

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.12+536.7

АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛЕЙ МЕХАНИКИ  
ДЛЯ РАСЧЕТА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФАЗ

© 2020 г. Ю. К. Товбин\*

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

\*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2019 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Проанализирована применимость моделей механики для расчета поверхностного натяжения (ПН) границ раздела фаз с позиции молекулярно-кинетической теории. Теория на базе модели решеточного газа учитывает межмолекулярные взаимодействия соизмеримых по размеру компонентов и изменение средних длин связей между частицами плотной фазы в квазихимическом приближении, описывающем прямые корреляции; она применима к трем агрегатным состояниям и их границам раздела, что позволяет сопоставить модели механики и термодинамики при введении понятия о ПН. Установлено, что уравнение Лапласа несовместимо с условиями равновесия сосуществующих фаз на искривленных границах пар–жидкость, но может быть использовано для описания механического равновесия в системах с промежуточной пленкой между соседними фазами (в отсутствие между ними химического равновесия). Обсуждены механические и термодинамические определения ПН в разных условиях. Показано, что для расчета равновесного ПН следует использовать определение Гиббса как избыточную свободную энергию на границе раздела фаз. Сформулирована методика расчета неравновесных аналогов поверхностных характеристик (свободной энергии Гельмгольца, химического потенциала, поверхностного натяжения) твердых растворов, учитывающая внутренние деформации границ твердых тел и влияние внешних нагрузок.

*Ключевые слова:* термодинамика, деформированные состояния, фаза, времена релаксации, микроскопическая теория, граница раздела, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S004445372002034X

С моделями механики сплошных сред постоянно приходится иметь дело в многочисленных термодинамических подходах к процессам в жидких и твердых фазах. К ним в первую очередь относятся модели парожидкостных систем и их границ раздела, с которыми имеют дело в теории конденсации [1–4] и формирования новой фазы [5–7], а также модели для твердых тел и их границ с мобильными парожидкостными фазами и между разными твердыми фазами в коллоидной химии [8–11]. Важную роль эти модели играют в задачах описания физической адсорбции [12–20] и хемосорбции [21–25].

Традиционно считается, что модели термодинамики и механики полностью совместны. Основанием такого утверждения послужила основополагающая работа Гиббса [26], в которой механика твердых тел была включена как один из разделов термодинамики. В [27], видимо, впервые эта связь была проанализирована при описании внутренних и внешних деформаций твердых тел: как с точки зрения соответствия основ механики

сплошных сред и термодинамики [28, 29], так и со стороны молекулярно-кинетической теории для дефектных одно- и многокомпонентных систем [30–35].

Анализ методов описания деформированных твердых фаз в термодинамике [27] был проведен с позиции концепции о фазовом расслоении, которая опирается на известный результат Гиббса, согласно которому, полное равновесие системы представляет собой обязательное одновременное выполнение трех частных равновесий – механического, теплового и химического [26]. Каждое из этих равновесий имеет свои характерные времена релаксации, поэтому для достижения полного равновесия необходим учет времен релаксаций установления всех частных равновесий [29]. Показано [27], что основные положения равновесной термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга. Существование внутренних деформаций твердых тел связано с заторможенностью перемешивания компонентов по пространству системы. Также было показано, что концепции межфазного равновесия и учета

времен релаксаций позволяют сформулировать отличия в трактовках основных понятий для деформированных и недеформированных тел, ориентируясь только на характер распределения масс без использования конкретных модельных/микроскопических представлений о твердых телах.

Основные понятия механики сплошных сред – напряжения и деформации. Для границ раздела фаз ключевым служит понятие поверхностного натяжения (ПН), которое первоначально было введено в моделях механики в качестве граничных условий, замыкающих описание свойств объемных фаз. Позже оно было введено Гиббсом в термодинамику [26]. В данной работе сопоставляются механические и термодинамические трактовки самого понятия ПН и способы его определения по этим двум подходам. Отметим, что у Гиббса есть замечание на стр. 229 [26]: при обсуждении состояния системы с искривленной границей предполагается наличие мембраны между разными фазами (это – модель механики сплошной среды, в которой отсутствует понятие химического потенциала). После Гиббса все оперируют понятием равенства давлений по обе стороны границы, указанным им после уравнения (500) в [26] с условием наличия мембраны. В то же время при обсуждении физической картины границы раздела пар–жидкость неоднократно подчеркивается [36], что в двухфазной системе молекулы пара и жидкости непосредственно контактируют между собой (т.е. находятся в прямом химическом равновесии) без какой-либо мембраны или пленки, поэтому механическая модель Гиббса не соответствует реальной системе.

Представление о возможности переноса схемы, предложенной Гиббсом, на границу раздела пар–жидкость нашло повсеместное распространение [1–7, 37–39], хотя при этом само уточнение Гиббса по поводу присутствия мембраны везде опускается. В результате были сформулированы разные способы трактовки расчета ПН с помощью механических и термодинамических определений. Обзор этих определений дан в [40]. Сама множественность существующих определений ПН для искривленных границ раздела указывает на принципиальную некорректность их введения, что связано с активным использованием представлений механики сплошных сред, хотя физическая картина иная.

В данной работе сначала сопоставлены модели механики и термодинамики при введении самого понятия ПН, а затем приведены результаты расчета ПН в равновесии и при учете деформаций (внутренних и внешних) на границе раздела фаз. В первой части подробно рассмотрены задачи для границы пар–жидкость, когда поверхность представляется в виде мембраны/пленки, разделяющей две фазы (условия применения уравнения

Лапласа на искривленных границах сосуществующих фаз пар–жидкость). Во второй части обсуждены различия между механическим и термодинамическим определениями ПН, и способы учета двух типов деформаций (внутренних и внешних) при расчете ПН.

