

УДК 541.011.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. СМЕРНОВА

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СМЕСЕЙ
АССОЦИИРОВАННЫХ ГАЗОВ

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

Разработанная Майером ^(1, 2) и Фуксом ⁽³⁾ теория однокомпонентных газов относится к классическому случаю. Полученные общие соотношения выражены через неприводимые интегралы, и непосредственно применить их к газу с химическими взаимодействиями нельзя. Квантовомеханический подход, который в принципе позволяет исследовать и смеси ассоциированных газов, предложен в работе Вулли ⁽⁴⁾. Рассматривая газ как идеальную смесь групп (по терминологии Хилла ⁽⁵⁾), это математические группы), автор находит выражения для второго и третьего вириальных коэффициентов многокомпонентного газа. Однако, как мы покажем позднее, выражение для третьего вириального коэффициента в работе ⁽⁴⁾ ошибочно.

В настоящей работе для исследования двухкомпонентного ассоциированного газа использован метод, аналогичный тому, который был применен автором к однокомпонентной системе ⁽⁶⁾. Исходными служат общие зависимости, подобные формулам Килпатрика для однокомпонентного газа ⁽⁷⁾. С помощью соотношений теории физических групп ^(8, 9), обобщенных на двухкомпонентный случай, найдена связь между величинами, заменяющими для ассоциированного газа групповые интегралы Майера, и константами ассоциации. Полученные зависимости справедливы для газа любой природы, в том числе и для сильно ассоциированного газа. Как частный случай рассмотрено приближение идеальной ассоциированной смеси.

Запишем большую статистическую сумму бинарной системы в виде

$$\Xi = \sum_{N_1, N_2} \lambda_1^{N_1} \lambda_2^{N_2} Z_{N_1 N_2}, \quad (1)$$

где N_i — число частиц i -го компонента ($i = 1, 2$); λ_i — абсолютная активность i -го компонента, связанная с химическим потенциалом μ_i соотношением $\lambda_i = \exp(\mu_i / kT)$; Z_{N_1, N_2} — статистическая сумма для системы из N_1 частиц первого компонента и N_2 частиц второго компонента при заданных температуре T и объеме V . Разложим функцию $\ln \Xi$ в ряд по степеням абсолютных активностей компонентов

$$\ln \Xi = \sum_{i, j} V g_{i, j} \lambda_1^i \lambda_2^j \quad (2)$$

и в согласии с выражением (1) найдем

$$\begin{aligned} V g_{1,0} &= Z_{1,0}; \\ V g_{0,1} &= Z_{0,1}; \\ V g_{2,0} &= Z_{2,0} - \frac{1}{2} Z_{1,0}^2; \\ V g_{1,1} &= Z_{1,1} - Z_{1,0} Z_{0,1}; \\ V g_{0,2} &= Z_{0,2} - \frac{1}{2} Z_{0,1}^2; \\ V g_{3,0} &= Z_{3,0} - Z_{1,0} Z_{2,0} + \frac{1}{3} Z_{1,0}^3, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} Vg_{2,1} &= Z_{2,1} - Z_{1,0}Z_{1,1} - Z_{0,1}Z_{2,0} + Z_{1,0}^2Z_{0,1}; \\ Vg_{1,2} &= Z_{1,2} - Z_{0,1}Z_{1,1} - Z_{1,0}Z_{0,2} + Z_{1,0}Z_{0,1}^2; \\ Vg_{0,3} &= Z_{0,3} - Z_{0,1}Z_{0,2} + \frac{1}{3}Z_{0,1}^3 \end{aligned}$$

и т. д.

Разложение (2) можно записать через активности

$$z_i = \lambda_i Q_{i, \text{внутр}} / \Lambda_i^3, \quad (4)$$

где $Q_{i, \text{внутр}}$ — сумма по внутренним состояниям молекул i -го компонента ($i = 1, 2$), $\Lambda_i = h / (2\pi m_i kT)^{1/2}$; ($\mu_i = kT \ln \lambda_i = kT \ln \frac{\Lambda_i^3}{Q_{i, \text{внутр}}} z_i$; для бесконечно разряженного газа $z_i \rightarrow N_i / V = \rho_i$). Коэффициенты ряда

$$\ln \Xi = \sum_{i,j} V b_{i,j} z_1^i z_2^j \quad (5)$$

связаны с величинами $g_{i,j}$ соотношением:

$$b_{i,j} = g_{i,j} \Lambda_1^{3j} \Lambda_2^{3i} / Q_{1, \text{внутр}} Q_{2, \text{внутр}} = g_{i,j} / g_{1,0}^j g_{0,1}^i \quad (6)$$

