

ВКЛАД НЕАДДИТИВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТРЕТИЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ГАЗА

А. Л. Цыкало, М. М. Концов и Б. И. Лось

Технологический институт холодильной промышленности, Одесса, СССР

Поступило в редакцию 4 июля 1975

Выполнен точный расчёт вклада неаддитивных трёхчастичных дисперсионных сил (взаимодействие Аксельрода-Теллера-Мато) в третий вириальный коэффициент газа леннард-джонсовских частиц в широком интервале температур и параметра трёхчастичного взаимодействия. Показано, что общепринятое линейное приближение Кихары приводит к существенным погрешностям при низких температурах и сильных неаддитивных силах.

Надёжное определение третьего вириального коэффициента играет большую роль при изучении термодинамических свойств газа, а также при исследовании межмолекулярных сил. Известно, что вклад неаддитивных трёхчастичных сил в третий вириальный коэффициент при невысоких температурах значителен и может составлять десятки процентов от общей его величины^{1,2}. Поэтому строгий учёт трёхчастичных неаддитивных сил представляется совершенно необходимым.

Точное выражение для неаддитивной части третьего вириального коэффициента имеет вид

$$\Delta B_3 = -\frac{1}{3}(8\pi^2 N^2) \iiint \exp\left(-\frac{\sum u_{ij}}{kT}\right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{\Delta u_{ijk}}{kT}\right) - 1\right] R_{12} R_{13} R_{23} dR_{12} dR_{13} dR_{23}, \quad (1)$$

где N число Авогадро, u_{ij} функция парного взаимодействия, Δu_{ijk} неаддитивный трёхчастичный потенциал, R_{ij} расстояние между центрами частиц i и j .

Если ограничиться лишь учётом наиболее важного типа неаддитивных взаимодействий — трёхчастичного дисперсионного взаимодействия Аксельрода-Теллера-Мато, то

$$\Delta u_{ijk} = v(R_{ij}R_{ik}R_{jk})^{-3} (3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k + 1), \quad (2)$$

где v постоянная трёхчастичного взаимодействия, вычисленная для ряда

простых систем квантово-механическими методами (табл. I), Θ углы треугольника, образованного взаимодействующими молекулами.

Выполненные ранее расчёты ΔB_3 основывались на использовании линейного приближения в разложении ΔB_3 в ряд по степеням v :

$$\Delta B_3^* = (\Delta B_3)_{v=0} + v \left(\frac{\partial \Delta B_3}{\partial v} \right)_{v=0}, \quad (3)$$

что соответствует разложению в квадратных скобках (1) в ряд и удержанию первых двух членов ряда³. В результате функция $(\partial \Delta B_3 / \partial v)_{v=0}$ была табулирована в зависимости от температуры и использована при вычислениях^{1,2}. Однако, поскольку неаддитивный вклад в B_3 может составить 50–60% и более, возможность применения линейного приближения вызывает сомнения. В частности, при низких и умеренных температурах (где учёт неаддитивных сил особенно важен) и при сравнительно высоких значениях параметра v использование этого приближения не оправдано. Ранее предпринятые попытки учёта нелинейных членов⁴ не были свободны от дополнительных допущений.

В настоящей работе выполнен точный расчёт ΔB_3 для газа частиц, парно-аддитивное взаимодействие которых отвечает потенциалу (12–6) Леннарда-Джонса, а трёхчастичное неаддитивное взаимодействие соответствует дисперсионным силам Аксельрода–Теллера–Мато (2). В этом случае выражение (1) можно представить в приведенной форме

$$\Delta B_3^* = -6 \iiint \exp \left[- \frac{4 \sum (R_{ij}^{*-12} - R_{ij}^{*-6})}{T^*} \right] \cdot \left\{ \exp \left[- \frac{\mu^* (1 + 3 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 \cos \Theta_3)}{T^* (R_{12}^* R_{13}^* R_{23}^*)^3} \right] - 1 \right\} R_{12}^* R_{13}^* R_{23}^* dR_{12}^* dR_{13}^* dR_{23}^*, \quad (4)$$

где

$$\sum (R_{ij}^{*-12} - R_{ij}^{*-6}) = (R_{12}^{*-12} - R_{12}^{*-6}) + (R_{13}^{*-12} - R_{13}^{*-6}) + (R_{23}^{*-12} - R_{23}^{*-6}),$$

$$\Delta B_3^* = \frac{\Delta B_3}{(\frac{2}{3}\pi N \sigma^3)^2}, \quad R_{ij}^* = \frac{R_{ij}}{\sigma}, \quad T^* = \frac{kT}{\varepsilon}, \quad \mu^* = \frac{v}{\varepsilon \sigma^9},$$

