

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12+536.77

РАСШИРЕНИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ТРЕХАГРЕГАТНЫХ
СИСТЕМ НА ИХ ГРАНИЦЫ

© 2020 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^а Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbinuk@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2020 г.

После доработки 11.01.2020 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Дан анализ состояния молекулярной теории, ориентированной на описание трехагрегатных систем с единой точки зрения, включая их три объемные фазы и три вида границ раздела фаз: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость. Установлено, что теория, разработанная на основе модели решеточного газа (МРГ), обеспечивает единую структуру выражения для давления не только трех разных агрегатных объемных состояний, но и внутри их переходных областей границ раздела; наличие вакансий в МРГ позволяет использовать ее для всех концентраций компонентов многокомпонентной смеси от нулевых, характерных для разреженного газа, до единицы (в мольных долях), характерных для твердого тела. Расчет механических характеристик в неоднородных системах проведен через уравнения локальных парциальных изотерм, которые имеют единую структуру в разных областях общей неоднородной системы. Построены общие выражения для давления в разных агрегатных фазах и локального давления в переходных областях трех границ раздела фаз – через эти локальные давления определены поверхностные натяжения границ разного вида.

Ключевые слова: микроскопическая теория, модель решеточного газа, уравнение состояния, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044453720110291

Уравнения состояния (УС) – ключевые понятия термодинамики, молекулярной физики, химической технологии и т.д. Ограничимся рассмотрением простейшего термического УС, связывающего для состояния термодинамического равновесия между собой давление P , объем V и абсолютную температуру T физически однородной системы в отсутствие внешних полей: $f(P, V, T) = 0$ [1, 2]. Знание УС – необходимое дополнение к термодинамическим законам для их применения к реальным веществам [1, 2]. Но, сами УС на основе начал термодинамики вывести нельзя. Они устанавливаются из опыта или находятся методами статистической физики [3–8]. Для вычисления УС необходимо знать любой из термодинамических потенциалов в виде функции своих параметров [9, 10]. Например, если известна энергия Гельмгольца (свободная энергия) F как функция T и V , то давление находится как $(\partial F/\partial V)_{T,V} = -P$.

Сегодня для каждой фазы (газа, жидкости или твердого тела) строятся свои молекулярные модели, отражающие основные признаки фазы [3–8]. Наиболее развиты модельные уравнения для давления в газовой фазе, что позволило объяснить с

помощью вириальных УС многочисленные экспериментальные данные на основе простейших моделей межмолекулярного взаимодействия в газах. Для жидкости и твердого тела пока не удалось сформулировать общих уравнений УС из-за сложности одновременного описания пространственного распределения молекул и учета характера их движений в каждой из фаз. Но существуют разные версии более простых модельных подходов, которые позволяют описать экспериментальные данные по УС для плотных фаз [3–8].

Сосуществующие фазы отличаются плотностями, поэтому методы, ориентированные на УС одной из фаз, не могут дать их самосогласованного описания. Вопрос о существовании УС общего для пара и жидкости был в центре внимания, так как задачи парожидкостного равновесия активно исследовались. В теории интегральных уравнений было показано, что метод Боголюбова [11] для расчета давления в объемной фазе может быть применен и для переходной области их раздела [12–15]. Это позволило дать однотипные выражения для расчета давления в двух объемных фазах (совпадающие с выражением из теоремы вириала [3]) и профиля локальных давлений внутри границы раздела при нахождении ПН. Однако эти

выражения не были до конца реализованы из-за сложности решения интегральных уравнений для унарных и парных функций распределений (в пренебрежении корреляциями этот путь реализуется в методе функционала плотности). Учет корреляций был реализован [8, 16–18] в рамках модели решеточного газа (МРГ) [10, 19–21], использующей дискретное описание пространственного распределения молекул соизмеримых размеров. Уравнения для концентрационного профиля компонентов в переходной области между фазами были получены при двух упрощающих допущениях: решетка считается жесткой (не меняющей размер постоянной решетки λ при изменении плотности) и внутренние степени свободы молекул не связаны с изменением конфигурационных вкладов в полную энергию системы.

