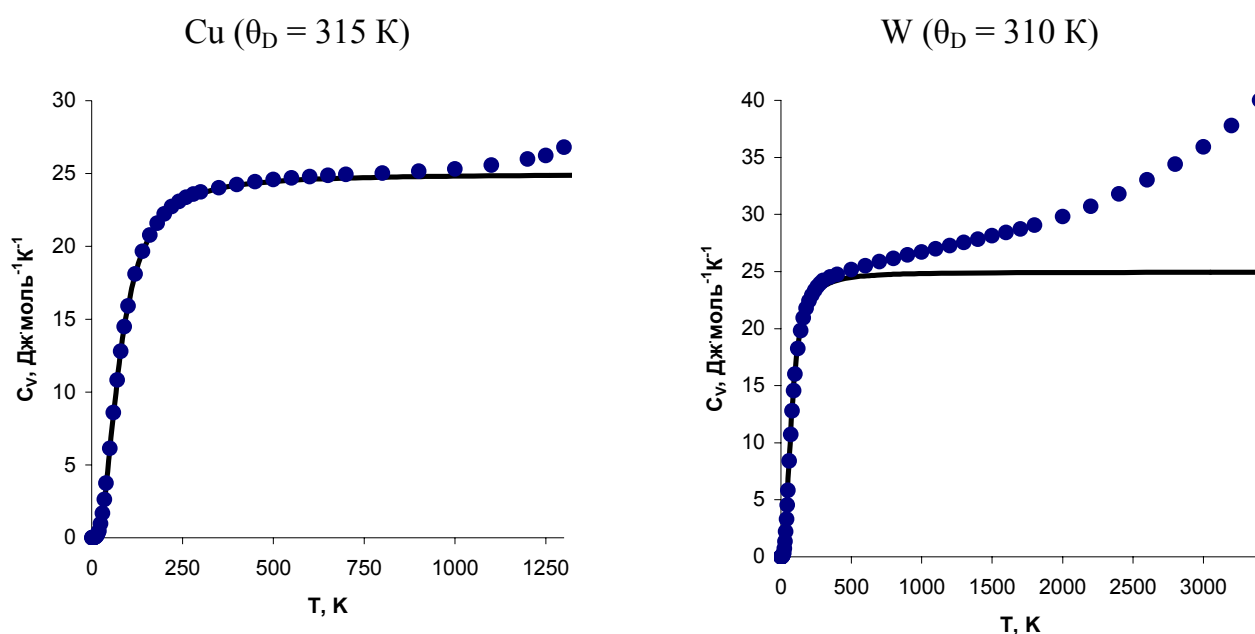


Рис. 5. Сравнение реальных температурных зависимостей теплоемкости (точки) с результатами теории Дебая (линии).

Подводя итог, отметим, что рассмотренные в этом разделе статистические теории теплоемкости твердых тел позволяют достаточно просто получить результаты, не только качественно совпадающие с экспериментальными данными, но и пригодные для количественных оценок в области низких температур. В области высоких температур, наблюдаются расхождения, связанные в основном с ангармоничностью колебаний реального кристалла. Существуют более точные теории теплоемкости, однако они и более сложные.

¹¹ G.K. White, S.J. Collocott / Heat Capacity of Reference Materials: Cu and W // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. 13(4). 1251-1257.

3. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

3.1. РЕШЕТОЧНАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТИ

Общие сведения о статистических теориях жидкости. Современные молекулярные теории жидкости основаны на экспериментально установленном наличии *ближнего порядка* – статистической упорядоченности во взаимном расположении ближайших друг к другу молекул жидкости. Ближайшие соседи каждой молекулы жидкости в среднем располагаются в порядке, так что число ближайших соседей и их взаимное расположение в среднем для всех молекул одинаково. *Дальний порядок* в жидкости отсутствует: положения и ориентации двух или более молекул, расположенных далеко друг от друга, статистически независимы.

Существует два вида статистических теорий жидкости: теории, основанные на изучении радиальной функции распределения и решеточные теории (свободного объема, ячеечные). Во всех этих теориях для описания движения частиц жидкости используется классическая механика, благодаря чему интеграл по состояниям разделяется на произведения сомножителей, обусловленных кинетической и потенциальной энергией, и содержательная часть задачи сводится к вычислению конфигурационного интеграла

$$Z_{\text{конф}} = \int \dots \int_{(V)} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Используется допущение, что потенциальная энергия взаимодействия N молекул равна сумме парных взаимодействий:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} U(r_i - r_j).$$

Очень часто, для того, чтобы довести выкладки до конечных результатов, допускающих экспериментальную проверку, рассматривают простые жидкости. Их молекулы имеют сферическую форму и взаимодействуют с помощью центральных сил, не зависящих от ориентации молекул. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия обычно выражается формулой Леннарда-Джонса (1.2.1), распространено использование и более простых потенциалов.

Также при изучении жидкости широко используются методы численного статистического эксперимента: Монте-Карло и молекулярной динамики.

Наиболее общим статистическим методом изучения жидкостей является теория, основанная на использовании функций распределения, описывающих плотность вероятности нахождения частиц в определенных точках пространства. Большой вклад в её развитие внесли Боголюбов, Борн, Грин, Кирквуд, Ивон (ББГКИ). В случае парного и центрального взаимодействия между частицами, все термодинамические свойства жидкости выражаются только через парную радиальную функцию распределения (РФР) – плотность вероятности того, что центры двух произвольно выбранных молекул жидкости находятся на расстоянии r друг от друга. Большим принципиальным достижением этой теории является то, что теоретическая РФР обладает такой же формой зависимости от r , T , V , как и экспериментальная. Уравнение состояния, полученное в этой теории, является качественно правильным и в двухфазной области: дает в координатах p - V горизонтальные изотермы, а не S-образные, характерные для упрощенных подходов. Однако эта теория связана со значительными математическими трудностями.

Для описания жидкостей широко используются также упрощенные подходы, представляющие меньшие математические сложности. Среди них *решеточная*

теория жидкостей (теория свободного объёма) является наиболее разработанной и достаточно успешной. В отличие от теорий, основанных на изучении функций распределения, структура жидкости ней постулируется.

Решеточная теория жидкости (теория свободного объёма). Основные положения теории таковы.

- Структура жидкости напоминает структуру кристалла (квазикристаллическая структура). Каждая молекула движется около одного из узлов кристаллической решетки в ячейке, размеры которой ограничены соседними молекулами. Молекулы не могут переходить из одной ячейки в другую.
- Число ячеек равно числу молекул N . Каждая ячейка занята одной молекулой. Объём ячейки равен $v = V/N$.
- Взаимодействие между частицами жидкости является центральным. Потенциальную энергию жидкости можно представить в виде суммы

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2}Nzu(0) + \sum_{i=1}^N z\varphi(r_i), \quad (3.1.1)$$

где z – координационное число квазикристаллической решетки (число ближайших соседей данной молекулы), $u(0)$ – потенциальная энергия взаимодействия пары частиц, находящихся в центрах своих ячеек, $zu(0)$ – потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия в центре ячейки. Слагаемое $\frac{1}{2}Nzu(0)$ представляет собой потенциальную энергию системы молекул, расположенных точно в центрах ячеек. Множитель $\frac{1}{2}$ вводится потому, что каждая молекула учитывается два раза – один раз как центральная, другой раз как сосед. Слагаемое $\sum_{i=1}^N z\varphi(r_i)$ выражает ту часть потенциальной энергии, которая обусловлена смещением молекул от центров ячеек, вследствие теплового движения, на расстояние r_i .

Согласно принятой модели жидкости, молекулы локализованы в ячейках, различающихся по положению в пространстве. Ячейки различимы (напр., могут быть пронумерованы). Поэтому множитель $\frac{1}{N!}$ в статистический интеграл вводить не нужно. Статистический интеграл запишется в виде

$$Z = \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{вн}} \right\}^N \int \dots \int_{(V)} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Каждая из переменных $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ может изменяться только внутри малого объёма $v = V/N$. С учетом выражения (3.1.1) для потенциальной энергии жидкости, конфигурационный интеграл примет вид

$$\begin{aligned} Z_{\text{конф}} &\equiv \int \dots \int_{(V)} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \int_{(v)} \dots \int_{(v)} \exp\left(-\frac{U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\ &= \exp\left(-\frac{zNu(0)}{2kT}\right) \int_{(v)} \dots \int_{(v)} \exp\left(-\frac{z\varphi(r_i)}{kT}\right) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned}$$

Функции $\varphi(r_i)$ для каждого i одинаковы, поэтому интеграл в этой формуле распадается на произведение N одинаковых интегралов,

$$\int_{(v)} \dots \int_{(v)} \exp\left(-\frac{z\varphi(r_i)}{kT}\right) dr_1 \dots dr_N = \left[\int_{(v)} \exp\left(-\frac{z\varphi(r)}{kT}\right) dr \right]^N.$$

Введем обозначение

$$v_f \equiv \int_{(v)} \exp\left(-\frac{z\varphi(r)}{kT}\right) dr.$$

Интеграл v_f получил название свободного объема. Действительно, если температура велика ($\varphi(r) \ll kT$), то $\exp\left(-\frac{z\varphi(r)}{kT}\right) \rightarrow 1$, и $v_f = v$, где v – объем ячейки.

При обычных температурах $v_f < v$. Таким образом, v_f можно рассматривать как некоторый средний объем, в котором при данной температуре может свободно двигаться молекула.

Таким образом, конфигурационный интеграл имеет вид

$$\begin{aligned} Z_{\text{конф}} &= \exp\left(-\frac{zNu(0)}{2kT}\right) \left[\int_{(v)} \exp\left(-\frac{z\varphi(r)}{kT}\right) dr \right]^N = \\ &= \exp\left(-\frac{zNu(0)}{2kT}\right) v_f^N \end{aligned}$$

Интеграл по состояниям равен

$$Z = \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{вн}} \right\}^N \exp\left(-\frac{zNu(0)}{2kT}\right) v_f^N. \quad (3.1.2)$$

На данном этапе мы ограничимся выводом только выражения (3.1.2). Оно нам понадобится в следующем разделе при статистическом рассмотрении растворов.

