

P11-2000-317

Э.А.Айрян, В.Д.Груба, С.Н.Сидоренко*

**УЧЕТ ЧЛЕНОВ, ПРОПОРЦИОНАЛЬНЫХ $(1/\nu)^2$,
В РАЗЛОЖЕНИИ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
И ИХ ВКЛАД В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*Российский университет дружбы народов, Москва;
e-mail: ssidorenko@sci.pfu.edu.ru

Целью настоящей работы является выяснение величины вклада членов, пропорциональных $(1/v)^2$ и выше, в значение функции распределения $g_{ab}(r)$, значение свободной энергии ΔF и энтальпии разбавления ΔH для ионной подсистемы.

Используем корректную функцию распределения [1]

$$g_{ab}(r) = \exp\{-G_{ab}(r)\}, \quad (1)$$

где

$$G_{ab}(r) = \tilde{G}_{ab}(r; \tau)|_{\tau=1}, \quad (2)$$

$$\tilde{G}_{ab}(r; \tau) = \frac{2e^2 Z_a Z_b}{\pi k T D} \frac{\tau}{r} \int_0^\infty \frac{k \cos r_c k \sin rk}{k^2 + \varkappa^2 \tau \cos r_c k} dk, \quad (2a)$$

e — заряд электрона; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура; r_c — радиус сольватации; Z_a, Z_b — валентности ионов сортов a и b ; D — диэлектрическая проницаемость; $\varkappa^2 = (4\pi e^2/kTDV) \sum_i N_i Z_i^2 = 1/r_d$ — обратная величина дебаевского радиуса. В работе [2] были вычислены значения ΔF и ΔH , а также сама функция распределения $g_{ab}(r)$ для различных межйонных модельных потенциалов $U_{ab}(r)$. Если функцию распределения (1) разложить по степеням $1/v$, то получим функцию распределения, найденную в работах [3, 4]:

$$g_{ab}^*(r) = 1 - G_{ab}(r) + \frac{1}{2!} G_{ab}^2(r) + \dots \quad (3)$$

Подставляя (3) в формулу для свободной энергии [1], получаем разложения $\Delta F(\Phi_{кул})$ и $\Delta F_{спец}$ (специфическая часть ΔF , третье слагаемое в формуле разложения (4) по степеням $1/v$):

$$\begin{aligned} \Delta F = \Delta F(\Phi_{кул}) + \frac{2\pi k T}{3V} r_0^3 \sum_{a,b} (N_a N_b) - \frac{2\pi k T}{V} \sum_{a,b} (N_a N_b) \times \\ \times \int_{r_0}^{r_c} \exp\{-G_{ab}(r)\} \left\{ \exp\left[-\frac{U_{ab}(r)}{kT}\right] - 1 \right\} r^2 dr + \dots, \quad (4) \end{aligned}$$

где $\Delta F(\Phi_{кул})$ — свободная энергия, связанная с кулоновским электростатическим взаимодействием:

$$\Delta F(\Phi_{кул}) = N_2 \frac{4\pi e^2}{Dv} \sum_{a,b} (n_a n_b) Z_a Z_b \int_{r_c}^\infty \int_0^\tau \left\{ \exp[-\tilde{G}_{ab}(r, \tau)] - 1 \right\} r dr d\tau,$$

N_i — число частиц сорта “ i ”; V — объем системы; τ — параметр разряжения; N — полное число частиц в системе; N_2 — число частиц растворителя; $n_i = N_i/\sum_i N_i$ и $v = V/\sum_i N_i$;

$$U_{ab}(r) = \begin{cases} +\infty & \text{при } r \leq r_0, \\ U_s(r) + \frac{Z_a Z_b e^2}{Dr} & \text{при } r_0 \leq r < r_c, \\ z_a z_b e^2 / Dr & \text{при } r_c \leq r. \end{cases}$$

В последнем выражении U_s — произвольная функция, а r_0 и r_c — подгоночные параметры.