В работе [22] было предложено использовать МРГ для самосогласованного описания трех объемных агрегатных состояний многофазной системы. МРГ оперирует во всем диапазоне плотностей многокомпонентной смеси благодаря наличию в смеси вакансий, как одного из компонентов. Это позволяет использовать ее для всех концентраций компонентов многокомпонентной смеси – от нулевых, характерных для разреженного газа, до единицы (в мольных долях), характерных для твердого тела.

Сама проблема УС для трехагрегатных состояний важна для анализа многих гетерофазных (многофазных) систем при обычных условиях проведения эксперимента, но особенно важна для ситуаций с затрудненными экспериментальными измерениями: для ансамблей малых систем и для систем, ограниченных по своему объему, а также для экстремальных состояний при высоких давлениях и температурах. После работ [18, 22] появилась возможность совместного рассмотрения трехагрегатных состояний системы и границ между ними. Однако, это делается только сейчас, совместно с обсуждением ниже случая более точного описания молекулярных распределений.

Жесткая решетка. Следует отличать МРГ от решеточных моделей конденсированных фаз [3, 20]. Решеточные модели давно привлекались для упрощения расчета статистических сумм смесей с межчастичным взаимодействием. Специфика МРГ заключается в том, что один из сортов смеси заменяется вакансией – аналогично в теории адсорбции центр адсорбции занят какой-либо частицей или свободен. Замена сорта реальной частицы вакансией сохраняет статистические свойства модели, но меняет ее молекулярные свойства. Это видно на примере определения химического потенциала [23] через термодинамические потенциалы (через свободную энергию F , $F = -kT \ln Q$, Q – статистическая сумма системы, и потенциал Гиббса G) $\mu_i = (\partial F / \partial N_i)_{T,V,\{N_j\}} = (\partial G / \partial N_i)_{T,P,\{N_j\}}$.

Решеточные модели используют для плотных фаз, в которых пренебрегают деформированностью системы, слагаемое $PV \sim 0$ [10, 19]. В этом случае (в отсутствие вакансий) изменение числа N_i частиц сорта i при фиксированных числах других компонентов $\{N_j\} = \text{const}$ будет либо менять объем системы, либо при сохранении объема необходимо заменять вводимые частицы одного сорта другими компонентами, если они считаются жесткими. Поэтому реализовать определение μ_i через свободную энергию F можно только за счет изменения удельных объемов реальных компонентов или их деформации. При замене одного из компонентов на вакансию можно менять число частиц i без деформаций реальных компонентов за счет вытеснения вакансий (напомним, что вакансии не являются термодинамическим объектом). Этим трактовка химпотенциала через F в МРГ отличается от обычной трактовки в термодинамике. Для потенциала Гиббса G трактовка определения химпотенциала в МРГ совпадает с обычной трактовкой термодинамики.

Взаимосвязь между обеими ситуациями отражается на числах компонентов в решеточной системе s и в реальной смеси $s_c = s - 1$ (отсутствуют вакансии). Рассмотрим связь между свободными энергиями $F(s)$ и $F(s_c)$ через выражение для потенциала Гиббса: $G(s_c) = F(s_c) + PV = \sum_{i=1}^{s_c} N_i \mu_i$, где μ_i – химпотенциал реального компонента i . Сопоставим выражение: $F(s_c) = \sum_{i=1}^{s_c} N_i \mu_i - PV$ с его решеточным аналогом: $F(s) = \sum_{i=1}^s N_i M_i$ для объемной фазы, где M_i – вклад компонента i в свободную энергию (вид M_i приведен в Приложении). Выделяя вклады реальных компонентов, запишем $F(s_c)$ и $F(s)$ в виде двух сумм: $F(s_c) = \sum_{i=1}^{s_c} N_i \mu_i - PV$, $F(s) = \sum_{i=1}^s N_i M_i = \sum_{i=1}^{s_c} N_i M_i + N_V M_V$. Учитывая, что $V = v_0 M$, где $M = \sum_{i=1}^{s_c} N_i + N_V$ – полное число узлов системы, v_0 – объем ячейки, и вводя $PV = v_0 PM = -\mu_V M$, перепишем $F(s_c) = \sum_{i=1}^{s_c} N_i \mu_i + \mu_V M = \sum_{i=1}^{s_c} N_i (\mu_i + \mu_V) + N_V \mu_V$.