## УСЛОВИЯ РАССЛАИВАНИЯ ФАЗ И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ

Один из традиционных путей установления условий фазового равновесия в термодинамике – поиск минимума свободной энергии расслаивающей системы в изотермическом процессе ( $T = \text{const}$ ) [26, 41, 42]. Рассматривается модель границы раздела фаз с упругой однородной бесконечной тонкой пленкой ( $\alpha\beta$ ) между фазами  $\alpha$  и  $\beta$ . Пусть коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  не зависит от кривизны поверхности капли. Вариация энергии Гельмгольца системы запишется как

$$\delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^{\alpha\beta}, \quad (1)$$

при общем объеме системы  $V = \text{const}$  имеем для трех слагаемых следующие выражения:

$$\delta F^\alpha = -P_\alpha \delta V_\alpha + \mu_\alpha \delta N_\alpha,$$

$$\delta F^\beta = -P_\beta \delta V_\beta + \mu_\beta \delta N_\beta,$$

$$\delta F^{\alpha\beta} = \sigma \delta A,$$

где поверхность  $A$ , как область, не имеющая объема, не обладает и массой. Далее, учитывая постоянство общего объема и массы ( $V_\alpha + V_\beta = V$ ,  $N_\alpha + N_\beta = N$ ,  $\delta N_\alpha + \delta N_\beta = \delta N = 0$ ,  $\delta V_\alpha + \delta V_\beta = \delta V = 0$ ), исключая характеристики фазы  $\beta$ , имеем

$$\delta F = (\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta N_\alpha - (P_\alpha - P_\beta) \delta V_\alpha + \sigma \delta A. \quad (2)$$

Если в это соотношение подставить геометрические параметры сферической капли радиуса  $r$ :  $V_\alpha = 4\pi r^3/3$ ,  $dV_\alpha = 4\pi r^2 dr$ ,  $A = 4\pi r^2$ ,  $\delta A = 4\pi r \delta r$ , то получим обычное термодинамическое уравнение для вариации свободной энергии:

$$\delta F = (\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta N_\alpha - (P_\alpha - P_\beta - 2\sigma/r) 4\pi r^2 \delta r. \quad (3)$$

Для двух независимых вариаций  $\delta N_\alpha$  и  $dV_\alpha$  должны иметь место равенства, отражающие условия химического и механического равновесия:  $\mu_\alpha = \mu_\beta$  и  $P_\alpha - P_\beta = 2\sigma/r$  – уравнение Лапласа. Полученный результат – следствие использования обычного квазистатического (которое является гипотетическим) условия движения к равновесию. Он неявно подразумевает соизмеримость времен релаксаций процессов переноса импульса и массы. В работах [29, 43] вместо него было предложено использовать экспериментальные данные о временах релаксации процессов переноса

импульса и массы, для которых известно, что  $\tau_{\text{imp}} \ll \tau_{\text{mass}}$  [36, 44], т.е. квазистатическое рассмотрение противоречит экспериментальным данным.

Рассмотрим условия установления двухфазного равновесия с позиции эволюции системы к своему равновесному состоянию при учете указанного соотношения времен релаксаций в ходе изотермического процесса. Временная эволюция свободной энергии (2) вблизи окрестности точки равновесия запишется как

$$\frac{d\delta F(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [\{\mu_\alpha(t) - \mu_\beta(t)\} \delta N_\alpha(t) - \{P_\alpha(t) - P_\beta(t)\} \delta V_\alpha(t) + \sigma(t) \delta A(t)]. \quad (4)$$

Вводя разности в виде:  $\Delta\mu(t) = \mu_\alpha(t) - \mu_\beta(t)$  и  $\Delta P(t) = P_\alpha(t) - P_\beta(t)$ , перепишем (4):

$$\frac{d\delta F(t)}{dt} = \frac{d}{dt} [\Delta\mu(t) \delta N_\alpha(t) - \Delta P(t) \delta V_\alpha(t) + \sigma(t) \delta A(t)].$$

Разделим изменение  $F$  за счет эволюции экстенсивных и интенсивных параметров состояния системы:

$$d\delta F(t)/dt = d\delta F_{\text{int}}(t)/dt + d\delta F_{\text{ext}}(t)/dt,$$

где

$$\frac{d\delta F_{\text{ext}}(t)}{dt} = \Delta\mu(t) \frac{d\delta N_\alpha(t)}{dt} - \Delta P(t) \frac{d\delta V_\alpha(t)}{dt} + \sigma(t) \frac{d\delta A(t)}{dt}, \quad (5)$$

$$\frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} \delta N_\alpha(t) - \frac{d\Delta P(t)}{dt} \delta V_\alpha(t) + \frac{d\sigma(t)}{dt} \delta A(t). \quad (6)$$

Эволюция экстенсивных параметров (5) не меняет значения интенсивных параметров состояния. Поэтому ограничимся выражением (6), и перепишем его, вынося справа величину объема фазы  $\alpha$  (капли)  $\delta V_\alpha(t)$  и учитывая, что, по определению экстенсивных переменных  $\delta V_\alpha(t)$ ,  $\delta N_\alpha(t)$  и  $\delta A(t)$ , между ними существуют коэффициенты пропорциональности по вкладам от данных величин в термодинамические функции:  $\delta N_\alpha/\delta V_\alpha = v_\alpha^{-1}$ ,  $v_\alpha$  — удельный объем молекул в фазе  $\alpha$ ,  $\delta A/\delta V = 2/r$ . Тогда

