

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ ПАР–ЖИДКОСТЬ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ГИББСА

© 2019 г. Ю. К. Товбин^{а,*}, Е. С. Зайцева^а

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

* e-mail: tovbin@nifhi.ru

Поступила в редакцию 27.12.2018 г.

После доработки 27.12.2018 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Разработана методика расчета поверхностного натяжения на базе модифицированной модели решеточного газа (ММРГ) системы пар–жидкость в строгом соответствии с термодинамическим определением Гиббса для любой кривизны границы. Показано, что ММРГ обеспечивает расчет распределений молекул в слоевой модели переходной области границы раздела фаз с учетом мягкости решеточной структуры. Состояние сосуществующих фаз должно удовлетворять теории конденсации Янга–Ли, а на свойства переходной области равновесной капли любой кривизны в каждом слое дополнительно накладываются условия химического, теплового и механического равновесий. Проведено сравнение нового метода расчета поверхностного натяжения с существующими методами расчета для равновесных и метастабильных капель. Различия в размерных зависимостях поверхностного натяжения $\sigma(R)$ для равновесных и метастабильных капель радиуса R в окрестности линии $\sigma/\sigma_{\text{bulk}} = 1$, где σ_{bulk} отвечает величине объемного значения поверхностного натяжения, позволило сформулировать критерий на степень точности и надежности разных методов моделирования: если превышение указанной линии превосходит точность расчета $\sigma(R)$, то это указывает на несоответствие метода определению Гиббса.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, граница пар–жидкость, модель решеточного газа

DOI: 10.1134/S0044453719090309

Поверхностное натяжение (ПН) для двухфазных систем – такая же фундаментальная характеристика, как и давление для однофазных систем [1–5]. В работах [6, 7] показано, что термодинамические построения не могут использоваться для описания малых систем и расчета ПН. Для расчета ПН следует использовать молекулярные модели статистической термодинамики. На основе методов статистической термодинамики в работе [8–10] сформулированы требования к расчету ПН для паро–жидкостных систем, которые обеспечивают выполнение термодинамического определения ПН Гиббса [1]: (1) система должна удовлетворять трем частным условиям на механическое, теплового и химическое равновесия [11, 12], т.е. при полном равновесии сосуществующих фаз пар–жидкость их объемные состояния должны удовлетворять теории конденсации Янга–Ли [13–17], (2) наличие точно таких же трех частных равновесий внутри каждой точки переходной области [9, 10], (3) необходимость использования эквимолекулярной разделяющей поверхности для чистого вещества или его аналога для смесей [2–10].

Указанные требования одновременно выполняемы только для строго равновесных состояний паро–жидкостной системы, описываемых локальными уравнениями состояния [18, 19]. 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) [7, 10]. Наиболее корректным теоретическим подходом к данной задаче является модифицированная модель решеточного газа (ММРГ) [7–10, 18–23] с учетом прямых корреляций в квазихимическом приближении, которая обобщает хорошо известную модель решеточного газа (МРГ) [15–18] за счет учета внутренних движений молекул в ячейках МРГ и деформируемость ее решеточного параметра.

Данная модель многократно описана в литературе и здесь приводятся типовые результаты использования нового определения ПН, а также его сопоставления с основными определениями, существующими до настоящего времени в литературе на базе механических и термодинамических методов рассмотрения [2–10]. Суть процедуры

