

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.7

ДОПОЛНЕНИЯ К РАСЧЕТУ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
ПАР–ЖИДКОСТЬ ПО ГИББСУ

© 2019 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^аРоссийская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

* e-mail: tovbin@nifhi.ru

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 12.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Дано обобщение выражения для расчета поверхностного натяжения пар–жидкость σ по Гиббсу на случай учета взаимодействия между соизмеримыми компонентами смеси с произвольным радиусом потенциала взаимодействия. Расчет проведен в рамках модифицированной модели решеточно-го газа, отражающей дискретно-континуальное распределение компонентов смеси в пространстве с учетом прямых корреляций в квазихимическом приближении. Расчет σ связан с отказом от традиционного для механики сплошных сред приоритета механических характеристик над химическим потенциалом, определяющим локальные равновесные распределения компонентов в переходной области границы, что приводит к необходимости: использования микроскопических уравнений Гиббса–Дюгема в деформированной решеточной структуре вещества для определения среднего расстояния между молекулами (как параметров решеточной структуры) и учета эффективных одночастичных движений компонентов в плотной фазе, формирующих изменение этих параметров. Обсужден расчет поверхностного натяжения плотных смесей в моделях, пренебрегающих присутствием вакансий и деформированностью структуры.

Ключевые слова: молекулярная теория, поверхностное натяжение, равновесные капли, межмолекулярные движения компонентов

DOI: 10.1134/S0044453719090292

Выражение для потенциала Гиббса двухфазных систем $G = U - TS + PV - \sigma A$ (использованы традиционные обозначения внутренней энергии, температуры, энтропии, давления, объема, и A — площадь раздела фаз) наглядно демонстрирует, что поверхностное натяжение σ является такой же фундаментальной характеристикой, как и давление для однофазных систем [1–7]. В работах [8, 9] дан анализ существующих определений поверхностного натяжения (ПН) и показано, что сегодня отсутствует строгое соответствие всех имеющихся методик расчета ПН его термодинамическому определению, данному Гиббсом [2]. Это означает отсутствие *однозначного* способа расчета изучаемой характеристики. Во всех существующих уравнениях термодинамики для малых систем *неявно допускается*, что время релаксации переноса импульса много больше, чем время релаксации переноса массы, что *противоречит* всем известным экспериментальным данным [10, 11].

В работах [12, 13] показано, что термодинамические построения не могут использоваться для описания малых систем и расчета ПН. Поэтому для расчета ПН следует использовать молекулярные модели статистической термодинамики. На

основе методов статистической термодинамики в работе [9] сформулированы требования к методам расчета ПН для паро-жидкостных систем, которые обеспечивают выполнение термодинамического определения ПН Гиббса [2]: (1) система должна удовлетворять трем частным условиям на механическое, тепловое и химическое равновесия [10] (это означает, что при полном равновесии сосуществующих фаз пар–жидкость их объемные состояния должны удовлетворять теории конденсации Янга–Ли [14–18], для систем с участием твердых фаз необходим переход на учет симметричных связей теории Ландау [11]), (2) наличие точно таких же трех частных равновесий внутри каждой точки переходной области [9], (3) необходимость использования эквимолекулярной разделяющей поверхности для чистого вещества или его аналога для смесей [3–7].

Все требования связаны существованием строго равновесных состояний паро-жидкостной системы, описываемых локальными уравнениями состояния [19–22]. Реализация этих требований приводит к тому, что значение локального давления должно подстраиваться под локальное значение химического потенциала в любой точке

неоднородной системы (внутри переходной области и в сосуществующих фазах). Влияние соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы в любой локальной области на эволюцию свойств системы обсуждается в Приложении. При полном равновесии системы условие локального механического равновесия сводится к связям, определяющим длины средних расстояний между молекулами в фазе. Это меняет структуру уравнений, описывающих полное равновесие системы, так как не только устраняется само уравнение Лапласа (напомним, что уравнение Лапласа описывает только механическую подсистему системы в рамках механики сплошных сред при отсутствии какой-либо связи с химическим потенциалом), но и ту “управляющую” роль, которая приписывалась термодинамикой механическим равновесиям в системе. Определение Гиббса [2] для ПН представляет собой выражение для механической характеристики через термодинамические функции, которые зависят не только от механических переменных, но и от термодинамических. Различие между механическим и термодинамическими определениями ПН было введено Гиббсом при его расширении понятия термодинамического равновесия по сравнению с механическим равновесием.

В данной работе выражения для расчета ПН границы пар–жидкость σ по Гиббсу [9] обобщены на случай учета взаимодействия между соизмеримыми компонентами смеси с произвольным радиусом потенциала взаимодействия R_{lat} . Расчет проведен в рамках модифицированной модели решеточного газа (МРГ) [16–22], отражающей дискретно-континуальное распределение компонентов смеси в пространстве с учетом прямых корреляций в квазихимическом приближении. Величина ПН выражена через избыточную свободную энергию неоднородной системы для реальных компонентов системы, поэтому в их число не входит понятие вакансии, которое есть следствие модельного подхода в рамках МРГ [3, 4, 8, 9]. Также даны пояснения, почему для нахождения средних расстояний между молекулами необходимо использовать микроскопические уравнения Гиббса–Дюгема [23, 24], и как меняется структура уравнений для молекулярных распределений при использовании понятия об эффективных одночастичных движениях молекул в плотной фазе, влияющих на вероятности локальных конфигураций.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МРГ

Используемая теория многократно изложена в [16–22]. Объем любой системы V разбивается на отдельные элементарные ячейки (или узлы) объемом $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ (γ_s – фактор формы), λ – среднее расстояние между молекулами в жидкости [8, 9]:

$v_0 = V/M$, здесь v_0 – средний объем узла, M – число узлов системы. Граница сосуществующих α - и β -фаз является неоднородной подсистемой с переменным профилем концентраций компонентов смеси. Ячейки с переменной плотностью вещества на плоской [3, 4, 8, 9] и сферической [8, 9, 21, 22] границах объединим в монослой шириной λ . Узлам, расположенным в одном монослое q , присваиваем тип q . Слой $q = 1$ отвечает фазе α , слой $q = \kappa$ – фазе β . Все размеры (ширина переходной области к переходной области между паром и жидкостью и радиус капли R) измеряются в единицах λ . Как и в [9], изложение идет для сферической границы, плоской границе соответствует переход к большому радиусу капли R .