Вычисление функции $\tilde{G}_{ab}(r, \tau)$ в выражении (2a) было как и ранее выполнено по методу Николаевой [5]. Бесконечный предел в интеграле (2a) заменяется на $K = 500$ с дальнейшим подключением асимптотики, т.е.

$$\begin{aligned} G_{ab}(r) &= \frac{2e^2 Z_a Z_b}{\pi k T D} \frac{1}{r} \int_0^\infty \frac{k \cos r_c k \sin r k}{k^2 + \varkappa \cos r_c k} dk = \\ &= \frac{2e^2 Z_a Z_b}{\pi k T D} \frac{1}{r} \left\{ \int_0^{500} \frac{k \cos r_c k \sin r k}{k^2 + \varkappa^2 \cos r_c k} dk + \int_{500}^\infty \frac{k \cos r_c k \sin r k}{k^2 + \varkappa^2 \cos r_c k} dk \right\} \approx \\ &\approx \frac{2e^2 Z_a Z_b}{\pi k T D} \frac{1}{r} \left\{ \int_0^{500} \frac{k \cos r_c k \sin r k}{k^2 + \varkappa^2 \cos r_c k} dk + \int_{500}^\infty \frac{\cos r_c k \sin r k}{k} dk \right\} = \\ &= \frac{2e^2 Z_a Z_b}{\pi k T D} \frac{1}{r} \left\{ \int_0^{500} \frac{k \cos r_c k \sin r k}{k^2 + \varkappa^2 \cos r_c k} dk + \frac{1}{2} \text{si}(500(r_c + r)) + \frac{1}{2} \text{si}(500(r - r_c)) \right\}. \quad (5) \end{aligned}$$

Подобная процедура обеспечивает при вычислении $g_{ab}(r)$ точность не хуже 10^{-2} . Для увеличения точности вычисления интеграла

$$\Delta F_{\text{спец}} = -\frac{2\pi k T}{V} \sum (N_a N_b) \int_{r_0}^{r_c} \exp[-G_{ab}(r)] \left[\exp\left\{-\frac{U}{kT}\right\} - 1 \right] r^2 dr \quad (6)$$

мы применили 28-точечную схему Гаусса. Применение схемы Гаусса столь высокого порядка обусловлено необходимостью сделать ошибку вычисления (6) значительно меньше членов, пропорциональных пятой степени $1/v$. Исходя из тех же самых соображений, вычисление интеграла (5) проводилось по 32-точечной схеме Гаусса при интегрировании по R и по 12-точечной схеме при интегрировании по τ . Функция $\dot{g}_{ab}(r)$ бралась с точностью до членов четвертого порядка по $1/v$, т.е.

$$\dot{g}_{ab}(r) = 1 - G_{ab}(r) + \frac{1}{2} G_{ab}^2(r) - \frac{1}{3} G_{ab}^3(r) + \frac{1}{4!} G_{ab}^4(r). \quad (7)$$

В формулах (4) и (5) точная функция распределения, равная $\exp(G_{ab}(r))$, заменялась рядом (7).

Вычисления величин ΔF , $\Delta H(\Phi_{\text{кул}})$, $\Delta F_{\text{спец}}$ были проведены для нескольких модельных потенциалов $U_{ab}(r)$ (на интервале $r_0 - r_c$).

Результаты расчета функции распределения (3) показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что при увеличении концентраций абсолютное значение разности между приближениями уменьшается. Учет четвертого члена ряда (7) дает значения $\dot{g}_{ab}(r)$, практически совпадающие с точным значением даже при минимальной расчетной концентрации (рис. 1).

На рис. 2 показано применение функции распределения с изменением температуры на 10°C при учете трех членов ряда (7); учет четвертого члена снова приводит к совпадению $\dot{g}_{ab}(r)$ с точным значением. Из рис. 2 видно, что недоучет членов ряда функции распределения соответствует "физически" более высокой температуре системы: увеличивается отталкивание.

