

УДК 539.196: 536.758

## ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ДИПОЛЬНЫХ И КВАДРУПОЛЬНЫХ ТВЁРДЫХ СФЕР

©2006 Г. Б. Литинский<sup>1</sup>

В рамках модели заторможенного вращения молекул получены выражения для избыточных термодинамических функций смесей модельных полярных жидкостей – дипольных и квадрупольных твёрдых сфер. Полученные аналитические выражения для избыточной внутренней и свободной энергии хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для смесей реальных жидкостей.

В предыдущих работах [1,2] модель заторможенного вращения молекул (МЗВМ) [3,4], была использована для вычисления избыточной внутренней энергии модельной смеси дипольных твёрдых сфер (ДТС). В данном сообщении в рамках МЗВМ мы получим *аналитические* выражения для избыточных термодинамических функций (ИТФ) модельных смесей дипольных и квадрупольных твёрдых сфер (КТС), исследуем их зависимость от концентрации, температуры и молекулярных параметров компонентов, а также сравним полученные выражения с ИТФ смесей реальных жидкостей.

Термодинамические функции чистых жидкостей (свободная и внутренняя энергии) дипольных и квадрупольных ТС в приближение взаимодействия ближайших соседей МЗВМ получены в [3,4] и имеют вид:

$$\beta F_d / N = - \ln \left( \frac{\sinh(a)}{a} \right); \quad \beta U_d / N = 1 - a \operatorname{coth}(a); \quad (1)$$

$$\beta F_Q / N = - \ln \left( \frac{\sqrt{\pi} e^b \operatorname{erf}(\sqrt{3b})}{2\sqrt{3b}} \right); \quad \beta U_Q / N = \frac{1}{2} \left( 1 - 2b - \frac{2\sqrt{3b} e^{-3b}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{3b})} \right), \quad (2)$$

где:

$$a = 2\mu^2\beta\rho; \quad b = 3\nu^2\beta\rho^{5/3}$$

представляют собой безразмерные параметры дипольного и квадрупольного взаимодействий;

 $\beta = (\text{kT})^{-1}$  – обратная температура;  $\rho = N\sigma^3/V$  – приведенная плотность;

$$\mu^2 = d^2/\sigma^3 \quad \text{и} \quad \nu^2 = Q^2/\sigma^5 \quad (3)$$

– квадраты приведенных дипольного и квадрупольного моментов молекул.

Мы будем рассматривать смеси ДТС и КТС, компоненты которых отличаются как по размерам ( $\sigma_2 = \delta\sigma_1$ ), так и по величине дипольных ( $d_2 = md_1$ ) и квадрупольных ( $Q_2 = qQ_1$ ) моментов при фиксированном значении приведенной плотности

$$\rho^* = N\sigma^3(x)/V = N(x_1\sigma_1^3 + x_2\sigma_2^3)/V = \text{const},$$

где:  $x = x_1$  – мольная доля 1-го компонента, а  $\sigma(x)$  – средний по составу смеси диаметр ТС:

$$\sigma^3(x) = x\sigma_1^3 + (1-x)\sigma_2^3. \quad (4)$$

Избыточные внутренняя ( $U^E$ ) и свободная ( $F^E$ ) энергии смеси вычисляются по уравнению:

$$A^E(x) = A(x) - xA_1 - (1-x)A_2, \quad (5)$$

где:

$$A(x) = xA_{11}(x) + (1-x)A_{22}(x) + x(1-x)W(x)$$

– полная энергия раствора;

$$W(x) = A_{12}(x) - (A_{11}(x) + A_{22}(x))/2$$

– энергия взаимообмена;  $A_{ii}(x)$  – вклад в ИТФ от взаимодействия молекул одного (i-го) сорта, а  $A_{12}(x)$  – вклад от взаимодействия молекул разных компонентов;  $A_1 = A(1)$  – энергия чистого 1-го компонента ( $x = 1$ ), а  $A_2 = A(0)$  – энергия чистого второго компонента ( $x = 0$ ). Эти величины вычисляются по формулам (1) или (2) при соответствующем значении диаметра частицы  $\sigma$

<sup>1</sup> Харьковський гвардійський інститут танкових військ

=  $\sigma_i$  в формулах (3). По этим же формулам вычисляются и функции  $A_{ii}(x)$  и  $A_{12}(x)$ , однако вместо  $\sigma^3$  в них входит выражение (4).