В МРГ смесь состоит из s_c компонентов и свободных узлов (вакансий), т.е. число разных состояний занятости узлов решеточной структуры равно $s = s_c + 1$. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента i (N_i – число частиц сорта i). Ее связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$. Концентрационные слоевые распределения компонентов задаются локальными концентрациями θ_q^i , характеризующими вероятность заполнения узла слоя q частицей i , $1 \leq i \leq s$, $2 \leq q \leq \kappa - 1$, $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$, $\theta_q^i = N_q^i/N_q$, N_q^i – число частиц сорта i на узлах типа q , и парными функциями θ_{qp}^{ij} , характеризующими вероятность нахождения пар компонентов i и j в соседних узлах слоев q и p . Среднее по переходной области значение $\theta_i = \sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) \theta_q^i$, где $F_q(R)$ и $N_q(R) = 4\pi(R + q - 1)^2$ – доля и число узлов переходной области, относящихся к узлам типа q , $F_q(R) = N_q(R)/N(R)$, $N(R) = \sum_{q=2}^{\kappa-1} N_q(R)$, $\sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) = 1$.

Все функции на локальные плотности θ_q^i и среднее число пар θ_{qp}^{ij} определяются как средние по ансамблю одинаковых неоднородных решеток. Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^s \theta_{qp}^{ij}(r) = \theta_p^j$ и $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij}(r) = \theta_q^i$, где символ r означает номер координационной сферы (к.с.), $1 \leq r \leq R_{lat}$, R_{lat} – радиус потенциала взаимодействия между частицами i и j , измеряемый в к.с., $R_{lat} > 1$ (в отличие от $R_{lat} = 1$ [9]). Энергии взаимодействия компонентов системы описываем потенциальными функциями типа Ми: $\epsilon_{qp}^{ij} = 4\epsilon_{qp}^{i0} \{(\sigma_{ij}/\rho_{qp}^{ij}(r))^n - (\sigma_{ij}/\rho_{qp}^{ij}(r))^m\}$, где n и m – параметры потенциала Ми (значения $n = 12$ и $m = 6$ отвечают потенциалу Леннард–

Джонса (ЛД)), σ_{ij} и ϵ_{ij}^0 – параметры, парного потенциала, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно. Здесь $\rho_{qp}^{ij}(r)$ означает расстояние между парами частиц ij , находящихся в r -й к.с. от центрального узла в слое q до соседнего узла в слое p . Взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю: $\epsilon_{qp}^{iV}(r) = \epsilon_{qp}^{Vj}(r) = \epsilon_{qp}^{VV}(r)$.

Парциальные локальные концентрации $\theta_q^i(P_i)$ компонентов i в узлах слоя q являются функциями от полной совокупности парциальных давлений $\{P_i\}$, $1 \leq i \leq s_c$ и определяются при заданных парциальных давлениях $\{P_i\}$ из условия равенства химического потенциала между компонентом i в рассматриваемой решеточной системе ($1 \leq q \leq \kappa$) и термостатом. Состояния занятости узлов характеризуются локальными коэффициентами удерживания компонентов i на узле q (в адсорбции это – локальные парциальные коэффициенты Генри) $a_q^i = \exp[\beta(v_q^i - v_q^s)] = F_q^i \beta / F_i^0$, $\beta = 1/kT$, k – константа Больцмана, T – температура, F_q^i и F_i^0 – статистические суммы частицы i на узле q и молекулы i в газовой фазе (термостате). Величина v_q^i есть эффективный одночастичный вклад компонента i (включая вакансии s) в свободную энергию. Локальные парциальные изотермы для каждого монослоя q как функции внешнего давления $\{P_j\}$ имеют вид [19–22]:

$$\Lambda_q^i = \prod_{r=1}^{R_{lat}} \prod_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} \left[\sum_{j=1}^s \hat{\theta}_{qp}^{ij}(r) \exp[\beta \epsilon_{qp}^{sj}(r)] / \theta_q^i \right]^{z_{qp}(r|R)} \quad (1)$$

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij}(r) \hat{\theta}_{qp}^{kl}(r) = \hat{\theta}_{qp}^{il}(r) \hat{\theta}_{qp}^{kj}(r), \quad (2)$$

$$\hat{\theta}_{qp}^{kj}(r) = \theta_{qp}^{kj}(r) \exp[-\beta \epsilon_{qp}^{kj}(r)],$$

где индекс p нумерует узлы, находящиеся в слоях вокруг узла слоя q ; $z_{qp}(r|R)$ – число узлов типа p на расстоянии r от узла типа q для капли радиуса R (определены в работе [25]); величины δ_r отражают связь расстояний по монослоям с расстояниями до соседей в разных к.с.; например, для кубической решетки первые три соседа находятся в соседних монослоях $\delta_r = 1$, четвертые соседи находятся во втором монослое $\delta_r = 2$ и т.д.; здесь Λ_q^i – функция неидеальности, учитывающая латеральные взаимодействия $\epsilon_{qp}^{ij}(r)$ между частицами ij , находящимися в узлах слоев q и p на расстоянии r . Они учитывают прямые корреляции между взаимодействующими частицами в квазихимическом приближении (КХП) (2).

Свободная энергия системы. Выражение для свободной энергии Гельмгольца в слоевой сферической модели, нормированной на один узел системы из M узлов, запишется как [23, 24, 26]

$$F_{lat}(R) = \sum_q F_q(R) \sum_{i=1}^s \left\{ \theta_q^i (v_q^i + kT \ln \theta_q^i) + \frac{kT}{2} \sum_{r=1}^{R_{lat}} \sum_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} z_{qp}(r|R) \times \right. \quad (3)$$

$$\left. \times \sum_{j=1}^s [\hat{\theta}_{qp}^{ij}(r) \ln \theta_{qp}^{ij}(r) - \theta_q^i \theta_p^j \ln(\theta_q^i \theta_p^j)] \right\},$$

где $2 \leq q \leq \kappa(R) - 1$ (величина κ также зависит от радиуса капли R). Для вакансий $v_q^s = 0$. Для плоской решетки все числа $N_q(R)$ одинаковы, и $F_q(R) = 1/(\kappa - 2)$.