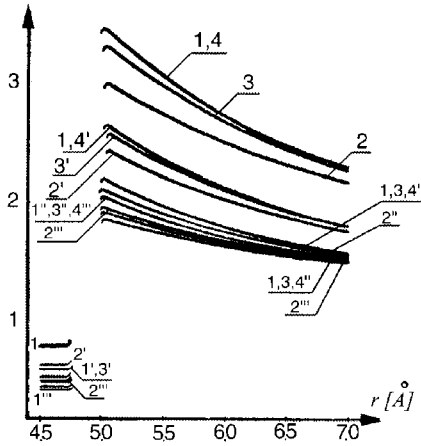


Рис. 1. Функции распределения $g_{ab}(r)$:

- 1, 2, 3, 4 — $C = 0.01$ моль/л,
- 1', 2', 3', 4' — $C = 0.05$ моль/л,
- 1'', 2'', 3'', 4'' — $C = 0.1$ моль/л,
- 1''', 2''', 3''', 4''' — $C = 0.2$ моль/л,
- 1'V, 2'V, 3'V, 4'V — $C = 0.4$ моль/л,
- 1, 1', 1'', 1''' — точное значение,
- 2, 2', 2'', 2''', 2'V — с точностью до $(1/v)^2$,
- 3, 3', 3'', 3''', 3'V — с точностью до $(1/v)^3$,
- 4, 4', 4'', 4''', 4'V — с точностью до $(1/v)^4$

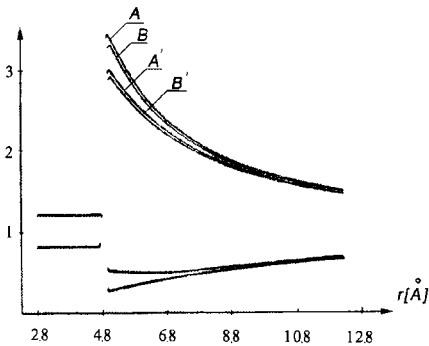


Рис. 2. Функции распределения $g_{ab}(r)$ и $g_{aa}(r)$ при различных температурах:

- A, A' — $C = 0.01$: $T = 25^\circ C$,
- B, B' — $C = 0.01$: $T = 35^\circ C$,
- A, B — точные значения,
- A', B' — с точностью до $(1/v)^2$

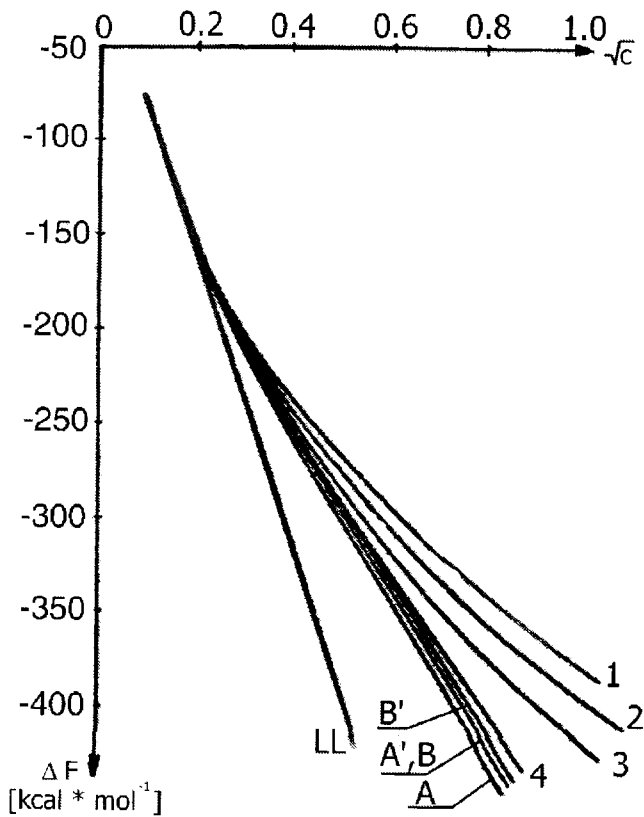


Рис. 3. $\Delta F(\Phi_{кул})$:
 A, A' - C = 0.01 : T = 25°C,
 B, A' - C = 0.01 : T = 35°C,
 A, B - точные значения,
 A', B' - с точностью до $(1/v)^2$

Результаты вычислений $\Delta F(\Phi_{кул})$ в разных приближениях показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что учет в $\Delta F(\Phi_{кул})$ членов, пропорциональных второй степени $1/v$, приводит к величине $\Delta F(\Phi_{кул})$, отличающейся от точного значения $\Delta F(\Phi_{кул})$, вычисленного по неразложенному уравнению (2a) не более чем на 5%. Следовательно, при вычислении $\Delta F(\Phi_{кул})$ вполне можно ограничиваться членами, пропорциональными $(1/v)$.

