

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P17-86-201

О.Ю.Баталин, В.К.Федянин

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ  
В РЕШЕТОЧНОЙ МОДЕЛИ СМЕСИ  $\gamma$ -МЕРОВ  
С КОНТАКТНЫМИ УЧАСТКАМИ  
РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Направлено в журнал  
"Zeitschrift für physikalische Chemie"

1986

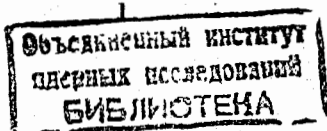
## В в е д е н и е

В теории твердого тела исходят из рассмотрения выделенного состояния, в котором все атомы закреплены за узлами некоторой периодической решетки. В случае жидкости такое идеально упорядоченное состояние отсутствует. Необходимо рассматривать большое число статистически равноценных конфигураций, и по этой причине жидкость является трудным объектом для теоретического описания. В полной мере сказанное относится к смесям, молекулы которых сильно отличаются друг от друга по размерам и характеру межмолекулярных взаимодействий.

Ситуация существенно упрощается, если с самого начала отбросить маловероятные конфигурации, в которых центры двух частиц находятся на близком расстоянии друг от друга и силы межмолекулярного отталкивания достигают очень больших значений. Такое естественное с физической точки зрения допущение позволяет использовать подход, основанный на введении пространственной решетки<sup>1,2/</sup>.

В этом подходе весь объем системы разбивается на ячейки, размер которых близок к размеру молекулы. При этом предполагается, что ячейка может быть либо пустой, либо заполненной молекулой. Основу теории составляют вычисление числа различных вариантов заполнения ячеек и оценка свободного объема  $V_f$ <sup>3/</sup>. В решеточных моделях свободным объемом называют доступное для движения частицы пространство, в пределах которого она может перемещаться в поле сил отталкивания соседних молекул.

В случае сферических молекул решеточные модели дают результаты, находящиеся в хорошем согласии с экспериментом<sup>4-9/</sup>. Детальные расчеты свободного объема при различных конфигурациях ближайшего окружения указывают на применимость дырочной теории для описания плавления<sup>10,11/</sup>. Решеточные модели могут оказаться наиболее перспективными в случае частиц несферической формы. В то время как другие подходы наталкиваются на большие математические трудности, вызванные необходимостью дополнительного интегрирования по ориентациям частиц, в



решеточных моделях допускается лишь дискретное число ориентаций, что ведет к существенным упрощениям и позволяет с микроскопической точки зрения объяснить фазовые переходы в жидких кристаллах<sup>/12/</sup>, поведение монослоев на границе раздела двух жидкостей<sup>/13,14/</sup>, свойства ассоциированных растворов<sup>/15/</sup>. Методы, развитые при решении различных задач решеточной статистики, представляют и самостоятельную ценность<sup>/16/</sup>.

Решеточный подход применялся для вывода уравнения состояния жидкости, молекулы которой моделируются  $\zeta$ -мерами, имеющими вид цепочек. Так, в работе<sup>/17/</sup> с использованием введенного Пригожиным параметра "С" для числа степеней свободы молекулы, состоящей из нескольких скрепленных звеньев, был предложен простой вариант статистической термодинамики жидкости, который с успехом был применен для построения термодинамики полимеров<sup>/18/</sup>, углеводородов<sup>/19,20/</sup> и обобщен на случай смесей<sup>/21/</sup>. Простой вариант решеточной модели, предложенный в<sup>/22/</sup>, позволил с помощью минимального числа параметров описать эксперимент по фазовому равновесию газ-газ. Решеточная модель  $\zeta$ -мерных жидкостей<sup>/23,24/</sup> правильно объяснила зависимость давления насыщения от молекулярной массы в ряду гомологов и применялась для описания PVT-свойств ряда веществ.

Недостатком рассмотренных теорий является применение упрощенных формул для оценки конфигурационного фактора и использование приближения Брэгга-Вильямса, которое не учитывает корреляций в локальном расположении частиц. Не учитывается также тот факт, что большинство молекул составлено обычно из атомов разных сортов, поэтому взаимодействие между молекулами зависит от того, какой гранью своей поверхности они касаются друг друга.

Целью настоящей работы является получение уравнения состояния и термодинамических функций жидкой смеси, молекулы которой различаются как по размерам, так и по наличию специфических контактных участков, ответственных за межмолекулярные взаимодействия. Для расчета конфигурационного фактора используется формула Гуттенгейма; вероятности энергетических контактов рассчитываются в квазикимическом приближении.