ε и σ параметры парного потенциала (12–6). Областью интегрирования в (4) являются все положительные значения R_{ij}^* , образующие треугольник. Следует отметить, что в ранее выполненных вычислениях^{1,2} использовалось соотношение

$$v = \frac{2}{3} \alpha C, \quad (5)$$

где α поляризуемость, C постоянная парного дисперсионного (лондоновского) взаимодействия. Как показывает сопоставление значений ν , рассчитанных по (5) и вычисленных строгими квантовомеханическими методами, согласие является достаточно хорошим, если используются теоретические значения C и надежные значения α (табл. I). Однако при решении прикладных задач могут использоваться как теоретические величины ν , так и эмпирически найденные величины. Так, например, в таблице II представлены значения μ^* , найденные на основе соотношения, выражающего C через параметры потенциала (12–6),

Таблица I

Значения α , C и ν (в атомных единицах) некоторых систем

Система	α	C	ν	
			расчёт по (5)	строгий расчёт (лит.)
H	4,50	6,46	21,80	21,64 ⁽⁵⁾
He	1,377	1,36	1,40	1,47 ⁽⁵⁾ 1,37 ⁽⁶⁾
Xe	27,0	2,505	50,7	49,3 ⁽⁶⁾
Kr	16,6	2,217	15,1	14,7 ⁽⁶⁾
Ne	2,65	0,589	1,17	1,10 ⁽⁶⁾
Ar	11,0	0,610	5,04	4,91 ⁽⁶⁾

Таблица II

Значения μ^* различных веществ, найденные по соотношению (6)

Использованы величины σ , определенные из свойств разреженного газа. Приводимые значения μ^* соответствуют значениям приведенной поляризуемости $\alpha^* = \alpha/\sigma^3$, использовавшейся в^{1,2} при расчётах $\partial \Delta B_3^*/\partial \alpha^*$.

He 0,036	N ₂ 0,104	H ₂ O 0,233	CS ₂	0,303	C ₆ H ₆	0,211
Ne 0,051	Cl ₂ 0,195	SO ₂ 0,143	(CN) ₂	0,180	CH ₃ Cl	0,384
Ar 0,120	Br ₂ 0,248	N ₂ O 0,151	CH ₄	0,133	CH ₂ Cl ₂	0,182
Kr 0,156	HCl 0,215	CO ₂ 0,122	C ₂ H ₆	0,156	CHCl ₃	0,154
Xe 0,179	HJ 0,223	NH ₃ 0,369	CH ₂ =CH ₂	0,168	CH ₃ OH	0,213
H ₂ 0,093	CO 0,125	CCl ₄ 0,148	CH≡CH	0,132	C ₂ H ₅ OH	0,195
O ₂ 0,177	NO 0,122	SnCl ₄ 0,420	C ₃ H ₈	0,146	CHF ₃	0,113

найденные по свойствам разреженного газа (второй вириальный коэффициент, вязкость):

$$C = 4\epsilon\sigma^6$$

и тогда

$$\mu^* = 3\alpha/\sigma^3. \quad (6)$$

Приводимые в таблице II значения μ^* веществ, парное взаимодействие молекул которых отличается от простой формы (12-6), полезны как ориентировочные характеристики роли неаддитивных сил.

Для сокращения времени счёта можно изменить пределы интегрирования

$$\iiint_A f(x, y, z) dx dy dz = 6 \iiint_B f(x, y, z) dx dy dz, \quad (7)$$

где области А и В показаны на рис. 1; пределы интегрирования, соответствующие области В

$$a \leq R_{12}^* \leq b, \quad R_{12}^* \leq R_{23}^* \leq b$$

$$R_{23}^* \leq R_{13}^* \leq \begin{cases} R_{12}^* + R_{23}^*, & \text{если } R_{12}^* + R_{23}^* < b \\ b, & \text{если } R_{12}^* + R_{23}^* \geq b. \end{cases}$$

При интегрировании использована формула Симпсона

$$\int_a^b y(x) dx = \frac{h}{3} (y_0 + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + 2y_4 + \dots + 4y_{n-1} + y_n), \quad (8)$$

где h шаг интегрирования. Выбор величин $a = 0,6$; $b = 4,0$; $h = 0,05$ обеспечил точность порядка 0,1% при низких температурах и 1,6% при температурах высоких.

