

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536

РАСЧЕТ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПАРОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ
В КВАЗИХИМИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ПАРАМЕТРАМИ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

© 2021 г. Ю. К. Товбин^{а,*}, Е. В. Вотяков^б

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

^б The Cyprus Institute, Energy Environment and Water Research Center, 20 Kavafi Str, Nicosia 2121, Cyprus

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2020 г.

После доработки 15.02.2021 г.

Принята к публикации 20.02.2021 г.

Рассмотрен вопрос о точности расчета свободной энергии F парожидкостной системы на основе модифицированных моделей флюида в квазихимическом приближении (КХП) модели решеточного газа. Обсуждают два пути модификации модели флюида: учет мягкости решеточной структуры, меняющей величину средневзвешенного параметра решетки в зависимости от плотности флюида, а также совместный учет трансляционного и колебательного движения молекул на жесткой решеточной структуре. Проанализировано влияние модели введения средневзвешенного параметра на мягкой решетке на рассчитываемые характеристики. Сопоставлены расчеты свободной энергии по аналитической формуле КХП (в которой отсутствуют указанные модификации) и по термодинамическим связям через значения химического потенциала, который учитывает эти модификации. Получено, что обе модификации модели флюида приводят к отличиям между двумя указанными способами расчета свободной энергии, которые увеличиваются по мере увеличения плотности системы. Это различие наглядно проявляется при высоких значениях плотности, а также на концентрационной зависимости давления. При малых вкладах модификаций моделей аналитическое выражение для КХП дает количественную оценку значений F .

Ключевые слова: свободная энергия, парожидкостная система, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, трансляционное и колебательное движения молекул

DOI: 10.31857/S0044453721110236

Расчеты термодинамических функций проводятся по измеряемым характеристикам изучаемых систем методами классической термодинамики [1–5] или на основе молекулярных моделей статистической термодинамики [1, 6–10]. Методы статистического писания парожидкостных систем считаются давно известными. Они основаны на теории неидеальных газов [9, 11–13] и жидкого состояния [14–18]. Однако в работе [19] было показано, что эти теории [11–18] неявно основаны на предположении о пренебрежении вклада колебательных движений, связанных между собой групп молекул как в паровой фазе, так и внутри жидкости.

Работы [14–19] основаны на применении метода корреляционных функций (КФ) к расчету молекулярных распределений в жидкой фазе. С помощью метода КФ развита вся современная теория жидкого состояния на базе интегральных уравнений (ИУ) [14–18], а также теория сильно неоднородных (адсорбционных, границ раздела

фаз и т.д.) систем [10, 20]. Метод КФ является альтернативным методу статсумм для нахождения молекулярных распределений, и он обходит расчет статсуммы системы Q , которая напрямую связана с расчетом свободной энергии $F = -k_B T \ln(Q)$. Исключение этапа построения статсумм делает метод КФ более гибким, что во многих случаях облегчает решение задачи, и он активно используется как в континуальном (для ИУ [14–18]), так и дискретном (для модели решеточного газа (МРГ)) [10–20] описаниях пространственного распределения частиц. С другой стороны, отсутствие прямой связи между КФ и статсуммой системы Q ставит вопрос о том, какие есть пути для расчета F через КФ.

В теории ИУ на данный вопрос был дан следующий ответ [15]: метод КФ по найденным молекулярным распределениям позволяет непосредственно рассчитать внутреннюю энергию U и давление по механическому определению на основе теоремы вириала P_{vir} . А для расчета энтропии S и

свободной энергии F ($F = U - TS$) по молекулярным распределениям необходимы дополнительные связи, которые могут быть либо термодинамическими, либо на основе молекулярных распределений [15]. Первый путь расчета энтропии S связан с расчетом внутренней энергии U или давления $P \equiv P_{vir}$ через парную функцию распределения (ФР) $g(r)$ при условии того, что известна зависимость этой ФР от температуры, из которых энтропия может быть подсчитана путем интегрирования одного из известных термодинамических соотношений $T(\partial S/\partial T)_V = (\partial U/\partial T)_V$ или $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$.

Второй путь основан на том, что энтропия может быть получена через молекулярные распределения лишь только через самую старшую корреляционную функцию θ_N , относящуюся ко всей системе из N частиц [15]: $S = S_0 - k \langle \ln \theta_N \rangle$, где S_0 — означает энтропию идеального газа, а угловые скобки — усреднение по распределению Гиббса. Данное выражение формально отражает все корреляции в системе. Но на практике приходится иметь дело с конкретным приближением. В простейшем случае однородного объема имеем вклад только от парных корреляций $S = S(g(r))$. Тогда расчет F может быть также выполнен через внутреннюю энергию (как обратная операция к получению величины U из F : $U = -T^2 (\partial(F/T)/\partial T)_{V,N}$), либо через S , так как $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$.