Отметим, что, используя конкретные выражения для $u(0)$ и v_f , можно получить уравнение состояния и термодинамические свойства жидкости. Уравнение состояния имеет критическую точку, ниже которой изотермы приобретают S-образный вид. Таким образом, теория свободного объема без особых затруднений приводит к удовлетворительному описанию свойств жидкости¹².

«Коллективная энтропия». Следует отметить важный недостаток теории свободного объема. Квазикристаллическая модель, положенная в её основу, приписывает жидкости слишком большую упорядоченность, в результате чего значения энтропии оказываются заниженными, а энергий Гельмгольца и Гиббса – завышенными.

¹² Для получения конечных результатов, требуется дальнейшая конкретизация структуры жидкости. В строгой теории Леннард-Джонса и Девоншира [J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire / Critical phenomena in gases I // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1937. 163(912). 53-70; J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire / Critical phenomena in gases II. Vapour pressures and boiling points // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1937. 165(920). 1-11] полагается, что ячейки имеют сферическую форму, жидкость обладает плотно упакованной гранцентрированной кубической структурой, расстояние между узлами решетки равно a , каждый узел решетки имеет общее число соседей $z=12$. Объем ячейки при такой структуре решетки равен $a^3/2^{1/2}$. Потенциал межмолекулярного взаимодействия любой пары молекул выражается формулой Леннард-Джонса. Все z соседних молекул находятся на одном и том же расстоянии a от центра ячейки. Поле внутри ячейки обладает сферической симметрией. В результате энергия $\frac{1}{2}Nzu(0)$ и свободный объем рассчитываются без привлечения эмпирических данных. В упрощенном варианте теории, развитом Гиршфельдером и Эйрингом [J. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring / A Theory of Liquid Structure // J. Chem. Phys. 1937. 5(11). 896-912; H. Eyring, J. Hirschfelder / The Theory of the Liquid State // J. Phys. Chem. 1937. 41(2). 249-257], свободный объем оценивается из чисто геометрических представлений о структуре жидкости, а энергия $\frac{1}{2}Nzu(0)$ принимается равной внутренней энергии испарения жидкости, взятой со знаком «минус».

Рассмотрим решеточную модель жидкости в приложении к идеальному газу ($U \equiv 0$). Согласно (3.1.2),

$$Z = \left\{ \frac{(2pmkT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{вн}} \right\}^N v^N.$$

Если же исходить из общего выражения для интеграла состояний идеального газа, получаем

$$Z = \frac{1}{N!} \left\{ \frac{(2pmkT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{вн}} \right\}^N V^N.$$

Применяя формулу Стирлинга $N! \cong \left(\frac{N}{e}\right)^N$, имеем

$$\begin{aligned} Z &= \left\{ \frac{(2pmkT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{вн}} \right\}^N \left(\frac{V}{N}\right)^N e^N = \\ &= \left\{ \frac{(2pmkT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{вн}} \right\}^N v^N e^N. \end{aligned}$$

Таким образом, выражение интеграла по состояниям согласно решеточной теории отличается от «правильного» выражения отсутствием множителя e^N .

Для устранения этого расхождения, множитель e^N произвольно вводится в интеграл состояний, т.е. окончательное (исправленное) значение интеграла состояний жидкости, согласно теории свободного объёма, имеет вид

$$Z = \left\{ \frac{(2pmkT)^{3/2}}{h^3} Q_{\text{вн}} \right\}^N \exp\left(-\frac{zNu(0)}{2kT}\right) v_f^N e^N,$$

что приводит к значениям мольной энтропии жидкости, увеличенным на R . Эта поправка называется «коллективной энтропией».

3.2. РЕШЕТОЧНАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ. СТРОГО РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

Важнейшим отличием идеального раствора от идеального газа является то, что в растворе между частицами существуют значительные взаимодействия. Как известно, неидеальность раствора может быть обусловлена как энтропийными, так и энергетическими причинами. В настоящем разделе мы рассмотрим растворы, которые отличаются от идеальных только разницей в энергии взаимодействия между компонентами. Статистическая решеточная модель таких растворов называется теорией *строго регулярных растворов*. Она хорошо описывает те реальные растворы, в которых отклонение от идеальности обусловлено именно энергетическими факторами, а также служит основой для более полных моделей неидеальных растворов.

Основные положения. Теория строго регулярных растворов есть приложение решеточной теории жидкости (теории свободного объёма) к растворам. В её основе лежат следующие допущения.

- Предполагается, что раствор, так же, как и чистые компоненты, имеет квазикристаллическую структуру. И раствор, и чистые компоненты имеют один и тот же тип упаковки, характеризуемый одним и тем же координационным числом z .
- Молекулярные объёмы близки друг к другу. При смешении тип упаковки и молекулярные объёмы не изменяются.

- Свободные объёмы чистых компонентов близки друг к другу (отличаются не более чем на 30%) и при смешении не изменяются.
- Молекулы компонентов близки по размерам и форме настолько, что могут замещать друг друга в квазикристаллической решетке.
- Частицы в растворе взаимодействуют посредством центральных сил. Потенциальная энергия раствора равна сумме энергий парных взаимодействий, которые, в свою очередь, можно представить как сумму энергии молекулы в центре ячейки и энергии смещения. Энергия смещения не зависит от распределения молекул в растворе. Принимается, что силы взаимодействия между молекулами являются короткодействующими, и можно ограничиться учетом взаимодействия только между ближайшими соседями. Взаимодействие между ближайшими соседями может быть только типов АА, АВ, ВВ с энергиями u_{AA} , u_{AB} , u_{BB} соответственно.

Из перечисленных положений следует, что изменение объёма при образовании строго регулярного раствора равно нулю, а поэтому для функций смешения¹³ этих растворов справедливы равенства $G^M = F^M$, $H^M = U^M$.

Сумма по состояниям строго регулярного раствора. Согласно теории свободного объёма, сумма по состояниям чистых компонентов, А и В, равна

$$Z_A = \left\{ \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} Q_{A\text{вн}} \right\}^{N_A} \exp\left(-\frac{zN_A u_{AA}}{2kT}\right) v_{Af}^{N_A},$$

$$Z_B = \left\{ \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{B\text{вн}} \right\}^{N_B} \exp\left(-\frac{zN_B u_{BB}}{2kT}\right) v_{Bf}^{N_B},$$

где $\frac{1}{2}zN_A u_{AA}$ и $\frac{1}{2}zN_B u_{BB}$ – потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия в чистых компонентах А и В соответственно, когда молекулы расположены точно в центрах ячеек.

В соответствии с рассматриваемой моделью, энергия раствора складывается из следующих независимых составляющих:

- поступательная энергия молекул А; энергия внутренних степеней свободы молекул А; энергия смещения молекул А от центров ячеек;
- поступательная энергия молекул В; энергия внутренних степеней свободы молекул В; энергия смещения молекул В от центров ячеек;
- потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия (типа А–А, А–В, В–В), когда молекулы расположены точно в центрах ячеек.

Последнюю из упомянутых составляющих энергии обсудим более подробно. По сравнению с чистой жидкостью, в растворе появляются новые состояния (размещения), обусловленные различными способами, которыми N_A молекул А и N_B молекул В могут разместиться в $N_A + N_B = N$ ячейках. Согласно комбинаторике,

число таких состояний (размещений) равно $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$. Обозначим энергию какого-

либо размещения i через U_i . Понятно, что величина U_i определенным образом выражается через u_{AA} , u_{AB} , u_{BB} .

¹³ *Функцией смешения* называется разность между экстенсивным свойством раствора и суммой экстенсивных свойств чистых компонентов, взятых в таком же количестве, как и в растворе, при одинаковых внешних условиях (обычно при постоянных T , p или T , V).

Выпишем сумму по состояниям раствора для рассматриваемого размещения i . Перечисленные виды энергии независимы, и, в силу свойства мультипликативности, сумма по состояниям представляется в виде произведения сомножителей, обусловленных этими видами энергии:

$$Z_i = \left\{ \frac{(2pm_A kT)^{3/2}}{h^3} Q_{Aвн} \right\}^{N_A} \left\{ \frac{(2pm_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{Bвн} \right\}^{N_B} \nu_{Af}^{N_A} \nu_{Bf}^{N_B} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right). \quad (3.2.1)$$

Полная сумма по состояниям получится суммированием (3.2.1) по всем возможным состояниям i – размещениям частиц А и В по ячейкам:

$$\begin{aligned} Z_{\text{раствора}} &= \sum_i Z_i = \\ &= \sum_i \left[\left\{ \frac{(2pm_A kT)^{3/2}}{h^3} Q_{Aвн} \right\}^{N_A} \left\{ \frac{(2pm_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{Bвн} \right\}^{N_B} \nu_{Af}^{N_A} \nu_{Bf}^{N_B} \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) \right] = \\ &= \left\{ \frac{(2pm_A kT)^{3/2}}{h^3} Q_{Aвн} \right\}^{N_A} \left\{ \frac{(2pm_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{Bвн} \right\}^{N_B} \nu_{Af}^{N_A} \nu_{Bf}^{N_B} \sum_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right). \quad (3.2.2) \end{aligned}$$

Число членов суммы в выражении $\sum_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right)$ равно $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$.

Выведем рабочее выражение для энергии i -го состояния (размещения).

Согласно принятым допущениям, потенциальная энергия раствора в i -м состоянии равна сумме энергий парных взаимодействий между ближайшими соседями,

$$U_i = n_{AA,i} u_{AA} + n_{AB,i} u_{AB} + n_{BB,i} u_{BB},$$

где $n_{AA,i}$, $n_{AB,i}$, $n_{BB,i}$ – количества соответствующих парных взаимодействий в i -м состоянии.