## I. Основные определения

Рассмотрим смесь, состоящую из  $M$  компонент. Компонента  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ) содержит  $N_i$  молекул. Каждая молекула занимает  $\zeta_i$  соседних ячеек. Часть ячеек остается пустой - будем далее

полагать, что они заполнены вакансиями, которым припишем индекс нуль:  $i = 0$  ( $\zeta_0 = 1$ ). Объем системы  $V$  равен  $\nu_0 [N_0 \zeta_0 + N_1 \zeta_1 + N_2 \zeta_2 + \dots + N_M \zeta_M]$ , где  $\nu_0$  - объем ячейки. Обозначим через  $N^0$  суммарное число молекул всех сортов,  $N^0 = N_1 + N_2 + \dots + N_M$ , через  $N$  - общее число частиц и дырок,  $N = N_0 + N_1 + \dots + N_M$ . Определим мольные доли  $x_i^0 = N_i / N^0$ , а также мольные доли по отношению к общему числу частиц и дырок:  $x_i = N_i / N$ .

Молекула сорта  $i$  образует энергетические связи с частицами, находящимися с ней в непосредственном контакте. Обозначим через  $\zeta_{gi}$  число контактных участков молекулы  $i$ , где  $\zeta$  - координационное число решетки. Будем рассматривать молекулы, имеющие форму простых и разветвленных цепочек. Число контактов таких молекул, как известно<sup>/25/</sup>, есть  $q_i \zeta = \zeta_i \zeta - 2\zeta_i + 2$ . В случае, если две молекулы находятся в непосредственной близости, в месте их касания образуется энергетическая связь между контактным участком типа  $\alpha$  молекулы  $i$  и контактным участком типа  $\beta$  молекулы  $j$ . Энергия такой связи есть  $U_{\alpha\beta}^{*ij}$ <sup>/26/</sup>. Здесь и далее будем рассматривать вакансии в качестве дополнительного сорта частиц ( $i = 0$ ). Определим энергию взаимодействия  $U_{\alpha\beta}^{ij}$ :

$$U_{\alpha\beta}^{ij} = U_{\alpha\beta}^{*ij} - \frac{1}{2} (U_{\alpha\alpha}^{*ii} + U_{\beta\beta}^{*jj}), \quad (1)$$

и введем  $\eta_{\alpha\beta}^{*ij}$  и  $\eta_{\alpha\beta}^{ij}$  по формулам

$$\eta_{\alpha\beta}^{*ij} = \exp(-U_{\alpha\beta}^{*ij} / kT), \quad (2)$$

$$\eta_{\alpha\beta}^{ij} = \exp(-U_{\alpha\beta}^{ij} / kT).$$

Следуя<sup>/26/</sup>, отнесем контактные участки  $\alpha$  и  $\beta$  молекулы  $i$  к одному классу  $M^i$ , если они образуют эквивалентные в энергетическом отношении связи  $\alpha^i - \gamma^k$ ,  $\beta^i - \gamma^k$  с любым другим контактным участком  $\gamma^k$ . Число контактных участков молекулы, принадлежащих классу  $M^i$ , обозначим как  $Q_M^i$ . Вакансии дают единственный класс контактных участков  $1^0$ . Энергия связи вакансии с любой другой молекулой есть нуль:  $U_{M1}^{i0} = U_{11}^{00} = 0$ . Энергия  $E$  системы складывается из суммы контактных взаимодействий:  $E = \sum_{M^i, M^j} N_{M^i M^j} U_{M^i M^j}^{ij}$ , где  $N_{M^i M^j}^{ij}$  есть число контактов между контактными участками классов  $M^i$  и  $M^j$ . Рассматривая возможности

контактов контактных участков из класса  $M^i$  с другими контактными участками, получим соотношения геометрического характера:

$$N_i Q_M^i = \sum_{\nu^i, \nu^i \neq M^i} N_{M\nu}^{ij} + 2 N_{MM}^{ii} \quad (3)$$

Здесь и далее не будем специально оговаривать случаи, когда суммирование производится по всем компонентам  $i$ :  $i = 0, I, 2, \dots, M$ .

## 2. Уравнение состояния

Будем основываться на использовании изотермическо-изобарического ансамбля<sup>/27/</sup>:

$$G = -kT \ln \xi(T, P), \quad (4)$$

$$\xi(T, P) = \sum_V \sum_E \Omega(E, V, N_0, N_1, \dots, N_M) \exp\left[-\frac{E+PV}{kT}\right], \quad (5)$$

где  $G$  - термодинамический потенциал Гиббса,  $\Omega$  - число различных конфигураций смеси, состоящей из фиксированного числа частиц  $N_1, N_2, \dots, N_M$  и фиксированного числа вакансий  $N_0$ , причем энергия системы должна быть равной  $E$ , а объем  $V$ . Сумма по  $V$  означает изменение числа вакансий  $N_0$  от 0 до  $\infty$ , т.к.  $V = \nu_0 [N_0 + N_1 + \dots + N_M]$ , а число молекул фиксировано.

