

Неприменимость потенциала Кеезома для вычисления второго вириального коэффициента полярных молекул

© Умирзаков Ихтиёр Холмаматович

Лаборатория моделирования. Институт теплофизики СО РАН. пр-т Лаврентьева, 1.
г. Новосибирск, 630090. Россия. Тел.: (383) 354-20-17. E-mail: tepliza@academ.org

Ключевые слова: потенциал, взаимодействие, вириальный коэффициент, электрический дипольный момент, полярная молекула.

Аннотация

Зависящие от температуры потенциалы для практических приложений были получены Кеезомом путем усреднения по всем ориентациям молекул электростатических потенциалов взаимодействия постоянных электрических мультиполей молекул. Показано, что нельзя использовать усредненный по всем взаимным ориентациям постоянных дипольных моментов взаимодействующих полярных молекул и зависящий от температуры потенциал Кеезома для описания второго вириального коэффициента полярных молекул вместо потенциала взаимодействия постоянных электрических диполей, зависящего от их взаимной ориентации; использование потенциала Кеезома дает завышенные в разы по абсолютной величине значения второго вириального коэффициента и завышенное значение температуры Бойля, неправильное значение объема Бойля, при описании опытных данных по второму вириальному коэффициенту полярных веществ может привести к ошибочному выводу о зависимости дипольного момента от температуры и к заниженному значению дипольного момента; потенциал Кеезома нельзя также использовать для вычисления других вириальных коэффициентов; нельзя использовать усредненные по взаимным ориентациям молекул электростатические потенциалы для вычисления вириальных коэффициентов. Показано также, что для описания взаимодействия полярных молекул нужно учитывать не только анизотропное электростатическое взаимодействие электрических дипольных моментов молекул, но и энергию индукции Дебая-Фалкенхагена, описывающую взаимодействие постоянного электрического дипольного момента одной молекулы и моментами, индуцируемыми этим диполем в другой молекуле, так как при высоких температурах энергия индукции может стать сравнимой с энергией электростатического взаимодействия электрических дипольных моментов молекул. Полученные результаты верны, когда потенциал взаимодействия между молекулами равен сумме центрально-симметричного потенциала и потенциала взаимодействия постоянных мультипольных моментов между собой, а также их взаимодействия с индуцированными ими мультипольными моментами.