

## ЩОДО ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРІЇ КІРКВУДА – БАФФА ДЛЯ ОПИСУ НАДЛИШКОВОЇ СТИСЛИВОСТІ ПРОСТОЇ БІКОМПОНЕНТНОЇ СУМІШІ

*Вперше проаналізовано сценарій застосування теорії Кірквуда – Баффа до вивчення надлишкової стисливості бінарного розчину. Отримані співвідношення проміж стисливістю суміші та парціальними стисливостями однорідних фаз. Встановлено неоднозначність визначення стисливості розчин за допомогою підхода Кірквуда – Баффа. Запропоновано підхід до параметризації експериментальних даних на підставі уточнених теоретичних співвідношень. Обговорюється статистичне обґрунтування теорії Редліха – Кістера, яку пропонується вважати суто феноменологічною.*

**Ключові слова:** статистична фізика, розчини, надлишкова ізотермічна стисливість, теорія Кірквуда – Баффа, теорія Редліха – Кістера.

### Вступ

Успіхи у експериментальних дослідженнях надлишкової адиабатичної стисливості простих бікомпонентних розчинів дозволили здійснити детальний опис відхилень цієї величини від її значень для ідеального розчину [1].

Теоретична інтерпретація залежності стисливості від парціальних концентрацій компонентів зазвичай здійснюється за допомогою модельних підходів, таких, наприклад, як підхід Редліха – Кістера [2], які мають природу віріальних розкладів.

Майже єдиним у теорії розчинів підходом до опису надлишкових властивостей термодинамічних параметрів, який має статистичне обґрунтування є відомий підхід Кірквуда – Баффа (КБ) [3]. На шляху практичного застосування КБ лежать відомі складнощі, пов'язані із обмеженою інформацією про парціальні кореляційні фактори, що визначають перетворення КБ. Нами з'ясовано, що самі перетворення КБ, у випадку їх застосування до визначення ізотермічної стисливості містять певні неузгодженості у описі, зокрема надлишкових властивостей.

Остання обставина, цілком можливо, є наслідком самої природи співвідношень КБ які певною мірою є інтуїтивним узагальненням їхніх прототипів для однокомпонентних систем і не мають мікроскопічного обґрунтування[3].

### 1 Застосування теорії Кірквуда – Баффа до визначення ізотермічної стисливості

Побудова співвідношень між термодинамічними характеристиками та кореляційним інтегралом складеться з наступних етапів.

По – перше, використовуються умови нормування до парної функції розподілу. Це дає зв'язок між інтегралом КБ і флуктуацією кількості частинок у системі. Потім шляхом диференціювання отримуємо співвідношення між флуктуаціями та термодинамічними властивостями системи. Підрахувавши флуктуації, на останньому етапі маємо зв'язок між інтегралом  $G$  та термодинамічними параметрами і густиною  $\rho$ , температурою  $T$ , ізотермічною стисливістю  $\beta_T$ .

У випадку однокомпонентної рідини

$$\beta_T = \frac{\rho G + 1}{k_b T \rho}. \quad (1)$$

Для бікомпонентної суміші, узагальнення рів. (1) має вигляд

$$\beta_T^{(KB)} = \frac{1}{k_b T} \cdot \frac{1 + \rho_1 G_1 + \rho_2 G_2 + \rho_1 \rho_2 (G_1 G_2 - G_{12}^2)}{\rho_1 + \rho_2 + \rho_1 \rho_2 (G_1 + G_2 - 2G_{12})}, \quad (2)$$

де  $\rho_1, \rho_2$  - густини монодисперсних фаз.

Відповідно, кореляційні інтеграли  $G$  визначаються, як

$$G_{ij} = \int_0^\infty (g_{ij}(r) - 1) 4\pi r^2 dr, i, j = 1, 2; G_{11} \equiv G_1, G_{22} \equiv G_2, \quad (3)$$

$$g_{ij}(r) = \Theta(r - d_0^{(ij)}) + A\delta(r - d_1^{(ij)}),$$

де  $g_{ij}(r)$  - модельна парна функція розподілу, яка враховує деякі суттєві риси картини міжчастинкових кореляцій [4,5].

