

Авторефер

Щ 34

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

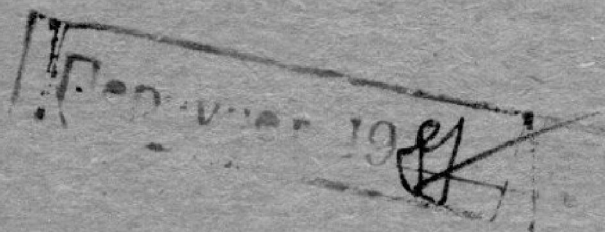
ЩЕКАТОЛИНА С. А.

**К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДИССОЦИИРОВАННОГО ФТОРА**

(274 — теоретические основы теплотехники)

АВТОРЕФЕРАТ

*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*



Одесса, 1967 г.

На правах рукописи

ЩЕКАТОЛИНА С. А.

К ВОПРОСУ О РАСЧЕТЕ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДИССОЦИИРОВАННОГО ФТОРА

(274 — теоретические основы теплотехники)

АВТОРЕФЕРАТ

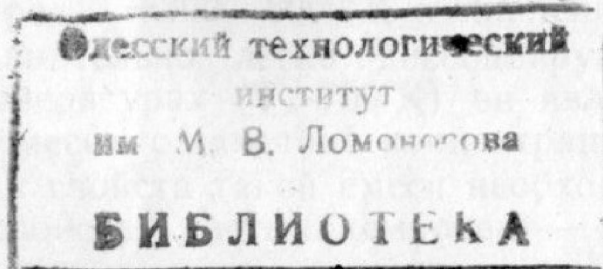
*диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

ОНАХТ 24.04.12
К вопросу о расчете



v001425

✓ 0.0. 14125 ✓



Одесса, 1967 г.

Работа выполнена на кафедре инженерной теплофизики Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель — доктор технических наук, и. о. профессора П. М. Кессельман.

Официальные оппоненты _____

Ведущий научно-исследовательский институт _____

Автореферат разослан _____

Защита диссертации состоится _____

на заседании Совета _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета

(ЗАПОРОЖЕЦ Л. А.)

ВВЕДЕНИЕ

Исследование теплофизических свойств газообразного фтора представляет собой актуальную задачу современной теплофизики. В связи с бурным развитием высокотемпературной техники и различного рода специальных установок широкое применение получили различные вещества, используемые в качестве рабочих агентов, теплоносителей и окислителей. Среди этих веществ видное место в последние годы занял фтор. Интерес, проявленный к фтору, приобретает мировые масштабы: фтор, наряду с другими галогенами, включен в международную программу ЮПАК'а по определению термодинамических свойств веществ.

К сожалению, в литературе отсутствуют подробные сведения о теплофизических характеристиках фтора. Это связано с большой химической активностью фтора. Агрессивность его настолько велика, что уже при нормальных условиях он взаимодействует с большинством элементов и разрушает многие химические соединения. Это самый активный элемент из всех неметаллов. Об этом говорит само его название (по-гречески фторос означает разрушительный). Поэтому экспериментальные исследования его свойств чрезвычайно затруднены. В связи с этим представляется целесообразным прибегнуть к теоретическим методам, позволяющим на их основе получить соответствующие теплофизические свойства фтора расчетным путем.

Целью настоящей работы является расчет термодинамических свойств и коэффициентов вязкости фтора в области параметров, представляющей в настоящее время практический интерес для высокотемпературной техники, а именно при температурах $T=300-6000^\circ\text{K}$ и давлениях до 1000 бар.

Фтор — сравнительно легко диссоциирующий газ. При указанных температурах ($T>700^\circ\text{K}$) он является химически реагирующей смесью с заметной концентрацией атомов.

Для расчета свойств такой смеси необходимо знать соответствующие свойства чистых компонент — молекулярного и атомарного фтора.

Относительно молекулярного фтора следует отметить, что

в литературе имеются всего три экспериментальные работы, в которых приводятся весьма скудные сведения по некоторым теплофизическим свойствам F_2 , отнесенные к ограниченному температурному интервалу ($70^\circ \div 280^\circ K$ для второго вириального коэффициента и $90^\circ \div 470^\circ K$ для коэффициента вязкости). Эти сведения явно недостаточны для проведения каких-либо расчетов, позволяющих получить подробные данные по термодинамическим и транспортным свойствам молекулярного фтора.

Атомарный фтор представляет собой систему, состоящую из атомов с незаполненными электронными оболочками. Расчет свойств таких систем — задача сложная и многогранная, которая в принципе имеет законченное решение на основе известных методов статистической физики и кинетической теории газов.

Возможность практического применения этих методов обусловлена знанием потенциальной энергии взаимодействия частиц рассматриваемого газа. В отличие от молекулярного, в атомарном химически реагирующем газе взаимодействие между частицами является более сложным и описывается не одной, а несколькими потенциальными кривыми, относящимися к различным электронным состояниям системы атомов. Для двух атомов фтора (в основных состояниях) таких кривых будет двенадцать.

Расчет этих потенциальных кривых известными методами основывается на данных спектроскопического анализа, рассеяния атомарных пучков и др. К сожалению, фтор даже в ряду галогенов является плохо изученным с микроскопической точки зрения веществом. Экспериментальные данные по спектроскопии, являющиеся основным источником сведений о характере взаимодействия микрообъектов, в случае фтора чрезвычайно скудны и ограничиваются лишь величинами основной частоты колебаний, первой поправки на ангармоничность и длиной связи в основном электронном состоянии молекулы фтора.