Для оценки числа контактных взаимодействий  $N_{M\nu}^{ij}$  воспользуемся квазихимическим приближением

$$(N_{M\nu}^{ij})^2 / N_{MM}^{ii} N_{\nu\nu}^{jj} = 4 (\eta_{M\nu}^{ij})^2, \quad (6)$$

которое совместно с уравнениями (3) дает систему уравнений<sup>/26/</sup>:

$$X_M^i \sum_{j, \nu} \eta_{M\nu}^{ij} X_\nu^j = \frac{Q_M^i N_i}{2N}, \quad (7)$$

где переменные  $X_M^i$  определяются из соотношений

$$N_{M\nu}^{ij} \equiv 2 X_M^i X_\nu^j \eta_{M\nu}^{ij} N, \quad (8)$$

$$N_{MM}^{ii} \equiv (X_M^i)^2 N.$$

Статистическую сумму  $\xi(T, P)$  заменим ее максимальным членом, поиск которого проведем в два этапа. Фиксируем сначала число дырок  $N_0$  в системе и получим статистическую сумму  $\xi(T, P; N_0)$ , а следовательно, и термодинамический потенциал Гиббса  $G(T, P; N_0)$  как функцию числа дырок. Приравняв затем производную  $\partial G(T, P; N_0) / \partial N_0$  нулю, определим равновесное число дырок.

В случае фиксированного числа дырок, рассматривая вакансии как реальный компонент и поступая по аналогии с работой<sup>/26/</sup>, получим

$$G(T, P; N_0) = -kT \left[ \ln g_0 + \sum_{i, M} N_i Q_M^i \ln \frac{X_M^*{}^i}{X_M^i} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i, M} N_i Q_M^i \ln \eta_{MM}^{*ii} \right] + P \nu_0 \sum_{i=0}^M N_i \tau_i, \quad (9)$$

где  $g_0$  - число различных конфигураций в отсутствие взаимодействия<sup>/25/</sup>:

$$g_0 = \frac{\left[ \left( \sum_{i=0}^M q_i N_i \right)! \right]^{\frac{1}{2}} \left( \sum_{i=0}^M \tau_i N_i \right)}{\left[ \left( \sum_{i=0}^M \tau_i N_i \right)! \right]^{\frac{1}{2}} \prod_{i=0}^M N_i!} \prod_{i=0}^M p_i^{N_i}, \quad (10)$$

$p_i$  есть число конфигураций молекулы  $i$ , если один ее сегмент закрепить за определенной ячейкой. Здесь  $X_M^*{}^i$  есть переменные, определенные соотношениями (8), для случая хаотической смеси в отсутствие взаимодействия

$$X_M^*{}^i = \frac{x_i Q_M^i}{\left[ 2 \sum_j x_j Q_\nu^j \right]^{1/2}}. \quad (11)$$

Равновесное число дырок определяется из условия

$$\frac{\partial G(T, P; N_0)}{\partial N_0} = -kT \left[ \frac{\partial \ln q_0}{\partial N_0} + Q_0 \ln \frac{X_0^*}{X_1^*} + \sum_{i, M} N_i Q_M^i \frac{\partial}{\partial N_0} \ln \frac{X_M^i}{X_M^*} \right] + P v_0 z_0 = 0. \quad (12)$$

Для определения производной  $\partial X_M^i / \partial N_0$  воспользуемся системой уравнений (7) и правилом неявного дифференцирования. Запишем (7) в виде

$$F_M^i(X_M^i, \dots, N_0) \equiv X_M^i \sum_j \eta_{M^i j} X_j^i - \frac{Q_M^i}{2} \frac{N_i}{N} = 0. \quad (13)$$

Система (13) решается относительно  $X_M^i$ , а  $N_0$  является параметром, то есть  $X_M^i = X_M^i(N_0)$ . В общем случае системы  $n$  нелинейных уравнений имеем

$$F_i(x_1, \dots, x_n; p) = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (14)$$

где  $p$  - параметр, а  $x_i^* = x_i^*(p)$  - корни системы. При подстановке  $x_i^*(p)$  в (14) система будет выполняться тождественно. Дифференцируя все функции по параметру " $p$ ", получим

$$\frac{\partial F_i}{\partial x_1} \frac{\partial x_1^*}{\partial p} + \frac{\partial F_i}{\partial x_2} \frac{\partial x_2^*}{\partial p} + \dots + \frac{\partial F_i}{\partial x_n} \frac{\partial x_n^*}{\partial p} + \frac{\partial F_i}{\partial p} = 0. \quad (15)$$