Складність використання підходу КБ полягає у наявності обмеженої інформації про парціальні функції розподілу. Як для простих рідин, так і для випадку складних багаточастинкових систем майже єдиним загально визначеним джерелом отримання інформації про функції розподілу є вимірювання відповідних структурних факторів, із узгодженням розв'язком обратної задачі по реконструкції самої функції розподілу. Користуючись [4,5], та підставляючи вираз для  $g_2(r)$  та узгоджено визначаючи  $A_i$  (див. [4,5]) у (3), в решті решт отримуємо для однокомпонентних систем

$$G_i = \frac{\rho k_b T \beta_T - 1}{\rho}, i = 1, 2. \quad (4)$$

У випадку двохкомпонентної системи, зв'язок парціальних кореляційних факторів  $G_{ij}$  із термодинамічними параметрами ускладнюється и оптрбує додаткового аналізу.

Так, зокрема, при використанні моделі Перкуса – Йевіка [3] для парної функції розподілу, вираз для структурного фактору  $S_{\nu\mu}(\vec{k})$  суміші має вигляд

$$S_{\nu\mu}(\vec{k}) = x_\nu \delta_{\nu\mu} + x_\nu x_\mu \rho G_{\nu\mu}(\vec{k}), \quad (5)$$

де  $x_\nu, x_\mu$  - парціальні концентрації компонент розчину,  $\delta_{\nu\mu}$  - дельта символ Кронекера,  $G_{\nu\mu}$  - структурний фактор. У випадку бікомпонентної системи ( $\nu, \mu = 1, 2$ )

$$S_{12}(0) = x(1-x)\rho G_{12}. \quad (6)$$

Зв'язок проміж ізотермічною стисливістю та структурним фактором при такому підході надається виразом [3]

$$\rho k_b T \beta^{(1,2)} = \frac{|S(0)|}{\sum_\nu \sum_\mu x_\nu x_\mu |S(0)|_{\nu\mu}}, \quad (7)$$

де  $|S(0)| = \begin{vmatrix} S_{11}(0) & S_{12}(0) \\ S_{21}(0) & S_{22}(0) \end{vmatrix}$ ,  $\rho = \rho_1 + \rho_2$  - повна густина суміші.

Після елементарних перетворень з (3) отримуємо співвідношення

$$\rho k_b T \beta^{(1,2)} = \frac{S_{11}(0)S_{22}(0) - S_{12}^2(0)}{x^2 S_{22}(0) - x(1-x)S_{12}(0) + (1-x)^2 S_{11}(0)}. \quad (8)$$

Враховуючи, що вирази для парціальних структурних факторів мають вигляд

$$\begin{aligned} S_{11}(0) &= \rho_1 k_b T \beta_T^{(1)}, \\ S_{22}(0) &= \rho_2 k_b T \beta_T^{(2)}, \\ S_{12}(0) &= S_{21}(0). \end{aligned} \quad (9)$$

Перепишемо рівняння (4) у наступному вигляді

$$\rho k_b T \beta^{(1,2)} = \frac{(k_b T)^2 \rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)} - S_{12}^2(0)}{\left\{ x^2 \rho_2 \beta_T^{(2)} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)} \right\} (k_b T) - x(1-x) S_{12}(0)}. \quad (10)$$

Співвідношення (10) розглянемо як квадратне рівняння відносно  $S_{12}(0)$

$$\frac{S_{12}^2(0)}{(k_b T)^2} - \rho x(1-x) \beta^{(1,2)} \frac{S_{12}(0)}{k_b T} + \left[ \rho \beta^{(1,2)} \left\{ x^2 \rho_2 \beta_T^{(2)} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)} \right\} - \rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)} \right] = 0. \quad (11)$$