Таким образом, выражение для электростатического вклада в избыточные энергии (внутреннюю и свободную) раствора имеет вид:

$$A_{el}^E(x) \equiv \frac{A_{el}^E(x)}{NkT} = x(A_{11}(x) - A_1) + (1-x)(A_{22}(x) - A_2) + x(1-x)W(x). \quad (6)$$

Помимо электростатического вклада, в избыточной свободной энергии имеется также вклад, связанный с различием диаметров ТС:

$$F^E(x) = F_{el}^E(x) + F_{TC}^E(x). \quad (7)$$

Его нетрудно вычислить из уравнения состояния Бублика для смеси ТС [5]:

$$F_{TC}^E(x) = \frac{F_{TC}^E(x)}{NkT} = (B-1) \left[ \ln(1-\eta) + \frac{1}{(1-\eta)^2} - 1 \right] + \frac{(3A-B-2)\eta}{1-\eta}, \quad (8)$$

где:

$$A = (s_1 s_2 / s_3); \quad B = s_2^3 / s_3^2,$$

а параметры

$$s_n \equiv s_n(x) = x_1 \sigma_1^n + x_2 \sigma_2^n$$

представляют собой средние по составу смеси значения  $n$ -ой степени диаметра ТС. В частности, величина  $\sigma^3(x)$  из формулы (4) равна  $s_3$ .

В дальнейшем будем считать молекулярные параметры *первого* компонента фиксированными ( $\sigma_1 = d_1 = Q_1 = 1$ ). Тогда ИТФ смеси становятся функциями соответствующих параметров второго компонента:  $A^E(x, \beta; \delta, m)$  или  $A^E(x, \beta; \delta, q)$ . Фиксируя какие-либо три из указанных величин можно исследовать зависимость ИТФ от величины четвертого параметра.

На рис.1 и 2 приведены зависимости избыточных внутренней и свободной энергии эквимолярной ( $x = 1/2$ ) смеси ДТС от относительных размеров и дипольных моментов молекул – параметров  $\delta$  и  $m$  при фиксированном значении обратной температуры  $\beta = 1$ .

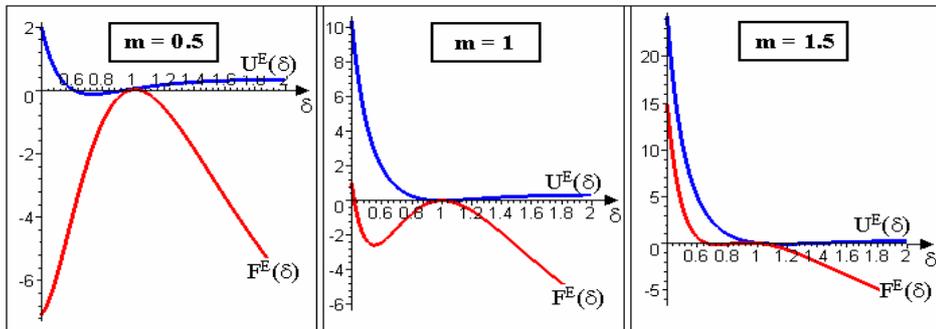


Рис.1. Зависимость ИТФ смеси ДТС от размеров молекул:  $\delta = \sigma_2/\sigma_1$

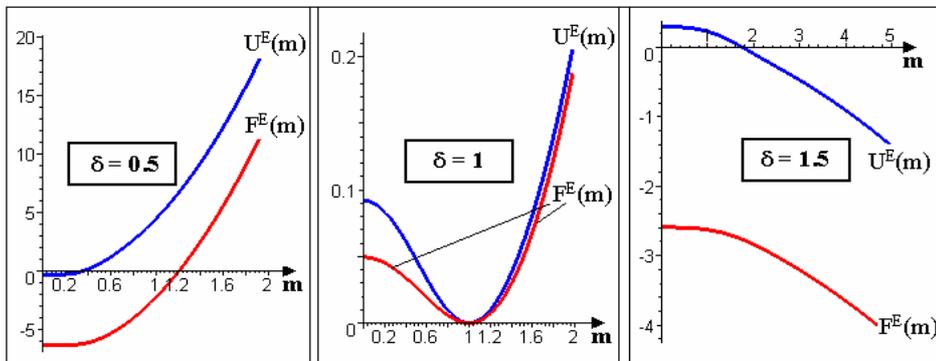
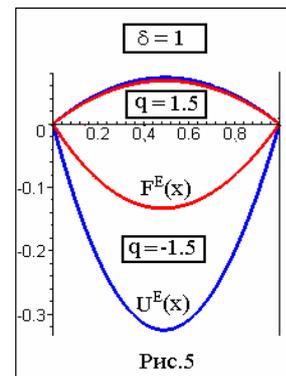
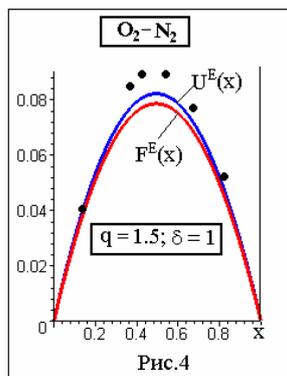
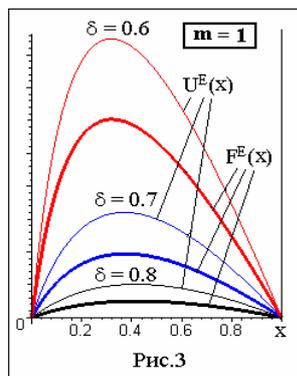


Рис.2. Зависимость ИТФ смеси ДТС от дипольных моментов молекул:  $m = m_2/m_1$

Приведенные кривые демонстрируют сложный и немонотонный характер зависимости ИТФ смесей ДТС от соотношения молекулярных параметров компонентов. Что касается температурных зависимостей ИТФ, то они являются монотонно возрастающими и почти линейно зави-

сят от обратной температуры  $\beta$ . Концентрационные кривые представляют собой *несимметричные параболы*, экстремумы которых смещены в сторону *меньшего* компонента – как и у смеси ТС различного диаметра.