Напомним [2–7], что избыточная свободная энергия F_b для переходной области границы раздела фаз одинаково записывается для плоской и сферической границ переходной области системы, определяемой как

$$F_b = F - F_\alpha - F_\beta = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i + \sigma A, \quad (4)$$

где $N_b^i = N_i - N_\alpha^i - N_\beta^i$ – избыточное число молекул компонента i в переходной области по отношению к их числу в сосуществующих фазах $N_{\alpha,\beta}^i$. Если выбрать разделяющую поверхность таким образом, чтобы сумма

$$\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i = 0, \quad (5)$$

то имеем

$$F_b = \sigma A. \quad (6)$$

Термодинамические соотношения (4)–(6) относятся к реальным s_c компонентам смеси, тогда как молекулярная модель (1)–(3) оперирует числом состояний занятости узлов МРГ, равным $s = s_c + 1$ за счет учета вакансий. Потенциал Гиббса ($P, T = \text{const}$) записывается в виде $G = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i$, где верхний индекс s_c означает число реальных компонентов смеси, N_i – число молекул сорта i , μ_i – химический потенциал, который можно представить как

$$\mu_i = u_i - Ts_i + Pv_i, \quad (7)$$

где u_i – внутренняя энергия, s_i – энтропия; v_i – парциальный мольный объем, приходящийся на одну молекулу i . Полное число узлов системы M совпадает с полным числом частиц, $M = \sum_{i=1}^s N_i$. Учитывая термодинамические определения для

потенциалов Гиббса $G = U - TS + PV$ и Гельмгольца $F = U - TS$, имеем $F = G - PV = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i - PV$. Это выражение можно сопоставить с формулой (3), если учесть, что $V = M v_s$, где v_s – средний объем ячейки, равный объему вакансии, и записать F в виде

$$F = \sum_{i=1}^{s_c} (u_i - Ts_i + Pv_i) N_i - Pv_s \sum_{i=1}^s N_i = \sum_{i=1}^s \mu_{is} N_i, \quad (8)$$

где $\mu_{is} = \mu_i - \mu_s$ есть разность конфигурационных составляющих химических потенциалов реальных компонентов смеси при $\mu_s = -Pv_s$ [27].

Для $i = s$ формально в формуле (8) имеем последнее слагаемое с величинами $\mu_{ss} = 0$ и $N_s = M - \sum_{i=1}^{s-1} N_i$. (Полностью аналогичные определения имеют место в неоднородных системах для локальных величин $\mu_q^{is} = \mu_q^i - \mu_q^s = u_q^i - Ts_q^i = \mu_q^i(\text{con})$ и $\mu_q^s = -Pv_q^s$ с нижним индексом номера узла q .) При условии соизмеримости размеров частиц в объеме $v_i = v_s$. Уточнение в выражении $\mu_s = -Pv_s$ снимает наличие конфигурационного вклада, указанное в работах [20, 27], в которых конфигурационный вклад в формуле для μ_s следует из стартового выражения для G в виде $G = \sum_{i=1}^s \mu_i N_i$ для молекулярной (а не термодинамической) системы при использовании выражения (7).

Если ввести локальные химические потенциалы $\mu_q^i(\text{con})$ через производную $dF_{lat}(R)/dN_q^i|_{\{N_q^j, j \neq i\}} = \mu_q^i(\text{con}|R)$ для компонента i , находящегося на узле с номером q в слоевой модели переходной области границы (здесь символ $\{N_q^j, j \neq i\}$ означает, что изменяются числа N_q^i и N_q на одно и то же число dN_q^i при фиксированных числах остальных компонентов $N_q^j, 1 \leq j (\neq i) \leq s$), то выражение (3) может быть переписано в виде

$$F_{lat}(R) = \sum_q F_q(R) \sum_{i=1}^{s_c} \theta_q^i \mu_q^i(\text{con}|R). \quad (9)$$

Для любого радиуса потенциала взаимодействия R_{lat} имеем:

$$\mu_q^i(\text{con}|R) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_{r=1}^{R_{lat}} \sum_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} z_{qp}(r|R) \ln[\hat{\theta}_{qp}^{ii}(r)/(\theta_q^i \theta_p^i)], \quad (10)$$

В объеме раствора функция $\mu_q^i(\text{con})$ переходит в выражение для конфигурационного вклада химического потенциала μ_i компонента i , и формула (9) для однородной системы переписывается как:

$$F_0 = M \sum_{i=1}^{s_c} \theta_q^i \mu_i(\text{con}), \quad (11)$$

$$\mu_i(\text{con}) = v_i + kT \ln \theta_i + kT \sum_{r=1}^{R_{lat}} z(r) \ln[\hat{\theta}_{ii}(r)/(\theta_i)^2]/2,$$

где $z(r)$ – число соседей в объемной фазе на расстоянии радиуса r к.с.

Определение ПН и положение разделяющей поверхности. Межфазное натяжение σ по Гиббсу определяется разностью свободных энергий приповерхностной области и свободной энергией в объеме раствора [2–9], которое, согласно (4), записывается как

$$\sigma(R)A = \frac{1}{F_\rho(R)} \sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) \times \sum_{i=1}^{s_c} \left[\mu_q^i(\text{con}|R) \theta_q^i - \mu_i \theta_{\alpha}^i \Big|_{q=1}^{q=\rho_e} - \mu_i \theta_{\beta}^i \Big|_{q=\rho_e+1}^{q=\kappa} \right]. \quad (12)$$

Слева величина ПН есть функция от R через веса слоев, числа соседей в $\mu_q^i(\text{con}|R)$ и $\kappa(R)$, а площадь A считается единичной, ее явная зависимость от радиуса отражается через вес $F_\rho(R)$ реперного слоя ρ_e разделяющей поверхности. Справа нижний и верхний пределы у функций $\theta_{\alpha,\beta}^i$ означают номера слоев, к которым относятся химические потенциалы μ_i сосуществующих фаз α и β .