Определим матрицу  $A$  и векторы  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$ . Элементами  $A$  являются  $a_{ij} \equiv \partial F_i / \partial x_j$ ; элементы векторов  $b_i$  и  $c_i$  определены как  $b_i \equiv \partial x_i^* / \partial p$ ;  $c_i \equiv \partial F_i / \partial p$ . В матричном виде система (15) выглядит так:  $A\vec{b} + \vec{c} = 0$ . Вектор производных  $\vec{b}$  есть решение этой системы:

$$\vec{b} = -A^{-1} \vec{c}, \quad (16)$$

где  $A^{-1}$  - обратная матрица. Дифференцируя (13) по  $N_0$  и записывая результат в матричном виде, где

$$A_{M^i j}^i \equiv \frac{\partial F_M^i}{\partial X_j^i} = \delta(M^i, j^i) \sum_k \eta_{M^i k} X_k^i + X_M^i \eta_{M^i j^i}^i, \quad (17)$$

$$b_M^i \equiv \frac{\partial X_M^i}{\partial N_0}, \quad (18)$$

$$c_M^i \equiv \frac{\partial F_M^i}{\partial N_0} = -\frac{Q_M^i}{2N} \left[ \delta(i, 0) - \frac{N_i}{N} \right], \quad (19)$$

по формуле (16) получаем вектор  $\vec{b}$ , то есть искомые производные  $\partial X_M^i / \partial N_0$ .

После дифференцирования и упрощения уравнение (12) приводится к виду

$$\frac{P v_0}{kT} = \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i^0 - \ln x_0^0 + \left(1 - \frac{z}{2}\right) \ln \sum_i z_i x_i^0 + z \left[ \ln \frac{X_0^*}{X_1^*} + \frac{1}{2} \right] - \sum_i \frac{z q_i x_i^0}{2(1+x_i^0)} - \sum_{M^i} \frac{x_i^0 Q_M^i \left\{ N^0 \frac{\partial X_M^i}{\partial N_0} \right\}}{X_M^i}, \quad (20)$$

где  $X_M^i / \partial N_0$  определяется системой (16), а  $X_M^i$  находится из решения системы (7). Полученное уравнение (20) есть уравнение состояния смеси  $P = P(V, T)$ , где объем  $V$  однозначно связывается с долей дырок  $x_0^0$  в системе.

Уравнение состояния (20) есть более общее уравнение, чем полученные в работах<sup>/17-24/</sup>. Действительно, во-первых, уравнение (20) учитывает в явном виде наличие у молекулы нескольких типов контактных участков; во-вторых, контакт-контактные взаимодействия рассматриваются в квазикимическом приближении; наконец, комбинаторный фактор, определяющий число различных конфигураций системы, взят в форме Гуггенгейма (10), а не в форме Флори. Отметим также, что уравнение (20) выведено непосредственно для смеси, состоящей из любого числа компонент.

Необходимо, однако, отметить, что в рассматриваемой теории свободный объем не учитывается, что, конечно, есть ее существенный недостаток. В этом смысле модель является обобщением теории<sup>/23/</sup>, которую ее авторы назвали "изинговской жидкостью". Выбирая основные параметры

теории /23/ в качестве подгоночных, видим, что ее можно с успехом применять для описания PVT-данных большого числа жидкостей и с хорошей точностью описать экспериментальные результаты. Легко видеть, что в силу вышеперечисленных причин уравнение (20) будет более подходящим для корреляции PVT-данных чистых веществ и их смесей, чем уравнение, полученное с использованием подхода /23/. Подчеркнем особенно тот факт, что уравнение (20) можно использовать и для жидкостей, которые имеют сильные водородные связи, например для спиртов.

### 3. Функции смешивания

При смешивании изменение объема происходит за счет изменения доли дырок. До смешивания объем дырок  $V_1$  во всех разделенных чистых компонентах был равен

$$V_1 = N_0 v_0 \sum_{i=1}^M x_i^0 x_0^0(i), \quad (21)$$

где  $x_0^0(i)$  - доля дырок в чистом  $i$ -м компоненте. После смешивания объем дырок  $V_2$  стал равен  $N_0 v_0 x_0^0$ . Изменение объема системы, возникающее в результате смешивания, есть

$$V^M = V_2 - V_1 = N_0 v_0 \left[ x_0^0 - \sum_{i=1}^M x_i^0 x_0^0(i) \right]. \quad (22)$$