Полное число соседних положений около молекул А равно zN_A . Разность $zN_A - n_{AB}$ равна удвоенному числу парных взаимодействий АА (удвоенному, т.к. каждая молекула учитывается дважды – один раз, как центральная, другой раз, как сосед):

$$n_{AA} = \frac{1}{2}(zN_A - n_{AB}).$$

Аналогично, число парных взаимодействий ВВ

$$n_{BB} = \frac{1}{2}(zN_B - n_{AB}).$$

Подставляя полученные формулы для чисел парных взаимодействий АА и ВВ в выражение энергии U_i , получаем

$$\begin{aligned} U_i &= \frac{1}{2}zN_A u_{AA} + \frac{1}{2}zN_B u_{BB} + n_{AB,i}(u_{AB} - \frac{1}{2}u_{AA} - \frac{1}{2}u_{BB}) = \\ &= \frac{1}{2}zN_A u_{AA} + \frac{1}{2}zN_B u_{BB} + n_{AB,i} \omega. \end{aligned}$$

Величина

$$\omega = u_{AB} - \frac{1}{2}u_{AA} - \frac{1}{2}u_{BB}$$

является основным параметром теории и называется *энергией взаимообмена*¹⁴.

Величины $\frac{1}{2}zN_A u_{AA}$ и $\frac{1}{2}zN_B u_{BB}$ являются потенциальными энергиями чистых компонентов, обусловленными парными взаимодействиями молекул в соседних узлах квазикристаллической решетки.

Физический смысл энергии взаимообмена заключается в следующем. Пусть молекула А из чистого компонента А перенесена при помощи обратимого изотермического процесса на место молекулы В, находившейся в чистом компоненте В. В свою очередь, молекула В из чистого компонента В при помощи обратимого изотермического процесса помещена на место, занимаемое ранее молекулой А в

¹⁴ Вообще говоря, энергия взаимообмена ω может зависеть от температуры. Если рассматривают температурную зависимость ω , то её называют *свободной энергией взаимообмена*.

чистом компоненте А. При этом образовалось $2z$ пар АВ и разрушилось z пар АА и z пар ВВ. Изменение энергии системы при этом равно $2zu_{AB} - zu_{AA} - zu_{BB} = 2z\omega$.

Преобразуем выражение (3.2.2) суммы по состояниям раствора. С учетом выражений для Z_A и Z_B , имеем:

$$\begin{aligned} Z_{\text{раствора}} &= \left\{ \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} Q_{A\text{вн}} \right\}^{NA} \left\{ \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{B\text{вн}} \right\}^{NB} \nu_{Af}^{NA} \nu_{Bf}^{NB} \sum_i \exp\left(-\frac{U_i}{kT}\right) = \\ &= \left\{ \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} Q_{A\text{вн}} \right\}^{NA} \left\{ \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{B\text{вн}} \right\}^{NB} \nu_{Af}^{NA} \nu_{Bf}^{NB} \cdot \\ &\cdot \exp\left(-\frac{zN_A u_{AA}}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{zN_B u_{BB}}{2kT}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}\omega}{kT}\right) = \\ &= \left\{ \frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3} Q_{A\text{вн}} \right\}^{NA} \exp\left(-\frac{zN_A u_{AA}}{2kT}\right) \nu_{Af}^{NA} \cdot \\ &\cdot \left\{ \frac{(2\pi m_B kT)^{3/2}}{h^3} Q_{B\text{вн}} \right\}^{NB} \exp\left(-\frac{zN_B u_{BB}}{2kT}\right) \nu_{Bf}^{NB} \cdot \sum_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}\omega}{kT}\right) = \\ &= Z_A Z_B \sum_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}\omega}{kT}\right). \end{aligned}$$

Таким образом, сумма по состояниям строго регулярного раствора дается выражением

$$Z_{\text{раствора}} = Z_A Z_B \sum_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}\omega}{kT}\right),$$

где Z_A и Z_B – суммы по состояниям чистых компонентов.

С термодинамической точки зрения, раствор полностью охарактеризован, если известны зависимости его функций смешения от состава. Нетрудно получить выражение свободной энергии Гельмгольца смешения:

$$\begin{aligned} F^M &= F_{\text{раствора}} - F_A - F_B = \\ &= -kT \ln Z_{\text{раствора}} - (-kT \ln Z_A - kT \ln Z_B) = -kT \ln \frac{Z_{\text{раствора}}}{Z_A Z_B} = \\ &= -kT \ln \sum_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}\omega}{kT}\right). \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

Размещения, имеющие одно и то же число n_{AB} пар АВ, обладают одинаковой энергией. Поэтому выражение (3.2.3) можно записать через сумму не по размещениям, а по уровням энергии

$$F^M = -kT \ln \sum_i g_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}\omega}{kT}\right), \quad (3.2.4)$$

где g_i – число размещений (состояний), имеющих одно и то же число пар АВ.

Идеальный раствор согласно решеточной теории. Если основные положения теории строго регулярных растворов дополнить требованием того, что энергия взаимодействия пар всех типов одинакова:

$$u_{AA} = u_{BB} = u_{AB},$$

то мы получим решеточную модель идеального раствора. Энергия взаимобмена $\omega = 0$, поэтому сумма

$$\sum_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}\omega}{kT}\right) = \sum_i g_i$$

равна просто числу слагаемых в ней. Число слагаемых есть полное число различных способов, которыми N_A молекул А и N_B молекул В могут разместиться в $N_A + N_B = N$ ячейках:

$$\Sigma g_i = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}. \quad (3.2.5)$$

Таким образом, сумма по состояниям идеального раствора

$$Z_{\text{раствора}} = Z_A Z_B \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!},$$

свободная энергия Гельмгольца смешения

$$F^M = -kT \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}. \quad (3.2.6)$$

Преобразуем выражение (3.2.6) с использованием формулы Стирлинга.

$$\begin{aligned} F^M &= -kT \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \cong -kT \ln \frac{(N_A + N_B)^{N_A + N_B}}{N_A^{N_A} N_B^{N_B}} = \\ &= -kT [(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B] = \\ &= kT [N_A \ln N_A - N_A \ln(N_A + N_B) + N_B \ln N_B - N_B \ln(N_A + N_B)] = \\ &= kT \left[N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right]. \end{aligned}$$

Мольные доли компонентов раствора даются выражениями

$$x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B},$$

общее число молекул в растворе

$$N = N_A + N_B,$$

поэтому окончательное выражение свободной энергии смешения идеального раствора имеет вид

$$F^M = kTN [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B].$$

Дифференцируя по температуре, получаем для энтропии смешения

$$S^M = -kN [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B].$$

Из выражений F^M и S^M следует, что внутренняя энергия смешения

$$U^M = 0,$$

в соответствии с определением идеального раствора¹⁵.

Энергия Гельмгольца смешения строго регулярного раствора. Как следует из выражения (3.2.4), вычисление функций смешения сводится к вычислению суммы

$$\sum_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i} \omega}{kT}\right) \cong \sum g_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i} \omega}{kT}\right). \quad (3.2.7)$$

Для этого надо связать величины g_i и $n_{AB,i}$ с составом раствора, т.е. с числами молекул N_A и N_B , или с мольными долями x_A и x_B .

В идеальном растворе, вследствие одинаковой энергии парных взаимодействий u_{AA} , u_{BB} , u_{AB} , наблюдается полная хаотичность во взаимном распределении молекул А и В – термодинамические функции смешения идеального раствора такие же, как смеси идеальных газов.

¹⁵ Для идеального раствора, внутренняя энергия смешения равна нулю $U^M = 0$ (или, что то же самое, энтальпия смешения равна нулю $H^M = 0$); изменение объёма при смешении равно нулю $V^M = 0$; мольная энтропия смешения такая же, как при образовании смеси идеальных газов, $S^M_m = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$.

В строго регулярном растворе, благодаря различию энергий u_{AA} , u_{BB} , u_{AB} , появляется дополнительная упорядоченность во взаимном расположении А и В. Из-за этого проблема вычисления множителей g_i становится сложной комбинаторной задачей. Точные выражения множителей g_i неизвестны.

Вычислим сумму (3.2.7) приближенным способом. Будем считать, что и при $w \neq 0$ молекулы А и В распределяются по узлам решетки так же, как в идеальном растворе. Тогда, с учетом (3.2.5),

$$\sum g_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}w}{kT}\right) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} \exp\left(-\frac{n_{AB}w}{kT}\right).$$

Число парных взаимодействий n_{AB} равно произведению числа молекул одного типа на координационное число z и на мольную долю молекул другого типа:

$$n_{AB} = N_A z x_B = N_B z x_A = z(N_A + N_B)x_A x_B.$$

Окончательно, выражение для суммы (3.2.7) приобретает вид

$$\sum g_i \exp\left(-\frac{n_{AB,i}w}{kT}\right) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} \exp\left(-\frac{z(N_A + N_B)x_A x_B w}{kT}\right).$$

Этот способ оценки суммы (3.2.7) называется *приближением Брэгга-Вильямса*¹⁶.

Очевидно, что приближение тем точнее, чем меньше абсолютная величина w .

Соответствующие ему результаты, называются *нулевым приближением* теории строго регулярных растворов.

Таким образом, сумма по состояниям строго регулярного раствора

$$Z_{\text{раствора}} = Z_A Z_B \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} \exp\left(-\frac{z(N_A + N_B)x_A x_B w}{kT}\right),$$

свободная энергия Гельмгольца смешения

$$F^M = -kT \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!} + z(N_A + N_B)x_A x_B w.$$

Преобразовывая логарифм факториалов по формуле Стирлинга (так же, как при преобразовании выражения (3.2.6)), получаем окончательное выражение энергии Гельмгольца смешения в нулевом приближении теории строго регулярных растворов:

$$F^M = kTN [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] + zN x_A x_B w. \quad (3.2.8)$$

В принципе, энергия взаимообмена w может быть рассчитана, исходя из потенциалов межмолекулярного взаимодействия компонентов раствора. Однако при практическом применении выражения (3.2.8), энергию взаимообмена w рассматривают как эмпирический параметр, который подбирается так, чтобы обеспечить совпадение результатов теории и эксперимента.