Припускаючи, зокрема

$$\beta^{(1,2)} \equiv \beta_{(0)}^{(1,2)} = \frac{\rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)}}{\rho \left\{ x^2 \rho_2 \beta_T^{(2)} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)} \right\}}. \quad (12)$$

З (11) отримуємо

$$S_{12}(0) = \rho x(1-x) k_b T \beta_{(0)}^{(1,2)}. \quad (13)$$

Введені вище співвідношення дозволяють встановити зв'язок  $\beta_T^{(KB)}$  та  $\beta_T^{(1,2)}$ , який має вигляд

$$\beta_T^{(KB)} = \frac{\beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)} - \left[ \beta_T^{(1,2)} - \varepsilon \right]^2}{\beta_T^{(1)} + \beta_T^{(2)} - 2 \left[ \beta_T^{(1,2)} - \varepsilon \right]}. \quad (14)$$

Точність якого залежить від величини параметру  $\varepsilon = \beta_{(0)}^{(1,2)} - \beta_T^{(1,2)}$ .

Аналогічні, за способом отримання, співвідношення можуть бути виписані і для інших характеристик таких як молярний об'єм, хімічний потенціал та їхні похідні.

## 2 Надлишкова ізотермічна стисливість

Прийнято вважати, що дослідження надлишкових термодинамічних властивостей є джерелом інформації про міжмолекулярну взаємодію, фазову рівновагу та структурні ефекти в багаточастинкових системах.

Надлишкові властивості, зазвичай, визначаються як відхилення експериментально вимірюваної характеристики від ідеально визначеної. Зокрема, ідеально визначена величина ізотермічної стисливості,  $\beta_{id}$  зазвичай, записується у наступному вигляді

$$\beta_{id} = (1-x)\beta_1 + x\beta_2, \quad (15)$$

де  $x$  – мольна фракція першої компоненти,  $\beta_1, \beta_2$  – парціальні характеристики компонентів розчину.

У низці робіт (див. [1] та цитовані там джерела) надлишкові властивості пояснюються присутністю міжмолекулярної взаємодії між компонентами розчину. Зауважимо, що згідно з аналітичним аналізом, який було проведено у [4], ізотермічна стисливість не є вельми чутливою до характеру та величин міжчастинкової взаємодії. Набагато більший вплив на неї мають ефекти структуроутворення.

На шляху узгодження статистичного підходу КБ із альтернативними і застосування його до опису експериментальних даних вимірів  $\beta_T^{(1,2)}$ , покладаючи  $\beta_T^{(KB)} = \beta_T^{(1,2)}$ , після розв'язку алгебраїчного рівняння, яке випливає із (15) отримуємо

$$\left[ \beta_T^{(1,2)} - \varepsilon \right]_{(1,2)} = \frac{\beta_T^{(1)} + \beta_T^{(2)} - 2\varepsilon}{2} \pm \sqrt{\frac{[\beta_T^{(1)} + \beta_T^{(2)} - 2\varepsilon]^2}{4} + \left( \beta_T^{(1)} + \beta_T^{(2)} \right) \varepsilon - \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)}}. \quad (16)$$

Розв'язок (17) може бути переписаний у вигляді

$$\left[ \beta_T^{(1,2)} - \varepsilon \right]_{(1,2)} = \left( \frac{\beta_T^{(1)} + \beta_T^{(2)}}{2} - \varepsilon \right) \pm \sqrt{\frac{[\beta_T^{(1)} - \beta_T^{(2)}]^2}{4} + \varepsilon^2}. \quad (17)$$

Користуючись (17) у відповідних границях отримуємо:

$$\begin{aligned} \text{а) } \varepsilon > \frac{\beta_T^{(1)} - \beta_T^{(2)}}{2}, \left[ \beta_T^{(1,2)} - \varepsilon \right]_{(1,2)} &= \left( \frac{\beta_T^{(1)} + \beta_T^{(2)}}{2} - \varepsilon \right) \pm \varepsilon, \\ \text{б) } \varepsilon < \frac{\beta_T^{(1)} - \beta_T^{(2)}}{2}, \left[ \beta_T^{(1,2)} - \varepsilon \right]_{(1,2)} &= \begin{pmatrix} \beta_T^{(1)} \\ \beta_T^{(2)} \end{pmatrix} - \varepsilon. \end{aligned} \quad (18)$$