Внутренняя энергия  $E$  складывается из энергий контактных взаимодействий и с учетом (8) может быть записана в виде

$$E = -kT \left\{ \sum_{\substack{M^i, v^j \\ M^i < v^j}} 2 X_M^i X_v^j \eta_{Mv}^{ij} N \ln \eta_{Mv}^{ij} + \frac{1}{2} \sum_{M^i} N_i Q_M^i \ln \eta_{MM}^{ii} \right\}. \quad (23)$$

Используя связь между энергией  $E$  и энтальпией  $H$ ,  $H = E + PV$ , получим энтальпию смешивания  $H^M$ :

$$H^M = -2RT \left\{ (1+x_0^0) \sum_{\substack{M^i, v^j \\ M^i < v^j}} X_M^i X_v^j \eta_{Mv}^{ij} \ln \eta_{Mv}^{ij} - \sum_{i=1}^M x_i^0 (1+x_0^0(i)) \left[ \sum_{\substack{M^i, v^j \\ M^i < v^j}} X_M^i X_v^j \eta_{Mv}^{ii} \ln \eta_{Mv}^{ii} + \sum_{M^i} X_M^i X_1^0 \eta_{M1}^{i0} \ln \eta_{M1}^{i0} \right] \right\} + PV^M, \quad (24)$$

где  $X_M^{i1}$  - введенный в /26/ параметр, определенный для чистого  $i$ -компонента;  $X_1^0$  определяется для единственного класса контактных участков вакансий, присутствующих в чистом  $i$ -компоненте.

Химический потенциал  $\mu_i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ), по определению, есть

$$\mu_i = \frac{\partial G(N_1, \dots, N_M; N_0(N_1, \dots, N_M))}{\partial N_i} = \frac{\partial G}{\partial N_i} \Bigg|_{\substack{N_1, \dots, N_M, N_0 \\ (N_j \neq N_i)}} + \frac{\partial G}{\partial N_0} \frac{\partial N_0(N_1, \dots, N_M)}{\partial N_i}, \quad (25)$$

но, так как в силу (12)  $\partial G / \partial N_0 = 0$ , получим

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}, \quad (26)$$

где дифференцирование осуществляется при фиксированном числе дырок. Проводя вычисления аналогично тому, как это было сделано при выводе (20), получим в результате

$$-\frac{\mu_i}{kT} = \frac{z q_i}{2} \left[ 1 + \ln \sum_j q_j x_j^0 \right] + \left( 1 - \frac{z}{2} \right) z_i \ln \sum_j z_j x_j^0 - \ln x_i^0 + \ln p_i + \sum_v Q_v^i \left[ \ln \frac{X_v^i}{X_v^j} + \frac{\ln \eta_{Mv}^{ii}}{2} \right] - \sum_j \frac{z q_j x_j^0}{2(1+x_j^0)} - \sum_j \frac{Q_v^j x_j^0 \left\{ N^0 \frac{\partial X_v^j}{\partial N_i} \right\}}{X_v^j} + \frac{p v_0}{kT} z_i, \quad (27)$$

где  $\partial X_v^i / \partial N_i$  определяется по правилам неявного дифференцирования.

Определим химический потенциал дырок:  $\mu_0 \equiv \partial G / \partial N_0$ .  
 В силу условия (12) химический потенциал  $\mu_0$  всегда должен быть равен нулю. В этой связи можно непосредственно проверить, что в случае  $\zeta = 0$  уравнение (27) сводится к уравнению состояния (20).

Избыточный потенциал Гиббса  $G^E$ , по определению, равен

$$G^E = G^M - RT \sum_{i=1}^M x_i^0 \ln x_i^0 \quad (28)$$

Изменение термодинамического потенциала Гиббса  $G^M$  при смешивании рассчитывается с использованием соотношений (27).

#### 4. Результаты

Для случая однокомпонентных жидкостей по уравнению состояния (20) на ЭВМ были рассчитаны изотермы. Рассматривались частицы с  $\zeta = 1, 2, 3, 5, 10$  на кубической решетке. Изотермы строились в приведенных координатах:

$$\begin{aligned} \tilde{T}^* &= kT/\epsilon, \\ \tilde{P}^* &= P/P_0/\epsilon, \\ \tilde{\rho}^* &= \rho/\rho_{max}, \\ V^* &= z/\rho^*, \end{aligned} \quad (29)$$