Формулу (12) можно переписать в эквивалентном виде:

$$\sigma(R)A = \frac{1}{F_\rho(R)} \sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) \times \sum_{i=1}^{s_c} [\mu_q^i(\text{con}|R) - \mu_i] \theta_q^i - B(R), \quad (13)$$

$$B(R) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Gamma_i(R),$$

$$\Gamma_i(R) = \frac{1}{F_\rho(R)} \sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) \left[\theta_q^i - \theta_{\alpha}^i \Big|_{q=1}^{q=\rho_e} - \theta_{\beta}^i \Big|_{q=\rho_e+1}^{q=\kappa} \right],$$

где Γ_i – нормированная величина избыточного количества компонента i в переходной области сферической границы раздела фаз любого радиуса R (или нормированная величина N_b^i в (4)). Формула (13) отличается от аналогичной формулы в [9] числом компонентов s_c в сумме вместо s

(см. также ниже смеси с малой долей вакансий). Тогда при условии $B(R) = 0$ или

$$\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Gamma_i(R) = 0 \quad (14)$$

получим выражение для ПН в виде

$$\sigma(R)A = \frac{1}{F_p(R)} \sum_{q=2}^{k-1} F_q(R) \sum_{i=1}^{s_c} [\mu_q^i(\text{con}|R) - \mu_i] \theta_q^i. \quad (15)$$

Условие (14), определяющее положение разделяющей поверхности, эквивалентно выражению (5) и совпадает с традиционным требованием [2–9] для аналога эквимолекулярной разделяющей поверхности многокомпонентной смеси. Формула (15) определена при любой плотности смеси.

Механическое равновесие. Термодинамика определяет, что производная свободной энергии Гельмгольца $dF_{lat}/dV_{loc|T,N} = -P_{loc}$ по некоторому локальному объему V_{loc} дает локальное давление P_{loc} для любых фазовых состояний системы. Расчет величины P_{loc} в статистической механике проводится по найденным функциям распределений при фиксированном объеме системы (здесь, размерах ячеек) [3, 4, 28], поэтому при использовании МРГ требует дополнительные условия на размер ячейки [20, 27, 29]. По сути, уравнение на локальное давление служит для определения параметра решетки λ , так как $V = V(\lambda)$. В качестве таких дополнительных связей в [9] указаны уравнение состояния на основе теоремы вириала и микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема (подробнее, см. [23, 24]). В работах [4, 28, 30] для объемной фазы показана эквивалентность выражений $P_{loc} \equiv P_{vir}$, где P_{vir} – давление, полученное из теоремы вириала. Но эквивалентность двух определений давления не позволяет получить дополнительную информацию о размере ячейки.

Предположение об использовании теоремы вириала в [9] связано с различиями при описании внутренних состояний компонентов через теорему вириала (внутренние состояния не учитываются) и через производную от свободной энергии (внутренние состояния учитываются). Уравнение состояния по теореме вириала [4, 28, 30] не дает одновременного описания всех внутренних степеней свободы (поступательного, вращательного и колебательного), так как в теореме вириала рассматривается соотношение между кинетической и потенциальной энергиями в окрестности координаты их уравновешивания. Приравнение $dF/dV = -P_{vir}$ для определения параметров решетки возможно только в случае, если одна из этих двух функций рассчитывается при других условиях, чем другая, чтобы их согласовать. Сейчас P_{vir} отражает только смещения на большие расстояния в поле потенциальной функции межчастичного взаимодействия $u(r)$, а функция F дополни-

тельно зависит от внутренних степеней свободы. Поэтому существующее различие между термодинамической связью и теоремой вириала позволяет в принципе искать величину λ_{gp} , но его точность невысока. Если же ввести уточнение в теорему вириала, чтобы она соответствовала тем же степеням свободы, что и свободная энергия F , то она должна дать эквивалентный результат, так как обе процедуры получения выражения для давления являются “внутренними” для системы, а это исключает возможность определения параметра ячейки в МРГ.

Более последовательным для поиска λ_{gp} является привлечение микроскопического уравнения Гиббса–Дюгема, которое связано с химическим потенциалом и отражает по своему построению те же самые внутренние движения, что и свободная энергия, поэтому между ними нет никаких противоречий. В то же время это уравнение дает независимое выражение для *внутреннего* давления системы в большом каноническом ансамбле (так как химический потенциал задается *внешним* термостатом).

Локальное давление через микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема в интегральной форме записывается как

$$P_q = \int_0^{\theta_q} \frac{1}{V_q} \sum_{i=1}^{s_c} \theta_q^i d(\mu_q^{is}) \quad [24].$$

Подчеркнем, что в дифференциале $d(\mu_q^{is})$ присутствует разность только конфигурационных составляющих локальных химических потенциалов $\mu_q^{is} = \mu_q^i(\text{con}) - \mu_q^s(\text{con})$. Верхний предел интегрирования представляет собой брутто-плотность заполнения $(\theta_q = \sum_{i=1}^{s_c} \theta_q^i)$ локальной ячейки q . Данная величина естественно связана с полным заполнением системы θ (где $\theta = \sum_{i=1}^{s-1} \theta_i$) через систему уравнений (1), (2) для химического равновесия в сложных неоднородных системах. Интегрирование по плотности одновременно выполняется для всей равновесной системы в целом. Процедура интегрирования в равновесном состоянии по изотермическим связям может проводиться в любом порядке до одновременного достижения, как суммарного значения θ_q , так и тех значений парциальных заполнений θ_q^i , которые отвечают данному равновесному состоянию при заданных величинах химических потенциалов μ_q^{is} , $1 \leq i \leq s-1$, зависящих от парциального давления компонента i в термостате P_i^0 (в идеальном газе). Таким образом, условие $P_{loc} = P_q$ определяет величины объемов ячеек, отвечающие текущему значению θ_i , $1 \leq i \leq s_c$, по мере изменения степени заполнения решетки.

Для неоднородных систем учет деформируемости решеточной структуры означает, что значения постоянной решеточной структуры становятся зависимыми от типа неоднородности (они обозначаются как $\lambda_{qp} \neq \text{const}$). Соответственно парциальные вклады в постоянную решетки λ_{qp}^{ij} от соседних пар молекул ij становятся зависимыми от типа узлов, в которых находятся взаимодействующие пары молекул; $\lambda_{qp} = \sum_{ij} \lambda_{qp}^{ij} \theta_{qp}^{ij}$. Или величины λ_{qp} являются средними по ансамблю решеток. Здесь функция θ_{qp}^{ij} – средняя доля пар ближайших соседних молекул ij , находящихся на паре ближайших соседних узлов в монослоях qp (поэтому опущен индекс r).