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(t)} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = \frac{1}{v_\alpha} \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} - \frac{d\Delta P(t)}{dt} + \frac{2}{r} \frac{d\sigma(t)}{dt}. \quad (7)$$

Это уравнение аналогично уравнению (45.7) из [29] (отличия в выборах знаков). Все величины в уравнении (7) описываются разными кинетическими уравнениями в частных производных (гиперболическим для переноса импульса (давления) и параболическим для переноса массы (хим-

потенциала)). Тем не менее, общие соотношения между временами релаксации давления  $\tau_p$ , связанного с временной зависимостью  $d\Delta P(t)/dt$ , и химического потенциала  $\tau_\mu$ , связанного с  $d\Delta\mu(t)/dt$ , по отношению к времени релаксации поверхностного вклада  $\tau_\sigma$ , связанного с  $d\sigma(t)/dt$ , сохраняются, что позволяет обсудить предельные случаи установления равновесия гетерогенной системы.

1. Случай сосуществующих равновесных контактирующих между собой фаз. Так как граница фаз не является автономной фазой и не влияет на внутренние свойства фаз, то свойства границы не могут быть параметрами состояния системы. Следовательно, время релаксации ПН  $\tau_\sigma$  будет меньше, чем время релаксации давления  $\tau_p$  в сосуществующих фазах ( $\tau_p \gg \tau_\sigma$ ), и третьим слагаемым, равным производной от  $\sigma(t) \rightarrow \sigma_e$ , в (7) можно пренебречь. Тогда время процесса релаксации системы полностью определяется временем релаксации переноса массы, и эволюция давления записывается как  $\Delta P(t) = \Delta P(\Delta\mu(t))$  — в виде функциональной зависимости от эволюции химического потенциала. По построению, в пределе  $\Delta\mu(t \rightarrow \infty) = 0$ , что приводит к пределу  $\Delta P(t \rightarrow \infty) = 0$  при любых размерах сосуществующих фаз, или  $P_\alpha = P_\beta$ . Это — случай равновесной капли, описанный в работах [29, 43, 45, 46]. Такая капля строго соответствует фазовому равновесию пар-жидкость по трем частным равновесиям внутренних состояний сосуществующих фаз, что полностью согласуются с теорией конденсации Янга-Ли [47] (см. также [48]), согласно которой, термодинамические параметры, отвечающие строгому равновесию, должны быть согласованы с параметрами кривой сосуществования.

2. Случай инородной пленки, разделяющей две фазы. Если инородная пленка исключает обмен молекул между фазами, которые находятся во внутренних равновесных состояниях, то время полной релаксации самой пленки много больше времени релаксации мобильных фаз. Это — типичный случай пленки из плотного материала (латекс, резина и т.д.) [3], ограничивающего мобильные фазы пара и жидкости. Время релаксации пленки, определяется ее внутренними свойствами и никак не связано с состоянием вещества в обеих фазах. Обозначим через  $\sigma_m$  механическое ПН материала. Сама пленка, как любая плотная фаза, также характеризуется временами релаксации, в соответствии с соотношениями во введении:  $\tau_{\text{imp}}(\text{film}) \ll \tau_{\text{mass}}(\text{film})$ ; в ней можно выделить времена релаксации давления  $\tau_{\text{imp}}(\text{film})$  и массы  $\tau_{\text{mass}}(\text{film})$ . Релаксация давления происходит практически мгновенно, а релаксация массы определяется внутренними процессами в матери-

але (описание этих процессов релаксации – предмет работ типа [49, 50]).

В отсутствие обмена вещества нет химического равновесия, т.е.  $d\Delta\mu(t)/dt = 0$ , и рассматривается только механическое равновесие, когда правая часть уравнения (7) запишется как

$$\frac{T}{\delta V_{\alpha}(t)} \frac{d\delta S_{\text{int}}(t)}{dt} = -\frac{d}{dt}(\Delta P(t) - 2\sigma(t)/r). \quad (8)$$

Процесс установления равновесия определяется соотношениями между временами релаксации давления и ПН пленки. При  $t \rightarrow \infty$  имеем, как и выше,  $\Delta P(t \rightarrow \infty) = 0$ , тогда как  $\sigma(t \rightarrow \infty) = \sigma_m$ , эта величина, очевидно, не совпадает с равновесной  $\sigma_e$ , обсуждаемой в пункте 1. В пределе получается другое состояние системы, отличающееся от строго равновесного состояния для плоской границы пар–жидкость  $P_{\alpha} = P_{\beta}$  на величину  $2\sigma_m/r$ , т.е.  $P_{\alpha} = P_{\beta} + 2\sigma_m/r$  – уравнение Лапласа для механического равновесия в отсутствие химического равновесия.

3. Пусть инородная пленка не препятствует переносу молекул, но время релаксации обмена молекулами (химического потенциала  $\tau_{\mu}$ ) меньше времени релаксации давления  $\tau_p$ . Соотношение  $\tau_p \gg \tau_{\mu}$  противоречит всем существующим экспериментальным данным [36, 44]. Этот случай обсуждается с методической точки зрения. Для него опять получается уравнение (8), где  $\sigma_m \neq \sigma_e$ . Данный случай соответствует принятой последовательности установления сначала механического, а затем химического равновесия при выводе уравнения Кельвина [2–5]. Реализуется функциональная связь  $\Delta\mu(t) = \Delta\mu(\Delta P(t))$ , когда химический потенциал подстраивается под величину установленного к данному моменту времени давления. В итоге, опять  $P_{\alpha} = P_{\beta} + 2\sigma_m/r$ , где величина  $\sigma_m$  не может быть определена экспериментально в силу  $\tau_p \gg \tau_{\mu}$ . На практике величину  $\sigma_m$  полагают равной  $\sigma_e$ , но это лишено смысла из-за противоречий между условиями вывода данного выражения и условиями проведения эксперимента. Или третий случай противоречит экспериментальным данным по временам релаксации и не может рассматриваться как область применения уравнения Лапласа. Теория [47, 48] утверждает, что так называемые метастабильные капли противоречат существованию равновесия в изучаемой системе – для них даже не определена величина статистической суммы и уравнение состояния.