где  $\epsilon$  — энергия контакта сегмент-сегмент;  $\rho_{max}$  — плотность системы в случае отсутствия вакансий. С использованием условия равенства химических потенциалов компонентов в газовой и жидкой фазах были построены кривые сосуществования газ-жидкость (см. рис.1). Из рисунка видно, что наклон прямолинейного диаметра  $(\tilde{P}_e^* + \tilde{P}_g^*)/2$  с увеличением  $\zeta$  все сильнее отклоняется от горизонтали ( $\tilde{P}_e^*$ ,  $\tilde{P}_g^*$  — приведенная плотность жидкости и газа соответственно). С ростом  $\zeta$  критическая плотность системы уменьшается, что связано с трудностью плотной упаковки молекул из-за запрета на пересечения их концов. По изотермам были рассчитаны значения критических параметров  $\tilde{T}_c^*$ ,  $\tilde{P}_c^*$ ,  $V_c^*$ ,  $\tilde{\rho}_c^*$  и  $z_c = \tilde{P}_c^* V_c^* / \tilde{T}_c^*$ , см. табл.1. При увеличении длины молекулы критическая температура  $\tilde{T}_c^*$  растет, а критическое давление  $\tilde{P}_c^*$  уменьшается<sup>[24]</sup>, что соответствует экспериментально наблюдаемой ситуации для веществ гомологического ряда, например алканов.

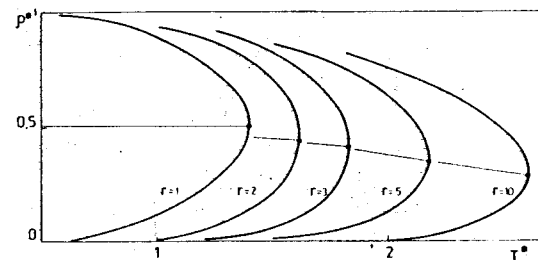


Рис.1. Кривые сосуществования. Расчет для  $\zeta = 1, 2, 3, 5, 10$ .

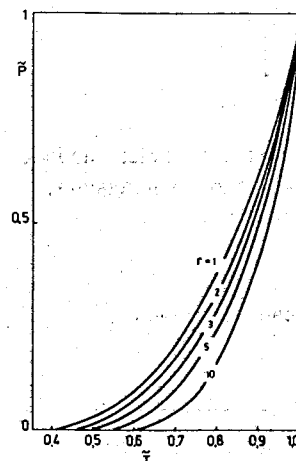


Рис.2. Давление насыщенных паров. Расчет для  $\zeta = 1, 2, 3, 5, 10$ .

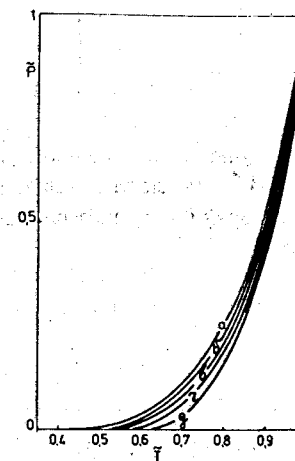


Рис.3. Давление насыщенных паров. Эксперимент: а — метан, б — этан, в — пропан, г — пентан, д — декан.

На рисунке 2 приведены кривые насыщения в приведенных переменных  $\tilde{T}$  и  $\tilde{P}$ :  $\tilde{T} = T/T_c$ ,  $\tilde{P} = P/P_c$ , где  $T_c$  и  $P_c$  — критические температура и объем соответственно. Для сравнения в этих же переменных представлены рассчитанные по<sup>[28]</sup> данные для алканов, см. рис.3. С увеличением длины цепи  $\zeta$  рассчитанное приведенное давление  $\tilde{P}$  уменьшается, что соответствует аналогичному поведению давления у компонент реального гомологического ряда (рис.3). Этот факт хорошо известен: отмеченное уменьшение  $\tilde{P}$  в зависимости от длины молекулы широко используется для построения эмпирических PVT-зависимостей<sup>[29]</sup>. Для этих целей служит фактор ацентричности

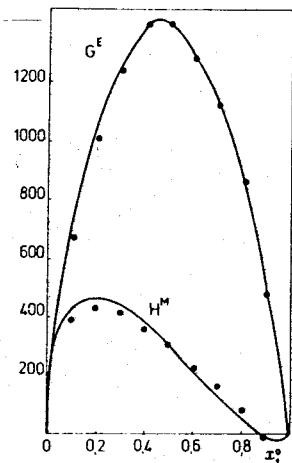


Рис. 4. Функции смешивания.  $G^E$  - избыточный потенциал Гиббса,  $H^M$  - теплота смешивания. Линии - экспериментальные, кружки - расчетные данные.