Среди теоретических работ по расчету потенциальной энергии взаимодействия атомов фтора в возбужденных электронных состояниях системы $F-F$ приемлемые в количественном отношении результаты были получены в единственном случае для одного из низких электронных состояний F_2 . Вопрос об определении энергии взаимодействия в десяти оставшихся возбужденных состояниях не решен ни экспериментально, ни теоретически.

Аналогично обстоит дело с расчетом энергий систем $F-F_2$ и F_2-F_2 .

Таким образом, в литературе отсутствуют не только данные (или другие сведения о свойствах), позволяющие использовать апробированные методы феноменологической термо-

динамики для составления уравнения состояния фтора, но даже нет достаточного количества экспериментальных и теоретических сведений, которые могли бы служить основой при проведении теоретического расчета термодинамических свойств методами статистической физики.

Поэтому, предпринимая попытку рассчитать теплофизические свойства фтора с учетом его диссоциации и неидеальности, мы должны были привлечь не только методы статистической физики, но также различные методы квантовой химии, которые в сочетании с термодинамикой и кинетической теорией газов открывали пути для решения поставленной задачи. Для достижения намеченной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

1. Рассчитать энергию взаимодействия двух атомов фтора в десяти неизученных возбужденных состояниях системы $F-F$.

2. Рассчитать второй вириальный коэффициент B_{F-F} , исключив возможность образования химической связи между двумя атомами фтора.

3. Определить энергию взаимодействия атома с молекулой и молекулы с молекулой и вычислить вторые вириальные коэффициенты для указанных взаимодействий.

4. Решить задачу о вкладе в третий вириальный коэффициент от взаимодействия трех атомов с незаполненной электронной оболочкой в случае необразования химической связи.

5. Рассчитать термодинамические свойства диссоциированного фтора на основе уравнения состояния для смеси, составленного по данным для молекулярной и атомарной компонент.

6. Рассчитать интегралы столкновений для взаимодействий атом—атом, атом—молекула и молекула—молекула.

7. Вычислить коэффициенты вязкости диссоциированного фтора на основе строгой кинетической теории.

Диссертация состоит из шести глав и приложения, в котором приводятся подробные таблицы теплофизических свойств диссоциированного фтора в широком интервале температур и давлений.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ФТОРА

Конечная цель работы — расчет теплофизических свойств с достаточно высокой степенью точности, диктуемой современным уровнем развития теплотехники, — требует определения потенциальной энергии взаимодействия частиц с точностью $\sim 15-30\%$. Задача об определении потенциальной энер-

гии взаимодействия атомов и молекул фтора, как много-электронная многоцентровая задача, достаточно сложна. Современные чисто теоретические методы расчета даже на самом высоком уровне не в состоянии обеспечить требуемой точности (отчасти по причине ограниченных возможностей электронно-вычислительной техники, частично из-за недостаточного развития теоретических методов расчета (учет корреляций и пр.). Поэтому при проведении настоящего расчета широко использовались известные в литературе сведения, помогающие упростить методику и уточнить результаты расчета, в сочетании с различного рода теоретическими методами квантовой физики и химии. Опыт квантово-механического рассмотрения легких молекул показал, что по мере увеличения межъядерного расстояния относительный вклад кулоновских и обменных сил изменяется и при $R > R_e$ энергию взаимодействия можно считать обменной с точностью $\sim 20\%$. Имеющийся пробный расчет вклада кулоновской, обменной и дисперсионной энергий на равновесном расстоянии позволил определить границу области обменной энергии в случае фтора. Поэтому исходным пунктом данного расчета было выделение из всей области взаимодействия трех участков в зависимости от межъядерного расстояния:

- 1) области преимущественного влияния отталкивающих короткодействующих сил;
- 2) области преимущественного действия обменных сил;
- 3) области преимущественного действия ван-дер-ваальсовских сил.

Потенциальная энергия взаимодействия атомов и молекул фтора в каждой из указанных областей определялась отдельно различными методами, а затем для полного ее описания выбиралась аналитическая функция, которая должна была удовлетворять двум требованиям:

- 1) аппроксимировать потенциальную энергию в возможно более широкой области изменения межъядерного расстояния, и
- 2) при этом как можно меньше отклоняться от вычисленных значений $U(R)$ в каждой из трех указанных областей.

1. РАСЧЕТ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИХ ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫХ СИЛ ДЛЯ СИСТЕМ F—F, F—F₂ И F₂—F₂

Задача об определении потенциальной энергии взаимодействия на малых расстояниях была решена нами в рамках модели Томаса-Ферми. Такое приближение хорошо оправдывается в случае взаимодействия двух сравнительно много-электронных атомов на малых расстояниях, когда суммарный электронный заряд можно рассматривать как электронную

жидкость в квазиклассическом приближении, поведение которой не будет зависеть от взаимной ориентации спиновых и орбитальных моментов отдельных электронов (перестает существовать само понятие отдельного электрона в зарядовом облаке).

Можно предположить далее, что при достаточно сильном сближении атома с молекулой происходит перестройка электронного облака молекулы под воздействием электронной оболочки расположенного поблизости атома таким образом, что молекула перестает существовать как связанное состояние, а система атом—молекула фактически превращается в систему трех равноправных (находящихся в одинаковых условиях) атомов. Аналогичное явление имеет место и при сближении двух молекул, которые на достаточно близком расстоянии можно рассматривать как систему четырех равноправных атомов.