Таким образом, анализ времен релаксаций в ходе достижения полного равновесия позволил выявить некорректность модели механики для границы раздела пар–жидкость.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПН ДЛЯ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ

Подробный анализ существующих механических и термодинамических определений для равновесной величины ПН  $\sigma_e$  дан в [40]. Было показано, что термодинамическое определение (введенное Гиббсом) как избыточной величины свободной энергии границ раздела фаз по отношению к величинам свободной энергии в объемных фазах существует только формально. Большинство существующих термодинамических подходов для расчета ПН ориентировано на использование уравнения Лапласа, несмотря на отсутствие промежуточной пленки между паром и жидкостью [1–7, 37, 38], т.е. используются представления о метастабильных состояниях, для которых даже не определено понятие статистической суммы и уравнения состояния [47, 48]. Такие модели как следствие некорректности использования механических представлений не позволяют получить достаточно обоснованные результаты.

Близкая ситуация реализуется и для более точных молекулярных теорий, основанных на интегральных уравнениях жидкого состояния. Здесь проблема заключается в том, что при получении выражений для величин ПН используется теорема вириала, которая эквивалентна термодинамическому определению величины давления [37, 38, 51]. Аналогичная ситуация имеет место и при использовании уравнения Ирвинга–Кирквуда [52], т.е. все методы ориентированы на использование механического определения ПН, вместо его расчета через свободную энергию или химический потенциал (которые значительно более затратны). Такая же ситуация наблюдается и при использовании стохастических методов расчета методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

По-видимому, единственное исключение – теория на базе модели решеточного газа (МРГ), которая позволяет относительно просто получить решения для химического потенциала. На этом примере было показано, что механическое и термодинамическое определения ПН приводят к разным решениям, поэтому в [53, 54] был предложен общий способ расчета, позволяющий совместить оба требования на реализацию химического и механического равновесий в каждой точке переходной области границы. Этот путь совпадает с требованиями полного равновесия системы через реализацию трех частных равновесий (механического, теплового и химического), причем значение локального давления, согласно экспериментальным данным, должно подстраиваться под локальное значение химического потенциала.

Для расчета требуется найти концентрационный профиль компонентов смеси  $\theta_q^i$ , характери-

зующий вероятность нахождения компонента  $i$  в слое  $q$  переходной области, и их парных функций распределений (ФР)  $\theta_{qp}^{ij}$ , характеризующих нахождение пар частиц  $ij$  на узлах типа  $qp$ ,  $1 \leq i \leq s_c$ ,  $s = s_c + 1$ , где  $s_c$  – число компонентов, и  $s$  – число состояний занятости, включая вакансию, любого узла системы. Этот вопрос многократно обсуждался ранее [29, 45, 46, 53, 54].

Выражение для свободной энергии Гельмгольца в слоевой сферической модели с решеточной структурой МРГ, нормированной на один узел системы, запишется как

$$F_{lat}(R) = \sum_q F_q(R) \sum_i \{ \theta_q^i (v_q^i + kT \ln \theta_q^i) + \frac{kT}{2} \sum_{p=q-1}^{q+1} z_{qp}(R) \sum_{j=1}^s [\hat{\theta}_{qp}^{ij} \ln \theta_{qp}^{ij} - \theta_q^i \theta_p^j \ln(\theta_q^i \theta_p^j)] \}, \quad (9)$$

где  $2 \leq q \leq \kappa(R) - 1$  – номера слоев переходной области межфазной границы, (величина  $\kappa$  также зависит от радиуса  $R$ );  $z_{qp}(R)$  – число соседей между узлами типа  $qp$ ,  $\hat{\theta}_{qp}^{ii} = \theta_{qp}^{ii} \exp(-\epsilon_{qp}^{ii}/k_B T)$ ,  $v_q^i$  – одночастичные вклады в свободную энергию узлов типа  $q$  [53, 54]. Здесь  $F_q(R) = N_q(R) / \sum_{q=2}^{\kappa-1} N_q(R)$  – доля узлов типа  $q$  для капли радиуса  $R$ ,  $\sum_{q=2}^{\kappa-1} F_q(R) = 1$ ,  $N_q(R) = 4\pi R_q^2$  – число узлов в монослое с номером  $q$ . Для плоской решетки все числа  $N_q(R)$  одинаковые,  $F_q(R) = 1/(\kappa - 2)$  и

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

Уравнения (9), (10) относятся к учету взаимодействия ближайших соседей. В объеме раствора в отсутствие влияния границы раздела (когда все функции распределения не зависят от номеров узлов) формула (11) переходит в выражение для химического потенциала компонента  $i$ :  $\mu_i = v_i + kT \ln \theta_i + z kT \ln(\hat{\theta}_{ii}/\theta_i^2)/2$ .