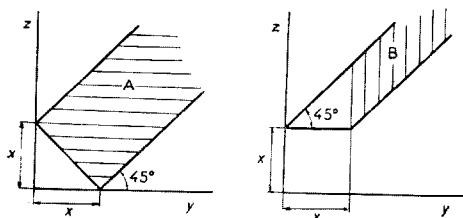


Рис. 1
Области интегрирования

Дополнительные погрешности могут иметь место в связи с „граничными эффектами“. Действительно, выражение (7) является точным при аналитическом интегрировании. Практически удобно использовать приближенные выражения

$$\iiint_A f(x, y, z) dx dy dz \simeq \frac{h^3}{27} \sum_{i=0}^1 \sum_{j=0}^1 \sum_{k=m}^n f(a + ih, a + jh, a + kh) t_i t_j t_{k-m}, \quad (9)$$

и

$$\iiint_A f(x, y, z) dx dy dz \simeq \frac{6h^3}{27} \sum_{i=0}^1 \sum_{j=i}^1 \sum_{k=j}^n f(a + ih, a + jh, a + kh) t_i t_j t_{k-j}, \quad (10)$$

которые становятся строгими равенствами при $h \rightarrow 0$. Здесь

$$l = \frac{b-a}{h}; \quad m = \begin{cases} |i-j| - \frac{a}{h}, & \text{если } |i-j| - \frac{a}{h} > 0, \\ 0, & \text{если } |i-j| - \frac{a}{h} \leq 0, \end{cases}$$

$$n = \begin{cases} i + j + \frac{a}{h}, & \text{если } i + j + \frac{a}{h} < l, \\ \frac{B-a}{h}, & \text{если } i + j + \frac{a}{h} \geq l, \end{cases}$$

t_s коэффициенты схемы Симпсона ($t_s = 4$ при s нечетном и $t_s = 2$ при s четном, $t_1 = t_0 = 1$). Соответствия между (9) и (10) можно добиться, приравнявая коэффициенты при соответствующих значениях функции. Расчетная формула имеет вид

$$\iiint_A f(x, y, z) dx dy dz = \frac{6h^3}{27} \sum_{i=0}^1 \sum_{j=i}^1 \sum_{k=m}^n A_{ijk} t_i t_j t_k f(a + ih, a + jh, a + kh), \quad (11)$$

где

$$A_{ijk} = \frac{1}{3} \left(\frac{t_{k-m}}{t_k} + \frac{t_{j-p}}{t_j} + \frac{t_{i-q}}{t_i} \right),$$

причем если $i = j = k$, то коэффициент A_{ijk} следует разделить на 6, а при $i = j$ или $j = k$, A_{ijk} следует разделить на 2.

Строгий учет влияния „граничных“ эффектов показывает, что пренебрежение ими приводит к погрешностям расчета около 0,3% при низких температурах

Таблица III

Результаты расчета $\Delta B_3^*(T^*, \mu^*)$

T^*	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45
0,3	130,03	252,65	368,69	478,52	582,50	681,01	774,41	863,08	947,38
0,4	13,595	26,630	39,192	51,300	62,971	74,224	85,076	95,545	105,65
0,5	3,628	7,0877	10,481	13,785	17,003	20,136	23,187	26,159	29,054
0,6	1,5060	2,9688	4,4027	5,8081	7,1854	8,5349	9,8571	11,152	12,421
0,7	0,80094	1,5981	2,380	3,1474	3,9011	4,6419	5,3705	6,0878	6,7945
0,8	0,51011	1,0088	1,5013	1,9874	2,4672	2,9405	3,4074	3,8678	4,3216
1,0	0,26543	0,5252	0,78300	1,0387	1,2921	1,5430	1,7913	2,0369	2,2795
1,2	0,16998	0,33688	0,50269	0,66735	0,83081	0,99301	1,1539	1,3134	1,4715
1,4	0,12230	0,24248	0,36207	0,48101	0,59924	0,71673	0,83342	0,94926	1,0642
1,6	0,094599	0,18761	0,28025	0,37249	0,46427	0,55557	0,64633	0,73652	0,82608
1,8	0,076794	0,15233	0,22762	0,30264	0,41469	0,45170	0,52568	0,59924	0,67235
2,0	0,064506	0,12796	0,19126	0,25436	0,31724	0,37986	0,44219	0,50420	0,56586
2,2	0,055565	0,11024	0,16480	0,21921	0,27346	0,32750	0,38132	0,43488	0,48817
2,4	0,048793	0,096808	0,14474	0,19256	0,24026	0,28779	0,33514	0,38228	0,42919
2,6	0,043497	0,086302	0,12905	0,17172	0,21428	0,25671	0,29899	0,34109	0,38300
2,8	0,039249	0,077883	0,11647	0,15499	0,19342	0,23175	0,26995	0,30800	0,34588
3,0	0,035769	0,070974	0,10615	0,14128	0,17633	0,21130	0,24615	0,28087	0,31544
3,2	0,032868	0,064992	0,097558	0,13035	0,16314	0,19573	0,22789	0,25940	0,29004
3,4	0,030415	0,060139	0,090283	0,12064	0,15101	0,18119	0,21097	0,24015	0,26853
3,6	0,028313	0,055984	0,084051	0,11232	0,14061	0,16872	0,19646	0,22365	0,25009
3,8	0,026492	0,051020	0,078653	0,10804	0,13784	0,16669	0,19325	0,21618	0,23411
4	0,024901	0,049238	0,073933	0,098816	0,12372	0,14847	0,17290	0,19685	0,22013
5	0,019230	0,038168	0,057110	0,076045	0,094961	0,11385	0,13270	0,15150	0,17024
6	0,015752	0,031264	0,046785	0,062305	0,077814	0,093305	0,10877	0,12419	0,13957
1	0,0093951	0,018644	0,027904	0,037170	0,046435	0,055693	0,064939	0,074166	0,083368
100	0,0013004	0,0025764	0,0038562	0,0051386	0,0064225	0,0077068	0,0089904	0,010272	0,011551