Вычисление значений $\Delta F_{спец}$ были проведены для различных модельных потенциалов короткодействия рис. 4-6. Для выявления зависимости $\Delta F_{спец}$ от свойств потенциала короткодействия потенциалы короткодействия были разбиты на серии и в пределах определенной серии менялось только одно свойство потенциала короткодействия: в серии "а" уменьшалась глубина потенциальной ямы, в серии "б" изменялась крутизна правого фронта потенциала, в серии "в" — положение левого фронта потенциала. Необходимо отметить, что потенциалы I"а", I"б" и I"в" — тождественны.

Как и при вычислении $\Delta F(\Phi_{кул})$, все расчеты проводились как для неразложенной функции распределения, так и для функции распределения $\hat{g}(r)$ (7), в которой учитывалось четыре члена ряда. Результаты вычислений представлены на рис. 7-9. Из их сравнения с рис. 3 видно, что в отличие от вычислений $\Delta F(\Phi_{кул})$ при вычислении $\Delta F_{спец}$ нельзя ограничиваться членом ряда, пропорциональным $1/v$. Необходимо, по крайней мере, учитывать и член ряда, пропорциональный $(1/v)^3$. Однако, если потенциал описывается кривой $U_{эс}$, то здесь становится недостаточным даже учет члена, пропорционального $(1/v)^4$.

Отсюда следуют три практически очень важных вывода:

1. При исследовании реальных систем, состоящих из относительно небольших частиц $r_0 < 1,7\text{\AA}$ (например, ионы щелочных металлов и фтора) с сильным специфическим взаимодействием — $\frac{|U_{эс}(r)|_{\min}}{kT} > 2$ (обусловленным, например, сольватацией ионных пар как целого [6]), разложение $g_{эс}(r)$ недопустимо.
2. Пренебрежение высшими членами разложения функции распределения физически эквивалентно изменению потенциала короткодействия.
3. Термодинамика реальных ионных систем существенно определяется силами короткодействия, т.е. видом (сортом) растворителя.

Становится также ясно, что совпадение с экспериментом до высоких концентраций (порядка 1 моль/л и выше) расчетных величин термодинамических свойств, полученных при пренебрежении высшими членами ряда (7) (см., напр., [7,8]) связано не с заслужоной применением уравнения, а с выбором неверного потенциала короткодействия, компенсирующего отброшенные члены.

Из анализа графиков рис. 7-9, можно заметить, что потенциалы, расположенные выше, не могут правильно описать эксперимент, т.к. $\Delta F_{спец} = f(c)$ при таком потенциале не имеет минимума в области средних концентраций.

Анализируя изменение $\Delta F_{спец}$ в пределах одной серии потенциалов, можно сказать, что 1) выбор подходящей глубины потенциала (серия "а"), 2) увеличение крутизны правого фронта потенциала (серия "б"), 3) смещение левого фронта потенциала (серия "в") ведет к улучшению согласия теории с экспериментом при

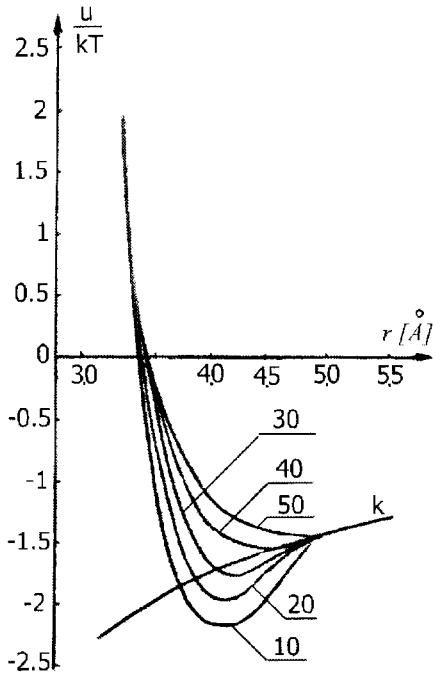


Рис. 4. Потенциалы серии "а"