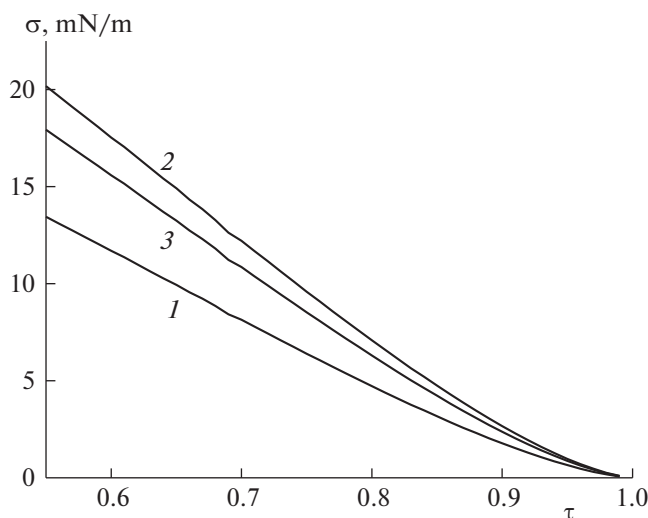


Рис. 1. Зависимости поверхностного натяжения плоской границы раздела фаз простого флюида от приведенной температуры τ для механического (1), термодинамического (2) и нового (3) определений.

расчета состоит в поиске концентрационного профиля молекул в переходной области между паром и жидкостью, шириной $(k-2)$ монослоев, без включения граничных монослоев, отвечающих объемным фазам пара и жидкости, а также в поиске величин λ_{qp} , $p = q$, $q \pm 1$, отвечающих величинам параметров решетки между слоями q и p . Одновременно решается общая система уравнений на локальные плотности $\{\theta_q\}$, $1 < q < k$, и на локальные параметры λ_{qp} , $1 < q, p < k$.

Уравнения на локальные плотности представляют собой локальные изотермы заполнений узлов монослоя q , а уравнения на локальные параметры λ_{qp} представляют собой уравнения локального механического равновесия [9, 10]. Для каждого параметра решетки λ_{qp} выписываются уравнения для внутренних и внешних давлений. В первом случае, это – теорема вириала или производная $dF/dV_q = -P_q$, где F – свободная энергия, V_q и P_q – локальный объем и давление. Во втором случае это – микроскопическое уравнение Гиббса–Дюгема [24, 25] или так называемое давление расширения. Равенство этих давлений определяет искомые решеточные параметры [24, 25]. (Подробная математическая процедура расчета ПН по новому способу будет опубликована в отдельном сообщении.) Эти уравнения заменяют априори вводимые уравнения на механические напряжения на основе использования представлений механики сплошной среды [2–7, 26, 27]. Именно этим строгое определение процедуры расчета ПН на основе термодинамического определения Гиббса отличается от всех предшествующих способов на основе традиционных термодинамиче-

ских и механических определений [1–10]. Оно не предполагает априорного механического условия, согласно которому, нормальная компонента локального давления постоянна и равна давлению в объемной фазе. Определение [9, 10] является общим, как для плоских, так и для искривленных любых границ раздела фаз.

Первый результат использования нового способа расчета – сопоставление температурных зависимостей ПН в диапазоне от критической температуры до температуры кристаллизации флюида (обсуждение связи величин ПН с конкретными молекулами см. в [28]). Здесь сопоставлены три определения расчета ПН для плоской границы: термодинамическое (1) и механическое (2) на жесткой решетке и новое – термодинамическое определение на мягкой решетке (3).

На рис. 1 значения ПН на кривой 2 в 1.5 раза больше значений на кривой 1 во всем рассмотренном интервале температур. Это отличие между термодинамическим (1) и механическим (2) определениями для жесткой решетки подробно обсуждается в [8, 9]. Оно иллюстрирует, что разные определения дают значения ПН, отличающиеся на константу, вне зависимости от температуры. В термодинамическом определении нет условия постоянства внутри переходной области по нормали нормальной компоненты тензора давления, которое является исходным в механическом определении ПН. Учет сжимаемости решеточной структуры для кривой 3 приводит к величинам, которые находятся между полученными двумя известными способами расчета ПН для жесткой решетки [2, 3, 8].

Далее приведены расчеты размерной нормированной зависимости ПН $\sigma(R)$ как функции радиуса равновесной сферической капли для двух температур. Кривые около температуры кристаллизации ($\tau = T/T_{кр} = 0.61$, где T – температура, $T_{кр}$ – критическая температура) показаны на рис. 2а. Нормировка осуществляется на значение ПН для плоской границы при той же температуре σ_{bulk} . По оси абсцисс дан радиус капли R , нормированный на межмолекулярное расстояние λ . На поле рис. 2б в аналогичных координатах показано сравнение равновесной и метастабильных капель при средних температурах ($\tau = 0.75$).