Укажем, что точное (в рамках решеточной модели раствора) выражение энергии Гельмгольца смешения имеет вид

$$F^M = kTN [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] + zN x_A x_B w - \frac{zNkT}{2} \left[\frac{l_2}{2!} \left(\frac{2w}{kT}\right)^2 + \frac{l_3}{3!} \left(\frac{2w}{kT}\right)^3 + \frac{l_4}{4!} \left(\frac{2w}{kT}\right)^4 + \dots \right].$$

Коэффициенты l_i являются функциями только x и зависят от типа квазикристаллической решетки. Известны выражения для коэффициентов $l_2 = x_A^2 x_B^2$, $l_3 = x_A^2 x_B^2 (x_A - x_B)^2$, l_4 , l_5 , l_6 . Остальные коэффициенты в принципе также могут быть вычислены, однако алгебраические трудности для каждого последующего значения l_i быстро возрастают.

¹⁶ Существует более строгий приближенный способ оценки суммы (7), называемый *квазихимическим приближением* (Гуггенгейм, 1935, 1944).

Оказывается, что разница между формулами нулевого приближения и точными формулами мала и находится в пределах экспериментальной погрешности. Поэтому для сравнения теории с опытом используются формулы нулевого приближения.

Теория строго регулярных растворов позволяет понять особенности влияния энергетического фактора на отклонения от идеального поведения. В идеальных растворах, при хаотическом распределении молекул, средний локальный состав в окрестности данной молекулы идентичен с составом всей массы раствора. В неидеальных растворах, когда энергия взаимодействия различных сортов молекул неодинакова, хаотическое распределение, как правило, не осуществляется. Распределение соседей некоторой молекулы в растворе определяется двумя противоположными влияниями: разупорядочивающим действием теплового движения и упорядочивающим действием межмолекулярных сил. Из теории строго регулярных растворов следует, что отклонения от хаотического распределения не оказывают существенного влияния на изменение энтальпии и энтропии при образовании раствора.

3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРОГО РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ¹⁷

В нулевом приближении теории строго регулярных растворов выводится следующее выражение для энергии Гельмгольца смешения:

$$F^M = kTN [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B] + zN x_A x_B w. \quad (3.3.1)$$

С его помощью можно определить все термодинамические свойства строго регулярного раствора.

В том случае, когда рассматривается температурная зависимость величины w , её называют *свободной энергией взаимодействия*. Введем *свободную энергию взаимодействия w в расчете на 1 моль*,

$$w \equiv zN_A w.$$

Величину $(w - T \frac{dw}{dT})$ обозначают u и называют *энергией взаимодействия (в расчете на 1 моль)*,

$$u \equiv w - T \frac{dw}{dT}.$$

Перепишем выражение (3.3.1) с использованием числа молей:

$$F^M = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + n w x_A x_B, \quad (3.3.2)$$

где $n = n_A + n_B$ – число молей раствора.

Задача 3. Функции смешения. Условие. Исходя из выражения (3.3.2) энергии Гельмгольца смешения строго регулярного раствора, получить выражения для энтропии, энтальпии, внутренней энергии и энергии Гиббса смешения.

Решение. Согласно постулированной модели строго регулярного раствора, изменение объёма при его образовании равно нулю,

$$V^M = 0,$$

поэтому для этих растворов

$$G^M = F^M \quad \text{и} \quad H^M = U^M.$$

Найдем энтропию смешения строго регулярного раствора:

¹⁷ Здесь и далее, в качестве единицы концентрации используется мольная доля; мольная величина обозначается нижним индексом «_m»; величины, относящиеся к чистому веществу, обозначаются верхним индексом «^o»; для активностей используется симметричный выбор стандартного состояния.

$$S^M = - \left. \frac{\partial F^M}{\partial T} \right|_V = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + n \frac{d\mathbf{w}}{dT} x_A x_B.$$

Внутреннюю энергию и энтальпию смешения вычислим следующим образом:

$$H^M = U^M = F^M - TS^M = n\mathbf{w}x_A x_B - nT \frac{d\mathbf{w}}{dT} x_A x_B = nx_A x_B (\mathbf{w} - T \frac{d\mathbf{w}}{dT}) = nux_A x_B.$$

Таким образом, функции смешения строго регулярного раствора даются выражениями

$$\begin{aligned} V^M &= 0, \\ G^M = F^M &= nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + n\mathbf{w}x_A x_B, \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

$$S^M = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + n \frac{d\mathbf{w}}{dT} x_A x_B,$$

$$H^M = U^M = nx_A x_B (\mathbf{w} - T \frac{d\mathbf{w}}{dT}) = nux_A x_B. \blacksquare$$

Задача 4. Избыточные функции. Условие. Получить выражения избыточных функций¹⁸ строго регулярного раствора.

Решение. С учетом выражений для функций смешения идеального и строго регулярного растворов, избыточные функции строго регулярного раствора таковы:

$$\begin{aligned} V^E &= 0, \\ G^E = F^E &= n\mathbf{w}x_A x_B, \end{aligned}$$

$$S^E = n \frac{d\mathbf{w}}{dT} x_A x_B,$$

$$H^E = U^E = nx_A x_B (\mathbf{w} - T \frac{d\mathbf{w}}{dT}) = nux_A x_B. \blacksquare$$

Задача 5. Химические потенциалы и коэффициенты активности. Условие.

Получить выражения для химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов строго регулярного раствора.

Решение. Химический потенциал является парциальной мольной энергией Гиббса, т.е. частной производной энергии Гиббса по количеству одного из компонентов, при постоянстве T , p и количества других компонентов. Используя выражение (3.3.3) и

определение мольных долей $x_A \equiv \frac{n_A}{n_A + n_B}$ и $x_B \equiv \frac{n_B}{n_A + n_B}$, запишем выражение для

энергии Гиббса строго регулярного раствора как функции количеств компонентов:

$$G = n_A G_{m_A}^o + n_B G_{m_B}^o + RT \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right) + \mathbf{w} \frac{n_A n_B}{n_A + n_B}. \quad (3.3.4)$$

Продифференцируем выражение (3.3.4):

¹⁸ *Избыточной функцией* называется разность между термодинамическими функциями (или, что то же самое, разность между функциями смешения) реального и гипотетического идеального растворов одинаковой концентрации при одних и тех же внешних условиях (обычно при постоянных T , p или T , V). Поскольку для идеального раствора $U^M = 0$, $H^M = 0$, $V^M = 0$, избыточные внутренняя энергия, энтальпия и объём равны соответствующим функциям смешения, $U^E \equiv U^M$, $H^E \equiv H^M$, $V^E \equiv V^M$. Избыточная энергия Гиббса раствора $G_m^E \equiv G_{m,real} - G_{m,ид} \equiv G_{m,real}^M - G_{m,ид}^M = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$. Для идеального раствора все избыточные функции равны нулю, $U_{ид}^E = 0$, $H_{ид}^E = 0$, $V_{ид}^E = 0$, $S_{ид}^E = 0$, $F_{ид}^E = 0$, $G_{ид}^E = 0$.

$$\mu_A = \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_{T,p,n_B} = G_{m_A}^{\circ} + RT (\ln n_A + I - \ln(n_A + n_B) - I) + w \frac{n_B(n_A + n_B) - n_A n_B}{(n_A + n_B)^2}. \quad (3.3.5)$$

Преобразовывая (3.3.5), получаем выражение для химического потенциала

$$\mu_A = \mu_A^{\circ} + RT \ln x_A + w x_B^2. \quad (3.3.6)$$

Аналогично,

$$\mu_B = \mu_B^{\circ} + RT \ln x_B + w x_A^2. \quad (3.3.6)$$

Сравнивая выражения (3.3.6-3.3.7) с общим выражением химического потенциала реального раствора

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i,$$

можно записать выражения коэффициентов активности компонентов строго регулярного раствора:

$$RT \ln \gamma_A = w x_B^2, \quad RT \ln \gamma_B = w x_A^2. \quad \blacksquare$$

Условия существования и расслаивание. Известно, что жидкости могут быть ограниченно растворимы друг в друге. В случае ограниченной взаимной растворимости, при смешении двух жидкостей образуется либо одна, либо две фазы, представляющие собой растворы определенного состава.

В силу условий термодинамического равновесия и устойчивости, зависимость мольной энергии Гиббса смешения раствора от состава $G_m^M(x)$ должна иметь такой вид, чтобы в точках, отвечающих сосуществующим стабильным фазам, к ней можно было провести общую касательную. В частном случае строго регулярного раствора, общая касательная к графику $G_m^M(x)$ проходит через точки её минимума. Таким образом, для строго регулярного раствора, составы равновесных фаз в двухфазной области можно определить из условия минимума функции $G_m^M(x)$.

При определенных условиях, можно приготовить *пересыщенные растворы*, не отвечающие стабильному термодинамическому равновесию, если только такие растворы *устойчивы относительно непрерывных изменений состояния*. В области устойчивых состояний функция $G_m^M(x)$ выпуклая вниз, а её вторая производная $G_m^M(x)$ больше или равна нулю: $\partial^2 G_m^M(x) / \partial x^2 \geq 0$. Границей между устойчивыми и неустойчивыми состояниями являются точки перегиба функции $G_m^M(x)$, которые определяются из условия $\partial^2 G_m^M(x) / \partial x^2 = 0$.