Таблица I. Критические константы

$z$	1	2	3	5	10
$T_c^*$	1,233	1,616	1,863	2,189	2,61
$p_c^*$	0,180	0,118	0,086	0,054	0,026
$V_c^*$	2,0	4,484	7,344	13,89	34,2
$\beta_c^*$	0,5	0,446	0,408	0,360	0,292
$\frac{p_c^* V_c^*}{T_c^*}$	0,292	0,327	0,339	0,344	0,347

Таблица 2. Матрица энергий взаимодействия на  $\frac{U_{ij}^E}{r_{ij}}$  (Дж/моль)

	$1^0$	$1^1$	$2^1$	$3^1$	$1^2$
$1^0$	0	1300	1300	1300	1300
$1^1$		0	-17500	0	-5220
$2^1$			0	-295	50
$3^1$				0	50
$1^2$					0

$\omega$ , который характеризует несферичность молекулы; по определению,  $\omega = -\lg \bar{P}(\tilde{T}=0,7) - 1$ . В рассматриваемой модели уменьшение приведенного давления  $\bar{P}$  при фиксированном  $\tilde{T}$ , например  $\tilde{T}=0,7$ , получено как следствие теории.

Сравнивая рисунки 2 и 3, видим, что имеется большое количественное расхождение. Заметим в этой связи, что если рассматривать  $z$  как подгруппочный параметр, как это делалось в работе [24], можно получить очень хорошее совпадение с экспериментом. Однако такой прием не вполне корректен, так как дает сильно зависящие значения  $z$  (для сферической молекулы метана, например, в [24] получено  $z=4,26$ ). Сопоставляя рисунки 2 и 3, видим, что и рассматриваемая теория дает сильно завышенные значения  $z$ . Это связано, вероятно, с тем, что модель очень грубо представляет жидкость, т.к. движение молекулы в пределах ячейки не рассматривается.

Для системы метанол-четырёххлористый углерод при  $T = 35^\circ\text{C}$  рассчитывались термодинамические функции смешивания  $H^M$  и  $G^E$ . Для молекулы метанола ( $i=1$ ) принимались следующие параметры ( $z=4$ ):  $z_1 = 2, q_1, z = 6; Q_1^1 = 1, Q_2^1 = 2, Q_3^1 = 3; 1$  - гидроксиль-



ный водород, 2 - кислород, 3 - углерод. Для четыреххлористого углерода ( $i = 2$ )  $z_2 = 4$ ,  $q_2 z = 10$ ,  $Q_1^2 = 10$ . Величины  $z_1$  и  $z_2$  были выбраны так, чтобы дать правильное соотношение для молярных объемов чистых жидкостей. Для энергии взаимной вакансии-частица принималось значение 1300 Дж/моль, усредненное по параметрам потенциала Леннарда-Джонса молекул, входящих в состав смеси. Остальные параметры взаимной обмены рассматривались как подгоночные и определялись с использованием экспериментальных данных по термодинамическим функциям смешивания ( $H^M$  /30/,  $G^E$  по рис.1 работы /26/). Полученная в результате расчетов на ЭВМ матрица  $U_{\mu\nu}^{ij}$  приведена в таблице 2. Рассчитанные значения термодинамических функций  $H^M$  и  $G^E$  и экспериментальные данные приведены на рис. 4. Отметим, что получено несколько лучшее согласие с экспериментом, чем в работе /26/.

Мы признательны В.Б.Приезжову и Н.А.Смирновой за обсуждение результатов работы и конструктивные замечания.

### Л и т е р а т у р а

1. Fowler R.H., Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics. Cambridge, 1939, ch.8, 13.
2. Guggenheim E.A. Mixtures. Oxford, Clarendon Press, 1952.
3. Barker J.A. Lattice Theories of Liquid State. London, Pergamon Press, 1963.
4. Henderson D. Hole Theory of Liquids and Dense Gases. I. Equation of State. J.Chem.Phys., 1962, v.37, No.3, p.631-635.
5. Blomgren G.E. Extended Theory of Liquids. II. Approximate Calculation of the Partition Function. J.Chem.Phys., 1963, v.38, No.7, p. 1714-1724.
6. Mc Lellan M.G. Hole Theory of Fluids and the Quasichemical Approximation. J.Chem.Phys., 1964, v.40, No.2, p.567-573.
7. Федянин В.К. К решеточной теории жидкостей. В кн.: Поверхностные явления в жидкостях. Изд-во Ленингр.гос.ун-та, 1975, с.232-239.
8. Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К. Самосогласованная решеточная теория жидкости. Получение и анализ чистых веществ, 1979, вып. 4, с.16-19.
9. Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К. Равновесные свойства жидкости в модифицированной решеточной модели. ЖФХ, 1979, т. 53, № 12, с. 3020-3023.