Требование [9] о локальной механической стабильности молекул внутри монослоя q при учете произвольного радиуса потенциала взаимодействия сохраняет свой вид [24]:

$$\frac{F_{qp}^{ij} \partial \lambda_{qp}^{ij}}{S_{qp} \partial \lambda_{qp}} = -P_{qp}^{ij}, \quad (16)$$

где $\partial v_q = S_{qp} \partial \lambda_{qp}$, v_q – средний объем ячейки слоя q , который связан с параметрами решетки λ_{qp} как через $v_q = \gamma_s \prod_{\delta} \lambda_{q,\delta}$, $\lambda_{q,\delta} = [\lambda_{qq-1,\delta} + \lambda_{qq+1,\delta}]/2$, символы $qq \pm 1$, δ относятся к соседним узлам в направлении $\delta = x, y, z$; величина S_{qp} – площадь ячейки слоя q к нормали вдоль связи qp . Введенные величины $\lambda_{qq\pm 1,\delta}$ есть расстояния между парами узлов типа qp вдоль оси δ .

Формула (16) получается из вариации равновесной свободной энергии системы $F_{lat}(\{\lambda_{qp}\})$ (3) при условии сохранения подобия локальной структуры в ходе ее деформации. Это позволяет выразить весь набор переменных постоянных решеток $\{\lambda_{qp}(r)\}$ в системе через множество средних длин ближайших связей $\{\lambda_{qp}^{ij}\}$ и коэффициентов подобия $\{\eta_{qp}(r)\}$ [20, 29]. Записывая производную от свободной энергии F_{lat} в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{lat}}{\partial v_q} &= \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} (1|R) \sum_{ij} \frac{\partial F_{lat}}{\partial \lambda_{qp}^{ij}} \frac{\partial \lambda_{qp}^{ij}}{\partial v_q} = \\ &= \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} (1|R) \sum_{ij} F_{qp}^{ij} \frac{\partial \lambda_{qp}^{ij}}{\partial v_q} = -P_q, \end{aligned} \quad (17)$$

где $F_{qp}^{ij} = \partial F_{lat} / \partial \lambda_{qp}^{ij}$, и в явной записи указаны ближайшие соседи $z_{qp}(1|R)$ для ячейки из слоя q капли радиуса R ; P_q – полное локальное механическое давление в ячейке слоя q , включающего в себя учет изменения объема вакансий за счет деформации ячейки q системы, и за счет изменения их числа при изотермическом обмене части-

цами с резервуаром термостата [23, 24]. Аналогично (17) локальное давление P_q выражается как

$$\begin{aligned} P_q &= \sum_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} z_{qp} (1|R) P_{qp} = \sum_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} z_{qp} (1|R) \sum_{ij} P_{qp}^{ij}, \\ P_{qp}^{ij} &= \beta^{-1} \int_0^{\theta_q} \frac{1}{v_q} \left[\Delta_{ij} \theta_q^i \frac{d(\ln(\theta_q^i / \theta_q^s))}{d\theta_q} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{d \ln \hat{\Lambda}_q^i}{d\lambda_{qp}^{ij}} \frac{d\lambda_{qp}^{ij}}{d\theta_q} \right] d\theta_q, \end{aligned}$$

где перенормированная функция неидеальности $\hat{\Lambda}_q^i$ означает отношение величин из (1) $\hat{\Lambda}_q^i = \Lambda_q^i / a_q^i$, рассчитанная с учетом взаимодействий всех компонентов внутри радиуса потенциала R_{lat} .

В итоге, подход [9] для расчета ПН по термодинамическому определению Гиббса позволяет полностью отказаться от механического определения ПН [2–7], которое никак не согласовано с концентрационным профилем границы раздела фаз, и учесть локальные механические равновесия (16) в любом монослое переходной области на основе микроскопического уравнения Гиббса–Дюгема.

Модель без вакансий. Во многих работах обсуждались решеточные модели растворов многокомпонентных смесей с малым числом вакансий [17, 31–34]. Тогда число компонентов решеточной системы и число компонентов реальной системы совпадают $s = s_c$, и формула для реальной системы совпадает с формулой (3) для решеточной системы (см. также [9]). В этом случае формулы (1) имеют иной смысл – в них сорт с индексом s относится к одному из компонентов смеси (преимущественно к растворителю), а не к вакансиям. Выражения (2) не меняются. Для таких ситуаций можно использовать способ расчета ПН, основанный на другой записи свободной энергии через локальные парциальные вклады M_q^i компонента i на узле тип q в виде [20, 26]:

$$\begin{aligned} F_{lat}(R) &= \sum_q F_q(R) \sum_{i=1}^s \theta_q^i M_q^i(R), \\ M_q^i(R) &= v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \times \\ &\times \sum_{r=1}^{R_{lat}} \sum_{p=q-\delta_r}^{q+\delta_r} z_{qp}(r|R) \ln [\hat{\theta}_{qp}^{ii}(r) \hat{\theta}_{qp}^{ik}(r) / (\theta_q^i)^2 \hat{\theta}_{qp}^{ki}(r)], \end{aligned} \quad (18)$$

где символ k относится к одному из компонентов смеси – опорный сорт частиц, $1 \leq k \leq s$, $k \neq i$, общий для смеси. В общем случае конкретный номер символа k не играет роли – этот выбор может быть обусловлен удобством решения задачи.

Функции $M_q^i(R)$, как и функции $\mu_q^i(con|R)$, содержат только конфигурационные вклады компонентов. Отметим, что отличие между функциями $M_q^i(R)$ и $\mu_q^i(con|R)$ сводится к логарифму отношения θ_q^i/θ_p^i для соседних слоев, которое невелико. Величина $\mu_q^i(con|R)$ отвечает дифференциальному приращению свободной энергии при бесконечно малом изменении объема системы (если не рассматривается малая система), тогда как функции $M_q^i(R)$ отвечают среднему значению свободной энергии, приходящейся на частицы i в узлах типа q при фиксированном объеме системы. В объеме системы функция $M_q^i(R)$ переходит в выражение для конфигурационного вклада химического потенциала μ_i компонента i и формула (18) для однородной системы переходит в формулу (11).