Аналізуючи (18), дійдемо до висновку, що апроксимація  $G_{12} = k_b T \beta^{(1,2)}$ , де  $\varepsilon = \beta^{(1,2)} - \beta^{(0)}$  діє із точністю до поправки  $\varepsilon$ , яка враховує неоднозначність у визначенні стисливості за допомогою теорії Кірквуда – Баффа та із використанням зв'язків структурних факторів розсіяння на нульові кути і термодинамічних характеристик суміші, і справедливою із точністю, яка визначається критерієм (12).

Якщо підхід КБ застосовується разом із визначенням парціальних структурних факторів, із використанням правил сум, які випливають із термодинамічної теорії флуктуацій, то одну із величин  $\beta_T^{(KB)}$ , чи  $\beta_T^{(1,2)}$  слід сприймати як функціонал від іншої, яка вимагає окремого визначення.

### 3 Порівняльний аналіз

З метою отримання зв'язку між  $\beta_T^{(1,2)}$  та  $G_{12}$ , розглянемо рівняння (11). Використовуючи співвідношення (6), отримуємо

$$\left(\frac{G_{12}}{k_b T}\right)^2 - \beta^{(1,2)} \frac{G_{12}}{k_b T} + \frac{\rho \beta^{(1,2)} \left\{ x^2 \rho_2 \beta_T^{(2)} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)} \right\} + \rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)}}{(\rho x(1-x))^2} = 0. \quad (19)$$

Розв'язок рівняння (19) запишемо у наступному вигляді

$$\frac{G_{12}}{k_b T} = \frac{1}{2} \beta^{(1,2)} \pm \frac{1}{2} \beta^{(1,2)} \sqrt{1 - 4 \frac{\rho \beta^{(1,2)} \left\{ x^2 \rho_2 \beta_T^{(2)} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)} \right\} - \rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)}}{\left(\rho x(1-x) \beta^{(1,2)}\right)^2}}. \quad (20)$$

Дозволяє спрощену апроксимацію виду

$$G_{12} = k_b T \beta^{(1,2)}, \quad (21)$$

за умов виконання нерівності

$$1 < 4 \frac{\rho \beta^{(1,2)} \left\{ x^2 \rho_2 \beta_T^{(2)} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)} \right\} - \rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)}}{\left(\rho x(1-x) \beta^{(1,2)}\right)^2}. \quad (22)$$

Відповідно з (22) випливає, що  $\beta_T^{(1,2)}$  має, у свою чергу, задовольняти нерівності виду

$$\beta^{(1,2)} < \frac{\rho_1 \rho_2 \beta_T^{(1)} \beta_T^{(2)}}{\rho \left\{ x^2 \rho_2 \beta_T^{(2)} + (1-x)^2 \rho_1 \beta_T^{(1)} \right\}}. \quad (23)$$

Покладаючи  $x = 0.5$ , і користуючись (23), отримуємо  $\beta_T^{(1,2)} < 7.8845 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{с}^2 / \text{Г}$  (для розчину  $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ :  $\beta_T^{(1)} = 1.07 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{с}^2 / \text{Г}$ ,  $\beta_T^{(2)} = 1.13 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{с}^2 / \text{Г}$ ). Таким чином нерівність (24) надійно виконується для системи, яка розглянута, а також подібних до неї систем, компоненти яких мають дуже схожі парціальні властивості.

