

Лекция 22.

Жидкости. Решеточные модели жидкостей. Расчет конфигурационного интеграла.

Расчет конфигурационного интеграла для жидкости – сложная задача, поскольку энергия взаимодействия между молекулами (атомами) велика, и необходимо учитывать зависимость этой энергии от координат.

Рассмотрим *решеточную модель* чистых жидкостей и растворов.

Считаем, что

$$Z = Z_v(q) Z_p(p)$$

и сумму по состояниям, зависящую от импульсов, $Z_p(p)$, можно рассчитывать по формулам, которые мы вывели для идеальных газов. В $Z_p(p)$ могут быть включены поступательная, вращательная, колебательная и электронная суммы по состояниям. Все, кроме конфигурационного интеграла!

Представим себе жидкость, в которой частицы двигаются только внутри небольших клеток. Количество клеток - V/N , где V – объем, а N – число частиц в системе.

Выражение для конфигурационного интеграла имеет вид

$$\begin{aligned} Z_V &= \left(\int_0^{r_{\max}} \left\{ \exp\left(-\frac{U(r)-U(0)}{kT}\right) \times \exp\left(-\frac{U(0)}{kT}\right) \right\} dr_x dr_y dr_z \right)^N = \\ &= \exp\left(-\frac{N \times U(0)}{kT}\right) \left(\int_0^{r_{\max}} \left\{ \exp\left(-\frac{U(r)-U(0)}{kT}\right) \right\} dr_x dr_y dr_z \right)^N \end{aligned} \quad (1)$$

где $U(0)$ - энергия частицы в центре клетки. Координаты r меняются внутри клетки, расстояние r и энергия $U(r)$ отсчитывается от центра клетки (см. рисунок 1)

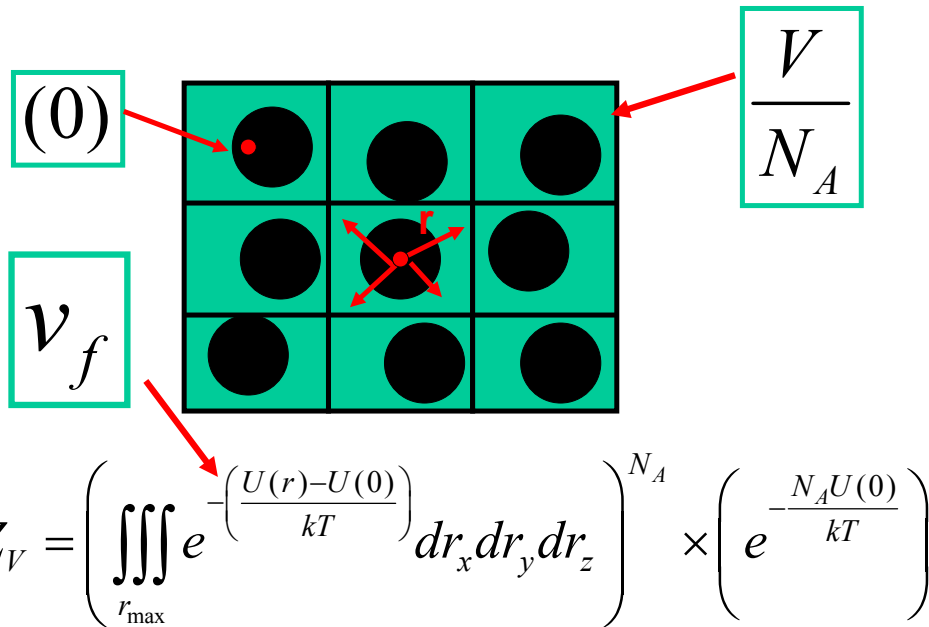


Рис.1. Решеточная модель жидкости. Показаны центр клетки, размер клетки, возможные направления вектора r . Приведено значение клеточного и конфигурационного интегралов.

Величина $N \times U(0)$ - это суммарная энергия частиц в центрах клеток. Энергия внутри клетки зависит только от одной пространственной координаты – вектора r . Вне клетки $U(r) - U(0) = \infty$. Вероятность найти частицу за пределами *своей* клетки равна нулю. Второй множитель во второй строчке представляет собой конфигурационный интеграл по одной клетке или *клеточный интеграл* :

$$v_f = \left(\int_0^{r_{\max}} \left\{ \exp\left(-\frac{U(r)-U(0)}{kT}\right) \right\} dr_x dr_y dr_z \right) \quad (2)$$

Выражение (1) не нужно делить на $N!$. Перестановка частиц из клетки в клетку соответствует возникновению нового микросостояния.

Интеграл v_f определяется энергиями взаимодействия частиц в жидкости. Его расчет – сложная задача, которую мы не будем обсуждать.

