

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЯТОГО ВИРИАЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ТВЕРДЫХ НЕСФЕРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

А.Л.Цыкало, В.И.Лось*

*Технологический институт холодильной промышленности, Одесса, СССР и
Машиностроительный факультет ЧВУТ, Прага*

Получило в редакцию 30. Мая 1974

Пятый вириальный коэффициент твердых несферических молекул определен с помощью рекуррентного соотношения, которое получено путем анализа асимптотического поведения неприводимых интегралов Майера. Получены данные для двух моделей несферических молекул: двухатомной и сфероцилиндрической для различных относительных размеров частиц. Обсуждается влияние фактора формы на величину вириального коэффициента. Полученные результаты сопоставлены с данными, вычисленными согласно теории масштабных частиц, метода Монте Карло и в приближении сферических гармоник.

В качестве модели несферических молекул рассматриваются твердые тела различной формы, аналогично тому, как в случае сферических молекул рассмотрение основано на простейшей модели твердых сфер.¹ Хотя основные принципы статистической механики молекул, имеющих несферическую форму, сформулированы достаточно ясно^{1,2}, получение численных результатов затруднено ввиду сложности математического характера. Вычисление высших вириальных коэффициентов, даже в случае сферических молекул, требует большого объема вычислительных работ при расчетах на ЭВМ, так что известны точные значения только семи первых вириальных коэффициентов³. Дальнейший прогресс в этой области возможен при использовании новых способов оценки высших вириальных коэффициентов. Хотя несферические молекулы моделируют довольно обширный класс веществ, расчеты, проведенные к настоящему времени, ограничены четвертым вириальным коэффициентом. На основании известных третьего и четвертого вириальных коэффициентов твердых несферических молекул, в настоящей работе, оценена величина пятого вириального коэффициента.

Можно надеяться, что прогресс в знании равновесных свойств несферических молекул даст возможность учесть более точно роль фактора формы при исследовании неравновесных свойств, поверхностных явлений, процессов в химической кинетике, а также в теории полимеров.

* Стажер из Технологического института холодильной промышленности, Одесса, СССР.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общее рассмотрение связи термодинамических и геометрических характеристик при парном взаимодействии твердых выпуклых молекул любой формы содержится в работе Isihara⁴, а также Isihara and Hayashida⁵. Дальнейшее развитие этих представлений можно найти в работах Kihara^{6,7}, а также в составленном им обзоре⁸. Основным результатом этих работ можно записать в виде выражения для второго вириального коэффициента B_2 :

$$\bullet \quad B_2 = B_0 f, \quad (1)$$

где B_0 представляет собой второй вириальный коэффициент для модели твердых сфер, а f -параметр, характеризующий форму молекулы. Величина этого параметра определяется средним радиусом кривизны \bar{R} , площадью поверхности S и объемом V молекулы в соответствии с выражением

$$f = \frac{1}{4} + \bar{R}S/V, \quad (2)$$

причем средний радиус кривизны поверхности выражается через R_1 и R_2 основные радиусы кривизны участка поверхности dS :

$$\bar{R} = (1/4\pi) \int \frac{1}{2}(R_1 + R_2) dS. \quad (3)$$

Выражение для параметра f получено для многих тел несферической формы. Однако, основной вывод теории состоит в том, что второй вириальный коэффициент для всех тел несферической формы выше, чем для сферических тел, и для всех тел выпуклой формы $f > 1$.

В дальнейшем анализ вириальных коэффициентов будет сосредоточен на двух моделях твердых несферических молекул. Первая из них, которую в дальнейшем будем называть двухатомной⁹, представляет собой две твердые сферы с расстоянием между центрами R . Иногда двухатомная молекула такого рода носит название „гантель“¹⁰. Вторая модель представляет собой тело, образованное вращением прямоугольника длиной R и шириной σ и двух полуокружностей диаметром σ вокруг оси, параллельной R . Будем называть эту модель сфероцилиндрической⁶.

