

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. М. Семенов, Расчет термодинамических свойств пара натрия “из первых принципов”, *Докл. АН СССР*, 1984, том 278, номер 4, 866–869

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.83

16 января 2025 г., 21:56:49



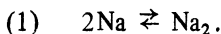
А.М. СЕМЕНОВ

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАРА НАТРИЯ
"ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ"

(Представлено академиком В.А. Кириллиным 24 I 1984)

Под расчетом "из первых принципов" подразумевается вычисление свойств реального вещества строгими методами статистической физики с использованием данных о структуре и взаимодействии частиц, из которых оно состоит, полученных на основе квантовой механики. Прямое сравнение результатов такого расчета с экспериментальными данными представляет большой методический интерес, однако, насколько нам известно, ни для одного вещества подобных расчетов нет.

В предлагаемой работе "из первых принципов" рассчитана плотность пара натрия в области температур и давлений, где имеются достаточно точные (погрешность 0,35%) экспериментальные данные [1]. Исходными данными послужили потенциальные энергии взаимодействия двух атомов натрия $\Phi_2^{(1)}$ и $\Phi_2^{(3)}$, отвечающие синглетному $^1\Sigma_g^+$ и триплетному $^3\Sigma_u^+$ электронным состояниям пары атомов Na (статистические веса $g_2^{(1)} = 1$ и $g_2^{(3)} = 3$), которые вычислены в [2] вариационным методом в зависимости от межатомного расстояния r . Потенциальная кривая $\Phi_2^{(1)}(r)$ имеет глубокий минимум, обеспечивающий образование димеров Na_2 с энергией диссоциации D_e и равновесным расстоянием r_e :



Расчитанная в [2] потенциальная кривая $\Phi_2^{(1)}$ в пределах 5% совпадает с результатами наилучших спектроскопических измерений [3, 4]. Потенциальная кривая $\Phi_2^{(3)}(r)$ описывает отталкивание между атомами Na при малых и средних расстояниях, сменяющееся слабым дисперсионным притяжением при больших r . Экспериментальных данных об этой кривой нет.

Энергии взаимодействия трех и более атомов натрия, разумеется, не являются попарно аддитивными. Для их расчета мы воспользовались результатами приближенного метода двухатомных комплексов в молекулах [5, 6]. Имеется три потенциальных поверхности, описывающие взаимодействие трех атомов в $^2\Sigma$ -состоянии, $\Phi_3^{(2_1)}$, $\Phi_3^{(2_2)}$ и $\Phi_3^{(4)}$ со статистическими весами $g_3^{(2_1)} = 2$, $g_3^{(2_2)} = 2$, $g_3^{(4)} = 4$ и шесть четырехчастичных потенциальных поверхностей $\Phi_4^{(1_1)}$, $\Phi_4^{(1_2)}$, $\Phi_4^{(3_1)}$, $\Phi_4^{(3_2)}$, $\Phi_4^{(3_3)}$, $\Phi_4^{(5)}$ ($g_4^{(1_1)} = g_4^{(1_2)} = 1$, $g_4^{(3_1)} = g_4^{(3_2)} = g_4^{(3_3)} = 3$, $g_4^{(5)} = 5$). Однако лишь наименьшие поверхности $\Phi_3^{(2_1)}$ и $\Phi_4^{(1_1)}$, имеющие в качестве асимптотик потенциальные кривые $\Phi_2^{(1)}$, учитывались в последующих расчетах, так как при $T \leq 2000$ К вклад остальных порядка $\exp(-D_e/kT) < 10^{-3}$. Обозначая

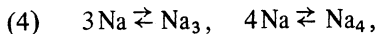
$$Q_{ij} = \frac{1}{2} [\Phi_2^{(3)}(r_{ij}) + \Phi_2^{(1)}(r_{ij})], \quad A_{ij} = \frac{1}{2} [\Phi_2^{(3)}(r_{ij}) - \Phi_2^{(1)}(r_{ij})],$$

получим следующие выражения для указанных потенциальных поверхностей (идентичные формулам Лондона-Эйринга-Поляны [7]):

$$(2) \quad \Phi_3^{(2_1)} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [(A_{12} - A_{13})^2 + (A_{13} - A_{23})^2 + (A_{12} - A_{23})^2]^{1/2},$$

$$(3) \quad \Phi_4^{(1_1)} = Q_{12} + Q_{13} + Q_{14} + Q_{23} + Q_{24} + Q_{34} - \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} [(A_{12} + A_{34} - A_{14} - A_{23})^2 + (A_{14} + A_{23} - A_{13} - A_{24})^2 + (A_{13} + A_{24} - A_{12} - A_{34})^2]^{1/2}.$$

Более строгие расчеты $\Phi_3^{(2,1)}$, выполненные вариационным методом не эмпирически [8] и с использованием полуэмпирического псевдопотенциала электрон — атомный остаток [9], расходятся на 30%; значения $\Phi_3^{(2,1)}$, вычисленные по (2), согласуются с [8, 9] с той же точностью. Отличие значений $\Phi_4^{(1,1)}$, рассчитанных в [9], от найденных по (3) составляет также 20–30%. Потенциальные поверхности (2) и (3) описывают образование слабо связанных тримеров Na_3 и тетрамеров Na_4 :



а также всевозможные взаимодействия несвязанных частиц.