Межфазное натяжение  $\sigma$  по Гиббсу определяется разностью свободных энергий приповерхностной области и в объеме раствора [26], и для плоской и искривленной границы радиуса  $R$  запишется одинаковым образом (согласно случаю I предыдущего раздела) как [53, 54]

$$\sigma(R)A = \sum_{q=2}^{\kappa-1} \sum_{i=1}^{s_c} [\mu_q^i(\text{con}) - \mu_i] \theta_q^i, \quad B(R) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Gamma_i = 0, \quad (11)$$

$$\Gamma_i = \sum_{q=2}^{\kappa-1} [\theta_q^i - \theta_{\alpha|q=1}^{i|q=\rho_e} - \theta_{\beta|q=\rho_e+1}^{i|q=\kappa}]$$

где  $A$  – площадь поверхности, величина  $\Gamma_i$  представляет собой нормированную величину избыточного количества компонента  $i$  в переходной области границы раздела фаз;  $q = \rho_e$  отвечает положению аналога эквимолекулярной разделяющей поверхности для многокомпонентной смеси любой плотности при  $B(R) = 0$ . Условие локального механического равновесия обеспечивается использованием локального уравнения Гиббса–Дюгема (см. подробнее [55]). Этот подход относится к любому виду межфазной границы, которая может быть описана в рамках МРГ.

### ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

В работе [27] показано, что внутренне и внешне деформируемые объемные состояния относятся к неравновесным состояниям. В этом случае локальные плотности атомов  $\theta_q^i$  и их парных ФР  $\theta_{qp}^{ij}$  становятся функциями времени. Типы узлов  $q$  и  $p$  относятся к локальным неоднородностям (подрешеткам для сложных кристаллографических ячеек в объемной фазе или для узлов переходной области на границе раздела фаз). В работах [29, 56] показано, что неравновесные термодинамические потенциалы одинаково выражаются через функции  $\theta_q^i$  сорта  $i$  и  $\theta_{qp}^{ij}$  как в равновесном, так и в неравновесном состояниях. Это позволяет оперировать понятиями о неравновесных термодинамических потенциалах как об аналогах равновесных термодинамических потенциалов  $F, G, S, U$  и таким образом позволяет перейти от равновесной теории к кинетической, минуя концепцию неравновесной термодинамики, в которой постулируется локальное равновесие. В отсутствие локального равновесия эволюция системы описывается уравнениями диффузии за счет перераспределения компонентов.

С другой стороны, в [27] показано, что неравновесные состояния твердых растворов отражают их внутренние деформации. Упругая свободная энергия внутренних деформаций твердого тела запишется как:

$$\Delta F_{\text{упр}} = F_{ne} - F_e. \quad (12)$$

оба слагаемых в (12) выражаются одинаковым образом (по формулам типа (9)) через унарные и

парные ФР, рассчитываемые для данного текущего момента времени  $F_{ne}$  и для равновесного состояния  $F_e$ . Подробно уравнения для неравновесного концентрационного профиля на двухфазной границе рассмотрены в [55].

Обозначим через  $\lambda_{qp}^{ne}$  среднее расстояние между узлами типа  $q$  и  $p$  в неравновесном состоянии в данный момент времени  $t$ . 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 локальную постоянную решетки  $\lambda_{qp}^{ij}$  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  $\lambda_{qp}$  являются средними по ансамблю решеток. Здесь функция  $\theta_{qp}^{ij}$  – средняя доля пар ближайших соседних молекул  $ij$ , находящихся на паре ближайших соседних узлов в монослоях  $qp$ .

Будем характеризовать соответствие между локальными равновесными и неравновесными состояниями раствора через смещения средних значений длин связей [27]. Разность  $\Delta\lambda_{qp}^{ne}(t) = \lambda_{qp}^{ne}(t) - \lambda_{qp}^e$  характеризует степень внутренних деформаций. Средние значения параметров  $\lambda_{qp}^{ne}(t)$  неравновесного тела отвечают текущим значениям распределений  $\theta_q^i(t)$  и  $\theta_{qp}^{ij}(t)$ . Или отклонение от равновесия складывается из неравновесного распределения массы  $\theta_q^i(t)$  по объему системы и неравновесного распределения пар  $\theta_{qp}^{ij}(t)$  по отношению к локальной плотности в любой точке системы. В силу быстрой релаксации импульса значения  $\lambda_{qp}^{ne}$  находятся из алгебраической, а не из кинетической связи. Эта связь может детализироваться по виду задачи: отвечать минимуму  $F_{ne}$  по  $\lambda_{qp}^{ne}(t)$  при постоянных текущих значениях  $\theta_q^i(t)$  и  $\theta_{qp}^{ij}(t)$ , или находиться из условия эквивалентности определения локального давления по термодинамическому определению и по локальному уравнению Гиббса–Дюгема (в общем случае оба типа определений относятся к неравновесным аналогам термодинамических связей).

Для описания внешних деформаций следует ввести относительные изменения длин связей за счет приложенной внешней нагрузки  $U_{\text{внеш}}$  [27]:  $\lambda_{qp}^e(d) = \lambda_{qp}^e + \delta\lambda_{qp}^e$  ( $\delta\lambda_{qp}^e$  – деформация равновесного состояния), и  $\lambda_{qp}^{ne}(d) = \lambda_{qp}^{ne} + \delta\lambda_{qp}^{ne}$  ( $\delta\lambda_{qp}^{ne}$  – деформация неравновесного состояния) или

$\lambda_{qp}^{ne}(d) = \lambda_{qp}^e + \Delta\lambda_{qp}^{ne} + \delta\lambda_{qp}^{ne}$ , где символ  $\delta$  относится к деформациям, символ  $\Delta$  относится к неравновесию (величины  $\Delta\lambda_{qp}^{ne}$  и  $\delta\lambda_{qp}^{ne}$  могут быть обоюдо знака). Ограничиваясь малыми нагрузками:  $E$  или  $F \gg U_{\text{внеш}}$ , имеем соотношения между деформациями в виде  $\lambda_{qp}^e, \Delta\lambda_{qp}^{ne}$  и  $\delta\lambda_{qp}^{ne}$ :  $\lambda_{qp}^e \gg |\Delta\lambda_{qp}^{ne}| \geq |\delta\lambda_{qp}^{ne}|$ .

