

Н. А. СМИРНОВА

О СВЯЗИ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ С КОНСТАНТАМИ  
АССОЦИАЦИИ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 15 II 1971)

При теоретическом исследовании термодинамических свойств реальных газов возможны два, по существу эквивалентных, подхода. Один из подходов, который в основном развит в работах Майера<sup>(1)</sup>, состоит в том, что газ представляют как ансамбль одиночных молекул и отклонения от идеального поведения описывают через потенциал взаимодействия между этими одиночными молекулами. Второй подход (строгий анализ его дан Хиллом<sup>(2), (3)</sup>) основан на представлении о газе как смеси свободных молекул и ассоциатов (физических групп), находящихся в равновесии между собой. Свойства газа описывают, применяя к реакции ассоциации

$$iA = A_i \quad (1)$$

закон действующих масс, причем чаще всего смесь мономеров и ассоциатов считают идеальной<sup>(4)</sup>. Было отмечено<sup>(5)</sup> формальное сходство выражений для вириальных коэффициентов в теории Майера (через групповые интегралы) и в приближении идеальной ассоциированной смеси (через константы ассоциации), однако последовательного анализа связи между двумя способами описания дано не было.

В настоящей работе показано, каким образом, введя в общие выражения для вириальных коэффициентов величины, относящиеся к ассоциатам (физическими группам), получить строгую связь между вириальными коэффициентами и константами ассоциации. Приближение идеальной ассоциированной смеси будет рассмотрено как частный случай. Задача будет решаться в весьма общем виде: для газа, между молекулами которого возможны не только ван-дер-ваальсовы взаимодействия, но и взаимодействия химического типа, характеризуемые значительной энергией связи и насыщаемостью. Будем исходить поэтому не из формул Майера, справедливых лишь для классического газа с аддитивными взаимодействиями, а из соотношений Кильпатрика<sup>(6)</sup>, по существу эквивалентных соотношениям Кана и Уленбека<sup>(7)</sup> \*.

Вириальное разложение запишем в виде

$$P/\rho^{kT} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \rho^{n-1}, \quad (2)$$

где  $P$  — давление газа,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана,  $\rho = N/V$  — число частиц в единице объема газа;  $B_n$  —  $n$ -ый вириальный коэффициент ( $B_1 = 1$ ). В работе<sup>(6)</sup> для вириальных коэффициентов ( $n \geq 2$ ) получено выражение, которое можно представить в форме

$$B_n = \sum_{\{m_2, m_3, \dots\}} \frac{(-1)^{\sum_{l=2}^n m_l} (n-1) \left( n + \sum_{l=2}^n m_l - 2 \right)!}{n!} \prod_{l=2}^n \frac{(lb_l)^{m_l}}{m_l!}, \quad (3)$$

\* Будем, однако, считать, что особенности статистики, связанные с принадлежностью частиц к классу бозонов или фермионов (эффект симметрии), не существенны.

где  $b_l$  — величина, заменяющая в общем случае групповой интеграл Майера и, по определению, равная

$$b_l = g_l / g_1^l; \quad (4)$$

$$V_{g_1} = Z_1;$$

$$V_{g_2} = Z_2 - 1/2 Z_1^2; \quad (5)$$

$$V_{g_3} = Z_3 - 1/2 (Z_1 Z_2 + Z_2 Z_1) + 1/3 Z_1^3;$$

$$V_{g_l} = Z_l - 1/2 \sum_{\substack{i+j=l \\ (i+j+l=k)}} \sum_{j} Z_i Z_j + 1/3 \sum_{\substack{i+j+l=k \\ (i+j+l=k)}} \sum_{i+j+l=k} Z_i Z_j Z_l - \dots;$$

$Z_l$  — статистическая сумма системы из  $l$  частиц при заданных объеме  $V$  и температуре  $T$ . Суммирование в правой части (3) проводится по всем наборам целых неотрицательных чисел  $m_2, m_3, \dots$  в согласии с условием

$$\sum_{l=2}^n (l-1) m_l = n-1 \quad (n \geq 2). \quad (6)$$

Воспользуемся найденной Хиллом (2, 3) зависимостью:

$$Z_l = \sum_{\{m_1, m_2, \dots, m_l\}} Z'_{m_1, m_2, \dots, m_l}, \quad (7)$$

где  $Z'_{m_1, m_2, \dots, m_l}$  — сумма по таким состояниям системы из  $l$  молекул, когда имеются  $m_1$  несвязанных молекул,  $m_2$  ассоциатов из двух молекул и т. д., причем

$$\sum_{i=1}^l i m_i = l; \quad (8)$$

$Z'_{1,0,0,\dots} = Z_1$ . После подстановки выражения (7) в формулы (5) и некоторых преобразований получаем соотношения:

$$b_2 = g_2 / g_1^2 = K_{2(z)} + b'_{2,0,0,\dots} \quad (9)$$

$$b_3 = g_3 / g_1^3 = K_{3(z)} + b'_{1,1,0,\dots} K_{2(z)} + b'_{3,0,0,\dots};$$

$$b_l = g_l / g_1^l = \sum_{\{m_1, m_2, \dots, m_l\}} b'_{m_1, m_2, \dots, m_l} \prod_{i=2}^l K_i^{m_i}.$$