Определим значения температуры и состава, при которых существуют одна или две фазы строго регулярного раствора. Рассмотрим зависимость безразмерной мольной энергии Гиббса смешения строго регулярного раствора, G_m^M/RT , от состава. Согласно (3.3.4), эта зависимость дается выражением

$$\frac{G_m^M}{RT} = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + (w/RT) x_A x_B = (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + (w/RT)(1-x)x. \quad (3.3.7)$$

Её график, при различных значениях параметра w/RT , приведен на рис. 6. Можно заключить, что при $w/RT \leq 2$ при любых составах будет существовать однофазный гомогенный раствор. Если $w/RT > 2$, то при определенных составах возможно расслаивание. В частном случае строго регулярного раствора, составы сосуществующих фаз определяются из условия минимума энергии Гиббса системы. Необходимым условием минимума является равенство нулю первой производной, $\partial G / \partial x = 0$. Дифференцируя (3.3.7) по x , получаем

$$\frac{\partial(G_m^M / RT)}{\partial x} = -\ln(1-x) - 1 + \ln x + 1 + (w/RT)(1-2x) = \ln \frac{x}{1-x} + (w/RT)(1-2x).$$

При $w/RT > 2$, уравнение

$$\ln \frac{x}{1-x} + (w/RT)(1-2x) = 0 \quad (3.3.8)$$

имеет три корня. Корень $x = 1/2$ соответствует максимуму G_m^M/RT и интереса для нас не представляет. Остальные два корня позволяют определить минимум G_m^M/RT , т.е. составы равновесных фаз.

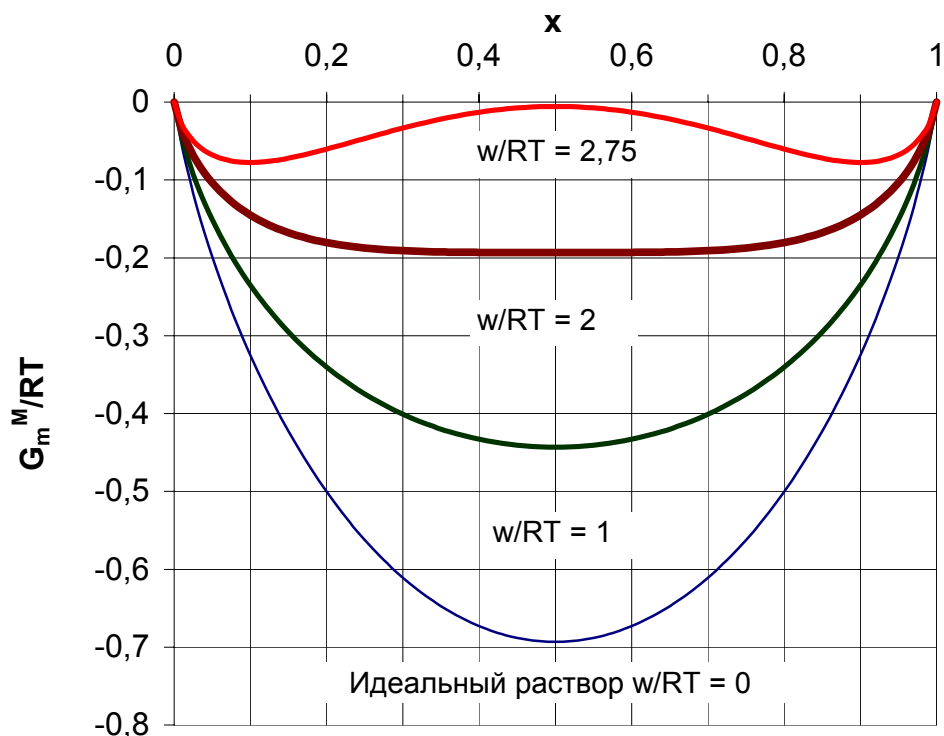


Рис. 6. Зависимость энергии Гиббса смешения строго регулярного раствора от состава, при различных значениях параметра w/RT .

Например, при $w/RT = 2,75$, удастся приготовить стабильные растворы только составов $0 \leq x \leq 0,1$ или $0,9 \leq x \leq 1$. Точки $x = 0,1$ и $x = 0,9$ являются точками минимума функции $G_m^M(x)/RT$. Раствор, где $0,1 < x < 0,9$, путём смешения А и В приготовить нельзя. Так, если мы смешаем равные количества компонентов А и В, то получим не один раствор состава $x = 0,5$, а смесь равных количеств двух растворов составов $x = 0,1$ и $x = 0,9$.

Задача 6. Диаграмма растворимости. Условие. Построить диаграмму растворимости строго регулярного раствора (диаграмму в координатах температура – состав, на которой изображены области существования гомогенного раствора, расслаивания, устойчивых и неустойчивых состояний), для случая положительной энергии взаимодействия w .

Решение. При $w/RT \leq 2$, или $RT/w \geq 0,5$, состоянию равновесия отвечает однофазный раствор во всем диапазоне концентраций. При $w/RT > 2$, или $RT/w < 0,5$, возможно существование двух фаз. Составы фаз, отвечающих термодинамическому равновесию в системе, даются уравнением (3.3.8) (два его корня, не равные $1/2$). На рис. 7, изображено множество решений этого уравнения (сплошная линия) и указаны области существования одной и двух фаз, соответствующие термодинамическому равновесию.

Область устойчивости определяется неравенством

$$\frac{\partial^2 (G_m^M / RT)}{\partial x^2} = \frac{1}{(1-x)x} - 2(w/RT) \geq 0,$$

её граница дается уравнением

$$(1-x)x = \frac{RT}{2w}. \quad (3.3.9)$$

Множество решений уравнения (3.3.9) изображено на рис. 7 пунктирной линией. Область внутри этой линии отвечает состоянию неустойчивого и не соответствующего термодинамическому равновесию однофазного раствора. На практике такое состояние неосуществимо, и вместо него реализуется двухфазная система – механическая смесь растворов, составы которых определяются уравнением (3.3.8).

Область снаружи пунктирной и внутри сплошной линии соответствует устойчивым, но не соответствующим термодинамическому равновесию однофазным растворам. Эти состояния называют метастабильными, и они в принципе могут реализовываться (пересыщенные растворы). Равновесию отвечает двухфазная система.

Область снаружи сплошной линии отвечает термодинамически равновесному однофазному раствору. ■

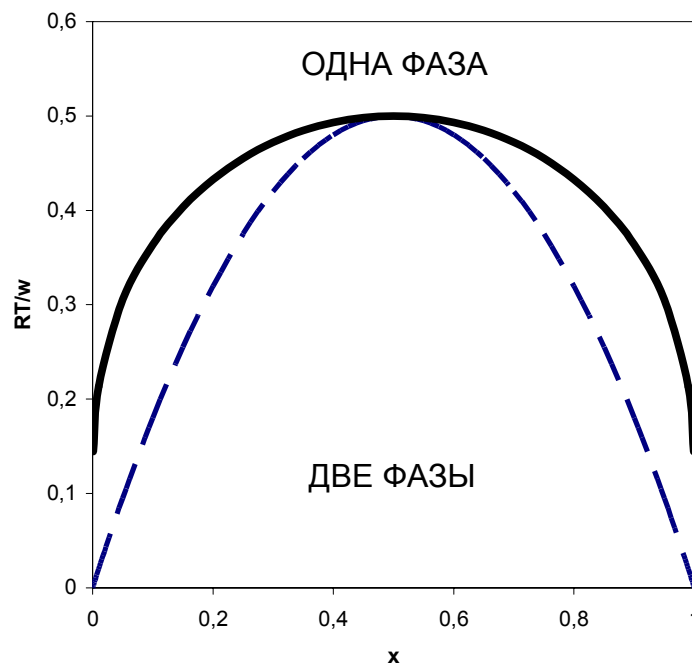


Рис.7. Диаграмма состояния строго регулярного раствора.

3.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ СТРОГО РЕГУЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ

Как уже указывалось ранее, причины неидеальности реальных растворов можно разделить на энергетические и энтропийные. Это разделение носит более или менее условный характер. В то же время, проверку теории строго регулярных растворов (совпадают ли результаты теории и экспериментальные данные) можно осуществить только в том случае, если растворы, где отклонения от идеальности обусловлены только энергетическими факторами, в действительности существуют.

Из общих соображений, и с учетом постулатов теории строго регулярных растворов, ясно, что те растворы, где неидеальность обусловлена только энергетическими факторами, должны состоять из неполярных сферических молекул одинакового молярного объема; при смешении объем не должен изменяться, но может происходить выделение или поглощение теплоты. Оказывается, что существуют растворы, удовлетворяющие этим требованиям не абсолютно, но с небольшой погрешностью, например, раствор циклогексан – четыреххлористый углерод. Это позволяет провести проверку теории строго регулярных растворов.

Теория строго регулярных растворов предсказывает следующие выражения избыточных функций смешения: $G^E = F^E = nwx_Ax_B$, $H^E = U^E = nu x_Ax_B$, т.е. эти функции являются симметричными параболой с нулями при $x_A = 1$ и $x_B = 1$ и экстремумом при $x_A = x_B = 1/2$. Выясним, совпадают ли эти предсказания с экспериментальными данными, полученными для раствора $C_6H_{12} + CCl_4$.

Задача 7. Определение коэффициентов активности, избыточных функций и энергии взаимнообмена раствора циклогексана и четыреххлористого углерода¹⁹. Условие. Для раствора $C_6H_{12} + CCl_4$ из эксперимента известны зависимости парциальных давлений (табл. 1) и энтальпии смешения (табл. 2) от состава при различных температурах. Раствор $C_6H_{12} + CCl_4$ соответствует постулатам теории строго регулярных растворов, в частности, изменение объема при образовании раствора не превышает 0,16% от суммы объемов чистых компонентов при всех исследованных температурах.

- Требуется:
1. определить коэффициенты активности компонентов;
 2. определить избыточную энергию Гиббса;
 3. проверить, соответствует ли зависимости G^E и H^E выводам теории строго регулярных растворов;
 3. определить свободную энергию взаимнообмена w ;
 4. определить энергию взаимнообмена u и проверить, согласуются ли между собой зависимости $w(T)$ и $u(T)$.