Если  $|\delta\lambda_{qp}^{ne}| > |\Delta\lambda_{qp}^{ne}|$ , то механические нагрузки могут менять фазовое состояние сплава/вещества.

В работе [27] указано, что введенные величины деформаций связей отвечают:

$\delta\lambda_{qp}^e = 0$  в случае локального изотропного давления при  $\lambda_{qp} = \text{const}$ , либо при  $\lambda_{qp} \neq \text{const}$  в случае локальной неоднородной структуры, например, на границе раздела фаз;

$\delta\lambda_{qp}^e \neq 0$ , есть однородные деформации без сдвигов, например, в стержнях (при этом  $\lambda_{qp} \neq \text{const}$  означает наличие в системе анизотропной структуры);

$\delta\lambda_{qp}^e \neq 0$  соответствует неоднородной деформации со сдвигом, как для однородной структуры, так и для неоднородной структуры.

#### ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ФАЗ

Процесс релаксации неравновесного твердого тела вне химически активной внешней среды, в основном, связан с диффузионным перераспределением компонентов. Само такое понятие было неизвестно во времена Гиббса. Поэтому он выделит два главных способа создания новой поверхности путем механических возмущений и с помощью равновесного процесса кристаллизации. (Отметим, что в первоначальных уравнениях Ламе для смещений в твердых телах [57] даже отсутствовало уравнение непрерывности, так как использовалось предположение о постоянстве плотности, что противоречит всем механохимическим процессам, в которых происходит изменение плотности за счет диффузии и реакций.)

Граница раздела фаз представляет собой неоднородный участок системы с переменными значениями длин связей по нормали к границе и вдоль нее в соответствии с текущим значением плотности  $\{\theta_q^i(e), \theta_{qp}^{ij}(e)\}$  внутри переходной области. В этих условиях равновесный химический потенциал обладает тензорной природой, связанной с наличием разных длин связей  $\{\lambda_{qp}^e\}$  в переходной области. Однако, как указано выше, такая ситуация не относится к деформированным состояниям частиц в переходной области. При расчете ПН отсчет свободной энергии переходной

области идет от объемной величины свободной энергии  $F_e$ .

Из анализа ситуаций предыдущих разделов следует, что возможны разные величины ПН:  $\sigma_{ik}^e$ ,  $\sigma_{ik}^{ne}$ , и  $\sigma_{ik}^e(d)$ ,  $\sigma_{ik}^{ne}(d)$ , относящиеся соответственно к равновесному, внутренне (деформированному) неравновесному, а также к внешне деформированному состоянию равновесного и неравновесного сплава.

Структура уравнений (9)–(11) сохраняется для сложных кристаллических ячеек, когда символ типа узла  $q$  включает в себя и номер подрешетки. В формулах (9)–(11) вместо соответствующих величин  $A$ ,  $z_{qp}$ ,  $v_q^i$  для границы пар–жидкость будут величины  $A_{jk}$ ,  $z_{qp}(jk)$ ,  $v_q^i(jk)$ , относящиеся к рассматриваемой конкретной макроскопической грани кристалла ( $jk$ ). Здесь считается, что свойства грани ( $jk$ ) не зависят от наличия у кристалла других граней. Величина  $\sigma_{ik}^e$ , согласно общему определению ПН, рассчитывается через равновесный химический потенциал [54], остальные величины – через неравновесные его аналоги [55, 56].

Наличие внутренних деформаций, связанных с неравновесностью объемной фазы, приводит к появлению неравновесных ПН. При этом возможен спектр состояний от случая “замороженности” на границе объемных распределений компонентов  $\{\theta_q^i(t), \theta_{qp}^{ij}(t), \lambda_{qp}^{ne}(t)\}$ , до случая частичной или полной релаксации распределений частиц внутри переходной области, так как подвижность на границе выше, чем внутри объемной фазы. В обоих случаях при расчете неравновесного аналога ПН используется объемная величина свободной энергии  $F_{ne}$ , для которой формулы (9)–(11) относятся к неравновесным значениям  $\theta_q^i(t)$ ,  $\theta_{qp}^{ij}(t)$ . Для каждого момента времени величины  $\lambda_{qp}^{ne}(t)$  находятся из дополнительного привлечения неравновесного аналога уравнения Гиббса–Дюгема [55].

*Внешняя механическая нагрузка* усложняет ситуацию, так как появляется дополнительный фактор, влияющий на распределения компонентов как внутри твердого тела, так и на его поверхности, и, следовательно, на распределения мобильной фазы относительно механически возмущенного адсорбента. Напомним, что границы бывают когерентными, частично когерентными и некогерентными [58]. Сопряжение фаз с различными кристаллическими решетками должно предусматривать взаимную аккомодацию этих решеток за счет упругих смещений атомов из своих положений равновесия (когерентные границы), а также за счет неупругих смещений, связанных с разрывами сплошности материала, обу-

словленными дислокациями несоответствия и вакансиями, конденсирующимися на границах (частично когерентные границы). Существование полностью некогерентного сопряжения определяется как отсутствие тангенциально сдвиговых напряжений, когда частица новой фазы, помещенная в соответствующую полость в матрице, в которой отсутствует трение между поверхностью этой частицы и внутренней поверхностью полости.