($b_{1,0} = b_{0,1} = 1$). Для классического газа величина $b_{i,j}$ представляет групповой интеграл Майера (для группы, состоящей из i частиц типа 1 и j частиц типа 2). С помощью соотношения (5) и формулы

$$pV = kT \ln \Xi \quad (7)$$

находим разложение давления по степеням активностей:

$$p/kT = \sum_{i,j} b_{i,j} z_1^i z_2^j. \quad (8)$$

Зависимость активностей z_1 и z_2 от плотностей ρ_1 и ρ_2 определим, обратив ряды, которые получаются при дифференцировании выражения (5) согласно формуле

$$\rho_i = \frac{1}{V} z_i \frac{\partial \ln \Xi}{\partial z_i}. \quad (9)$$

Подстановка в правую часть (8) найденных зависимостей вида $z_1 = \sum_{i,j} c_{i,j} \rho_1^i \rho_2^j$ и $z_2 = \sum_{i,j} d_{i,j} \rho_1^i \rho_2^j$, где $c_{i,j}$ и $d_{i,j}$ — коэффициенты,

связанные с величинами $b_{i,j}$, дает разложение вида

$$pV/NkT = 1 + B(T, x_1)N/V + C(T, x_1)(N/V)^2 + \dots, \quad (10)$$

где $N = N_1 + N_2$ — общее число молекул в системе;

$$B(T, x_1) = B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1(1-x_1) + B_{22}(1-x_1)^2; \quad (11)$$

$$C(T, x_1) = C_{111}x_1^3 + 3C_{112}x_1^2(1-x_1) + 3C_{122}x_1(1-x_1)^2 + C_{222}(1-x_1)^3, \quad (12)$$

($x_1 = N_1/N$ — молярная доля первого компонента). В формулах (11) и (12) множители перед молярными долями зависят только от температуры и имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} B_{11} &= -b_{2,0}; \\ B_{12} &= -\frac{1}{2}b_{1,1}; \\ B_{22} &= -b_{0,2}; \\ C_{111} &= 4b_{2,0}^2 - 2b_{3,0}; \\ C_{112} &= \frac{1}{3}(4b_{2,0}b_{1,1} + b_{1,1}^2 - 2b_{2,1}); \\ C_{122} &= \frac{1}{3}(4b_{0,2}b_{1,1} + b_{1,1}^2 - 2b_{1,2}); \\ C_{222} &= 4b_{0,2}^2 - 2b_{0,3}. \end{aligned} \quad (13)$$

Если величины $b_{i,j}$ представить как интегралы от произведений функций Майера, то формулы (13) сведутся к известным выражениям для вириальных коэффициентов классического бинарного газа (см. (3), стр. 137). Выражения (13) для коэффициентов C_{112} и C_{122} не совпадают, однако, с теми, которые даны в работе Вулли (4) (из формулы (12.34) названной работы следует, что $C_{112} = 1/3(8b_{2,0}b_{1,1} + 4b_{1,1}^2 - 6b_{2,1})$).

Формула Вулли не дает правильного выражения для классического случая. Можно утверждать, что эта формула ошибочна.

Представим бинарный газ как смесь ассоциатов (физических групп) различного размера и состава. Используем метод, аналогичный тому, который был разработан Хиллом для однокомпонентной системы (5, 8). Явно введем в большую статистическую сумму величины, относящиеся к ассоциатам:

$$\Xi = \sum_{\{m_{i,j}\}} \prod_{i,j} (\lambda'_{i,j})^{m_{i,j}} Z'_{\{m_{i,j}\}}, \quad (14)$$

где $m_{i,j}$ — число ассоциатов из i молекул первого компонента и j молекул второго компонента; $\lambda'_{i,j}$ — абсолютная активность ассоциата; $\{m_{i,j}\}$ — совокупность величин $m_{i,j}$ для системы, $Z'_{\{m_{i,j}\}}$ — статистическая сумма для системы с заданным числом ассоциатов определенного состава. Приравнявая статистические суммы (1) и (14) и используя условие равновесия между ассоциатами и мономерами $\lambda'_{i,j} = (\lambda'_{1,0})^i (\lambda'_{0,1})^j$ (причем $\lambda'_{1,0} = \lambda_1$; $\lambda'_{0,1} = \lambda_2$), получаем соотношение

$$Z_{k,l} = \sum_{\{m_{i,j}\}} Z'_{\{m_{i,j}\}}, \quad (15)$$

где суммирование проводится по всем наборам чисел $m_{i,j}$ в согласии с условиями

$$\sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l i m_{i,j} = k; \quad \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l j m_{i,j} = l. \quad (16)$$