Для двухатомной модели в работе⁹ вычислены второй (B_2^*) и третий (B_3^*) вириальные коэффициенты, а с использованием приближения Перкуса-Йевики найдено приближенное значение четвертого вириального коэффициента. Результаты, представленные в виде функции приведенной молекулярной длины $R^* = R/\sigma$, показывают, что, начиная с четвертого вириального коэффициента, данные, относящиеся к использованию уравнений для сжимаемости и давления,

различаются существенно. Характер изменения четвертого вириального коэффициента B_4^* с ростом R^* таков, что при значении $R^* \approx 0,4$, в случае использования уравнения давления, наблюдается максимум, а для больших значений R^* величины B_4^* оказываются ниже, чем в случае твердых сфер. В связи с тем, что приближение Перкуса-Йевики в случае твердых сферических молекул дает величины B_4^* и B_5^* , не слишком сильно отличающиеся от соответствующих точных значений, можно надеяться, что полученные этим методом значения B_4^* для двухатомных молекул достоверны. Вместе с тем, как и для сферической модели, имеется мало надежды получить точные значения высших вириальных коэффициентов, применяя это приближение. Возможно, однако, что лучшие результаты смогут быть получены, применяя модифицированную теорию Перкуса-Йевики (PY 2), использующую приближения второго порядка в теории жидкого состояния^{11,12}. Приведенный пятый вириальный коэффициент B_5^* , рассчитанный в соответствии с теорией (PY 2)_c (индекс „с“ означает, что при расчете использовано уравнение для сжимаемости) равен 0,1074, что ближе к точному значению $B_5^* = 0,1103 \pm 0,0003$, чем полученное в первом приближении¹³ $B_5^* = 0,1211$. Следует отметить, что величины B_3^* и B_4^* для этой модели несферических молекул, определенные Rigby¹⁰ с помощью метода Монте Карло, представляются более надежными (уверенность основывается в значительной степени на успехах метода Монте Карло при расчетах высших вириальных коэффициентов для твердых сфер и дисков по сравнению с другими методами основанными на приближенных разложениях для подинтегральных выражений). Неточность окончательных результатов была оценена способом, описанным Ree and Hoover³; для третьего вириального коэффициента она составляет 0,5%, а для четвертого лежит в интервале 1,0 ÷ 1,5%.

Gibbons² показал, что в рамках теории масштабных частиц, развитой Reiss, Frisch and Lebowitz¹⁴, могут быть рассмотрены твердые выпуклые молекулы. Выражение для n -ого вириального коэффициента в разложении коэффициента сжимаемости в ряд по степеням плотности, согласно теории масштабных частиц, имеет вид:

$$B_n^* = \frac{1}{4^{n-1}} \left[1 + (n-1) \left(\frac{\overline{RS}}{V} \right) + \frac{(n-1)!}{3!(n-3)!} \left(\frac{\overline{RS}}{V} \right)^2 \right]. \quad (4)$$

Результаты¹⁰, полученные для сфероцилиндрических молекул, показывают, что третий вириальный коэффициент, в пределах погрешностей метода Монте Карло, согласуется с результатами, найденными согласно теории масштабных частиц², в то время как четвертый вириальный коэффициент лежит на несколько процентов ниже, чем результат теории масштабных частиц (положение аналогичное случаю твердых сфер). Несмотря на то, что величины, полученные для сфероцилиндров, в случае второго вириального коэффициента, оказываются

точными, а для третьего и четвертого ошибка еще невелика, остается мало надежды¹⁰ получить с помощью этой теории точные значения высших вириальных коэффициентов.