Более важную роль играет тот факт, что выражения для ПН и положения разделяющей поверхности содержат все компоненты системы. Межфазное натяжение σ по Гиббсу в этом случае запишется как

$$\sigma_{ther}(R)A = \frac{1}{F_p(R_{dr})} \sum_{q=2}^{k-1} F_q(R) \times \times \sum_{i=1}^s \left[M_q^i(R) \theta_q^i - \mu_i \theta_\alpha^i \Big|_{q=1}^{q=p_e} - \mu_i \theta_\beta^i \Big|_{q=p_e+1}^{q=\kappa} \right]. \quad (19)$$

По аналогии с переходом от формулы (12) к формуле (13), формулу (19) можно представить в эквивалентном виде:

$$\sigma_{ther}(R)A = \frac{1}{F_p(R)} \sum_{q=2}^{k-1} F_q(R) \times \times \sum_{i=1}^s [M_q^i(R) - \mu_i] \theta_q^i - B(R), \quad (20)$$

$$B(R) = \sum_{i=1}^s \mu_i \Gamma_i(R),$$

$$\Gamma_i(R) = \frac{1}{F_p(R)} \sum_{q=2}^{k-1} F_q(R) \left[\theta_q^i - \theta_\alpha^i \Big|_{q=1}^{q=p_e} - \theta_\beta^i \Big|_{q=p_e+1}^{q=\kappa} \right],$$

где величина $\Gamma_i(R)$ совпадает с выражением (13). В данном случае несложно проверить, что уравнения для концентрационного профиля (1), (2) можно переписать как $\mu_i - \mu_s = M_q^i(R) - \mu_q^s(R)$, т.е. соотношение $M_q^i(R) - \mu_i = \mu_q^s(R) - \mu_s$ выполняется для любого узла в слое q и любого компонента i ; отсюда в силу $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$ и при обычном выборе положения разделяющей поверхности (5), чтобы $B(R) = 0$, следует, что

$$\sigma_{ther}(R)A = \frac{1}{F_p(R)} \sum_{q=2}^{k-1} F_q(R) [M_q^i(R) - \mu_i]. \quad (21)$$

Здесь индекс i относится к любому компоненту смеси. В работах [8, 9] отмечалось, что наиболее важным вариантом (21) является случай $i = s \equiv V$, относящийся к вакансиям, когда ПН $\sigma_{ther}(R)$ выражается через средние локальные давления расширения. В данном подходе была показана неэквивалентность между термодинамическим $\sigma_{ther}(R)$ и механическим $\sigma_{mech}(R)$ определениями ПН на жесткой решетке (так как $\sigma_{mech}(R) = 2\sigma_{ther}(R)/3$). Для ее устранения был необходим переход к модели, учитывающей изменения средних длин связей λ_{qp} между молекулами [9]. Варьирование величин λ_{qp} обеспечивает условие локального механического равновесия из второго требования о наличии трех частных равновесий внутри каждой точки переходной области [9] при фиксированных значениях температуры и химического потенциала.

Возврат к вакансиям. Формально в уравнениях (19) и (20) можно ввести вакансии, положив свойства одного из компонентов равными свойствам вакансий. Это сразу меняет число компонентов в выражениях (19) и (20) s на s_c , но одновременно необходимо отказаться от условия $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$, поэтому формула (21) не будет выполняться. При этом в (20) также следует использовать для механического равновесия уравнения, указанные выше для длин связей деформируемой решетки, т.е. вместо уравнения (21) следует использовать уравнение (15).

Эффективные одночастичные движения молекул [9, 35]. Деформируемость решетки связана с возможностью отклонения частиц от положения минимума своего потенциала за счет теплового движения молекул, меняющего расстояния между частицами, которые влияют на средние значения параметра решетки. В плотных фазах все частицы постоянно находятся в связанных состояниях, поэтому все их движения являются кооперативными. Упрощение описания этого кооперативного движения обычно связывается с введением эффективных одночастичных движений, подобных движению молекул в разреженном газе [20, 27, 29]. В общем случае разделение статистических сумм $Q = Q_{tran} Q_{rot} Q_{vib}$ на отдельные компоненты для поступательного, вращательного и колебательного движений, как в газовой фазе, неоднозначно. Оно возможно только в случае аддитивных вкладов каждого из типов движений в полную энергию системы. Взаимное влияние молекул делает такие статистические суммы взаимно зависимыми, точность их разделения определяется удачностью используемых модельных представлений.

Традиционно для простых частиц сферической формы в плотной фазе также выделяют трансляционное и колебательное движения [36, 37]. Для жесткой решетки основной вклад дает так называемый решеточный вклад в свободную энергию F_{lat} (3), обусловленный потенциальной энергией компонентов и их конфигурационной энтропией. Дополнительный учет колебательно-го и трансляционного движений молекул приводит к тому, что общая свободная энергия складывается из трех вкладов: $F = F_{lat} + F_{vib} + F_{tran}$ [9]. В этом случае в уравнениях для локальных заполнений (1), (2) и в уравнениях для локальных значений λ_{qp} (16) должна присутствовать полная энергия F , а не только решеточная составляющая (3), что модифицирует все уравнения для молекулярных распределений вследствие нелокальности химического потенциала при учете колебаний в плотных фазах [35, 38, 39].

Как и в работе [35], ограничимся общей структурой уравнений, учитывающих внутренние движения молекул, не конкретизируя их по типам движений в отдельности, но учтем латеральные взаимодействия на произвольных расстояниях χ до R_{lat} к.с. включительно (ниже символ r в подынтегральных выражениях относится к континуальной шкале), а также в явном виде учтем смещения молекул на расстояния ρ , превышающие размер узлов ближайших соседей. Построение уравнений для молекулярных распределений путем усреднения по всем конфигурациям соседей проводится точно так же, как в [19, 35], поэтому приведем конечные выражения для локальной изотермы и парной ФР. Изменение состояния занятости любого из соседних узлов меняет потенциал, в котором движется центральная частица i , и соответственно меняются частоты колебаний. Расположение соседей также влияет на область поступательного движения частицы i . Ограничиваясь случаем $i = V$ (при $\epsilon_{BA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB} = 0$), имеем

$$P_A = \frac{1}{1 - \theta_A} \int_{r_f^A \in \omega(f)} dr_f^A \theta_A(r_f^A) \times \times \prod_{\chi=1}^R \sum_{k_\chi=0}^{z_\chi} \sum_{\sigma(k_\chi)} b_{\sigma(k_\chi)}^{\sigma(k_\chi)} \prod_{A,\chi} \prod_{B,\chi} \frac{1}{a_f^A(k_\chi|\rho|\sigma)}, \quad (22)$$