Величина

$$K_i(z) = \frac{z_i}{z_1^i} \frac{Z_{i(\text{своб})}/V}{(Z_1/V)^i} \quad (10)$$

выражена через активности константой равновесия реакции (1) (активность  $z_i$  нормирована таким образом, что  $\lim_{\rho \rightarrow 0} z_i = N_i / V =$

$= \rho_i$ , где  $N_i$  — число ассоциатов из  $i$  молекул в объеме  $V$ );  $Z_{i(\text{своб})} = Z_{0,0,\dots,0,i,0,\dots}^i$  (единица стоит на  $i$ -ом месте) — сумма по состояниям ассоциата из  $i$  молекул;  $Z'_{1,0,0,\dots} = Z_1$  сумма по состояниям свободной молекулы. Величина  $b'_{m_1, m_2, \dots, m_l}$  — аналог группового интеграла Майера.

Эта величина относится к группе из  $m_1$  мономеров,  $m_2$  димеров,  $\dots$ ,  $m_l$   $l$ -меров и характеризует взаимодействие между указанными молекулярными образованиями. По определению,

$$b'_{1,0,0,\dots} = b'_{0,1,0,\dots} = \dots = b'_{0,0,\dots,0,1} = 1. \quad (10)$$

Величина  $b'_{2,0,0,\dots}$  связана со статистическими суммами  $Z'_{2,0,0,\dots}$  и  $Z_1 = Z'_{1,0,0,\dots}$  следующим образом:

$$b'_{2,0,0,\dots} = \frac{(Z'_{2,0,0,\dots} - 1/2 Z_1^2)/V}{(Z_1/V)^2}. \quad (11)$$

В числителе выражения (11) стоит функция, аналогичная  $g_2$  (см. формулы (5)), но различие заключается в том, что статистическая сумма  $Z_{2,0,0,\dots}$  относится только к несвязанным молекулам, тогда как выражение для  $g_2$  включает полную статистическую сумму  $Z_2$  двух молекул. Величину в числителе (11) условно можем обозначить  $g'_{2,0,0,\dots}$ , так что  $b'_{2,0,0,\dots} = g'_{2,0,0,\dots} / g^2$ . Величина  $b'_{3,0,0,\dots}$  определена формулой

$$b'_{3,0,0,\dots} = \frac{(Z'_{3,0,0,\dots} - Z'_{2,0,0,\dots} Z_1 + 1/3 Z_1^3)/V}{(Z_1/V)^3} \quad (12)$$

и представляет аналог отношения  $g_3 / g_1^3$  в применении к несвязанным молекулам ( $b'_{3,0,0,\dots} = g'_{3,0,0,\dots} / g_1^3$ ). Величина

$$b'_{1,1,0,\dots} = \frac{(Z'_{1,1,0,\dots} - Z_1 Z'_{0,1,0,\dots})/V}{(Z_1/V)(Z'_{0,1,0,\dots}/V)} \quad (13)$$

характеризует взаимодействие между мономером и димером и может быть обозначена как  $g'_{1,1,0,\dots} / g_1 g'_{0,1,0,\dots}$ , где  $g'_{0,1,0,\dots} = Z'_{0,1,0,\dots}/V$ .

В общем виде

$$b'_{m_1, m_2, \dots, m_l} = \frac{g'_{m_1, m_2, \dots, m_l}}{g_1^{m_1} (g'_{0,1,0,\dots})^{m_2} \dots (g'_{0,0,\dots,0,1})^{m_l}}, \quad (14)$$

где величины со штрихом относятся к системе, содержащей заданное число ассоциатов (нижние индексы);  $V g'_{0,0,\dots,0,1} = Z_{l(\text{связ})} = Z'_{0,0,\dots,0,1}$  (единица на  $l$ -ом месте) — статистическая сумма  $l$ -мера. Так как взаимодействия между ассоциатами сравнительно слабые, то величины  $b'_{m_1, m_2, \dots, m_l}$  могут быть рассчитаны как классические групповые интегралы Майера, с использованием соответствующих эффективных потенциалов. Подстановка выражений (9) в (3) дает строгие соотношения, связывающие вироильные коэффициенты с константами ассоциации. Так,

$$B_2 = -K_{2(z)} - b'_{2,0,0,\dots}; \quad (15)$$

$$B_3 = 4K_{2(z)}^2 - 2K_{3(z)} + 4(b'_{2,0,0,\dots})^2 - 2(b'_{3,0,0,\dots})^3 + 2K_{2(z)}(4b'_{2,0,0,\dots} - b'_{1,1,0,\dots}). \quad (16)$$