Можно, однако, указать метод расчета высших вириальных коэффициентов, исходя из основных положений теории реальных газов Майера¹⁵. В соответствии с этой теорией, для больших номеров неприводимых интегралов логарифм β_k пропорционален K и справедливо соотношение

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} \ln \beta_k = \ln \beta_0. \quad (5)$$

В общем случае последнее соотношение принимает вид

$$\beta_k = \varphi(k, T) \beta_0^k, \quad (6)$$

а свойства функции $\varphi(k, T)$ могут быть получены, исходя из анализа структуры конфигурационного пространства. В работе¹⁶ получено рекуррентное соотношение для неприводимых интегралов, основанное на их асимптотическом поведении в пределе больших k . Функция $\varphi(k, T)$ в случае трехмерной системы записывается в виде

$$\varphi(K, T) = \exp(-\gamma K^{2/3}). \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) можно получить рекуррентное соотношение, связывающее $(k+2)$ неприводимый интеграл с двумя предшествующими $(k+1)$ и k :

$$\beta_{k+2} = (\beta_{k+1} \beta_k^{-(k+1)/k})^A \beta_k^{(k+2)/k},$$

где

$$A = \frac{(k+2)^{2/3} - k^{-1/3}(k+2)}{(k+1)^{2/3} - k^{-1/3}(k+1)}. \quad (8)$$

Показано^{16,17}, что использование соотношения (8) приводит, в случае твердых сфер и дисков, к хорошему согласию с результатами точных расчетов вириальных коэффициентов ($k = 1 \div 7$ в формуле (8)), причем надежность получаемых результатов оказывается выше, чем при использовании приближенных теорий жидкости. Использование рассматриваемого соотношения для определения четвертого, пятого и шестого вириальных коэффициентов молекул, взаимодействующих согласно потенциала Леннарда-Джонса (12) – (6), приводит к величинам, близким к результатам точных расчетов. Следует подчеркнуть, что, в силу соотношения (5), точность получаемых значений вириальных коэффи-

циентов должна возрастать с увеличением их номера, в то время как при использовании теорий жидкости наблюдается обратное.

Последнее соотношение дает возможность определить пятый вириальный коэффициент несферических молекул, используя найденные к настоящему времени значения третьего и четвертого вириальных коэффициентов, а также оценить степень приближения, получаемую при использовании теорий жидкости. Обобщение рекуррентного соотношения на модели несферических молекул дает возможность избежать сложных расчетов, связанных с классификацией, учетом и вычислением многомерных интегралов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве исходных данных при вычислении пятого вириального коэффициента в случае твердых двухатомных молекул приняты результаты по третьему и четвертому вириальным коэффициентам, полученные в работах^{9,10}. Используя результаты вычислений высших вириальных коэффициентов твердых сфер,

Таблица I
Вириальные коэффициенты (B_n^*)

Твердые двухатомные молекулы						
B_n^*	$R^* = 0,2^a$	$R^* = 0,4^a$	$R^* = 0,4^b$	$R^* = 0,6^a$	$R^* = 0,6^b$	
B_2^*	1,0126	1,0528	—	1,1185		
B_3^*	0,6373	0,6792	0,684	0,7502	0,757	
B_4^*	0,3024	0,3234	0,318	0,3438	0,359	
B_5^*	0,1174	0,1253	0,1197	0,1262	0,1371	
Твердые сфероцилиндрические молекулы						
	$R^* = 0,4^a$	$R^* = 0,4^b$	$R^* = 0,4^b$	$R^* = 0,8^c$	$R^* = 0,8^c$	$R^* = 0,8^b$
B_2^*	1,0375	1,0375		1,1091	1,1091	
B_3^*	0,663	0,663	0,665	0,738	0,738	0,740
B_4^*	0,318	0,318	0,301	0,361	0,361	0,336
B_5^*	0,1306	0,1246	0,1101	0,1499	0,1433	0,1222

^a При расчете B_5^* использованы данные⁹, основанные на приближении Перкуса-Иевики; ^b в качестве исходных использованы результаты расчетов по методу Монте-Карло¹⁰; ^c результаты расчетов, основанных на теории масштабных частиц и рекуррентном соотношении; ² результаты расчетов согласно теории масштабных частиц.

в частности пятого вириального коэффициента, можно сделать ряд заключений об относительной точности приближенных теорий жидкости. Полагая в дальнейшем, что полученные при этом выводы сохраняются и в случае твердых несферических молекул, можно считать, что наиболее точные значения B_3^* и B_4^* получены методом Монте Карло¹⁰. Тем не менее, с целью определения влияния неточности в знании низших вириальных коэффициентов на вычисление последующих, приведены также результаты расчетов B_5^* на основе данных Chen, Steele⁹. Данные по B_3^* и B_4^* полученные из уравнения давления, ввиду их малой точности, в дальнейших расчетах B_5^* не использовались.