Расчет плотности ρ пара натрия, одновременно учитывающий как протекание реакций (3), (4), так и неидеальность газа, был выполнен методом исходных атомов [10, 11] с использованием быстро сходящихся разложений термодинамических функций в ряды по степеням активности атомов ζ (групповых разложений):

$$(5) \quad p/RT = \zeta + \sum_{j \geq 2} b_j(T) \zeta^j,$$

$$\rho = \zeta + \sum_{j \geq 2} j b_j(T) \zeta^j.$$

Групповые интегралы $b_j(T)$ подсчитывались [10] как суммы вкладов от взаимодействий атомов по потенциальным поверхностям $\Phi_j^{(\alpha)}$ с учетом относительных статистических весов этих вкладов $\gamma_j^{(\alpha)} = g_j^{(\alpha)} / \sum_{\beta} g_j^{(\beta)}$

$$(6) \quad b_j(T) = \sum_{\alpha} \gamma_j^{(\alpha)} b_j^{(\alpha)}(T),$$

однако по указанной выше причине в суммах (6) при $j \geq 3$ отбрасывались слабые $\sim \exp(-D_e/kT)$:

$$b_2 = \frac{1}{4} b_2^{(1)} + \frac{3}{4} b_2^{(3)}, \quad b_3 \approx \frac{1}{4} b_3^{(2,1)}, \quad b_4 \approx \frac{1}{16} b_4^{(1,1)}.$$

Величины $b_j^{(\alpha)}$ вычислялись в пренебрежении квантовыми поправками, которые для Na при $T \geq 1000$ К несут незначительный вклад:

$$(7) \quad b_2^{(\alpha)} = 2\pi N_A \int_0^{\infty} S_2^{(\alpha)} r^2 dr,$$

$$(8) \quad b_3^{(\alpha)} = 8\pi^2 N_A^2 \int_0^{\infty} dr_{12} \int_{r_{12}/2}^{r_{12}} dr_{13} \int_{r_{12}-r_{13}}^{r_{13}} dr_{23} r_{12} r_{13} r_{23} S_3^{(\alpha)},$$

$$(9) \quad b_4^{(\alpha)} = 8\pi^2 N_A^3 \int_0^{\infty} dr_{12} \int_{r_{12}/2}^{r_{12}} dr_{13} \int_{r_{12}-r_{13}}^{r_{13}} dr_{23} \int_0^{r_{13}} dr_{14} \int_{r_{12}-r_{14}}^{r_{12}+r_{14}} dr_{24} \int_{r_{34}^{\min}}^{r_{34}^{\max}} dr_{34} \times \\ \times (r_{12} r_{13} r_{14} r_{23} r_{24} r_{34} / x_2 y_3 z_4) S_4^{(\alpha)}$$

(N_A — число Авогадро). Области интегрирования в (8), (9) максимально сокращены. В (9) x_2, y_3, z_4 — декартовы координаты частиц 2, 3, 4 в системе координат, начало которой совпадает с положением частицы 1, ось x — с вектором \mathbf{r}_{12} , а векторы \mathbf{r}_{12} и \mathbf{r}_{13} лежат в плоскости xOy ; r_{34}^{\min} и r_{34}^{\max} соответствуют двум возможным положениям частицы 4 в этой плоскости при заданных $r_{12}, r_{13}, r_{23}, r_{14}, r_{24}$ [12]. Подынтегральные функции в (7)–(9) — групповые функции Урселла–Майера, модифицированные с учетом возможности взаимодействия частиц по множеству потен-

Таблица 1

Групповые интегралы пара натрия

T, К	$b_2, \text{М}^3/\text{кмоль}$		$b_3, (\text{М}^3/\text{кмоль})^2$		$b_4, (\text{М}^3/\text{кмоль})^3$	
	1	2	1	2	1	2
1100	15,22	17,57	32,1	1,1	1087	1830
1400	3,63	3,94	4,4	0,3	34	73
1700	1,48	1,54	1,1	0,1	4	10

Примечание. Здесь и в табл. 2: 1 — расчет, 2 — эксперимент.