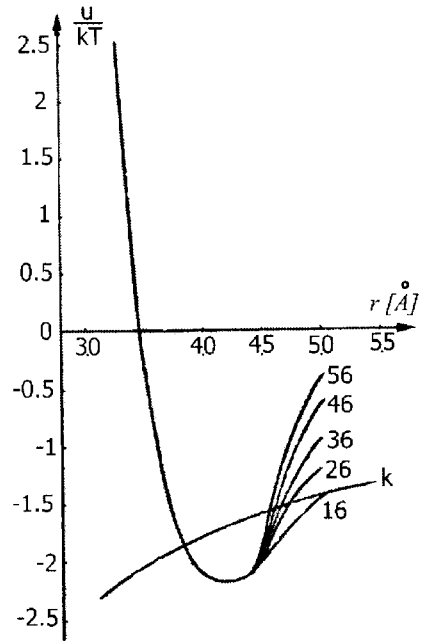


Рис. 5. Потенциалы серии "б"

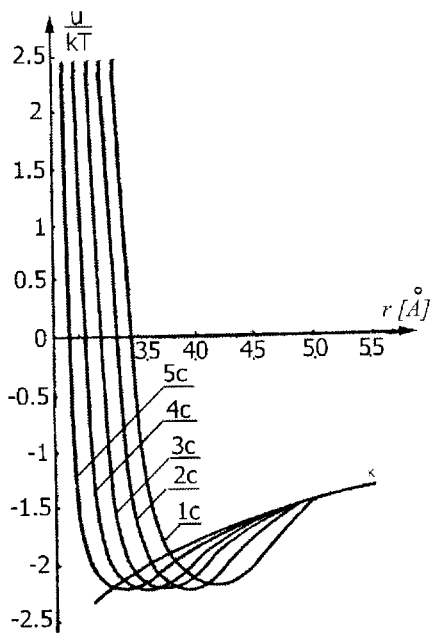


Рис. 6. Потенциалы серии "в".