Состояния твердых тел при внешнем воздействии требуют своей классификации по способу формирования, так как все они представляют собой неравновесные процессы. Важные понятия в такой классификации – режим механического возмущения и его длительность. Речь может идти о величине  $\sigma(t)$ , относящейся к созданной поверхности после снятия приложенной нагрузки, или в ходе самого воздействия внешней нагрузки.

Каждый неравновесный процесс характеризуется своей кинетической схемой и спецификой динамики, которые должны отражать микроскопические модели – в противном случае процесс под действием механических возмущений не определен [29]. Как следует из приведенных обсуждений, данной работы введенное Гиббсом ПН  $\gamma (\neq \sigma_e)$ , созданное в результате механических процессов [26], не является однозначной величиной и зависит от хода процесса внешних воздействий. Его определение  $\gamma$  часто трактуется как аналог ситуации, относящейся к введению значительно позже динамического ПН для жидких систем [59].

Традиционно принято вводить граничные условия для макроскопических моделей внешних деформаций. На микроуровне модели с ведением внешних напряжений только еще будут разрабатываться. Здесь будут играть роль многие факторы разных твердых тел.

## ОБСУЖДЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

Уравнение Лапласа обосновано для реальной упругой пленки, разделяющей две области с разными давлениями [3], но введение такой пленки для границы раздела пар–жидкость является лишь механической моделью. Как указано выше, эта модель качественно отличается от реальных свойств границы сосуществующих фаз, молекулы которых находятся в прямом контакте без “прослойки” иного вещества. Поэтому механическая модель и физический объект не имеют ничего общего друг с другом.

Физическую картину реальной границы пар–жидкость можно проиллюстрировать указанным выше соответствием между свободной энергией  $F$  и параметрами решетки  $\lambda$ . Полное давление записывается в виде вкладов от равновесного давле-

ния  $P_e$ , внутренних напряжений  $\Delta P_{ne}$  и деформаций от внешних нагрузок  $\delta P_{ne}$ . Каждый из вкладов приводит к соответствующим слагаемым в выражении для локального параметра неоднородной решетки внутри переходной области границы  $\lambda_{qp} = \lambda_{qp}^e + \Delta\lambda_{qp}^{ne} + \delta\lambda_{qp}^{ne}$  с переменным профилем  $\theta_q$ . Если бы мы гипотетически (в нарушение экспериментальных данных) предположили возникновение в начальный момент времени некоторого давления в системе капля–пар, отвечающего избыточному давлению по уравнению Лапласа, то оно “действовало” бы только в течение времени сохранения исходного распределения локальных концентраций и парных ФР. Так как, в соответствии со шкалой времен релаксаций, в отсутствие внешних нагрузок в силу быстрой релаксации импульса первым исчезает вклад от внешних нагрузок (или  $\delta\lambda_{qp}^{ne} \rightarrow 0$ ). Как только начался бы процесс теплового движения, обеспечивающий релаксацию локальных концентраций и парных ФР, данное давление должно подстроиться к процессу релаксации массы и следовать за ним вплоть до достижения в системе химического равновесия. Тогда в ходе процесса релаксации системы по переносу массы величина  $\Delta\lambda_{qp}^{ne} \rightarrow 0$  (стремится к нулю). В итоге релаксация системы приводит к полному равновесному состоянию  $\lambda_{qp} \rightarrow \lambda_{qp}^e$ , которому соответствует давление  $P_e$ .

Таким образом, уравнение Лапласа и условие полного равновесия системы, включающего в себя условие частного химического равновесия, несовместны, точно так же, как основные положения термодинамики и механики сплошных сред [27]. Здесь, конечно, подразумеваются относительно малые размеры систем и исключены эффекты любых внешних полей. В общем случае любого неравновесия локальные значения давления будут определяться локальными плотностями в неравновесном режиме распределения, но они не будут отвечать уравнению Лапласа, если только на границе между двумя фазами не сформируется инородная пленка из других молекул (т.е. в данной работе не обсуждаются важные практические вопросы по наличию на границе ПАВ и процессов между молекулами ПАВ на границе сосуществующих фаз [3]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Формальное обобщение условий механического равновесия на полное термодинамическое равновесие нуждается в дополнительной проверке по временам релаксации частных равновесий, чтобы они соответствовали экспериментальным данным. Влияние времен релаксаций процессов переноса отдельных свойств системы на ее пре-

дельное состояние иллюстрирует существующее смешение механических и термодинамических переменных в равновесной термодинамике.

2. Уравнение Лапласа имеет смысл для любых соседних фаз, разделенных тонкой пленкой из “постороннего” материала, с которым компоненты обеих фаз не имеют химического равновесия. Оно описывает механическое равновесие границы, но не отражает полного фазового равновесия молекул по обе стороны границы, поэтому оно относится к любым границам в отсутствие химического равновесия или на тех временах, когда влиянием перераспределения масс можно пренебречь.

3. В отсутствие влияния внешних сил для равновесно сосуществующих фаз уравнение Лапласа не совместно с условием химического равновесия и, следовательно, с условием полного фазового равновесия. Термодинамическое описание одинаково относится к любым границам раздела фаз, поэтому полученные выводы относятся к границам твердое тело–пар или жидкость.