Отметим, что указанные выше различия в 1.5 раза для механического и термодинамического определении нивелируются в безразмерном виде (отнесенном на объемное значение ПН) [7, 21, 28]. Этот коэффициент связан только с определением ПН и не зависит от кривизны границы [7, 21, 28], поэтому в данном случае разные определения (кривые 1 и 2) дают общие результаты. При низких температурах и при малых радиусах капли на рис. 2а наблюдаются скачки в размерных зависимостях поверхностного натяжения, которые

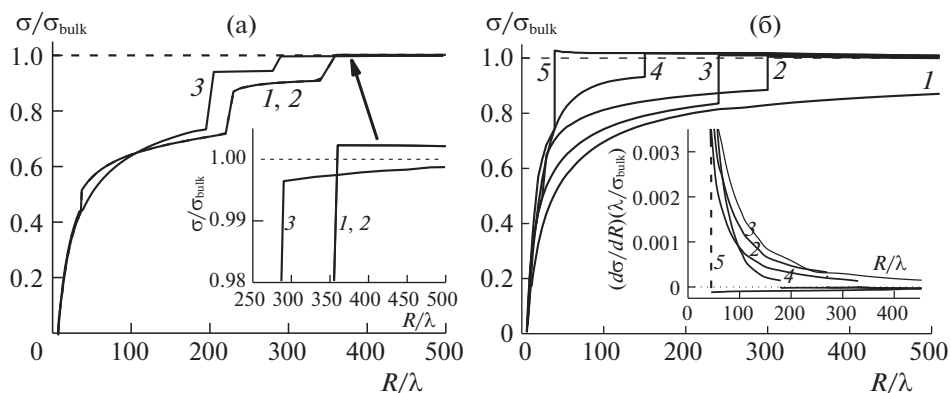


Рис. 2. Зависимости от радиуса R поверхностного натяжения капли $\sigma(R)$, нормированного на поверхностное натяжение плоской границы раздела фаз σ_{bulk} , для механического (1), термодинамического (2) и нового (3) определений при $\tau = 0.61$ (а); б – размерные зависимости при $\tau = 0.75$ нормированного ПН равновесной капли (1), метастабильной капли с границей раздела фаз, определенной как эквимолекулярная граница (2), по критерию Гиббса (3), Баффа (4) и Кондо (5). На вставке рис. 2а выделена область, отмеченная стрелкой. На вставке рис. 2б приведена размерная зависимость производной $d\sigma/dR$, нормированной на $\sigma_{\text{bulk}}/\lambda$.

являются следствием дискретной природы вещества [7, 21, 28]. С уменьшением радиуса капли дискретно изменяется ширина переходной области, в которой имеется градиент плотности. При достаточной малых радиусах капли вызванные этим изменением в ближнем порядке молекул приводят к резкому изменению распределения молекул и значений термодинамических функций.

На рис. 2а у кривой 3 есть качественное отличие от остальных кривых: резкое изменение ширины переходной области не приводит к тому, что поверхностное натяжение капли становится больше ПН плоской границы раздела фаз (значения на кривой остаются меньше единицы). В то же время по механическому (кривая 1) и термодинамическому (кривая 2) определениям получаем, что нормированное ПН капли резко увеличивается и становится больше единицы, после чего оно стремится к ней сверху. Для равновесных капель такое превышение не превышает 1–2% (для метастабильных капель это превышение заметно больше и может быть до 10% [7]).