Надлишкова ізотермічна стисливість  $\beta_{exc}$ , за визначенням, описується за допомогою виразу

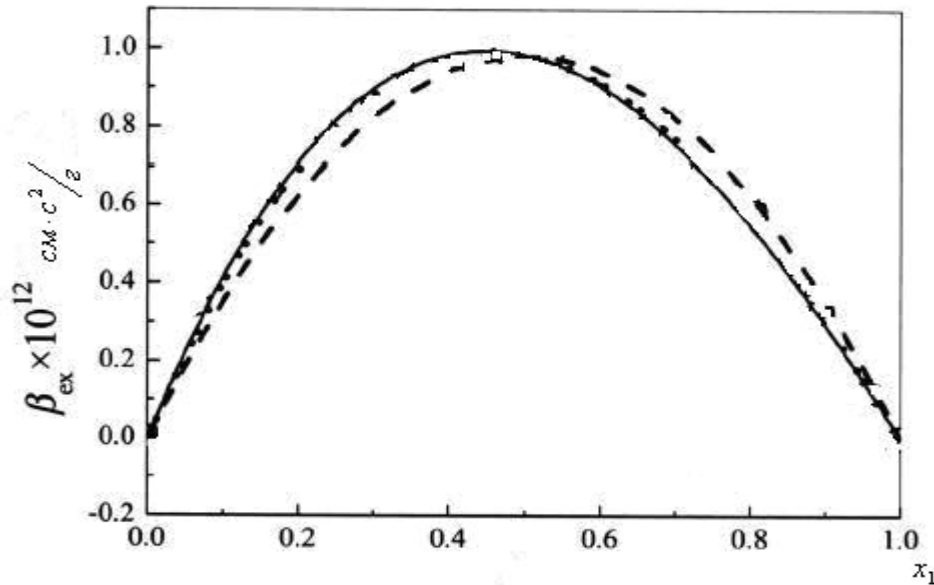
$$\beta_{exc} = \beta_m - \beta_{id}, \quad (24)$$

де:  $\beta_m$  - позначає дані експериментальних вимірів чи теоретичні модельні вирази відповідної величини,  $\beta_{id}$  - задається за допомогою рівняння (6).

Для опису надлишкової ізотермічної стисливості експериментально було встановлено поведінку, яка задовільняє закону (який саме і носить назву закону Редліха - Кістера)

$$\beta_{exc} = x(1-x) \sum_{i=0}^n A_i (1-2x)^i, \quad (25)$$

де  $A_i$  – відповідні коефіцієнти, які мають визначатися з альтернативних даних. На рис.1 зображені порівняльні дані, стосовно стисливості.



Пунктиром зображено графік у нульовому порядку по поліномам Редліха – Кестера (див.(13)), суцільна лінія зображує поведінку, відповідно, у першому порядку наближення [1].

Рис.1 – Графік залежності надлишкової адиабатичної стисливості  $\beta_{exc}$  від концентрації компонент (для розчину  $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ ).

Таким чином, виявляється, що застосування вже нульового порядку у розкладі Редліха – Кестера дозволяє цілком задовільно описати експериментальні дані. Зауважимо, що поведінку, від авторів [1], ми інтерпретуємо формулу Редліха – Кестера як суто емпіричний закон.

У загальному випадку теоретичний підхід до визначення ізотермічної стисливості, який базується на теорії КБ, доповненої визначенням кореляційних інтегралів за допомогою співвідношень термодинамічної теорії флуктуацій у термінах парціальних стисливостей однокомпонентних систем, узгоджуються з експериментом, який описується емпіричною формулою Редліха – Кестера, за умов виконання наступного співвідношення

$$\beta_T = (\beta_T^{(1,2)} - \beta_T^{(1)})x + \beta_T^{(2)} + Ax(1-x) \pm \sqrt{x(1-x) \left\{ A^2 x(1-x) - (\beta_T^{(1)} - \beta_T^{(2)})^2 \right\} - A(\beta_T^{(1)} - \beta_T^{(2)})x(1-x)(1-2x)} \quad (26)$$

## Висновки

Повертаючись до питання про роль міжчастинкової взаємодії у формуванні надлишкових властивостей, які залежать від парціальних концентрацій, ми можемо зробити висновок про те, що підхід КБ не є безпосередньо придатним для однозначної оцінки зазначених ефектів. Основною причиною цього є той факт, що стисливість не містить прямої залежності від міжчастинкової взаємодії. Вона суттєво залежить від ефектів упакування (структурутворення) та термодинамічних флуктуацій. Таким чином на підставі аналізу надлишкової стисливості розчинів не слід категорично

заперечувати вплив міжчастинкової взаємодії на термодинамічні властивості статистичних систем.