Приравнявая в $F(s_c)$ и $F(s)$ слагаемые при одинаковых числах частиц разного сорта получаем, что в объемной фазе $M_V = \mu_V$ и $M_i = \mu_i + \mu_V$ или $\mu_i = \mu_{iV} = M_i - M_V$. (Обозначение μ_{iV} наглядно демонстрирует, что для вакансий $\mu_{VV} = 0$, так как они не являются термодинамическим объектом.) Эти связи устанавливают соответствие между функциями в МРГ, появляющимися в свободной энергии Гельмгольца M_i (при фиксации объема) и в потенциале Гиббса μ_i (без фиксации объема).

В МРГ выражение для давления расширения π получается из производной $\partial F/\partial V = \partial F/[v_0 \partial M] = \partial F/[v_0 \partial N_V] = -\pi$. При рассматриваемых условиях (когда вакансия считается как сорт смеси) производная $\partial F/\partial N_V = \mu_V$, откуда следует связь $\mu_V = -v_0 \pi$ между химпотенциалом вакансий μ_V и давлением расширения π в объемной фазе. Величина давления расширения аналогична механическому давлению P_{mech} , рассчитанному по теореме вириала [3]. Согласно формулам [18, 24] и Приложения,

$$\beta \pi v_0 = -\ln(\theta_V) - z \ln[\theta_{VV}/\theta_V^2]/2. \quad (1)$$

При малых плотностях $\theta_A \sim 0$ получаем уравнение идеального газа: $\beta \pi v_0 = \theta_A$. Выражение (1) отражает давление внутри любого объема из трех агрегатных состояний системы. Оно активно использовалось для описания парожидкостного равновесия, и по своим возможностям не уступает лучшим вириальным уравнениям (см. ссылки в [20]).

В общем случае величины π и P_{mech} не идентичны. В частности, для неоднородной на микроуровне решеточной структуры связи между функциями M_q^i (при фиксации объема) и μ_q^i (без фиксации объема) для узлов разного типа q меняются. В этом случае для неоднородной системы локальный химический потенциал определяется как $\mu_q^{iV} = M_q^i - M_q^V$ (но $M_q^V \neq \mu_q^V$). Для определения химического потенциала вакансий в неоднородной системе следует рассмотреть исходное выражение для статсуммы неоднородной системы: $Q = \exp(-F/kT)$ [18, 24]. Здесь при варьировании F по объему необходимо учитывать сохранение локального состава и структуры неоднородной решетки. В случае плоской границы раздела фаз величина μ_q^V определяется частной производной (см. Приложение):

$$\begin{aligned} \beta \pi_q v_q^0 &= -(\partial F/\partial N_q^V)_{T,P,\{N_q^i\}} = \\ &= -\ln(\theta_q^V) - (1/2) \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp} \ln[\theta_{qp}^{VV}/\theta_q^V \theta_p^V], \end{aligned} \quad (2)$$

которая активно использовалась ранее в расчетах свойств равновесных и метастабильных капель (см. ссылки в [21]). Зная локальные давления (2), можно рассчитать значения поверхностного натяжения (ПН) σ , используя для этого термодинамическое определение ПН [25, 26], соответствующее избыточной величине свободной энергии переходной области по Гиббсу [9]. (Например, для плоской границы $\sigma = \sum_{q=2}^{k-1} (\pi - \pi_q)$, символ q нумерует внутренние слои переходной области гра-

ницы, $q = 1$ и $q = k$ относятся к сосуществующим фазам (подробнее см. в [25, 26]).

Для объемной фазы выражение (2) переходит в уравнение (1). Это показывает, что при указанных выше двух упрощающих допущениях в МРГ обеспечивается согласование выражения для локального давления π_q и его значению в объеме π .