Для сфероцилиндрической модели результаты вычислений основаны на данных Rigby¹⁰. Полученные результаты сопоставлены с результатами приближенных вычислений, основанными на использовании теории масштабных частиц для расчета пятого вириального коэффициента. Приведены также данные вычислений B_5^* для случая, когда вириальные коэффициенты с номерами $n = 2, 3$ и 4 находятся на основе теории масштабных частиц (дающей при этом результаты близкие к точным), а последующие вириальные коэффициенты находятся на основе рекуррентного соотношения.

Вычисления B_5^* для модели твердых двухатомных молекул проделаны для $R^* = 0,2; 0,4$ и $0,6$, а для сфероцилиндрической модели для двух значений $R^* = 0,4$ и $0,8$. Результаты расчетов представлены в таблицах I.

Из полученных в результате вычислений данных можно заключить, в частности, что для двухатомной модели различие в полученных значениях B_5^* вызвано различными исходными. Характер изменения пятого вириального коэффициента с увеличением R^* сохраняется таким же, как и для B_2^* , B_3^* и B_4^* , т. е. B_5^* увеличивается с ростом R^* .

Что касается сфероцилиндрической модели, то результаты данной работы подтверждают вывод теории масштабных частиц², согласно которому вириальные коэффициенты для всех форм твердых выпуклых молекул всегда больше, чем соответствующий коэффициент твердых сфер. Следует подчеркнуть, что использование теории масштабных частиц для получения точных вириальных коэффициентов, особенно для больших значений R^* , представляется нецелесообразным. Общий характер изменения B_5^* с R^* сохраняется таким же, как и для двухатомной модели. Сопоставляя результаты расчетов второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов, полученных в работах^{9,10}, с результатами данной работы по определению пятого вириального коэффициента, можно заключить, что при одинаковой молекулярной длине R^* вириальные коэффициенты двухатомных молекул выше соответствующих величин для сфероцилиндрической модели.

Полученные в работе данные дают возможность выяснить роль фактора формы при исследовании поведения газа высокой плотности и фазовых переходов.

Литература

1. Ritchie A. B.: J. Chem. Phys. 46, 618 (1967).
2. Gibbons R. M.: Mol. Phys. 17, 81 (1969); 18, 809 (1970).
3. Ree F. H., Hoover W. G.: J. Chem. Phys. 40, 939 (1964); 46, 4181 (1967).
4. Isihara A. J.: Chem. Phys. 18, 1446 (1950).
5. Isihara A., Hayashida T.: J. Phys. Soc. Japan 6, 40 (1951).
6. Kihara T.: J. Phys. Soc. Japan 6, 289 (1951); 8, 686 (1953).
7. Kihara T.: Rev. Modern Phys. 25, 831 (1953); 27, 412 (1955).
8. Kihara T.: Advan. Chem. Phys. 5, 147 (1963).
9. Chen J. - D., Steele W. A.: J. Chem. Phys. 50, 1428 (1969); 52, 5284 (1970).
10. Rigby M.: J. Chem. Phys. 53, 1021 (1970).
11. Percus J. K.: *The Equilibrium Theory of Classical Fluids*, (H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, Eds.). New York 1964.
12. Verlet L.: Physica 30, 95 (1964).
13. Oden L., Henderson D., Chen R.: Physics Letters 21, 420 (1966).
14. Reiss H., Frisch H. L., Lebowitz J. L.: J. Chem. Phys. 31, 369 (1959).
15. Mayer J., Goepfert Mayer M.: *Statistical Mechanics*. Wiley, New York 1946.
16. Cykalo A. L., Selevanjuk V. I.: Teplofiz. Vys. Temp. 8, 659 (1970).
17. Cykalo A. L., Selevanjuk V. I., Diordienko N. E.: Ž. Fiz. Chim. 48, 436 (1974).