На рис. 2б даны аналогичные размерные зависимости нормированного ПН равновесной капли и метастабильной капли с границей раздела фаз, определенной как эквимолекулярная граница, по критерию Гиббса, Баффа и Кондо [1–6]. На рис. 2б кривая 1 для зависимости нормированного ПН равновесной капли по новому способу расчета полностью лежит ниже единицы и имеет непрерывный вид. При малых радиусах метастабильной капли (кривые 2–5) наблюдаются скачки в размерной зависимости ПН, которые вызваны дискретным изменением ширины переходной области в силу дискретной природы вещества. Резкое изменение ширины переходной области так же, как на рис. 2а в случае кривых 1 и 2, при-

водит к тому, что ПН метастабильных капель (кривые 2–5) становится больше ПН плоской границы раздела фаз. С ростом размера капель ПН стремится к своему объемному значению сверху. При данных параметрах расчета превышение ПН метастабильных капель ПН плоской границы раздела также составляет $\sim 2\%$ (подобно результатам рис. 2а).

Для больших капель, как и для открытой поверхности жидкости, представляют интерес так называемые капиллярные волны [5, 29], которые рассматриваются как стоячие волны. В процессе их движения поверхность попеременно расширяется и стягивается (а элементы жидкости около поверхности совершают почти круговые движения). Длина капиллярных волн зависит от ПН. Существенным в теории капиллярных волн (начало теории было положено Кельвином [30]) является постоянство величины ПН. Однако, наличие капиллярных волн – не статический процесс, и наблюдается их затухание. По дисперсии коэффициента затухания капиллярных волн можно изучать поверхностные релаксационные процессы.

Перенос этих представлений на малые системы был сделан в работах [31–33] для анализа процессов зародышеобразования пузырьков в перегретой жидкости. При этом также существенно постоянно ПН. Однако, молекулярная теория показывает, что при любом локальном искривлении границы раздела фаз меняется величина локального поверхностного натяжения [7]. Это делает некорректными полученными ранее аналитические выражения, связывающие длину волны и молекулярные свойства жидкости для малых капель, а смена кривизны приводит к размерной зависимости характера распространения капилляр-

ных волн. В частности, значению $\sigma(R) = 0.99\sigma_{\text{bulk}}$, что практически слабо отличается от значения для плоской границы, соответствуют радиусы капель величиной от 50 нм (в области тройной точки) до 800 нм (в окрестности критической температуры). При учете размерной зависимости $\sigma(R)$ необходимо рассматривать производную ПН капли по ее радиусу $d\sigma/dR$. Тем более это относится к ситуациям с переменной формой поверхности капли. Как показывает вставка на рис. 2б, для всех метастабильных капель наблюдается резкое изменение производной ПН с выбросом в отрицательную область значений, что служит наглядным критерием качества модели. Кривая равновесной капли по новому определению не приводит к подобным эффектам. В целом, при малых размерах капель традиционные оценки [5, 29–33] характеристик капиллярных волн некорректны.

Таким образом, разработана единая методика расчета ПН для плоских и сферических поверхностей, моделируемых слоевой переходной областью границы раздела фаз. Исследованы температурные и размерные зависимости ПН капель. Различие в размерных зависимостях ПН $\sigma(R)$ для равновесных и метастабильных капель радиуса R в окрестности линии $\sigma/\sigma_{\text{bulk}} = 1$ позволяет сформулировать критерий на степень точности и надежности других методов моделирования: если превышение указанной линии превосходит точность расчета $\sigma(R)$, то такой метод не соответствует термодинамическому определению Гиббса. Это относится к теории капиллярности Ван-дер-Ваальса, методу функционала плотности и стохастическим методам Монте-Карло и молекулярной динамики для всего диапазона радиусов капель.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
4. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 570 с.
6. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 5.
7. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
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. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. В печати.
11. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics, London: Longmans Green, 1954.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
13. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
14. Lee T.D., Yang C.N. // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
15. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
16. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
17. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
18. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
19. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
20. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
21. Товбин Ю.К. // Там же. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
22. Товбин Ю.К. // Там же. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
23. Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К. // Там же. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
24. Товбин Ю.К. // Там же. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
25. Товбин Ю.К. // Там же. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
27. Седов Л.И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.
28. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1730.
29. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. С. 344.
30. Thomson W. // Phil Mag. 1871. V. 42. P. 368.
31. Furth R. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1941. V. 37. P. 252.
32. Скрипов В.П. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 2060.
33. Скрипов В.Н. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.