Если взаимодействия между частицами нет, то $U(r) - U(0) = 0$ в любой точке внутри клетки. В этом случае v_f совпадает с объемом клетки, т.е.

$$v_f = V/N, \quad Z_v = (V/N)^N \quad \ln Z_v = N \ln V - N \ln N \quad (3)$$

Получающийся конфигурационный интеграл в решеточной модели меньше, чем конфигурационный интеграл для идеального газа

$$(V/N)^N < (V^N/N!) \quad (4)$$

хотя эти величины должны были бы совпадать. В обоих случаях речь идет о конфигурационном интеграле для системы, состоящей из невзаимодействующих частиц. Говорят, что решеточная модель *занижает* конфигурационный интеграл для жидкости. (см. уравнение (3) и неравенство (4))

Функции смешения. Энтропия смешения в решеточных моделях.

Решеточная модель используется для расчета термодинамических функций смешения жидкостей.

Для N_A молей чистой жидкости А и N_B молей чистой жидкости В получаем:

$$Z_A = Q_A^{N_A}(p) \times e^{\left(-\frac{N_A * U_A(0)}{kT}\right)} v_{f,A}^{N_A}$$

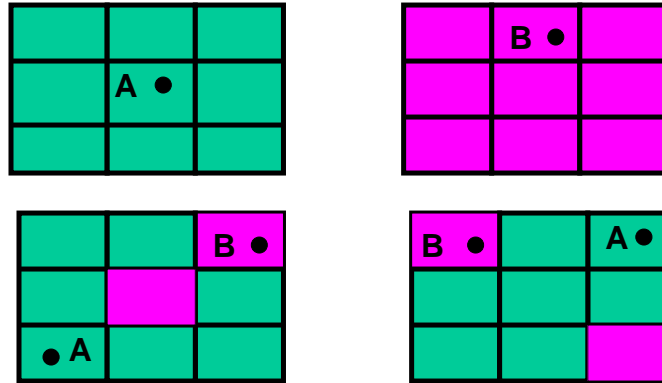
$$Z_B = Q_B^{N_B}(p) \times e^{\left(-\frac{N_B * U_B(0)}{kT}\right)} v_{f,B}^{N_B} \quad (5)$$

а для раствора А и В

$$Z_{A-B} = Q_A^{N_A}(p) \times Q_B^{N_B}(p) \times \sum_S \prod_S v_{f,A,S} v_{f,B,S} \times e^{\left(\sum_{A,B} -\frac{U_{f,S}(0)}{kT}\right)} \quad (6)$$

При записи выражения (6) предполагается, что интегралы, зависящие от импульсов, $Q_A^{N_A}$ и $Q_B^{N_B}$, не меняются при переходе от чистых жидкостей к раствору.

$$Z_{A,V} = v_{f,A}^{N_A} e^{-\left(\frac{N_A U_A(0)}{kT}\right)} \quad Z_{B,V} = v_{f,B}^{N_B} e^{-\left(\frac{N_B U_B(0)}{kT}\right)}$$



$$Z_{A-B,V} = \sum_S \prod_S v_{f,A,S} v_{f,B,S} \times e^{-\left(\sum_{A,B} \frac{U_{f,S}(0)}{kT}\right)}$$

Рис. 2. Различные конфигурации, возникающие при образовании раствора из чистых жидкостей. В нижнем ряду показаны две возможные конфигурации при смешении жидкостей А и В в соотношении 9:2.

Под знаком суммы в (6) стоят величины Z_V для разнообразных конфигураций (или расположений молекул А и В по узлам решетки) в растворе. Каждой конфигурации соответствует своя сумма энергий в показателе степени экспоненты. В этом показателе складываются все энергии частиц А и В в центрах клеток при данной конфигурации. Клеточные интегралы для А и В в разных клетках могут быть разными, поскольку в растворе различным будет окружение каждой частицы.

Число конфигураций в растворе равно $(N_A + N_B)!$, однако перестановки одинаковых частиц не дают новых конфигураций. Поэтому, число слагаемых под знаком суммы в (6) равно

$$\frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (7)$$

В простейшем случае можно предположить, что конфигурационные интегралы для клеток в растворе не зависят от окружения и одинаковы при любой конфигурации:

$$v_{f,A,S} = \text{const}, \quad v_{f,B,S} = \text{const}. \quad (8)$$

Можно предположить, что и энергии в центре клеток, т.е. показатели степени экспоненты, одинаковы при любом расположении А и В в решетке:

$$\sum_{A,B} \frac{U_{f,S}(0)}{kT} = N_A \frac{U_{f,A,S}(0)}{kT} + N_B \frac{U_{f,B,S}(0)}{kT} \quad (9)$$

В этом случае выражение (6) можно преобразовать к виду

$$Z_{A-B} = Q_A^{N_A}(p) \times Q_B^{N_B}(p) \times \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \times v_{f,A,S}^{N_A} v_{f,B,S}^{N_B} e^{-\frac{N_A U_{f,A,S}(0) + N_B U_{f,B,S}(0)}{kT}} \quad (10)$$