После подстановки выражения (15) для $Z_{k,l}$ в формулы (3) и некоторых преобразований находим:

$$\begin{aligned} b_{2,0} &= g_{2,0}/g_{1,0}^2 = K_{2,0}(z) + b'_{(m_{1,0}=2)}; \\ b_{1,1} &= g_{1,1}/g_{1,0}g_{0,1} = K_{1,1}(z) + b'_{(m_{1,0}=1; m_{0,1}=1)}; \\ b_{0,2} &= g_{0,2}/g_{0,1}^2 = K_{0,2}(z) + b'_{(m_{0,1}=2)}; \\ b_{3,0} &= g_{3,0}/g_{1,0}^3 = K_{3,0}(z) + b'_{(m_{1,0}=1; m_{2,0}=1)} K_{2,0}(z) + b'_{(m_{1,0}=3)}; \\ b_{2,1} &= g_{2,1}/g_{1,0}^2 g_{0,1} = K_{2,1}(z) + b'_{(m_{2,0}=1; m_{0,1}=1)} K_{2,0}(z) + \\ &+ b'_{(m_{1,0}=1; m_{1,1}=1)} K_{1,1}(z) + b'_{(m_{1,0}=2; m_{0,1}=1)}; \\ &\dots \dots \dots \\ b_{k,l} &= \frac{g_{k,l}}{g_{1,0}^k g_{0,1}^l} = \sum_{\{m_{i,j}\}} b'_{\{m_{i,j}\}} \prod_{i,j} K_{i,j}^{m_{i,j}}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$K_{i,j}(z) = \frac{z'_{i,j}}{(z'_{1,0})^i (z'_{0,1})^j} = \frac{Z'_{(m_{i,j}=1)}/V}{(Z'_{(m_{1,0}=1)}/V)^i (Z'_{(m_{0,1}=1)}/V)^j} \quad (18)$$

* В скобках указано, сколько имеется ассоциатов заданного состава. Штрих сверху означает, что величина относится к ассоциату или совокупности ассоциатов.

— выраженная через активности константа равновесия реакции ассоциации

$$iA + jB = A_iB_j \quad (19)$$

($Z'_{i,j}$ — активность ассоциата из i молекул первого компонента и j молекул второго компонента; при бесконечном разведении $Z'_{i,j} \rightarrow \rho_{i,j} = \bar{m}_{i,j}/V$; $K_{1,0} = K_{0,1} = 1$; $Z'_{(m_{i,j}=1)}$ — сумма по состояниям ассоциата из i молекул первого компонента и j молекул второго компонента; $b'_{(m_{i,j})}$ — интеграл по группе, образованный заданным набором ассоциатов и учитывающий взаимодействие между ассоциатами группы; $b'_{(m_{i,j}=1)} = 1$. Суммирование в выражениях (17) проводится по всем наборам чисел $m_{i,j}$, удовлетворяющим условию (16).

Пренебрегая взаимодействием между ассоциатами, получаем приближение идеальной ассоциированной смеси. В этом приближении

$$b_{i,j} = K_{i,j}(\rho), \quad (20)$$

где $K_{i,j}(\rho) = \rho_{i,j} / \rho_{1,0}^i \rho_{0,1}^j$, или же

$$b_{i,j} = K_{i,j}(k, T)^{i+j-1}, \quad (21)$$

где $K_{i,j} = p_{i,j} / p_{1,0}^i p_{0,1}^j$ ($p_{i,j}$ — парциальное давление ассоциата). Сочетание выражений (13) и (20) (при строгом подходе следовало бы использовать формулы (17)) определяет связь вириальных коэффициентов смеси с константами ассоциации.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
16 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 43, 71 (1939). ² Дж. Майер, Теория реальных газов. В сборн. Термодинамика газов, М., 1970. ³ K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. A, 179, 408 (1942). ⁴ H. W. Woolley, J. Res. Nat. Bur. Stand., 61, 469 (1958). ⁵ Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960. ⁶ Н. А. Смирнова, ДАН, 200, № 2 (1971). ⁷ J. E. Kilpatrick, J. Chem. Phys., 21, 274 (1953). ⁸ T. Hill, J. Chem. Phys., 23, 617 (1955). ⁹ Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.