Обобщения МРГ. Позднее уравнения для молекулярного распределения компонентов в МРГ были обобщены для учета мягкости решеточной структуры и внутренних движений молекул внутри ячейки [22, 24]. Оба этих фактора связаны со средним размером ячейки λ . Для его поиска необходимо дополнительное независимое уравнение, так как при любом фиксированном λ получаются свои молекулярные распределения и значение $F(\lambda)$. В качестве такого уравнения следует использовать уравнение Гиббса–Дюгема. Традиционная запись этого уравнения при фиксированной температуре для многокомпонентной системы в отсутствие вакансий ($PV \sim 0$) в рамках МРГ имеет вид: $\sum_{i=1}^s N_i d\mu_i = 0$, в котором выделяются вклады реальных компонентов и вакансий как $\sum_{i=1}^{s-1} N_i d(\mu_i - \mu_V) - M_V d\pi = 0$, так как $\mu_V = -v_0 \pi$. В итоге, во всех вариантах МРГ величина давления в объемной фазе или локальное давление внутри неоднородной области границы раздела фаз выражаются через соответствующие полные ($\mu_{iV} = \mu_i - \mu_V$) или локальные ($\mu_q^{iV} = \mu_q^i - \mu_q^V$) вклады от химических потенциалов [24].

Данные построения заменяют простое выражение (2) для жесткой решетки на неявную систему уравнений для поиска λ_{qp} в неоднородной области границы на мягкой решетке. Детально эти построения обсуждаются в работах [25, 26], в которых сформулировано требование на локальные механические равновесия между соседними молекулами вместо априори постулировавшегося принципа равенства механических напряжений (без контроля над реализацией химического равновесия). В работе [27] показано, что в строго равновесном состоянии уравнения механики должны переходить в уравнения локального равенства самих давлений (а не их избыточных величин, какими являются напряжения).

Недавно было показано [21], что традиционная трактовка термодинамикой искривленных поверхностей раздела фаз ошибочна. Строгие статистический и термодинамический анализы указывают, что истинному равновесию отвечают равновесные капли, отсутствующие в термодинамике Гиббса [9]. Причина ошибки связана с нарушением соотношений экспериментальных данных по временам релаксации процессов переноса массы и импульса в изотермических условиях [23]. Эта ошибка была исправлена в [25, 26], что

позволило сформулировать единый способ расчета ПН для границ раздела фаз любой кривизны. Он включает в себя перенос на концентрационный профиль плотности компонентов между сосуществующими фазами те же корректные соотношения времен релаксаций, что и для объемных фаз, исключая из рассмотрения внутри них метастабильные состояния.

В целом можно считать, что современная трактовка МРГ обобщается на три агрегатных состояния объемных фаз и на их границы, так как не только появилась возможность с единых позиций описывать три агрегатные состояния объемных фаз [22] с учетом специфики внутренних движений молекул в разных фазах, но и одно общее определение для ПН на всех видах границ любой кривизны [25, 26].

Такое самосогласованное описание молекулярных распределений и УС достигается с помощью единой структуры уравнений для локальных парциальных химических потенциалов, которая следует из производной свободной энергии Гельмгольца по числу молекул рассматриваемого сорта и определяет пространственное распределение компонентов многокомпонентной смеси в неоднородной системе. Та же система уравнений позволяет рассчитать полные и локальные давления через производную свободной энергии Гельмгольца по объему и/или через микроскопические уравнения Гиббса–Дюгема (в зависимости от степени общности учета микроскопических свойств компонентов). МРГ дает равнозначное описание по плотности всех неоднородных областей системы, поэтому сегодня область применимости МРГ расширена до полного соответствия термодинамике Гиббса, в которой впервые были введены представления о многофазных системах и их границах раздела. Выражения для локальных давлений определяют величину ПН на границах раздела фаз трех видов: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость.