Пример концентрационных зависимостей ИТФ представлен на рис.3 для смеси, отличающихся по размеру ДТС ( $\delta < 1$ ), с одинаковыми дипольными моментами  $d_1 = d_2 = 2$  ( $m = 1$ ). Подобные кривые характерны, например, для смесей низших спиртов (MeOH, EtOH, PrOH и др.) с деканолом [6]. Эти цепочечно-ассоциированные жидкости, по-видимому, наиболее близки к рассматриваемой модели ДТС.



Что касается ИТФ смесей квадрупольных ТС, то их поведение аналогично ИТФ полярных жидкостей (рис.1,2). Отличаются лишь абсолютные значения функций – в квадрупольных жидкостях они в несколько раз больше. Такое поведение отмечалось уже в ранних работах, выполненных в рамках термодинамической теории возмущений [7]. К сожалению, значения квадрупольных моментов  $Q_i$  для большинства молекул не известны: даже для такой относительно простой системы, как  $O_2 - N_2$  экспериментальные значения  $Q$  молекулы кислорода находятся в интервале от  $-0.4$  до  $+1.9$ , а у азота от  $-1.5$  до  $+2$  [8]. Эта система, по-видимому, наиболее близка к рассматриваемой модели КТС, ввиду почти сферической формы молекул.

На рис.4 приведены рассчитанные по формулам (2), (6) – (8) избыточные внутренняя и свободная энергия жидкости  $O_2 - N_2$  при указанных на рисунке значениях относительных молекулярных параметров  $q$ ,  $\delta$  и  $\beta = 1$ . Там же приведены экспериментальные значения энтальпии смешения этой системы  $H^E(x)$  (точки) при 80.5K [9]. Как видно из рисунка наша модель неплохо воспроизводит поведение ИТФ этой системы (экспериментальные данные относительно величины и знака  $G^E(x)$  приведены в [6]).

Следует подчеркнуть, что полученные выражения для ИТФ не учитывают вклад *дисперсионных взаимодействий*, а также различие в *форме* молекул компонентов. Поэтому говорить о *количественном* согласии полученных результатов с экспериментом особого смысла не имеет. Можно, однако, надеяться, что учтённые здесь взаимодействия (электростатические и «размеры» молекул) всё же являются наиболее существенными для этих систем. Так, оценка вклада дисперсионных взаимодействий в ИТФ смеси азот–кислород, основанная на формулах теории строго регулярных растворов, приводит к незначительному (порядка 10%) увеличению ИТФ смеси. Близкий по величине вклад даёт и учёт несферичности молекул, оцененный по теории Гуггенгейма [6].

Важный вывод, который следует из этой работы (рис.1 и 2) – большая чувствительность ИТФ смесей к абсолютным и относительным значениям молекулярных параметров компонентов, что, по-видимому, согласуется с экспериментальной ситуацией [6,9], когда смеси близких по свойствам молекул зачастую имеют сильно отличающиеся ИТФ. В качестве иллюстрации сказанного на рис.5 приведены ИТФ системы азот-кислород с одинаковыми по абсолютной величине, но противоположными по *знаку* величинами относительного квадрупольного момента  $q = \pm 1.5$ .

### Литература

1. Бордиян Д.И., Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. 2002 №8, с.24-26.
2. Литинский Г.Б. Вестн. Харьк. Ун-та. 2003 №10, с.39-41.
3. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 2004. т.45. №1. с.86-93.
4. Литинский Г.Б. Ж. Структ. Химии. 2006. т.47. №1. с.45-51
5. Voublik T. J. Chem. Phys. 1970. V.53. N1. P.471–472.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л., Химия, 1987., 336с.
7. Twu С.Н., Gubbins К.Е., Gray С.Г. Mol. Phys. 1975. V.29. N3, P.713–729.
8. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. М., Наука, 1981., 672с.
9. Белоусов В.П., Морачевский А.Г., Панов М.Ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Справочник. Л., Химия, 1981., 263с.

*Поступила в редакцию 27 августа 2006 г.*

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). G. B. Litinsky. Thermodynamics of dipolar and quadrupolar hard sphere mixtures.

The model of the hindered molecular rotation is used for calculating the excess thermodynamic functions of dipolar and quadrupolar hard sphere mixtures. This model leads to simple analytical formulae for the excess internal and free energy which are in a good agreement with experimental data of real mixtures.