Решение. Для активностей используется симметричный выбор стандартного состояния. Коэффициенты активности будем рассчитывать по формуле $\gamma_i = p_i/(p^\circ x_i)$. Например, при температуре 30 °С и молярной доле CCl_4 , равной 0,4728, давление пара CCl_4 над раствором равно 68,901 мм рт.ст., давление пара чистого CCl_4 равно 141,55 мм рт.ст. Тогда $\gamma_{CCl_4} = 68,901/(141,55 \cdot 0,4728) = 1,0295$. Аналогично вычисляем коэффициенты активности для всех других составов и температур (табл. 1).

Для расчета избыточной энергии Гиббса воспользуемся выражением

¹⁹ Экспериментальные данные для задачи взяты из работ: G. Scatchard, S.E. Wood, J.M. Mochel / Vapor-Liquid Equilibrium. IV. Carbon Tetrachloride – Cyclohexane Mixtures // J. Am. Chem. Soc. 1939. 61(11). 3206-3210; D.S. Adcock, M.L. McGlashan / Heats of Mixing // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1954. 226(1165). 266-282; M. Diaz Peña, M.L. McGlashan / Thermodynamics of mixtures of carbon tetrachloride + cyclohexane // Trans. Faraday Soc. 1961. 57. 1511-1520.

$G_m^E = RT(x_{CCl_4} \ln \gamma_{CCl_4} + x_{C_6H_{12}} \ln \gamma_{C_6H_{12}})$. Например, при температуре 30 °С и $x_{CCl_4} = 0,4728$, $x_{C_6H_{12}} = 0,5272$, имеем $\gamma_{CCl_4} = 1,0295$, $\gamma_{C_6H_{12}} = 1,0269$. Тогда $G_m^E = RT(0,4728 \ln 1,0295 + 0,5272 \ln 1,0269) = 280,38$ кДж/моль. Аналогично проводим вычисления для других температур и составов. Результаты также приведены в табл. 1.

Табл. 1. Парциальные давления, коэффициенты активности, избыточные энергии Гиббса растворов $C_6H_{12} + CCl_4$ в зависимости от состава при различных температурах.

| t, °С | x_{CCl_4} | $x_{C_6H_{12}}$ | p_{CCl_4} , мм рт.ст. | $p_{C_6H_{12}}$, мм рт.ст. | γ_{CCl_4} | $\gamma_{C_6H_{12}}$ | $x_{CCl_4} \cdot x_{C_6H_{12}}$ | G^E , Дж/моль |
|--------|-------------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------|
| 30 | 0 | 1 | 0 | 121,6 | | | | |
| | 0,4728 | 0,5272 | 68,9009 | 65,8291 | 1,0295 | 1,0269 | 0,2493 | 69,89 |
| | 1 | 0 | 141,55 | 0 | | | | |
| 40 | 0 | 1 | 0 | 184,61 | | | | 0 |
| | 0,1262 | 0,8738 | 28,8789 | 161,7411 | 1,0726 | 1,0027 | 0,1103 | 29,08 |
| | 0,2453 | 0,7547 | 55,2040 | 140,4160 | 1,0549 | 1,0078 | 0,1851 | 49,44 |
| | 0,3669 | 0,6331 | 81,3525 | 118,7275 | 1,0393 | 1,0158 | 0,2323 | 62,74 |
| | 0,4739 | 0,5261 | 103,7950 | 99,6050 | 1,0266 | 1,0256 | 0,2493 | 67,00 |
| | 0,4753 | 0,5247 | 104,0850 | 99,3650 | 1,0265 | 1,0258 | 0,2494 | 67,15 |
| | 0,5151 | 0,4849 | 111,9926 | 92,5974 | 1,0191 | 1,0344 | 0,2498 | 68,11 |
| | 0,6061 | 0,3939 | 131,2397 | 75,7303 | 1,0150 | 1,0414 | 0,2387 | 65,06 |
| | 0,7542 | 0,2458 | 161,8575 | 48,2925 | 1,0059 | 1,0642 | 0,1854 | 51,49 |
| | 0,8756 | 0,1244 | 187,0617 | 24,9783 | 1,0014 | 1,0876 | 0,1089 | 30,40 |
| 1 | 0 | 213,34 | 0 | | | | 0 | |
| 50 | 0 | 1 | 0 | 271,8 | | | | |
| | 0,4826 | 0,5174 | 154,3830 | 144,0570 | 1,0252 | 1,0244 | 0,2497 | 65,72 |
| | 1 | 0 | 312,04 | 0 | | | | |
| 60 | 0 | 1 | 0 | 389,29 | | | | |
| | 0,481 | 0,519 | 218,4972 | 206,8428 | 1,0225 | 1,0238 | 0,2496 | 63,35 |
| | 1 | 0 | 444,28 | 0 | | | | |
| 70 | 0 | 1 | 0 | 543,95 | | | | 0 |
| | 0,1248 | 0,8752 | 81,4701 | 477,3099 | 1,0573 | 1,0026 | 0,1092 | 26,36 |
| | 0,2468 | 0,7532 | 159,3021 | 412,2879 | 1,0454 | 1,0063 | 0,1859 | 44,79 |
| | 0,364 | 0,636 | 231,9291 | 350,6609 | 1,0320 | 1,0136 | 0,2315 | 57,21 |
| | 0,4836 | 0,5164 | 304,8646 | 287,1055 | 1,0210 | 1,0221 | 0,2497 | 60,91 |
| | 0,5153 | 0,4847 | 325,3261 | 269,0939 | 1,0225 | 1,0206 | 0,2498 | 60,99 |
| | 0,4796 | 0,5204 | 302,5515 | 289,1785 | 1,0217 | 1,0216 | 0,2496 | 61,09 |
| | 0,6074 | 0,3926 | 379,5286 | 220,9914 | 1,0120 | 1,0348 | 0,2385 | 59,02 |
| | 0,7535 | 0,2465 | 467,5507 | 141,2393 | 1,0050 | 1,0534 | 0,1857 | 47,24 |
| 0,8757 | 0,1243 | 541,3987 | 72,5713 | 1,0013 | 1,0733 | 0,1088 | 28,40 | |
| 1 | 0 | 617,43 | 0 | | | | 0 | |

Согласно выводам теории строго регулярных растворов, зависимости G^E и H^E от мольной доли какого либо компонента должны быть симметричными параболой с нулями при $x_A = 1$ и $x_B = 1$ и экстремумом при $x_A = x_B = 1/2$; зависимость G^E и H^E от произведения $x_A x_B$ должны быть прямыми линиями. Графики на рис. 10 соответствуют этим выводам.

Для определения свободной энергии взаимодействия, воспользуемся тем, что для строго регулярных растворов $G_m^E = w x_1 x_2$, т.е. угловой коэффициент прямолинейной зависимости G_m^E от $x_1 x_2$ есть свободная энергия взаимодействия w . При тех температурах, где избыточная энергия Гиббса смешения известна только при одном

значении состава, определим w просто как частное $w = G_m^E / x_1 x_2$. Аналогично, из соотношения $H^E = nu x_A x_B$, определим энергию взаимодействия u . Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 8-9. Температурные зависимости $w(T)$ и $u(T)$, определенные, исходя из различных наборов экспериментальных данных, очень хорошо согласуются друг с другом. ■

Табл. 2. Энтальпии смешения растворов $C_6H_{12} + CCl_4$ в зависимости от состава при различных температурах.

| T, °C | x_{CCl_4} | $x_{C_6H_{12}}$ | $x_{CCl_4} \cdot x_{C_6H_{12}}$ | H^E , Дж/моль |
|-------|-------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
| 10 | 0,8890 | 0,1110 | 0,0987 | 59,6 |
| | 0,7205 | 0,2795 | 0,2014 | 126,8 |
| | 0,4281 | 0,5719 | 0,2448 | 152,9 |
| | 0,2251 | 0,7749 | 0,1744 | 107,9 |
| 25 | 0,9343 | 0,0657 | 0,0614 | 37,8 |
| | 0,7663 | 0,2337 | 0,1791 | 107,9 |
| | 0,6505 | 0,3495 | 0,2273 | 134,9 |
| | 0,5255 | 0,4745 | 0,2493 | 146,7 |
| | 0,4045 | 0,5955 | 0,2409 | 141,6 |
| | 0,2787 | 0,7213 | 0,2010 | 118,6 |
| | 0,1471 | 0,8529 | 0,1255 | 76,6 |
| 40 | 0,9020 | 0,0980 | 0,0884 | 50,3 |
| | 0,7200 | 0,2800 | 0,2016 | 114,5 |
| | 0,4297 | 0,5703 | 0,2451 | 137,2 |
| | 0,2227 | 0,7773 | 0,1731 | 96,5 |
| 55 | 0,6474 | 0,3526 | 0,2283 | 121,4 |
| | 0,6110 | 0,3890 | 0,2377 | 126,8 |
| | 0,2225 | 0,7775 | 0,1730 | 92,1 |
| | 0,1342 | 0,8658 | 0,1162 | 61,2 |

Табл. 3. Значения свободной энергии взаимодействия w и энергии взаимодействия u раствора $C_6H_{12} + CCl_4$ при различных температурах.

| T, K | 303,15 | 313,15 | 323,15 | 333,15 | 343,15 | T, K | 283,15 | 298,15 | 313,15 | 328,15 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| w , Дж/моль | 280,38 | 270,98 | 263,22 | 253,75 | 246,15 | u , Дж/моль | 623,29 | 592,90 | 562,24 | 532,10 |

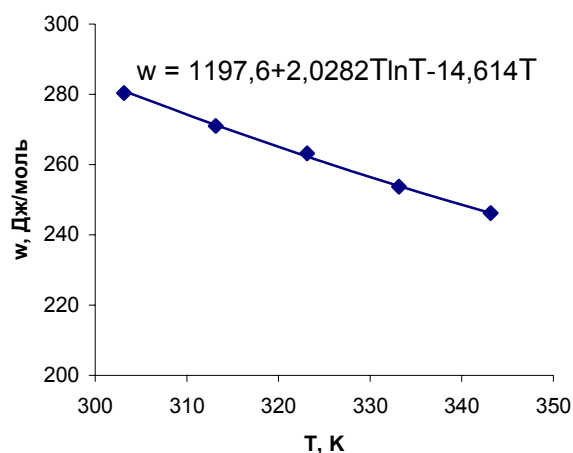


Рис. 8. Зависимость свободной энергии взаимодействия w раствора $C_6H_{12} + CCl_4$ от температуры.