Наступний висновок полягає у тому, що у разі застосування підходу КБ до знаходження ізотермічної стисливості, та визначень кореляційних факторів у термінах парціальних ізотермічних стисливостей ми зустрічаємося із проблемою появи двох величин типу  $\beta$ . Одна, це суто визначення  $\beta_T^{(KB)}$ . А друга, тобто  $\beta^{(1,2)}$  з'являється внаслідок застосування співвідношень проміж  $G_{ij}$  та  $\beta_{ij}$ , які витікають із термодинамічної теорії флуктуацій. Ці величини, як показано у роботі, різняться на міру, яка залежить від доданку парціальних концентрацій компонент, що створює базу для статистичної інтерпретації чисто модельного (а на нашу думку суто феноменологічного) підходу Редліха – Кістера [2]. В цілому, знайдені обставини, свідчать про неоднозначність висновків, які базуються на застосуванні теорії КБ до вивчення залежності надлишкової стисливості багатокомпонентних систем від парціальних параметрів, і викриває суттєву необхідність додаткової інформації із альтернативних (феноменологічних) джерел, у разі його застосування.

### Перелік посилань

1. *F. Aliotta, J. Gapinski, R.C. Ponterio* Excess compressibility in binary liquid mixture. //J.Chem. Phys. - 2007. – 126. - 224508.
2. *O. Redlich and A.T. Kister* Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solution. //Ind. Eng. Chem. - 1948.- 40.- p. 345-348.
3. *Jean-Pierre Hansen, Ian R. McDonald* Theory of Simple Liquids. - Academic Press, 1976. – 426 p.
4. *Gerasymov O.I.* Scattering of external radiation's in statistical systems. Solved models. - Odessa: Mayak publishers, 1999. - 284 p.
5. *Герасимов О.І.* Функції розподілу груп частинок у статистичній фізиці. - Одеса: "Екологія", 2008. - 84 с.

### Об эффективности применения теории Кирквуда – Баффа для описания избыточной сжимаемости простой бicomпонентной смеси

Герасимов О.И., Сомов М.М.

*Впервые обсуждается сценарий применения теории Кирквуда – Баффа для изучения избыточной сжимаемости бинарного раствора. Получены соотношения между сжимаемостью смеси и парциальными сжимаемостями однородных фаз. Установлена неоднозначность определения сжимаемости раствора в рамках теории Кирквуда – Баффа. Предложен подход для параметризации экспериментальных данных на основании полученных уточнённых теоретических соотношений. Обсуждается статистическое обоснование теории Редлиха – Кистера, которую, предложено интерпретировать как чисто феноменологическую.*

**Ключевые слова:** статистическая физика, растворы, избыточная изотермическая сжимаемость, теория Кирквуда – Баффа, теория Редлиха – Кистера

### About effectivity of the Kirkwood – Buff theory application for description of isothermal compressibility of binary mixture

Gerasymov O.I., Somov M.M.

*The Kirkwood – Buff scenario for studying of compressibility is applied for the investigation of excess compressibility of binary mixture. Constitutive relations between the compressibility of mixture and the partial compressibilities has been obtained. The uncertainty of the KB approach in case of studying of the excess compressibility is outlined. Along the corrected data the parameterization of relevant experimental data has been done. A statistical interpretation of the Redlich – Kister approach is carried out along the line of pure phenomenological analysis.*

**Key words:** statistical physics, solutions, excess isothermal compressibility, Kirkwood – Buff theory, Redlich – Kister theory.