Задача была решена в предположении, что электронную плотность системы взаимодействующих атомов можно представить в виде суммы одноэлектронных плотностей свободных атомов:

$$\rho = \sum \rho_{oi} \quad (1)$$

Расчетные формулы для определения энергии отталкивания на малых расстояниях в случае систем F—F, F—F₂ и F₂—F₂ имеют следующий вид:

$$U(R) = \frac{e^2}{R} \sum_{i+j} z_i z_j [\chi(x_i) + \chi(x_j)] + 0,3 \lambda \int (\sum \rho_{oi}^{5/3}) d\tau - \\ - 0,1 \lambda \int \sum \rho_{oi}^{5/3} d\tau - 0,2 \lambda \int (\sum \rho_{oi}^{2/3})^{3/2} d\tau, \quad (2)$$

$$x_i = \frac{z_i^{1/3} R}{a}; \quad a = 0,468 \text{ \AA},$$

Число слагаемых в суммах равно 2, 3, 4 для F—F, F—F₂ и F₂—F₂, соответственно.

Средняя погрешность приведенных формул составляет 3% для F—F, 13,5% для F—F₂ и 23% для F₂—F₂, т. е. находится в пределах точности метода Томаса-Ферми.

В случае взаимодействия атома с молекулой и молекулы с молекулой расчет был выполнен для простейших конфигураций атомов в виде правильного треугольника и правильного четырехугольника.

Для решения четырехцентровой задачи в данной работе проведено специальное исследование, получена формула потенциальной энергии взаимодействия системы четырех атомов и оценена средняя погрешность этой формулы.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ОБЛАСТИ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО ВЛИЯНИЯ ОБМЕННЫХ СИЛ

А. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУХ АТОМОВ ФТОРА.

Метод, примененный нами для расчета $U(R)$ в окрестности равновесного расстояния, основывается на электростатической теореме Гельмана-Фейнмана. Применение этой теоремы к поставленной задаче дает:

$$F_1 = \frac{z_1 z_2 e^2}{R^2} - \int \frac{z_1 e^2}{r_1^2} \cos \Theta_1 d\tau \quad (3)$$

Для обеспечения приемлемой точности расчетов при построении волновой функции учитывались известные особенности электронного облака молекулы F_2 (сведения о гибридизации орбит) и, кроме того, определялись не силовые взаимодействия ядер в данном электронном состоянии, а силовой сдвиг при переходе системы из одного электронного состояния в другое; повышение точности расчетов обеспечивалось сложением такого силового сдвига с точно определенной (на основе экспериментальных данных) силовой кривой исходного состояния.

При определении силовых кривых $F(R)$ возбужденных электронных состояний молекулы F_2 были использованы следующие предположения:

- 1) электронное возбуждение молекулы рассматривается в рамках метода молекулярных орбит;
- 2) плотность заряда, связанного с не участвующими в переходе молекулярными орбитами, остается постоянной.

Тогда изменение в силе, действующей на ядро I молекулы 1—2 при электронном переходе $\Psi_a \rightarrow \Psi_b$, будет равно:

$$\Delta F = \int \frac{\Sigma [\varphi_i]^2 - \Sigma [\varphi_j]^2}{r_1^2} \cos \Theta_1 d\tau \quad (4)$$

Суммирование производится по всем орбитам, участвующим в переходе. Исходные электронные волновые функции были взяты из «Таблиц атомных волновых функций и энергий» Тьюбиса. Результаты расчета сравнивались с силовыми кривыми, полученными путем использования волновых функций с учетом конфигурационного взаимодействия. Отклонения не превышают $\sim 20\%$. Найденные таким образом потенциальные энергии различных электронных состояний F_2 были аппроксимированы функциями вида ae^{-bR} в области расстояний $1,3 \leq R \leq 1,7 \text{ \AA}$:

$$U(1,3P_g) = 3,311 \cdot 10^7 \cdot e^{-4,95 \cdot R} \quad (5)$$

$$U(3\Sigma_u^+) = 4,121 \cdot 10^7 \cdot e^{-4,85 \cdot R} \quad (6)$$

$$U(1\Delta_d, 1,3\Sigma_d) = 1,276 \cdot 10^7 \cdot e^{-3,83 \cdot R} \quad (7)$$

$$U(3\Delta_u, 3\Sigma_u^+) = 1,775 \cdot 10^7 \cdot e^{-3,95 \cdot R} \quad (8)$$

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИСТЕМ $F-F_2$ И F_2-F_2 .

Расчет потенциальной энергии взаимодействия молекулы с атомом или с другой молекулой в области преимущественного действия обменных сил производится методом атомных орбит в приближении полного спаривания. В основу расчета положена известная формула:

$$U(R) = \Sigma Q_{ij} + \Sigma I'_{ij} - \Sigma I''_{ij} - \frac{1}{2} \Sigma I'''_{ij}, \quad (9)$$

где Q_{ij} — кулоновские интегралы;

I'_{ij} — обменные интегралы i -го и j -го электронов.

Индексы ', '', ''' означают, что суммирование ведется по спаренным электронам, электронам с параллельными спинами и неспаренным электронам, соответственно.