10. Shinomoto Shigern Hole. Model Approach to Melting. Hard Sphere System. Prog.Theor.Phys., 1983, v.70, No.3, p.687-696.
11. Shinomoto Shigern. Note on the Hole Theory of Liquids. Free Volume of the Hard Particle Systems and its Relation to Melting. Prog.Theor.Phys., 1984, v.71, No.6, p.1129-1141.
12. De Gennes P.G. The Physics of Liquid Crystals. Oxford, Clarendon Press, 1974
13. Bell G.M., Wilson G.L. Cooperative Phenomena in Monolayers of Water Surface. A Monomer-dimer Lattice Gas Model. Physica, 1982, v. 115, No. 1-2, p. 85-100.
14. Dupin J.J., Firpo J.L., Albinet G. A Model for Phase Transition in a Bidimensional Monolayer of Rectangular Molecules with a Polar Head. J.Chem.Phys., 1979, v.76, No.5, p.2357-2361.
15. Смирнова Н.А. Статистические теории ассоциированных растворов (обзор). В кн.: Химия и термодинамика растворов. Вып. 2, А, Изд-во Ленингр.ун-та, 1968, с.3-42.
16. Бэкстер Р. Точно решаемые модели в статистической механике. М., "Мир", 1985.
17. Simha R., Somcynsky T. On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluid. Macromolecules, 1969, v.2, No.4, p.342-350.
18. Simha R. Configurational Thermodynamics of the Liquid and Glassy Polymeric States. Macromolecules, 1977, v.10, No.5, p.1025-1030.
19. Jain R.K., Simha R. Theoretical Equation of State for  $n$ -Paraffin Liquids. Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 1981, v.85, No.8, p. 626-628.
20. Jain R.K., Simha R. Pressure-Volume-Temperature Relations in Small-Hydrocarbon Liquids. J.Chem.Phys., 1981, v.85, No.15, p.2182-2186.
21. Jain R.K., Simha R. On the Statistical Thermodynamics of Multi-component Fluids: Equation of State. Macromolecules, 1980, v.13, No.6, p.1501-1508.
22. Kleintjens L.A., Koningsveld R. Lattice-Gas Treatment of Supercritical Phase Behavior in Fluid Mixtures. J.Electrochem. Soc., 1980, v.127, No.11, p. 2352-2355.
23. Sanchez I.C., Lacombe R.H. An Elementary Molecular Theory of Classical Fluid. Pure Fluid. J.Phys.Chem., 1976, v.80, No.21, p. 2352-2362.

24. Lacombe R.H., Sanchez I.C. Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures. J.Phys.Chem., 1976, v.80, No.23, p.2568-2580.
25. Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics of Mixtures with Zero Energies of Mixing. Proc.Roy.Soc. (London), 1944, v.A183, No. 969, p.203-212.
26. Barker J.A. Cooperative Orientation Effects in Solutions. J.Chem.Phys., 1952, v.20, No.10, p.1526-1532.
27. Хилл Т.Л. Статистическая термодинамика. М., ИЛ, 1960.
28. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., "Наука", 1972.
29. Рид. Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., "Химия", 1982.
30. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Л., "Химия", 1970.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 апреля 1986 года.

Баталин О.Ю., Федянин В.К. P17-86-201  
Уравнение состояния жидкости в решеточной модели  
смеси r-меров с контактными участками различных типов

В рамках решеточной модели выводится уравнение состояния жидкой смеси, состоящей из частиц разного размера, которые имеют контактные участки, принадлежащие нескольким энергетическим классам. Для расчета комбинаторного фактора используется формула Гуггенгейма; вероятности контактных взаимодействий рассчитываются в квазихимическом приближении. В случае чистых жидкостей для  $r = 1, 2, 3, 5, 10$  получены кривые сосуществования газа и жидкости и рассчитаны значения критических параметров. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными для углеводородного ряда. Рассматриваются также термодинамические функции смешивания для системы метанол-четырехлористый углерод.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Batalin O.Yu., Fedyanin V.K. P17-86-201  
State Equation of a Liquid in the Lattice Model  
of r-Mer Mixture with Contact Parts of Various Types

An equation of state for a liquid mixture of different-size molecules is obtained. The theory is based on the lattice model of r-mers with various types of contact points. The Guggenheim formula to calculate the number of molecular configurations and quasichemical approximation for probability of contact-contact interactions are used. Liquid-gas coexistence curve and critical constants for a pure r-mer liquid for  $r = 1, 2, 3, 5, 10$  are calculated. Results are compared with experimental data for hydrocarbons. The theory is also applied to calculate the excess thermodynamic-functions of a system "methanol + carbon tetrachloride".

The investigation has been performed at the Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986