Посчитаем разность логарифмов Z для смеси и для двух чистых жидкостей (уравнения (10) и (5)). Температуры раствора и чистых компонентов одинаковы. Давления на чистые компоненты и раствор – одинаковы. Тогда

$$\begin{aligned} \ln \frac{Z_{A-B}}{Z_A Z_B} &= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} + \ln \frac{v_{f,A,S}^{N_A} v_{f,B,S}^{N_B}}{v_{f,A}^{N_A} v_{f,B}^{N_B}} - \frac{\Delta U(0)}{kT} = \\ &= \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} + N_A \ln \frac{v_{f,A,S}}{v_{f,A}} + N_B \ln \frac{v_{f,B,S}}{v_{f,B}} - \frac{\Delta U(0)}{kT} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\Delta U(0) = N_A (U_{f,A,S}(0) - U_{f,A}(0)) + N_B (U_{f,B,S}(0) - U_{f,B}(0)) \quad (12)$$

Если энергии взаимодействия А-А, В-В и А-В одинаковы, то $\Delta U(0) = 0$.

Если к тому же равны клеточные интегралы для молекул А и В в чистых жидкостях и растворе, получаем:

$$\ln \frac{Z_{A-B}}{Z_A Z_B} = \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} =$$

$$(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A) \ln(N_A) - (N_B) \ln(N_B) =$$

$$-N_A \ln \frac{N_A}{(N_A + N_B)} - N_B \ln \frac{N_B}{(N_A + N_B)}$$
(13)

Для получения формулы (13) использовалась формула Стирлинга.

С помощью формулы (13) можно рассчитать энтропию смешения в расчете на один моль раствора :

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial kT \ln \frac{Z_{A-B}}{Z_A Z_B}}{\partial T} \right)_V = -k \left\{ N_A \ln \frac{N_A}{(N_A + N_B)} + N_B \ln \frac{N_B}{(N_A + N_B)} \right\}$$

$$= -R \{ x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \}$$
(14)

Построенная модель описывает идеальный раствор. Положительная энтропия смешения такого раствора связана с увеличением числа возможных конфигураций (микросостояний) при переходе от чистых жидкостей к раствору. Энергия смешения (практически равная энтальпии смешения) равна нулю.

Если смешиваются две одинаковые жидкости, формула (14) дает ту же самую энтропию смешения. Например, при смешении N_A и N_A получаем

$$\Delta S = -R \{ x_A \ln x_A + x_A \ln x_A \} = R \ln 2$$
(15)

С физической точки зрения результат выглядит нелепо. Энтропия смешения двух порций одной и той же жидкости должна равняться нулю, однако, уравнение (15) дает другую величину. Это *парадокс Гиббса*.

Объяснение парадокса состоит в том, что при смешении одинаковых жидкостей неверна формула (7) для подсчета количества конфигураций, возникающих в растворе. В этом случае

возможна лишь одна конфигурация (все молекулы одинаковы!), а не $\frac{(N_A + N_B)!}{N_A!N_B!}$ конфигураций. Подстановка единицы в последующие формулы приведет к правильному значению энтропии смешения в (15): $\Delta S = 0$.

Если принять предположение (13), но отказаться от предположения $\Delta U(0) = 0$ в уравнении (12), мы получим функции смешения для термодинамической модели *регулярных растворов* (см. лекцию 9). Энтропия смешения, как и в идеальном растворе, будет описываться уравнением (14), однако, энтальпия смешения не будет равна нулю.

Расчет Z_V для неидеальных газов.

Конфигурационный интеграл для идеального газа равен

$$Z_V = \frac{V^N}{N!} \quad (16)$$

Можно рассчитать давление по термодинамической формуле

$$\begin{aligned} p &= \left(-\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_p Z_V}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \right)_T = \\ &= kT \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{V^N}{N!} \right)}{\partial V} \right) = \frac{RT}{V} \end{aligned} \quad (17)$$

В результате получаем уравнение Менделеева-Клапейрона.

Если энергия системы зависит от координат, т.е. $E(q_{1,x} \dots) \neq 0$, выражение для конфигурационного интеграла Z_V будет иметь более сложный вид, однако соотношение

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_V}{\partial V} \right)_T \quad (18)$$

остается справедливым.

Для реального газа соотношение (18) должно привести к известным уравнениям состояния уравнению с вириальными коэффициентами, уравнению Ван-дер – Ваальса и т.д.

Энергия взаимодействия между частицами в реальном газе.

Будем рассматривать газ, состоящий из незаряженных частиц. Для описания энергии взаимодействия используют, например,

$$U(r) = \frac{-a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}} \quad (19)$$

или более простой потенциал Сазерленда

$$U(r) = \infty, \quad 0 \leq r < r_0, \quad U(r) = \frac{-c}{r^6}, \quad r_0 \leq r \leq \infty \quad (20)$$

a, b, c, r_0 - константы, характеризующие данный газ. Соотношения (19) и (20) описывают парные взаимодействия частиц. В обоих случаях энергия зависит только от модуля расстояния между частицами.