В области преимущественного действия обменных сил первым слагаемым в (9) можно пренебречь. Тогда $U(R)$ будет выражено в виде линейной комбинации обменных интегралов.

Вычисление потенциальной энергии производится в предположении, что:

- 1) взаимодействие двух молекул фтора 1—2 и 3—4 можно рассматривать как сумму взаимодействий пар атомов 1—3, 2—3, 1—1, 2—4 (аналогично для случая $F-F_2$);

- 2) в силовом взаимодействии указанных пар атомов фтора принимают участие только валентные p — электроны;

- 3) p -электроны, принадлежащие атомам, входящим в состав различных молекул (атома и молекулы), взаимно неспарены;

- 4) электронные конфигурации атомов фтора таковы, что обеспечивают возникновение энергетически наиболее низкого состояния молекулы, т. е. $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z$.

При этих предположениях энергия взаимодействия любой пары атомов фтора, входящих в состав различных молекул, равна

$$U_{F \dots F} = -2I_{yy} - \frac{1}{2} I_{xx}, \quad (10)$$

а энергии взаимодействий $F-F_2$ и F_2-F_2 соответственно равны $3U_{F \dots F}$ и $4U_{F \dots F}$.

Усредняя U_{F-F_2} и $U_{F_2-F_2}$ по всевозможным ориентациям атомов и аппроксимируя полученные результаты экспоненциальной функцией, окончательно получаем:

$$U(R)_{F-F_2} = 2,103 \cdot 10^7 e^{-3,82R}, \quad (11)$$

$$U(R)_{F_2-F_2} = 1,161 \cdot 10^7 e^{-2,89R}. \quad (12)$$

Область определения усредненной по ориентациям энергии составляет $1,6 \div 2,5 \text{ \AA}$ для $F-F_2$ и $1,7 \div 2,7 \text{ \AA}$ для F_2-F_2 .

3. ЭНЕРГИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ФТОРА

С точки зрения дальнейших приложений (расчет теплофизических свойств диссоциированного фтора) были учтены только основные электронные состояния частиц диссоциированного фтора: $X^1\Sigma_g^+$ для F_2 и 2P для F . Так как атом фтора в основном состоянии $^2P_{3/2}$ обладает ненулевым орбитальным моментом количества движения и полным моментом $I=3/2$, то в этом случае (при взаимодействии двух атомов) учитывались дисперсионные и квадрупольные силы. В случае атом-молекула и молекула-молекула учтены только дисперсионные силы.

А. ЭНЕРГИЯ КВАДРУПОЛЬ-КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ФТОРА

При расчете квадруполь-квадрупольной энергии взаимодействия двух атомов фтора в настоящей работе были использованы результаты теоретических исследований Кnipпа.

Для двух атомов фтора

$$U(R) = e^2 \langle r^2 \rangle^2 B^2(L) \cdot \lambda(L, \Lambda) \cdot R^{-5} = A \cdot R^{-5}. \quad (13)$$

Здесь $\langle r^2 \rangle$ — среднее квадратичное значение расстояния электронов незаполненной оболочки (2р) от ядра;

$$B(L) = - \sum_A V \sqrt{\frac{l(l+1)}{(2l-1)(2l+3)}} [(\gamma S L M_S M_L | A)^2 \times \\ \times \sum_{m_l} (l 2 m_l | O | l 2 m_l) : (L 2 M_L | O | L 2 M_L)], \quad (14)$$

Как обычно, буквами l и m_l обозначены квантовые числа орбитального момента количества движения электрона и его проекции на молекулярную ось; буквами L и M_L — аналогичные величины для всего атома в целом; S и M_S — квантовые числа оператора спинного момента количества движения атомов и его проекции на молекулярную ось; Λ — квантовое число проекции орбитального момента количества движения системы двух атомов; γ обозначает электронную конфигурацию атома; A — набор квантовых чисел электронов $nlm_s m_l$

в основном состоянии атомов; λ есть корни безразмерного детерминанта. Как видно из формулы (13), они являются функциями не только орбитальных квантовых чисел взаимодействующих атомов, но также и квантового числа проекции орбитального момента количества движения системы двух атомов. Кроме того, они зависят от симметрии и четности молекулярного состояния. Совершенно очевидно поэтому, что энергия квадруполь-квадрупольного взаимодействия будет различной в разных электронных состояниях молекулы. Значения λ для фтора определены на основании работы Кnipпа. Коэффициенты A получились равными:

$$+43450; +7240; 0; -28960 \text{ (см}^{-1}\text{\AA}^6\text{.)}$$

Б. ДИСПЕРСИОННАЯ ЭНЕРГИЯ

Для расчета дисперсионной энергии по формуле Лондона необходимо определить постоянную C , зависящую от природы взаимодействующих частиц.

Для расчета C было использовано приближенное соотношение Слейтера-Кирквуда:

$$C = \frac{3}{2} e^2 \frac{V a_o a_a a_b}{V a_a / n_a^2 + V a_b / n_b^2}, \quad (15)$$

где a_o — радиус первой бордовской орбиты атома водорода; n_a^o, n_b^o — числа электронов во внешних оболочках атомов a и b , соответственно. Так как экспериментальные сведения по поляризуемости фтора отсутствуют, нами были произведены расчеты поляризуемости атома и молекулы фтора.