Переход от описания с помощью физических групп (формулы (9)) к описанию на языке взаимодействия одиночных молекул (метод Майера) мы осуществим формально, приравняв нулю все константы  $K_i$  для  $i \geq 2$ , так что формулы (9) примут вид

$$b_l = b'_{l,0,0,\dots} \quad (17)$$

Приближение к идеальной смеси ассоциатов получим, предположив, что взаимодействие между ассоциатами пренебрежимо мало и, следовательно, равны нулю все величины  $b'_{m_1, m_2, \dots, m_l}$ , кроме тех, которые относятся к группе из одного ассоциата ( $b'_{1,0,0,\dots} = b'_{0,1,0,\dots} = \dots = b'_{0,0,\dots,0,1} = 1$ ). В этом приближении

$$b_l = K_{l(z)} = K_{l(p)}. \quad (18)$$

и формула (3) для вироильных коэффициентов принимает вид (при условии (17)):

$$B_n = \sum_{\{m_2, m_3, \dots\}} \frac{\sum_{l=2}^n m_l (-1)^{l-2} (n-1) \left(n + \sum_{l=2}^n m_l - 2\right)!}{n!} \prod_{l=2}^n \frac{(IK_{l(p)})^{m_l}}{m_l!}. \quad (19)$$

Поскольку  $K_{l(p)} = K_l(kT)^{l-1}$ , где  $K_l = p_l / p_i^l$  ( $p_l$  — парциальное давление  $l$ -мера), то из формулы (19) вытекают выражения, совпадающие с теми, которые были выведены Вулли (4) алгебраическим методом, при использовании равенства  $P = \sum_{i=1}^{\infty} p_i$  и закона действующих масс (алгебраический метод, однако, позволяет получить лишь первые вироильные коэффициенты, но не дает общей зависимости). Таким образом, находит объяснение та аналогия в формулах Вулли (4) и Килпатрика (6), которая была подмечена ранее (5), но не была обоснована.

Общую формулу (19) удобно использовать для обсуждения вопроса о сходимости вироильного разложения ассоциированного газа — вопроса, требующего специального исследования, поскольку в случае сильной ассоциации вироильное разложение может расходиться уже при очень малой плотности. Радиус сходимости вироильного разложения для газа, содержащего мономеры и димеры, был определен в работе (8). В общем случае можем использовать признак сходимости Даламбера, который для ряда (2) запишется следующим образом:

$$\frac{1}{p^*} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{B_n}{B_{n-1}} \right| \quad (20)$$

( $p^*$  — радиус сходимости), и выражение (19) для вироильных коэффициентов. Анализ условия сходимости упрощается для случая, когда газ содержит только мономеры и ассоциаты определенного размера ( $l$ -меры;  $l \geq 2$ ). Условие (6) принимает вид:

$$(l-1)m_l = n - 1 \quad (n \geq 2), \quad (21)$$

Чтобы удовлетворить этому условию можно только, положив  $B_n = 0$  при  $n \neq k(l-1) + 1$ , где  $k$  — целое положительное число.

Разложение (2) сводится к следующему:

$$\frac{P}{p^{kT}} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{n(l-1)+1} 0^{n(l-1)} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B'_n t^k \quad (22)$$

( $t = p^{l-1}$ ;  $B'_n = B_{n(l-1)+1}$ ). Для ряда (22) с помощью признака Дилембера и формулы (19) получаем:

$$\frac{1}{(p^*)^{l-1}} = (kT)^{l-1} K_l \frac{l^{l+1}}{(l-1)^{l-1}}. \quad (23)$$

Молярный объем, отвечающий радиусу сходимости ряда (22), есть

$$V^* = \frac{l^{(l-1)/(l-1)}}{l-1} RT K_l^{1/(l-1)}, \quad (24)$$

условие сходимости:  $V > V^*$ . Выражения (9) для  $b_l$  (в приближении идеальной ассоциированной смеси — формула (18)) дают возможность определить, как связаны с константами ассоциации коэффициенты разложения активности газа по степеням плотности  $z = \sum_{n=1}^{\infty} c_n p^n$  (зависимо-

сти между коэффициентами  $c_n$  и  $b_l$  известны из литературы (1, 6)). Полученные результаты могут быть применены к разбавленным жидким растворам, в частности, таким, где растворенное вещество способно к ассоциации.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
18 I 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Майер, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, 1952.
- <sup>2</sup> Т. Хилл, J. Chem. Phys., **23**, 617 (1955). <sup>3</sup> Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960.
- <sup>4</sup> Н. В. Уолли, J. Chem. Phys., **21**, 236 (1953). <sup>5</sup> Дж. Е. Килпатрик, J. Chem. Phys., **21**, 1366 (1953).
- <sup>6</sup> Дж. Е. Килпатрик, J. Chem. Phys., **21**, 274 (1953).
- <sup>7</sup> В. Каун, Г. Ф. Уленбек, Physica, **5**, 399 (1938). <sup>8</sup> В. К. Филиппов, И. М. Балашова, Теоретич. и эксп. хим., **5**, 546 (1968).