($T^* \approx 0,5$) и 2,7% при температурах высоких ($T^* \approx 100$). Изменение величины b от 3,1 до 4,0 изменяет результаты на 0,5% ($T^* \approx 0,5$) и 1,5% ($T^* \approx 100$). Примерно такие же изменения результата наблюдаются при изменении a от 0,6 до 0,7. Поскольку при $T^* = 100$ величина ΔB_3 примерно в 3000 раз меньше, чем при $T^* = 0,5$, эти погрешности можно считать весьма малыми.

Все вычисления выполнены на машине БЭСМ-4М; затраты машинного времени на расчет каждого значения ΔB_3^* составляли 300 с.

Результаты расчетов приведены в таблице III. Следует подчеркнуть, что табулируемая величина ΔB_3^* является функцией как приведенной температуры, так и параметра трехчастичных взаимодействий μ^* (в отличие от работ^{1,2}, где использовано линейное приближение Кихары и табулируемая величина $\partial \Delta B_3^* / \partial \alpha^*$ является функцией только температуры).

Сравнение с результатами^{1,2} при высоких температурах (где эти результаты верны) свидетельствует о полном согласии в пределах упомянутой точности. Для систем с небольшими неаддитивными эффектами (аргон) при средних температурах ($T^* = 0,5 \div 10$) отклонение наших результатов от приближенных данных^{1,2} соответствует погрешностям, оцененным авторами этих данных (5–8%). Однако на рис. 2 показано, что в области низких температур и высоких значений μ^* погрешности расчетов, основанных на линейном приближении, могут составлять десятки процентов. При этом характерно, что точные результаты располагаются ниже полученных в линейном приближении, т. е. с увеличением неаддитивных эффектов рост ΔB_3^* при $T^* = \text{const.}$ замедляется так, что имеет место своеобразное „насыщение“. В связи с этим при расчетах

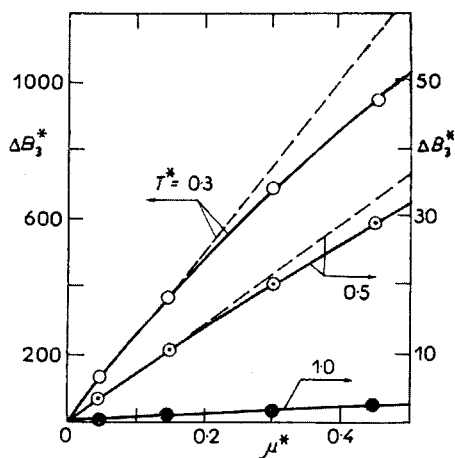


Рис. 2
Согласованность приближенных^{1,2} и точных данных ΔB_3^* в области низких температур

— — — — — линейное приближение, ○, ⊙, ●
точные результаты.

третьего вириального коэффициента газов, состоящих из молекул с сильным неаддитивным трехчастичным взаимодействием, совершенно необходимо использовать результаты точных расчетов ΔB_3^* .

Литература

1. Sherwood A. E., Prausnitz J. M.: *J. Chem. Phys.* *41*, 2 (1964).
2. Sherwood A. E., de Rocco A. G., Mason E. A.: *J. Chem. Phys.* *44*, 2983 (1966).
3. Kihara T.: *Advan. Chem. Phys.* *1*, 267 (1958).
4. Цыкало А. Л., Селеванюк В. И.: *Изв. Вуз., Энергетика* *4*, 118 (1971).
5. Dalgarno A., Victor G. A.: *Mol. Phys.* *10*, 333 (1966).
6. Bell R. J., Kingston A. E.: *Proc. Roy. Soc.* *88*, 901 (1966).