Поляризуемость атома фтора вычислялась по известной формуле Кирквуда:

$$\alpha = \frac{4}{9a_o} \sum \langle r_i^2 \rangle^2, \quad (16)$$

где суммирование производится по электронным оболочкам, а также в приближении δ — образного потенциала. Расхождение между двумя расчетами не выходит за пределы погрешности этих расчетов ($\sim 10\%$); полученное значение $\alpha_F = 0,568 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, тогда $C_{F-F} = 7,171 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \text{\AA}^6$.

Поляризуемость молекулы F_2 была рассчитана на основе δ -образного потенциала и составила $\alpha_{F_2} = 2,556 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Средняя погрешность $\sim 10\%$. Найденная в этом случае постоянная C равна $298207 \text{ см}^{-1} \text{\AA}^6$ для $F-F_2$ и $968500 \text{ см}^{-1} \text{\AA}^6$ для F_2-F_2 .

4. ФУНКЦИИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ $F-F_2$, $F-F$ и F_2-F_2 .

Полученные описанными выше способами значения $U(R)$ в области малых, промежуточных и больших расстояний были аппроксимированы аналитическими функциями, едиными для всей интересующей нас области расстояний ($R > 1 \text{ \AA}$); погрешность аппроксимации в среднем не превышала погрешности расчета.

Учет квадруполь — квадрупольного взаимодействия позволил снять вырождение, имеющее место при расчете $U(R)_{F-F}$ по электростатической теореме. В результате для взаимодействия двух атомов фтора получено 10 различных функций потенциальной энергии в возбужденных электронных состояниях

$$^3\Pi_u, ^1\Pi_g, ^3\Pi_g, ^1\Delta_g, ^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_u^+, ^3\Sigma_g^-, ^3\Sigma_u^+ \text{ и } ^1\Sigma_g^+.$$

Два из этих состояний, $^3\Pi_u$ и $^1\Pi_g$, оказались слабо связанными, с потенциальными ямами порядка $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Остальные состояния являются отталкивательными.

Полученные результаты не противоречат экспериментальным спектроскопическим данным: состояние $^3\Pi_u$, как и было предсказано, лежит ниже состояния $^1\Pi_u$; сдвиг $\sim 0.8 \text{ \AA}$ между равновесными расстояниями электронных состояний $X^1\Sigma_g^+$ и $^3\Pi_u$ разумно объясняет отсутствие полосатого спектра в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Таким образом, полученные результаты являются первыми качественно разумными оценками энергии всевозможных взаимодействий двух атомов фтора в основном состоянии 2P .

Справедливость выведенных формул с количественной точки зрения можно будет косвенно проверить лишь после измерения теплофизических свойств газообразного фтора в той области температур и давлений, где влияние молекулярного фтора практически сведено к нулю.

Энергии взаимодействия $F-F_2$ и F_2-F_2 были аппроксимированы функциями Букингема. Полученные кривые пересекают ось R в точках $3,2 \text{ \AA}$ для $F-F_2$ и $3,8 \text{ \AA}$ для F_2-F_2 , имеют неглубокие потенциальные ямы ($\frac{\varepsilon}{k} \approx 58^\circ\text{K}$ и 112°K для $F-F_2$ и F_2-F_2) на «равновесных» расстояниях $3,9 \text{ \AA}$ и $4,3 \text{ \AA}$ соответственно.

ВТОРОЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ МОЛЕКУЛЯРНОГО И АТОМАРНОГО ФТОРА

Полученные данные по потенциальным энергиям взаимодействия молекулярного и атомарного фтора дали возможность вычислить компонентные вириальные коэффициенты

для F_2 и F (B_{22} и B_{11}), которые необходимы для расчета свойств диссоциированной смеси.

Второй вириальный коэффициент молекулярного фтора рассчитывался для температур $300-6000^\circ\text{K}$ по известной классической формуле:

$$B(T) = 2\pi N \int_0^\infty \left[e^{-\frac{U(R)}{kT}} - 1 \right] R^2 dR \quad (17)$$

без учета квантовых поправок, так как глубина потенциальной ямы $U_{F_2-F_2}$ ничтожно мала по сравнению с kT .

Вычисленные по указанной формуле значения второго вириального коэффициента B_{22} молекулярного фтора хорошо согласуются с имеющимися в области низких температур экспериментальными данными, а также с результатами расчетов при высоких температурах, полученными методом подобия в диссертации П. М. Кессельмана. Это свидетельствует о количественной пригодности полученных результатов по потенциальной энергии взаимодействия молекул фтора и позволяет надеяться, что с количественной стороны формулы для U_{F-F_2} и U_{F-F} , найденные теми же методами, что и $U_{F_2-F_2}$, тоже окажутся приемлемыми для теплофизических расчетов.

Аналогично по данным U_{F-F_2} был вычислен второй вириальный коэффициент B_{12} .

Второй вириальный коэффициент атомарного фтора в одиннадцати возбужденных состояниях, являющихся отталкивательными либо слабо притягательными, вычислялся в классическом приближении.

Второй вириальный коэффициент B_{11} в случае взаимодействия несвязанных атомов по кривой с глубоким минимумом (основное состояние $X^1\Sigma_g^+$) рассчитывался по методике, разработанной П. М. Кессельманом.

Взаимодействие атомов по кривой с глубоким минимумом может описываться законами классической механики лишь весьма приближенно. Степень этого приближения определяется величиной квантовой поправки к $B_{кл}$. Определенные нами величины $\Delta B_{кв}$ в рассматриваемой области температур при взаимодействии атомов по кривой $X^1\Sigma_g^+$ оказываются незначительными; эффективная кривая в любом случае является менее глубокой и, как показали расчеты, квантовые поправки к B_{11} получаются еще меньшими, так что в рассматриваемой температурной области ими можно пренебречь.