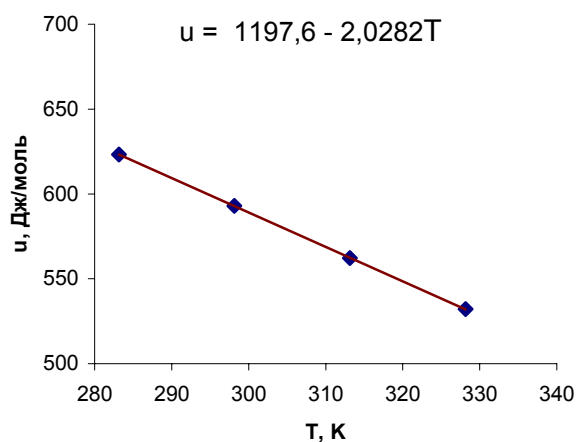


Рис. 9. Зависимость энергии взаимодействия u раствора $C_6H_{12} + CCl_4$ от температуры.

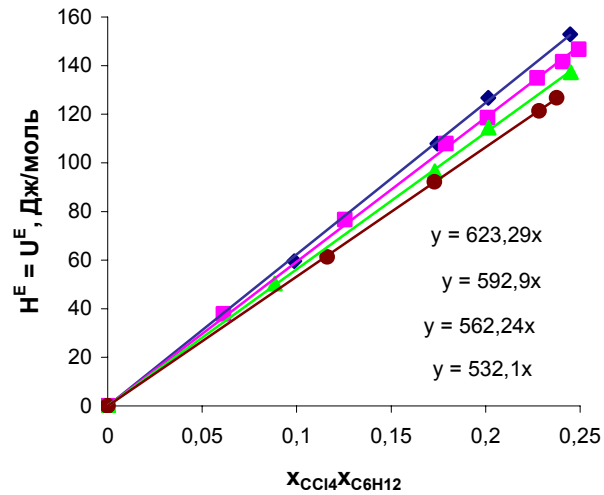
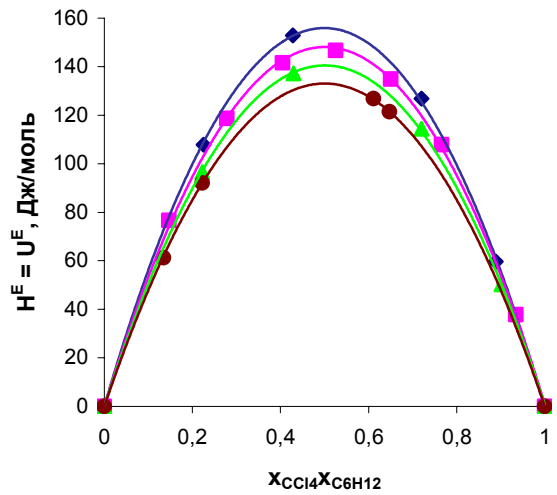
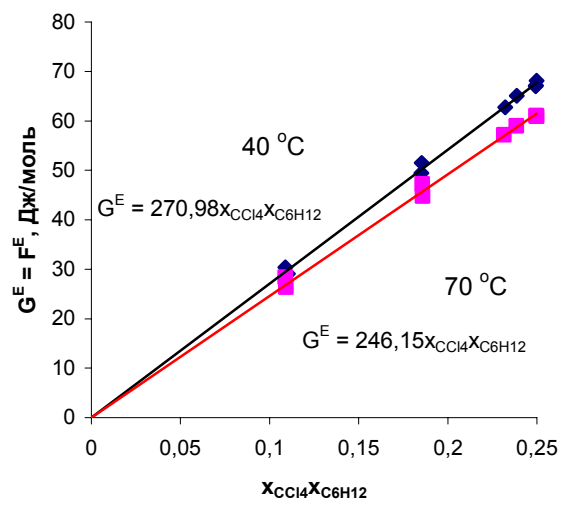
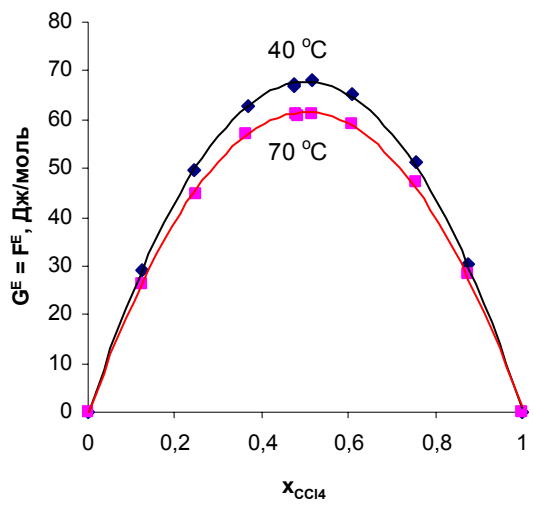


Рис. 10. Зависимости избыточных термодинамических функций от состава раствора $C_6H_{12} + CCl_4$ при различных температурах.

**ПРИЛОЖЕНИЕ. 1. ПРИВЕДЕННЫЕ ВИРИАЛЬНЫЕ
КОЭФФИЦИЕНТЫ, РАССЧИТАННЫЕ ИСХОДЯ ИЗ
ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРДА-ДЖОНСА 6-12**

Табл. 4. Второй вириальный коэффициент и его производная по температуре.

| $T^* = kT/\epsilon$ | $B^* = B/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)$ | $T^* \cdot (dB^*/dT^*)$ | $T^* = kT/\epsilon$ | $B^* = B/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)$ | $T^* \cdot (dB^*/dT^*)$ |
|---------------------|--|-------------------------|---------------------|--|-------------------------|
| 0,3 | -27,880581 | 76,607256 | 2,7 | -0,22358626 | 1,1000353 |
| 0,35 | -18,754895 | 45,247713 | 2,8 | -0,18450728 | 1,0494802 |
| 0,4 | -13,798835 | 30,26708 | 2,9 | -0,14850215 | 1,0029572 |
| 0,45 | -10,754975 | 21,989482 | 3 | -0,1152339 | 0,9600031 |
| 0,5 | -8,720205 | 16,92369 | 3,1 | -0,08441245 | 0,9202229 |
| 0,55 | -7,2740858 | 13,582156 | 3,2 | -0,05578696 | 0,8832774 |
| 0,6 | -6,1979708 | 11,248849 | 3,3 | -0,02913997 | 0,8488746 |
| 0,65 | -5,3681918 | 9,5455096 | 3,4 | -0,00428086 | 0,8167806 |
| 0,7 | -4,710037 | 8,2571145 | 3,5 | 0,01895684 | 0,7867145 |
| 0,75 | -4,1759283 | 7,2540135 | 3,6 | 0,04072012 | 0,758543 |
| 0,8 | -3,7342254 | 6,45414 | 3,7 | 0,06113882 | 0,7320758 |
| 0,85 | -3,3631193 | 5,8034061 | 3,8 | 0,08032793 | 0,707163 |
| 0,9 | -3,0471143 | 5,2649184 | 3,9 | 0,09839014 | 0,6836715 |
| 0,95 | -2,7749102 | 4,8127607 | 4 | 0,11541691 | 0,661483 |
| 1 | -2,5380814 | 4,4282616 | 4,1 | 0,13149021 | 0,6404922 |
| 1,05 | -2,3302208 | 4,0976659 | 4,2 | 0,14668372 | 0,6206045 |
| 1,1 | -2,1463742 | 3,8106421 | 4,3 | 0,16106381 | 0,6017352 |
| 1,15 | -1,9826492 | 3,5592925 | 4,4 | 0,17469089 | 0,5838082 |
| 1,2 | -1,8359492 | 3,3374893 | 4,5 | 0,18761774 | 0,5667545 |
| 1,25 | -1,7037784 | 3,1404074 | 4,6 | 0,19989511 | 0,5505118 |
| 1,3 | -1,5841047 | 2,964204 | 4,7 | 0,21156728 | 0,5350237 |
| 1,35 | -1,4752571 | 2,8057826 | 4,8 | 0,22267507 | 0,5202387 |
| 1,4 | -1,3758479 | 2,6626207 | 4,9 | 0,23325577 | 0,5061101 |
| 1,45 | -1,284716 | 2,5326459 | 5 | 0,24334351 | 0,4925951 |
| 1,5 | -1,2008832 | 2,4141403 | 6 | 0,32390437 | 0,3839722 |
| 1,55 | -1,1235183 | 2,3056683 | 7 | 0,37608846 | 0,3082566 |
| 1,6 | -1,0519115 | 2,2060215 | 8 | 0,41343396 | 0,2524801 |
| 1,65 | -0,98545337 | 2,1141772 | 9 | 0,44059784 | 0,2097011 |
| 1,7 | -0,92361639 | 2,0292621 | 10 | 0,46087529 | 0,175867 |
| 1,75 | -0,86594279 | 1,9505276 | 20 | 0,5253742 | 0,0286638 |
| 1,8 | -0,81203328 | 1,8773287 | 30 | 0,52692546 | -0,0174929 |
| 1,85 | -0,76153734 | 1,8091057 | 40 | 0,51857502 | -0,0393115 |
| 1,9 | -0,71414733 | 1,7453722 | 50 | 0,50836143 | -0,0516478 |
| 1,95 | -0,6695903 | 1,6857016 | 60 | 0,49821261 | -0,0593621 |
| 2 | -0,62762535 | 1,6297207 | 70 | 0,48865069 | -0,0645039 |
| 2,1 | -0,55063308 | 1,5275444 | 80 | 0,47979009 | -0,0680819 |
| 2,2 | -0,48170997 | 1,4366294 | 90 | 0,47161504 | -0,070647 |
| 2,3 | -0,41967761 | 1,3552188 | 100 | 0,46406948 | -0,0725244 |
| 2,4 | -0,36357566 | 1,2819016 | 200 | 0,41143168 | -0,07754 |
| 2,5 | -0,3126134 | 1,215532 | 300 | 0,38012787 | -0,0765245 |
| 2,6 | -0,26613345 | 1,1551691 | 400 | 0,35835117 | -0,0747534 |