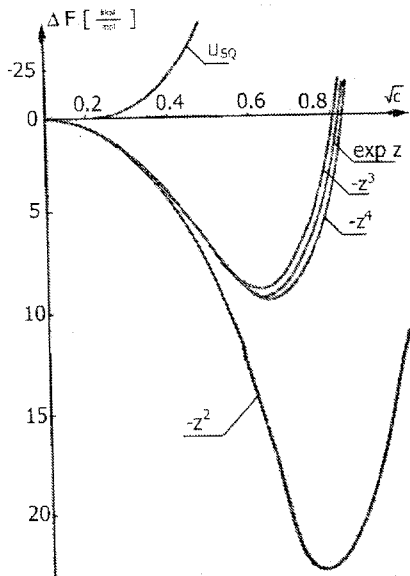


Рис. 7. F для потенциала U_{5a} и U_{1a}

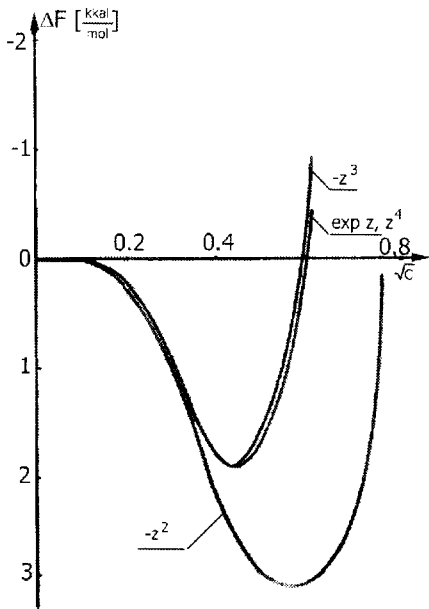


Рис. 8. F для потенциала U_{3b}

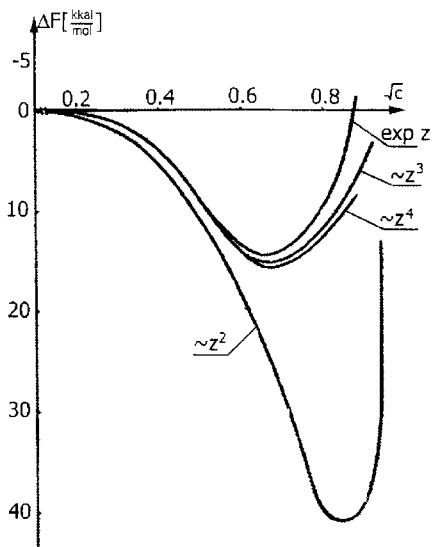


Рис. 9. F для потенциала U_{3c}

больших s , что указывает на истинный вид потенциальной кривой специфического взаимодействия.

В работе [2] было показано, что ΔH значительно более чувствительна к выбору потенциала, чем ΔF . Таким образом, из [2] и настоящей работы следует, что при вычислении разложения ΔH по $(1/v)^n$ последующее пренебрежение высшими членами абсолютно недопустимо. В еще большей степени это относится и ко вторым производным от ΔF по T .

Список литературы

- [1] Юхновский И.Р. // Укр. физ. ж. — № 7. 1962. 267.
- [2] Некрот А.А. // Укр. физ. ж. — № 8. 1963. 560.
- [3] Ewald P.P. // Ann. Phys. — № 64. 1921. 253.
- [4] Ewald P.P. // Nachr. Ges. Wiss. — № 3. 1937. 55.
- [5] Кесслер Ю.М. Докт. дис. — 1969.
- [6] Боголюбов Н.Н. Избранные труды. — 2. — Киев: Наукова думка. — 1970.
- [7] Bertaut E.E. // Phys. Rev. — № 91. 1953. 415.
- [8] Кирьянов В.А., Груба В.Д., Кесслер Ю.М. // Электрохимия. — XIV, № 6. 1978. 826.

Рукопись поступила в издательский отдел
27 декабря 2000 года.

Айрян Э.А., Груба В.Д., Сидоренко С.Н.
Учет членов, пропорциональных $(1/v)^2$,

P11-2000-317

в разложении функции распределения и их вклад
в термодинамические свойства растворов сильных электролитов

Известно, что при выводе уравнений для функции распределения используется ее разложение по степеням обратного приведенного объема $1/v = N/V$. При подобном разложении обычно ограничиваются первой степенью $1/v$ или, в лучшем случае, второй. Возникает вопрос: каков вклад отброшенных членов в значение разлагаемой величины и в значение термодинамических величин, характеризующих данную систему? В литературе не производится конкретных вычислений, но, как правило, утверждается, что роль этих членов пренебрежительно мала.

Целью данной работы является установление величины вклада членов, пропорциональных $(1/v)^2$ и выше, в значение функции распределения ($g_{ab}(r)$), в значение свободной энергии (ΔF) и энтальпии разбавления (ΔH) для ионной подсистемы.

Работа выполнена в Лаборатории информационных технологий ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2000

Перевод авторов

Ayrian E.A., Gruba V.D., Sidorenko S.N.

P11-2000-317

Terms of Series Expansion of Distribution Function Proportional
to $(1/v)^2$ and their Contribution to Thermodynamic Properties
of Strong Electrolytes

It is common knowledge, that to derive an equation for a distribution function, it is usually expanded in a series about inverse reduced volume $1/v = N/V$. While performing such an expansion it is usually enough to stop at the first power $1/v$, or, at least, at the second one. Here appears the following question: what is the contribution of rejected terms into the value expanded and into the value of thermodynamic quantities which characterize our system? Literature doesn't contain any specific calculations, instead it is asserted that the influence of such terms is negligible.

The main aim of this work is to find out the contribution of proportional terms $(1/v)^2$ and higher into the values of the distribution function ($g_{ab}(r)$), free energy (ΔF) and enthalpy of dilution (ΔH) for the ion subsystem.

The investigation has been performed at the Laboratory of Information Technologies, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2000

Редактор Е.Ю.Шаталова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 18.05.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 0,95

Тираж 320. Заказ 52657. Цена 1 р. 14 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области