Усреднение полученных вириальных коэффициентов по различным электронным состояниям системы $F-F$ производилось обычными методами статистической физики.

Имеется возможность произвести косвенную оценку полу-

ченных данных по V_{22} , V_{12} и V_{11} . С этой целью, допуская, что в среднем взаимодействия атомов и молекул фтора можно описать потенциалом Леннарда-Джонса (6—12), мы нашли параметры этого потенциала из рассчитанных нами чисто теоретически значений V_{11} и V_{22} . Далее, на основе известных правил комбинирования были определены параметры ϵ_{12} и σ_{12} отвечающие взаимодействию атом-молекула. Рассчитанные по этим параметрам значения V_{12} находятся в удовлетворительном согласии ($\approx 7\%$) с нашими данными, полученными непосредственным теоретическим расчетом.

ТРЕТИЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ АТОМАРНОГО ФТОРА

В то время, как методика расчета второго вириального коэффициента хорошо разработана, вопрос об определении третьего вириального коэффициента C_{111} химически реагирующих атомов в опубликованной литературе остается открытым. Поставленная в настоящей работе задача расчета C_{111} имеет два серьезных аспекта: 1) вывод расчетной формулы C_{111} и 2) определение потенциальной поверхности взаимодействия трех частиц с незаполненными электронными оболочками, так как незнание U_{ijk} лишает нас возможности воспользоваться формулой, найденной для C_{111} .

Учитывая, что в рассматриваемом газе происходит диссоциация и устойчивые химические соединения трех атомов (тримеры) невозможны, можно сказать, что три атома фтора образуют потенциальную поверхность в основном отталкивательного типа (может быть, с небольшой ямой), сходную в этом аспекте с энергией взаимодействия трех частиц с заполненными оболочками. Это дает нам основание применить к описанию взаимодействия трех атомов фтора тот же подход, какой имеет место в случае молекулярного газа, а именно, суммарную энергию взаимодействия трех частиц рассматривать как сумму энергий парных взаимодействий для каждого электронного состояния системы трех атомов. При проведении конкретного расчета учитывался тот факт, что наличие ненулевого результирующего спина у частиц ограничивает число возможных парных взаимодействий этих частиц.

Принятое предположение об аддитивности взаимодействий позволило воспользоваться результатами статистической механики Хилла относительно «связанных» и «несвязанных» p -частичных статистических интегралов и, в частности, выводом

о том, что каждую экспоненту $e^{-\frac{U(R)}{kT}}$ в случае взаимодействия го кривой с ямой можно представить в виде суммы двух экспонент

$$e^{-\frac{U}{kT}} = e^{-\frac{U^*}{kT}} + e^{-\frac{U^+}{kT}}, \quad (18)$$

где функции U^* и U^+ определяются следующим образом:

$$U^*(R) = \begin{cases} U(R), & U(R) > 0; \\ U(R) - kT \ln[1 - F(R)], & U(R) < 0; \end{cases} \quad (19)$$

$$F(R) = \Gamma\left(\frac{3}{2}, -U(R)/kT\right) / \Gamma\left(\frac{3}{2}\right).$$

$$U^+ = \begin{cases} \infty, & U(R) > 0; \\ U(R) - kT \ln F(R), & U(R) < 0 \end{cases} \quad (20)$$

Пользуясь формулой (19) и принимая во внимание тот факт, что все тройные взаимодействия частиц, учитываемые в формуле третьего вириального коэффициента, можно разделить на четыре группы, комбинируя всеми возможными способами отталкивательные и связанные взаимодействия, — получим следующие выражения для четырех возможных типов C_{111} , исключаяющие возможность образования химической связи между атомами:

$$C_{св-св-св}' = -\frac{N^2}{3V} \int (f_{12}^* f_{13}^* f_{23}^*) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 d\vec{R}_3 \quad (21)$$

$$C_{св-св-от}' = -\frac{N^2}{3V} \int (f_{12}^* f_{13}^* f_{23}^{om} - f_{23}^{om}) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 d\vec{R}_3 \quad (22)$$

$$C_{св-от-от}' = -\frac{N^2}{3V} \int (f_{12}^* f_{13}^{om} f_{23}^{om} + f_{23}^{om} f_{13}^{om}) d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 d\vec{R}_3 \quad (23)$$

$$C_{от-от-от}' = C_{от-от-от} \quad (24)$$

Здесь индексы «св» и «от» означают, что соответствующие взаимодействия происходят по связанной либо отталкивательной кривой. Функции f_{ik} определяются следующим образом:

$$f_{ik} = e^{-\frac{U_{ik}}{kT}} - 1. \quad (25)$$

Выведенные формулы были использованы для оценки третьего вириального коэффициента атомарного фтора C_{111} . Расчеты, произведенные для двух случаев взаимодействия атомов 1-2-3, дали малый вклад по сравнению с V_{11} при $T = 700^\circ\text{K}$. Ввиду того, что вклады остальных взаимодействий, а значит и усредненный третий вириальный коэффициент C_{111} должны быть приблизительно того же порядка, мы ограничились учетом V_{11} при расчете равновесных свойств фтора.