Табл. 5. Третий вириальный коэффициент и его производная по температуре.

| $T^* = kT/\varepsilon$ | $C^* = C/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)^2$ | $T^* \cdot (dC^*/dT^*)$ | $T^* = kT/\varepsilon$ | $C^* = C/(\frac{2}{3}\pi\sigma^3 N_A)^2$ | $T^* \cdot (dC^*/dT^*)$ |
|------------------------|--|-------------------------|------------------------|--|-------------------------|
| 0,7 | -3,37664 | 28,68 | 3,1 | 0,34842 | -0,1148 |
| 0,75 | -1,79197 | 18,05 | 3,2 | 0,34491 | -0,106 |
| 0,8 | -0,84953 | 11,6 | 3,3 | 0,34177 | -0,09826 |
| 0,85 | -0,27657 | 7,561 | 3,4 | 0,33894 | -0,09133 |
| 0,9 | 0,0765 | 4,953 | 3,5 | 0,33638 | -0,0851 |
| 0,95 | 0,29509 | 3,234 | 3,6 | 0,33407 | -0,07963 |
| 1 | 0,42966 | 2,078 | 3,7 | 0,33196 | -0,07462 |
| 1,05 | 0,5108 | 1,292 | 3,8 | 0,33002 | -0,07024 |
| 1,1 | 0,55762 | 0,7507 | 3,9 | 0,32825 | -0,06634 |
| 1,15 | 0,58223 | 0,376 | 4 | 0,32662 | -0,06286 |
| 1,2 | 0,5924 | 0,1159 | 4,1 | 0,3251 | -0,05989 |
| 1,25 | 0,59326 | -0,0646 | 4,2 | 0,32369 | -0,05709 |
| 1,3 | 0,58815 | -0,1889 | 4,3 | 0,32238 | -0,05458 |
| 1,35 | 0,57933 | -0,2731 | 4,4 | 0,32115 | -0,05237 |
| 1,4 | 0,56831 | -0,3288 | 4,5 | 0,32 | -0,0504 |
| 1,45 | 0,55611 | -0,3641 | 4,6 | 0,31891 | -0,04865 |
| 1,5 | 0,54339 | -0,3845 | 4,7 | 0,31788 | -0,04712 |
| 1,55 | 0,53059 | -0,3943 | 4,8 | 0,3169 | -0,04579 |
| 1,6 | 0,51803 | -0,3963 | 4,9 | 0,31596 | -0,04461 |
| 1,65 | 0,50587 | -0,3929 | 5 | 0,31508 | -0,04359 |
| 1,7 | 0,49425 | -0,3858 | 6 | 0,30771 | -0,03893 |
| 1,75 | 0,4832 | -0,3759 | 7 | 0,30166 | -0,03989 |
| 1,8 | 0,47277 | -0,3643 | 8 | 0,29618 | -0,04231 |
| 1,85 | 0,46296 | -0,3516 | 9 | 0,29103 | -0,04529 |
| 1,9 | 0,45376 | -0,3382 | 10 | 0,2861 | -0,04825 |
| 1,95 | 0,44515 | -0,3245 | 20 | 0,24643 | -0,06437 |
| 2 | 0,4371 | -0,3109 | 30 | 0,21954 | -0,06753 |
| 2,1 | 0,4226 | -0,284 | 40 | 0,20012 | -0,06714 |
| 2,2 | 0,40999 | -0,2588 | 50 | 0,18529 | -0,06566 |
| 2,3 | 0,399 | -0,2355 | 60 | 0,17347 | -0,06388 |
| 2,4 | 0,38943 | -0,2142 | 70 | 0,16376 | -0,06203 |
| 2,5 | 0,38108 | -0,195 | 80 | 0,1556 | -0,06025 |
| 2,6 | 0,37378 | -0,1777 | 90 | 0,1486 | -0,05857 |
| 2,7 | 0,36737 | -0,1621 | 100 | 0,14251 | -0,057 |
| 2,8 | 0,36173 | -0,1482 | 200 | 0,10679 | -0,04599 |
| 2,9 | 0,35675 | -0,1352 | 300 | 0,08943 | -0,0397 |
| 3 | 0,35234 | -0,1247 | 400 | 0,07862 | -0,03551 |

2. ФУНКЦИЯ ДЕБАЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Табл. 6. Функция Дебая $D(T/\theta_D)$ и теплоемкость твердого тела по Дебаю,

$$D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^3}{e^y - 1} dy, \quad C_V/3R = 4D\left(\frac{T}{\theta_D}\right) - \frac{3\frac{\theta_D}{T}}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1}.$$

| T/θ_D | $D(T/\theta_D)$ | $C_V/3R$ | T/θ_D | $D(T/\theta_D)$ | $C_V/3R$ |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------|------------|
| 0,001 | 1,94818182·10 ⁻⁸ | 0 | 0,56 | 0,48407895 | 0,85708184 |
| 0,01 | 1,94818182·10 ⁻⁵ | 7,79272728·10 ⁻⁵ | 0,6 | 0,50951959 | 0,87379577 |
| 0,02 | 1,5585455·10 ⁻⁴ | 6,2341818·10 ⁻⁴ | 0,64 | 0,53273771 | 0,88782389 |
| 0,04 | 1,2468363·10 ⁻³ | 4,9873442·10 ⁻³ | 0,68 | 0,55398377 | 0,89969536 |
| 0,06 | 4,2078642·10 ⁻³ | 1,6828568·10 ⁻² | 0,72 | 0,57347847 | 0,90981932 |
| 0,08 | 9,9603641·10 ⁻³ | 3,9701706·10 ⁻² | 0,76 | 0,59141512 | 0,91851494 |
| 0,1 | 1,9295766·10 ⁻² | 7,5821003·10 ⁻² | 0,8 | 0,60796253 | 0,92603343 |
| 0,12 | 3,2613990·10 ⁻² | 0,12444528 | 0,84 | 0,62326804 | 0,93257426 |
| 0,14 | 4,9771527·10 ⁻² | 0,18213363 | 0,88 | 0,63746031 | 0,93829715 |
| 0,16 | 7,0187257·10 ⁻² | 0,24448300 | 0,92 | 0,65065190 | 0,94333100 |
| 0,18 | 9,3067251·10 ⁻² | 0,30758695 | 0,96 | 0,66294143 | 0,94778070 |
| 0,2 | 0,11759741 | 0,36863482 | 1 | 0,67441556 | 0,95173214 |
| 0,22 | 0,14305536 | 0,42591362 | 1,1 | 0,70001279 | 0,95986696 |
| 0,24 | 0,16885445 | 0,47856769 | 1,2 | 0,72193881 | 0,96612085 |
| 0,26 | 0,19454680 | 0,52632537 | 1,4 | 0,75749956 | 0,97494742 |
| 0,28 | 0,21980708 | 0,56927456 | 1,6 | 0,78506608 | 0,98073798 |
| 0,3 | 0,24440997 | 0,60770279 | 1,8 | 0,80704239 | 0,98473640 |
| 0,32 | 0,26820781 | 0,64199278 | 2 | 0,82496297 | 0,98761075 |
| 0,34 | 0,29111139 | 0,67255830 | 2,5 | 0,85798481 | 0,99204549 |
| 0,36 | 0,31307425 | 0,69980740 | 3 | 0,88054822 | 0,99446641 |
| 0,38 | 0,33408057 | 0,72412280 | 4 | 0,90937268 | 0,99688196 |
| 0,4 | 0,35413604 | 0,74585297 | 5 | 0,92699905 | 0,99800285 |
| 0,42 | 0,37326092 | 0,76530930 | 6 | 0,93888843 | 0,99861249 |
| 0,44 | 0,39148515 | 0,78276685 | 7 | 0,94744873 | 0,99898033 |
| 0,46 | 0,40884467 | 0,79846673 | 8 | 0,95390610 | 0,99921919 |
| 0,48 | 0,42537881 | 0,81261940 | 9 | 0,95895053 | 0,99938299 |
| 0,5 | 0,44112847 | 0,82540804 | 10 | 0,96299994 | 0,99950018 |
| 0,52 | 0,45613485 | 0,83699197 | 50 | 0,99252000 | 0,99998000 |

ЛИТЕРАТУРА

- Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Задачи по термодинамике и статистической физике. М.: Высшая школа, 1996.
- Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1980.
- Задачи по термодинамике и статистической физике. Под ред. П. Ландсберга. Пер. с англ. М.: Мир, 1974.
- Дуров В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов неэлектролитов. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1987.
- Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т.2: Теория равновесных систем: Статистическая физика. М.: Эдиториал УРСС, 2002.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. Ч.1. М.: Наука. Физматлит, 1995.
- Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. Пер. с англ. М.: Издат.ин.лит., 1952.
- Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1973.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в 2-х т.т. Под ред. В.П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1956.
- Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press, 1939.
- Guggenheim E.A. / On the statistical mechanics of dilute and of perfect solutions // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1932. 135(826). 181-192.
- Guggenheim E.A. / The statistical mechanics of regular solutions // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1935. 148(864). 304-312.
- Guggenheim E.A. / Statistical thermodynamics of mixtures with zero energies of mixing // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1944. 183(993). 203-213.
- Guggenheim E.A. / Statistical thermodynamics of mixtures with non-zero energies of mixing // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1944. 183(993). 213-227.
- Guggenheim E.A., McGlashan M.L. / Statistical mechanics of regular mixtures // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1951. 206 (1086). 335-353.