где

$$\prod_{A,\chi} = \prod_{n_\chi=1}^{k_\chi} \int_{r_{sn,\chi}^{A,n,\chi} \in \omega(g_{n,\chi})} dr_{sn,\chi}^{A,n,\chi} \times \times \{t_{AA}(r_f^A, r_{sn,\chi}^A) \exp[-\beta \epsilon_{AA}(r_f^A, r_{sn,\chi}^A)]\},$$

$$\prod_{B,\chi} = \prod_{n_\chi=k_\chi+1}^{z_\chi-k_\chi} \int_{r_{sn,\chi}^{B,n,\chi} \in \omega(g_{n,\chi})} dr_{sn,\chi}^{B,n,\chi} t_{AB}(r_f^A, r_{sn,\chi}^B).$$

Здесь $a_f^A(k_\chi|\rho|\sigma)$ – коэффициент удерживания с учетом влияния соседних частиц на внутренние движения и на их статистические суммы частицы А. Коэффициенты $b_{\sigma(k_\chi)}^{\sigma(k_\chi)}$ отражают число возможных переходов между конфигурациями при последовательном увеличении числа частиц А в каждой из к.с. (Они подробно пояснены в [19], см. также [35].) Здесь эти коэффициенты записаны для всех к.с. кластера. Символ ρ означает смещения молекул на расстояния соседей (в числах к.с.), учитываемых для больших амплитуд колебаний и смещений при поступательном движении.

Аналогично записываются уравнения для парных функций распределений.

$$\theta_{BA}(r_f^B, r_{g_\chi}^A) = \theta_{AA}(r_f^A, r_{g_\chi}^A) \times \times \exp[-\beta \omega_\chi] \prod_{\chi=1}^R \sum_{k_\chi=0}^{z_\chi-1} \sum_{\sigma(1+k_\chi)} b_{\sigma(1+k_\chi)}^{\sigma(1+k_\chi)} \prod_{A,\chi} \times \times \prod_{n_\chi=k_\chi+1}^{z_\chi-1-k_\chi} \int_{r_{sn,\chi}^{B,n,\chi} \in \omega(g_{n,\chi})} dr_{sn,\chi}^{B,n,\chi} [t_{AB}(r_f^A, r_{sn,\chi}^B)] \times \times \exp[-\beta v(k_\chi|\rho|\sigma)]. \quad (23)$$

Общий вид внутренних движений в $v(k_\chi|\rho|\sigma)$ требует конкретизации, так как большие смещения молекул возможны, как для поступательного, так и для колебательного движений. Но для формулировки способа расчета ПН важен сам факт влияния теплового движения молекул на средние значения расстояний между молекулами в случае деформируемой решеточной структуры. Этот факт меняет структуру уравнений для молекулярных распределений (22) и (23) по сравнению с (1) и (2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа завершает приведенную в [9] формулировку и обсуждение общего определения ПН для любых равновесных границ раздела фаз, удовлетворяющего термодинамическому определению Гиббса [2]. Расчет ПН должен удовлетворять трем частным условиям на механическое, тепловое и химическое равновесия как в объемных сосуществующих фазах, так и в каждой точке внутри переходной области между этими фазами. Указанные три частных равновесия формируют понятие полного состояния равновесия системы, при котором уравнение Лапласа становится излишним, и его применение некорректно. Данные требования обеспечиваются в рамках модифицированной модели решеточного газа, отражающей дискретно-континуальное распределение в пространстве компонентов смеси с соизме-

римыми размерами компонентов при учете прямых корреляций в квазихимическом приближении для произвольного радиуса потенциала взаимодействия. Это приводит к необходимости использования микроскопических уравнений Гиббса–Дюгема в деформированной решеточной структуре вещества для определения среднего расстояния между молекулами (как параметров решеточной структуры) и учета эффективных одночастичных движений компонентов в плотной фазе, формирующих изменение этих параметров в ходе теплового движения компонентов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Влияние времен релаксации импульса и массы на эволюцию системы

Пусть рассматривается открытая подобласть V_1 полной системы, в которой есть поток вещества, энергии и импульса. Ее размер должен быть больше размера R_p , чтобы не учитывать эффекты флуктуаций [13], и меньше полного размера системы V (т.е. $R_1^3 < V_1 < V$). Можно рассматривать два типа систем: точечную (“сферическая” область) и распределенную (одномерную вдоль оси x). В первой системе происходит усредненный процесс релаксации к объемным равновесным значениям трех параметров состояния T , P , μ , во второй – процесс релаксации распределенных параметров в одномерной системе. По аналогии с оценками в [13, 40] во втором случае имеем приведенные ниже оценки времен релаксаций для импульса, энергии и массы, если заменить коэффициенты переноса для газа на аналогичные коэффициенты в жидкости. По времени релаксации импульса τ_p имеем $\tau_p \sim L/c$, где L – характерный размер системы ~ 1 см, c – скорость звука в среде, в жидкости она превышает скорость звука для газа в 3 и более раз [41]. Для массы время релаксации $\tau_m \sim L^2/6D$, где коэффициент диффузии D меньше, чем в газе не менее чем на 3 порядка, что приводит к изменению соотношения характерных времен релаксаций еще на 4–5 порядков, тогда как для газа это соотношение составляло 10^{-5} – 10^{-4} . В целом это приводит к отличиям в отношении τ_p/τ_m до 10^{-8} – 10^{-10} раз.

Процесс релаксации является неравновесным и должен описываться кинетическими уравнениями для всех параметров, определяющих внутреннюю энергию $U = TS - PV + \mu N$, где все величины имеют свой обычный смысл. Этими уравнениями служат уравнения для плотности и парных ФР [19], дополненные уравнениями [13,

42] для переноса энергии и импульса. Продифференцируем выражение для U по времени:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dT}{dt}S + T \frac{dS}{dt} - \frac{dP}{dt}V - P \frac{dV}{dt} + \frac{d\mu}{dt}N + \mu \frac{dN}{dt}. \quad (\text{П1})$$

Величину U можно представить в виде $U = U_1 + U_2$, где U_1 – составляющая внутренней энергии, зависящая только от интенсивных параметров (T , P , μ), и U_2 – составляющая внутренней энергии, зависящая только от экстенсивных параметров (S , V , N). Тогда

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dU_1}{dt} + \frac{dU_2}{dt},$$

где

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{dT}{dt}S - \frac{dP}{dt}V + \frac{d\mu}{dt}N \quad (\text{П2})$$

и

$$\frac{dU_2}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt} + \mu \frac{dN}{dt}.$$

По определению Гиббса, полное равновесное состояние устанавливается после достижения трех частных равновесий по интенсивным параметрам [2–7]: импульсу, температуре и химическому потенциалу: $dT/dt = 0$, $dP/dt = 0$, $d\mu/dt = 0$, входящих в уравнение dU_1/dt , и которые соответствуют равновесным значениям интенсивных параметров (T , P , μ)_e. Эволюция экстенсивных параметров входит в производную dU_2/dt . Если система не испытывает кардинальных изменений свойств в ходе неравновесного процесса релаксации (т.е. экстенсивные переменные не выходят за область своих определений), то эволюция величины U_2 определяется изменениями во времени только экстенсивных параметров, которые не влияют на эволюцию интенсивных параметров.