Значения третьего вириального коэффициента молекулярного фтора C_{222} были найдены на основе полученных ранее параметров потенциала Леннарда-Джонса (6—12).

КОЭФФИЦИЕНТ ВЯЗКОСТИ ДИССОЦИИРОВАННОГО ФТОРА

Определение коэффициента вязкости газообразного фтора имеет для настоящей работы не только прикладное значение. Коэффициент вязкости измерен в области низких температур и, являясь весьма чувствительным к ходу функции $U(R)$, может служить дополнительным критерием при оценке точности полученной кривой потенциальной энергии взаимодействия.

При расчете коэффициента вязкости мы ограничились небольшим интервалом давлений 1—100 бар, обеспечивающих малую плотность и исключающих возможность тройных соударений и соударений более высокого порядка.

Вычисления η однородного газа и диссоциированной смеси производились по известным формулам кинетической теории газов, для использования которых необходимо было определить интегралы столкновений, а также равновесный состав смеси. Для этого определенные ранее функции потенциальной энергии аппроксимировались общепринятыми двух- и трехпараметрическими потенциалами (модифицированным потенциалом Букингема и экспоненциальной функцией), для которых имеются затабулированные значения интегралов столкновений. Точность аппроксимации лежит в пределах погрешности определения $U(R)$. Параметры аппроксимированных потенциалов приводятся в таблице.

Для получения компонентной вязкости атомарного фтора η_1 необходимо усреднить интегралы столкновений $\sigma^2 \Omega^{(2,2)}$ по всем двенадцати электронным состояниям F_2 . Это усреднение производилось обычными методами статистической физики.

Состав смеси рассчитывался на ЭВМ «М-20» с учетом реальности. Рассчитанные значения коэффициентов вязкости отклоняются от экспериментальных в пределах расхождений между данными различных авторов. Такая сходимость еще раз свидетельствует о надежности расчетных значений $U(R)$ при вычислении теплофизических характеристик.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИССОЦИИРОВАННОГО ФТОРА

Расчет свойств диссоциированного фтора включает следующие основные этапы:

1. Определение термодинамических свойств атомарной и молекулярной компонент.

2. Расчет состава диссоциированной смеси.

3. Комбинирование по определенному закону индивидуальных свойств компонент и получение соответствующих свойств смеси.

Свойства молекулярного и атомарного фтора вычислялись на основе вириального уравнения состояния

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (26)$$

с последующим использованием дифференциальных соотношений термодинамики для определения калорических величин, при этом для молекулярного фтора учитывались второй и третий, а для атомарного фтора — второй вириальный коэффициент.

Таблица 1
Параметры аппроксимированных функций потенциальной энергии взаимодействия двух атомов фтора в состояниях 2P

Электронное состояние	α	$\sigma, \text{\AA}$	$R_m, \text{\AA}$	$\frac{\epsilon}{K}, ^\circ K$
$^3\Pi_u$	13,25	2,45	2,5	121
$^1\Pi_g$	13,41	2,40	2,93	96
$^1\Pi_u$	14,65	2,57	2,97	37
$^3\Pi_g$	14,72	2,62	2,55	19
$a^3 \Sigma_u^+$	15,38	2,80	3,17	12
$F - F_2$	12,42	2,90	3,25	58
$F_2 - F_2$	11,88	3,71	4,15	112

	$a, \text{см}^{-1}$	$b, \text{\AA}^{-1}$
$^1\Delta_g$	8,995 10^6	3,73
$^3\Delta_u$	1,699 10^7	3,94
$^1\Sigma_g^-$	1,023 10^7	3,82
$^1\Sigma_u^-$	1,539 10^7	3,92
$b^3 \Sigma_u^+$	1,760 10^7	3,90
$^1\Sigma_g^+$	9,661 10^6	3,74

Равновесный состав диссоциированной смеси вычислялся из уравнения закона действующих масс:

$$K_p = P \frac{(1-x)^2}{x} \quad (27)$$

с учетом неидеальности для константы равновесия K_p :

$$K_p = K_{p_0} / K_\gamma \quad (28)$$

где

$$K_\gamma = \gamma_F^2 / \gamma_{F_2} \quad (29)$$

✓ 0.0 1425

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \left(BP + \frac{C - B^2}{RT} \frac{P^2}{2} \right). \quad (30)$$

Здесь K_p и K_p — идеально- и реально-газовые константы равновесия, γ — активность компоненты, x — мольная доля молекулярного фтора.

Для расчета термодинамических свойств диссоциированной смеси было использовано уравнение состояния П. М. Кессельмана, учитывающее поправку к закону аддитивности:

$$V_{cm} = V_1 x_1 + V_2 x_2 + x_1 x_2 \left[\delta_{12} + \frac{B_1 - B_2}{RT} P \right], \quad (31)$$

где

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (32)$$

На основе уравнения (31), с использованием соответствующих дифференциальных соотношений термодинамики, были вычислены удельный объем, энтальпия, энтропия, теплоемкость, скорость звука и коэффициент адиабаты диссоциированного фтора. При этом при вычислении последних трех функций учитывалась поправка за счет эффекта химической реакции. Все полученные расчетные данные сведены в подробные таблицы, которые приведены в приложении.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны энергии взаимодействия двух атомов фтора в основном электронном состоянии 2P для десяти возбужденных состояний системы F_2 в приближении $\Lambda - \Sigma$ связи: $^3\Pi_u$, $^1\Pi_g$, $^3\Pi_g$, $^1\Delta_g$, $^3\Sigma_g^-$, $^3\Delta_u$, $a^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_u^-$, $b^3\Sigma_u^+$, $^1\Sigma_g^+$, а также энергии взаимодействия двух молекул фтора и атома с молекулой.