Таблица 2

Плотность пара натрия, кг/м³

T, К	$p = 0,5 \text{ МПа}$		1,0 МПа		2,0 МПа	
	1	2	1	2	1	2
1200	1,491	1,504				
1300	1,273	1,280	2,866	2,896		
1400	1,121	1,124	2,463	2,447		
1500	1,009	1,010	2,173	2,177	4,907	4,970
1600	0,923	0,924	1,957	1,956	4,328	4,351
1700	0,854	0,855	1,790	1,786	3,888	3,888
1800	0,798	0,798	1,655	1,651	3,543	3,532

циальных кривых (поверхностей) [10]:

$$S_2^{(1)} = W_{12}^{(1)} - 1; \quad S_2^{(3)} = W_{12}^{(3)} - 1;$$

$$S_3^{(2,1)} = W_{123}^{(2,1)} - W_{12}^{(1)} - W_{13}^{(1)} - W_{23}^{(1)} + 2;$$

$$S_4^{(1,1)} = W_{1234}^{(1,1)} - W_{123}^{(2,1)} - W_{124}^{(2,1)} - W_{134}^{(2,1)} - W_{234}^{(2,1)} - W_{12}^{(1)}W_{34}^{(1)} - W_{13}^{(1)}W_{24}^{(1)} - \\ - W_{14}^{(1)}W_{23}^{(1)} + 2(W_{12}^{(1)} + W_{13}^{(1)} + W_{14}^{(1)} + W_{23}^{(1)} + W_{24}^{(1)} + W_{34}^{(1)}) - 6,$$

где

$$W_{ij}^{(\alpha)} = \exp(-\Phi_2^{(\alpha)}(r_{ij})/kT),$$

$$W_{ijk}^{(\alpha)} = \exp(-\Phi_3^{(\alpha)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk})/kT),$$

$$W_{ijkl}^{(\alpha)} = \exp(-\Phi_4^{(\alpha)}(r_{ij}, r_{ik}, r_{il}, r_{jk}, r_{jl}, r_{kl})/kT).$$

Численное интегрирование выполняли с использованием квадратур Гаусса—Чебышева. Одно значение b_4 вычисляли за 20 мин на ЭВМ БЭСМ-6 с погрешностью не хуже 5%; расчеты b_2 и b_3 выполняли на ЭВМ Наири-3-2 с погрешностями 0,5 и 5% соответственно. С целью контроля проведены отладочные расчеты b_3 и b_4 для модельных потенциалов "твердые сферы" и (12-6) Леннарда-Джонса; попутно уточнены результаты расчетов [13] при низких приведенных температурах.

В табл. 1 вычисленные значения групповых интегралов сравниваются с оценками, полученными в [14] путем обработки экспериментальных данных [1] с целью построения полуэмпирического уравнения состояния пара натрия, а в табл. 2 со-

поставляются значения плотности, подсчитанные по этому уравнению, аппроксимирующему данные [1] с погрешностью 0,35%, и вычисленные из (5) теоретически. Хотя расхождения рассчитанных значений b_3 и b_4 с экспериментальными довольно значительны, что, вероятнее всего, связано с неопределенностью потенциальных поверхностей (2), (3), теоретические значения плотности отличаются от эксперимента не более чем на 1,5%. На наш взгляд, такое совпадение вполне удовлетворительно.

Автор благодарен студентам В.Б. Боброву и В.Ю. Лунину за помощь в отладке программ и проведении расчетов.

Московский энергетический институт

Поступило
3 II 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Stone J.R., Ewing C.T., Spann J.R. et al. – J. Chem. Eng. Data, 1966, vol. 11, № 3, p. 309.
2. Kononov D.D., Rosenkrantz M.E., Olson M.L. – J. Chem. Phys., 1980, vol. 72, № 4, p. 2612.
3. Demtröder W., Stock M. – J. Mol. Spectr., 1975, vol. 55, № 1–3, p. 476.
4. Kusch P., Hessel M.M. – J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, № 6, p. 2591.
5. Pickup B.T. – Proc. Roy. Soc. Lond., 1973, vol. A333, № 1592, p. 69.
6. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. М.: Мир, 1980, т. 1.
7. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж. Квантовая химия. М.: ИЛ, 1948.
8. Martin R.L., Davidson E.R. – Mol. Phys., 1978, vol. 35, № 6, p. 1713.
9. Flad J., Stoll H., Preuss H. – J. Chem. Phys., 1979, vol. 71, № 7, p. 3042.
10. Семенов А.М. – Теплофизика высоких температур, 1974, т. 12, № 6, с. 1167.
11. Семенов А.М. В сб.: Математические методы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1982, с. 88.
12. Rowlinson J.S. – Mol. Phys., 1963, vol. 6, № 4, p. 429.
13. Barker J.A., Leonard P.J., Potpe A. – J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, № 11, p. 4206.
14. Песа Т.Д., Семенов А.М. Тезисы докл. VII Всес. конфер. по теплофизическим свойствам веществ. Ташкент: Фан, 1982, с. 13.