Общая релаксация системы по интенсивным параметрам из некоторого неравновесного состояния с начальными параметрами $(T, P, \mu)_{in}$ к своему равновесному состоянию $(T, P, \mu)_e$ должна отвечать переходу от $dU_1(T, P, \mu)_{in}/dt \neq 0$ к состоянию с $dU_1(T, P, \mu)_e/dt = 0$. Тогда отделяя в (П1) эволюцию U_2 , получим уравнение для анализа соотношений между характерными временами для импульса, энергии и массы, описывающее релаксацию системы к общему равновесию:

$$\frac{dU_1}{dt} = \frac{dT}{dt}S - \frac{dP}{dt}V + \frac{d\mu}{dt}N = \frac{1}{\tau_T}S - \frac{1}{\tau_P}V + \frac{1}{\tau_\mu}N, \quad (\text{П3})$$

где использовано формальное введение времен релаксаций для интенсивных переменных T , P и μ . Каждый вид процесса переноса может быть охарактеризован своей эффективной константой

скорости переноса параметра: импульса $dP/dt \sim K_p \sim 1/\tau_p$, энергии $dT/dt \sim K_{energy} \sim 1/\tau_T$ и массы $d\mu/dt \sim K_\mu \sim 1/\tau_\mu$. Если ограничиться анализом изотермических процессов (опуская первое слагаемое в (П3)), то

$$\frac{dU_1}{dt} = -\frac{1}{\tau_p} V + \frac{1}{\tau_\mu} N. \quad (\text{П4})$$

Экспериментальные данные [10, 11] указывают на резкое различие между временами релаксации процесса переноса импульса и массы $\tau_p \ll \tau_\mu$: быстрая релаксация импульса формально означает наличие быстрой эффективной константы скорости переноса импульса. Поэтому в функции dU_1/dt через время порядка τ_p происходит значительное изменение величины локального давления при практически неизменном значении химического потенциала μ_{in} . В силу неравновесности начального состояния это означает отсутствие полного равновесия (из-за слабого изменения μ_{in}) и через время $\sim \tau_p$. Такой процесс определяет ход эволюции dU_1/dt при любых начальных состояниях. Последовательно повторяя шаги по времени $\sim \tau_p$, состояние системы также будет преимущественно меняться за счет изменения давления при очень медленном изменении значения химического потенциала μ . Поэтому процесс установления полного равновесия на больших временах будет определяться процессом переноса массы, а не переноса импульса.

Аналогичным образом можно рассмотреть влияние времен релаксаций процессов переноса импульса и массы на эволюцию других термодинамических потенциалов, которые являются эквивалентными внутренней энергии в других естественных переменных (уравнение (П4) также отвечает свободной энергии в любом изотермическом процессе релаксации), либо на эволюцию термодинамических свойств, которые получаются из термодинамических потенциалов простым дифференцированием [43–45]. Отсюда следует, что в состоянии полного равновесия локальные давления должны выражаться из условия минимума свободной энергии по локальному объему при таком распределении вещества, которое отвечает условию равенства химического потенциала во всей системе, а не из анализа только механических напряжений, как в теории упругости [46, 47].

Равновесная молекулярная теория дает выражения для локальных уравнений состояний в любой точке системы, включая точки внутри переходной области границы раздела фаз. Эти локальные давления находятся из микроскопических уравнений Гиббса–Дюгема [23, 24], непосредственно связанного с химическим потенциалом

вещества, что делает избыточным уравнение Лапласа, которое никак с ним не связано.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая энциклопедия (в пяти томах) Т. 3. М.: Большая Российская Энциклопедия, 1992. С. 648.
2. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
4. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
5. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Наука, 1957.
6. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
8. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
9. Товбин Ю.К. // Там же. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
10. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. L.: Longmans Green, 1954.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
12. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
13. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
14. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
15. Lee T.D., Yang C.N. // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
16. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
17. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
18. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
19. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
20. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
21. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
22. Товбин Ю.К. // Там же. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
23. Товбин Ю.К. // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
24. Товбин Ю.К. // Там же. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
25. Товбин Ю.К. // Там же. 2015. Т. 89. № 11. С. 1704.
26. Товбин Ю.К. // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
27. Товбин Ю.К. // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
28. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
29. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.

30. *Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
31. *Lane J.E.* // *Austr. J. Chem.* 1968. V. 21. P. 827.
32. *Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А.* // *Коллоидн. журн.* 1979. Т. 41. С. 1134.
33. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1983. Т. 45. № 4. С. 707.
34. *Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К.* // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
35. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
36. *Мелвин-Хьюз Е.А.* *Физическая химия.* М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с.
37. *Френкель Я.И.* *Кинетическая теория жидкостей.* М.—Л., 1945.
38. *Хир К.* *Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы.* М.: Мир, 1976.
39. *Товбин Ю.К.* // *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1266.
40. *Квасников И.А.* *Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика.* М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
41. *Михайлов И.Г., Соловьев В.Д., Сырников Ю.П.* *Основы молекулярной акустики.* М.: Наука, 1964. 515 с.
42. *Хаазе Р.* *Термодинамика необратимых процессов.* М.: Мир, 1967. 544 с.
43. *Сторонкин А.В.* *Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1 и 2.* Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. 447 с.
44. *Кубо Р.* *Термодинамика.* М.: Мир, 1970. 304 с.
45. *Базаров И.П.* *Термодинамика.* М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
46. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* *Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости.* М.: Наука, 1987. 246 с.
47. *Седов Л.И.* *Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.*