2. Показано, что современные чисто теоретические методы расчета не в состоянии обеспечить требуемой точности $U(R)$ в случае многоэлектронных многоцентровых систем. Поэтому при проведении расчетов, наряду с теоретическими, широко использовались различные полуэмпирические методы квантовой химии.

3. Анализ проведенных различными авторами расчетов двухатомных молекул легких элементов от водорода до кислорода включительно, а также F_2 в точке $R = R_e$, показал, что при расчете потенциальной энергии этих молекул из всей области взаимодействия можно выделить три участка: область преимущественного влияния короткодействующих отталкивательных сил, обменных сил и ван-дер-ваальсовских сил. Такой подход позволил упростить решение рассматриваемой задачи и значительно повысить точность расчетов.

4. Энергия взаимодействия систем $F-F$, $F-F_2$ и F_2-F_2 на малых расстояниях рассчитана на основе статистической мо-

дели Томаса-Ферми с учетом максимального принципа Фирсова. Погрешность расчета не превышает погрешности модели Томаса-Ферми ($\sim 20\%$). Расчет трех- и четырехцентровых систем произведен для простейших плоских конфигураций системы трех и четырех атомов. Впервые проведено статистическое рассмотрение системы четырех атомов с учетом максимального принципа и оценена средняя погрешность четырехцентрового приближения.

5. В области преимущественного действия обменных сил расчет потенциальной энергии $F-F_2$ и F_2-F_2 произведен в рамках простого метода атомных орбит на основе работ Ван-дер-Слайса; результаты расчета были аппроксимированы экспоненциальными функциями.

6. В окрестности равновесного расстояния R_e (1,3—1,6 Å) энергия взаимодействия двух атомов фтора вычислена на основе электростатической теоремы. Найденные значения $U(R)$ хорошо согласуются с величиной энергии, полученной при использовании волновых функций с учетом конфигурационного взаимодействия.

7. Рассчитана ван-дер-ваальсовская энергия систем $F-F$, $F-F_2$ и F_2-F_2 . Необходимое для вычислений значение поляризуемости молекулы фтора определено расчетным путем на основе δ -образного потенциала взаимодействия.

8. Значения $U(R)$ в отдельных точках трех указанных областей в каждом конкретном случае аппроксимировались единой для всех расстояний функцией потенциальной энергии. Погрешность аппроксимации не выходит за пределы точности расчета.

9. Проведен теоретический расчет вторых вириальных коэффициентов B_{11} , B_{12} и B_{22} на основе определенных нами функций потенциальной энергии взаимодействия $F-F$, $F-F_2$ и F_2-F_2 . Вириальные коэффициенты атомарного фтора вычислены отдельно для каждого электронного состояния системы $F-F$ с последующим усреднением по всем электронным состояниям системы. Проведенные оценки показывают, что полученная точность в расчете потенциальных кривых ($\sim 20\%$) приводит к ошибкам во втором вириальном коэффициенте в среднем от 5 до 10%, в зависимости от температурного интервала.

Полученные значения $B_{22}(T)$ хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными и расчетными данными для молекулярного фтора.

10. Впервые выведена формула для расчета третьего вириального коэффициента химически реагирующих газов, включающая возможность образования связи в случае тройных столкновений частиц с незаполненными электронными оболоч-

ками. Оценка C_{111} для фтора, произведенная на основании этой формулы, показала, что в рассматриваемой области температур и давлений вкладом третьего вириального коэффициента в термодинамические функции фтора можно пренебречь.

11. Рассчитаны коэффициенты вязкости газообразного фтора в интервале давлений 1—100 бар до температур 6000 °K с учетом диссоциации.

12. Составлены подробные таблицы термодинамических свойств диссоциированного фтора (удельный объем, энтальпия, энтропия, теплоемкость при постоянном давлении, коэффициент адиабаты и скорость звука) в области температур 300—6000 °K и давлений 1—1000 бар, а также таблицы коэффициента вязкости при давлениях 1—100 бар и температурах до 6000 °K.

13. Проведенные сравнения с экспериментальными и расчетными данными по вязкости и второму вириальному коэффициенту подтверждают достоверность полученных данных в широкой области температур. Отсутствие экстраполяции и применение единой во всех случаях ($F—F$, $F—F_2$ и $F_2—F_2$) методики при расчете потенциальных энергий, вириальных коэффициентов и коэффициентов переноса дает основание считать, что рекомендуемые таблицы теплофизических свойств являются достоверными и могут быть использованы в инженерных расчетах.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. Республиканская конференция по термодинамическим свойствам веществ, г. Киев, 1965 г.

2. Всесоюзная конференция по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах, г. Новосибирск, 1966 г.
и опубликованы в следующих изданиях:

1. «Теплофизика высоких температур», 6, 801, 1966.

2. Тезисы докладов республиканской конференции по термодинамическим свойствам веществ, стр. 17, 29 (два доклада), г. Киев, 1965 г.

3. Тезисы докладов всесоюзной конференции (г. Новосибирск) по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах, стр. 80, г. Москва, 1966 г.