4. Все уравнения равновесной термодинамики для искривленных границ раздела сосуществующих фаз, опирающиеся при своем выводе на уравнение Лапласа, не соответствуют экспериментально измеренным соотношениям между временами релаксации процессов переноса импульса и массы, и некорректны. Этот факт важен при многочисленных интерпретациях экспериментов в малых системах, активно исследуемых в последнее время [1–7].

Проведенное обсуждение использования моделей механики при описании границ раздела фаз позволяет сделать общий вывод об их непригодности как для определения самого понятия ПН, так и при выборе определения для расчета ПН в рамках молекулярно-статистических подходов. Все построения классической механики сплошных сред были разработаны еще до появления термодинамики. Поэтому даже после введения Гиббсом термодинамического определения ПН, все подходы для интерпретации и расчета ПН базировались на механическом определении ПН, что привело к широкому распространению интерпретации ПН через метастабильные состояния, которые подменяют существование диффузионных торможений квазиравновесными состояниями.

Классические модели механики не в состоянии отразить такие важные для термодинамики зависимости свойств от парциального состава раствора и структуры, для учета которых необходимо оперировать химическими потенциалами. Очень большие различия между временами релаксации процессов переноса импульса и массы делают эти характеристики сильно неэквивалентными, что затрудняет реализацию полного состо-



яния равновесия из-за диффузионных торможений перераспределения массы, и локальные давления всегда подстраиваются под текущее распределение масс в любой ситуации.

Молекулярно-кинетическая теория дает возможность перехода к анализу деформированных состояний дефектных одно- и многокомпонентных систем. Это важно для широкого круга процессов с участием твердых растворов внедрения и замещения, нестехиометрических соединений и задач абсорбции, а также для задач адсорбции и многих более сложных поверхностных процессов. Предложенный подход к разработке основ моделей механохимии и физико-химической механики позволяет оценивать свойства деформируемых тел по данным о равновесном состоянии и о степенях неравновесности (парных ФР) и деформированности состояний системы. Эти объемные свойства выступают в качестве точек отсчета при расчете и анализе ПН, которое также зависит от эволюции системы и степени деформированности образца.

Переход на строго статистическое самосогласованное описание равновесных и неравновесных состояний твердых тел дает возможность связать термодинамические построения с другими характеристиками: структурными, кинетическими, механохимическими и т.д.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 206 с. (M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*. Steinkopff, Dresden, 1939)
2. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 593 с.
3. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с. (A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*. Third Edition. Wiley, New-York-London-Sydney-Toronto (1975))
4. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
5. *Суздальев И.П.* Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, М.: КомКнига, 2006. 590 с.
6. *Воротынцев В.М.* Наночастицы в двухфазных системах. М.: Изд-во "Известия", 2010. 320 с.
7. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
8. *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
9. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
10. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина А.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. 416 с.
11. *Бенсон Г., К. Юн К.* // Межфазовая граница газ-твердое тело / Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. С. 172.
12. *Хилл Т.* Катализ, вопросы теории и методы исследования. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 276.
13. *Тукоди R.J.* // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 10. P. 1647.
14. *Shuttleworth R.* // Proc. Roy. Soc. London. 1950. V. A63. P. 444.
15. *Hansen R.S.* // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 3. P. 410.
16. *Goodrich P.C.* // Trans Faraday Soc. 1968. V. 64. № 552. P. 3403.
17. *Eriksson J.C.* // Surface Sci. 1969. V. 14. P. 221.
18. *Фомкин А.А., Серпинский В.В., Фидлер К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1207.
19. *Фомкин А.А., Селиверстова И.И., Серпинский В.В.* // Там же. 1986. № 2. С. 280
20. *Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 164. P. 114.
21. *Даннинг В.* Межфазовая граница газ-твердое тело. Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. С. 230.
22. *Треппелл Б.* Хемосорбция. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 326 с.
23. *Крылов О. В., Киселев В. Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. 286 с.
24. *Roberts M.W., McKee C.S.* Chemistry of the Metal-Gas Interface, Clarendon Press, Oxford, 1978.
25. *Somorjai G.A.* Chemistry in Two-Dimension Surface, Cornell Univ. Press L., N.Y., Ithaca, 1981.
26. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. (J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale Univ., New Haven, Conn. (1902))
27. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 204.
28. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
29. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
30. *Смирнов А.А.* Теория сплава внедрения. М.: Наука, 1979. 367 с.
31. *Кривоглаз А.М., Тихонова Е.А.* // Укр. физ. журн. 1969. Т. 5. С. 174.
32. *Хачатурян А.Г.* Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
33. *Кацнельсон А.А., Олемской А.И.* Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
34. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
35. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 360 с.
36. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.

37. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. (Ono S., Kondo S. Molecular theory of surface tension in liquids. Berlin–Gottinhen–Heidelberg: Springer-Verlag, 1960.)
38. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. (Rowlinson J.S., Widom B. Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982.)
39. Buff F. P. // J. Chem. Phys., 1955. V. 23. P. 419.
40. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
41. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
42. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
43. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 5.
44. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, 510 с.
45. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 663.
46. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2010. Т. № 10. С. 1810.
47. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
48. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. с. 521. (K. Huang, Statistical mechanics. Wiley H. & Sons, Inc., N.Y., (1963))
49. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. М.: Химия, 1990. 433 с.
50. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998. 440 с.
51. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с. (Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: Wiley. 1954.)
52. Irving J.H., Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 817.
53. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
54. Товбин Ю.К. // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
55. Товбин Ю.К. // Там же. 2017. Т. 91. № 9. С. 1453.
56. Товбин Ю.К. // Там же. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
57. Седов Л.И. Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.
58. Хачатурян А.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
59. Rice O.K. // J. Phys. Chem. 1927. V. 31. P. 207.