Указанное расширение термического УС для трехагрегатных объемных фаз на их границы раздела позволяет сделать вывод об аналогичном расширении в МРГ калорического УС, которое основано на существовании взаимосвязи между величинами давления, объема и температуры. Результаты применения МРГ, обсуждаемые в данном сообщении, сохраняются и для смесей компонентов разного размера. Это усложняет статистику, но не меняет суть МРГ.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

Свободная энергия полностью распределенной неоднородной решеточной системы выражается как $F(s) = \sum_{f=1}^M \sum_{i=1}^s \theta_f^i M_f^i$, где $1 \leq f \leq M$, M – число узлов системы, функция M_f^i определяет вклад, вносимый частицами сорта i в свободную энергию системы для узла с номером f (для простоты выписаны взаимодействия ближайших соседей) [20, 22, 24]:

$$M_f^i = v_f^i + kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_{g \in z_f} \ln \left[\hat{\theta}_{fg}^{ii} \hat{\theta}_{fg}^{ik} / (\theta_f^i)^2 \hat{\theta}_{fg}^{ki} \right], \tag{П.1}$$

где θ_f^i – вероятность нахождения компонента i на узле f , θ_{fg}^{ik} – вероятность нахождения двух компонентов i и j на соседних узлах f и g ; v_f^i – одностичный вклад в свободную энергию компонента i , $\hat{\theta}_{fg}^{ik} = \theta_{fg}^{ik} \exp(-\beta \epsilon_{fg}^{ik})$, $\beta = (kT)^{-1}$, ϵ_{fg}^{ik} – энергия взаимодействия компонентов i и j на соседних узлах f и g ; символ k относится к одному из компонентов смеси – опорный сорт частиц, $1 \leq k \leq s$, $k \neq i$. Конкретный номер символа k не играет роли – этот выбор обусловлен удобством решения задачи. Указанные функции определяются как средние по ансамблю одинаковых неоднородных решеток. Для них выполняются следующие нормировочные соотношения: $\sum_{i=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_g^j$, $\sum_{j=1}^s \theta_{fg}^{ij} = \theta_f^i$, $\sum_{i=1}^s \theta_f^i = 1$.

Молекулярное распределение в квазихимическом приближении ($\hat{\theta}_{fg}^{ij} \hat{\theta}_{fg}^{kl} = \hat{\theta}_{fg}^{il} \hat{\theta}_{fg}^{kj}$) определяется из решения уравнений для локальных парциальных изотерм [19, 22]:

$$\beta(\mu_i - \mu_s) = \beta(v_f^i - v_f^s) + \ln(\theta_f^i / \theta_f^s) + \sum_{g \in z_f} \ln \left[\sum_{j=1}^s \hat{\theta}_{fg}^{ij} \exp(\beta \epsilon_{fg}^{sj}) / \theta_f^j \right]. \tag{П.2}$$

Символ $g \in z_f$ означает сумму по всем ближайшим узлам центрального узла f ; для слоевой структуры границы раздела фаз эта сумма переходит в $z = \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}$, где z – число соседних узлов в объемной фазе, z_{qp} – число узлов в слое p относительно центрального узла в слое q . Для объемной фазы

$$F(s) = \sum_{i=1}^s N_i M_i, \tag{П.3}$$

$$M_i = v_i + kT \ln \theta_i + \frac{kT}{2} z \ln [\hat{\theta}_{ii} / (\theta_i)^2].$$

Потенциал Гиббса полностью распределенной неоднородной решеточной системы определяется

через указанные выше функции как $G(s) =$
 $= \sum_{f=1}^M \sum_{i=1}^s \theta_f^i \mu_f^i$, где

$$\mu_f^i = v_f^i + kT \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_{g \in z_f} \ln [\hat{\theta}_{fg}^{ii} / \theta_f^i \theta_g^i]. \quad (\text{П.4})$$

В объеме выражение (П.4) для μ_i переходит в выражение для M_i (П.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
2. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
3. *Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
4. *Мейсон Э., Сперлинг Т.* Виральное уравнение состояния. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1972. 282 с.
5. *Хир К.* Статическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
6. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Пер. с англ. Т. 1–2. М.: Мир, 1979.
7. *Майер Дж., Генперт-Майер М.* Статистическая механика. Пер. с англ. 2 изд. М.: Мир, 1980. 544 с.
8. *Смирнова Н.А.* Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 336 с.
9. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
10. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
11. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946.
12. *Buff F.P.* // Z. Electrochem. 1952. V. 56. P. 311.
13. *McLellan A.G.* // Proc. Roy. Soc. A. 1952. V. 213. P. 274.
14. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
16. *Lane J.E.* // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
17. *Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К.* // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
18. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
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.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
22. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.
23. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
24. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
25. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
26. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
27. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.