В силу приближенности получаемых решений на молекулярные распределения конечные значения ТФ (термодинамических функций) по двум способам могут быть разными. Это вопрос практически не обсуждался в литературе из-за сложности решений ИУ на молекулярные распределения.

При дискретном описании молекулярных распределений в МРГ расчеты проводятся более просто, чем при континуальном распределении, и здесь также был введен метод КФ, который используется при любых плотностях: малые плотности (аналог разреженного газа) и средние и высокие плотности (аналог жидкости). Этот метод был введен в работах [21–24]. В МРГ было показано, что КФ и метод статсумм дают эквивалентные результаты в объемной фазе в приближениях среднего поля (без учета эффектов корреляции) и квазихимическом (КХП), который учитывает прямые корреляции между взаимодействующими частицами. Одновременно было продемонстрировано, что метод КФ позволяет получить новые приближения, которые отсутствуют в методе статсумм. Метод КФ был расширен на любые неоднородные решеточные систем с помощью кластерного подхода (КП), оперирующего полным спектром локальных конфигураций ча-

стиц [10, 25] и показана его связь с кинетическим подходом [26, 27]. Эквивалентность метода КФ с прямым расчетом статсуммы в КХП для произвольно неоднородных решеток и с сильным латеральным взаимодействием частиц была показана в работе [28]. Однако в КП, как и методе КФ для ИУ, также отсутствует прямой способ расчета свободной энергии, и возможны два пути для ее расчета, указанные выше.

В МРГ имеется возможность использовать как метод статсумм, так и метод КФ в двух версиях: версия аналогичная ИУ в теории жидкости с последовательным зацепляющимися уравнениями для корреляторов [29], и кластерный подход (КП) на базе полного набора всех корреляторов размерности равной размеру кластера [10, 25]. Это позволяет сопоставить общие свойства ИУ и КП. Полученные решения на молекулярные распределения в методе КФ дают возможность рассчитать “промежуточные” ТФ, которыми являются U и давление P (при использовании теоремы вириала) по способу аналогичному ИУ, либо в случае использования в КП — это U и химический потенциал μ .

В данной работе проводится анализ методов расчета свободной энергии для моделей в КХП. Напомним, что в исходной постановке МРГ формулировалась для жесткой решетки с парным потенциалом взаимодействия между соседними компонентами при условии независимости одночастичных вкладов молекул от их конфигурационного состояния [6, 18]. Это означает, что в системе не учитываются межмолекулярные колебания (хотя и допускаются внутримолекулярные колебания, не связанные с межмолекулярными) и допускается “свободное” трансляционное движение без учета блокировки соседями части объема. Для простоты обсуждения ограничимся учетом взаимодействия между ближайшими соседями и бинарной смесью, в которой один компонент отвечает молекулам, а второй — вакансиям, взаимодействия с которыми молекул равно нулю, как и между соседними вакансиями.

Ниже рассматриваются две модификации МРГ: учет мягкости средневзвешенной решетки и учет взаимного влияния внутренних движений молекул в плотной фазе друг на друга (исключенный объем за счет блокировки соседями части МРГ ячейки [3, 20] и колебаний в связанных состояниях групп молекул [20]). Учет мягкости решетки [30] отражающей изменение постоянной решеточной структуры от плотности (при этом также меняются взаимодействия между соседями молекулами), и взаимное влияние соседей на их конфигурационное состояние [19] выводят модели флюида за рамки исходной постановки МРГ. Эти модификации приводят к изменению моле-

кулярных распределений, которые описываются уравнениями в КП, но способ расчета свободной энергии, как следует из вышеизложенного, остается неопределенным [31]. Для конкретности будем обсуждать влияние способа расчета F через μ по уравнениям на ФР в КХП.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ В КХП С МЯГКОЙ РЕШЕТКОЙ

Рассмотрим уравнения исходной модели МРГ и уравнения при учете модификаций моделей, которые меняют уравнения на μ и на парные ФР [10].

Уравнения на ФР в КХП на жесткой решетке:

$$\beta P_A Q_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} S_A^z, \tag{1}$$

$$S_A = t_{AV} + t_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}),$$

$$\beta P_A Q_A \theta_{BA} / Q_A^0 = \theta_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}) S_A^{z-1}, \tag{2}$$

где Q_i^0 и Q_i – статсуммы молекулы i ($=A$) в газовой фазе и в исследуемой системе, $\theta_V = 1 - \theta_A$, $t_{ij} = \theta_{ij} / \theta_i$, θ_{ij} – вероятность нахождения частиц ij на соседних узлах решетки. Формула (2) может быть переписана как $\theta_{AA} \theta_{VV} = \theta_{AV} \theta_{VA} \exp(\beta \epsilon_{AA})$; ϵ_{ij} – энергия взаимодействия пары частиц ij , взаимодействия с вакансиями равны нулю, $\beta = (k_B T)^{-1}$.

Свободная энергия в объемной фазе в КХП имеет выражение (нормированное на один узел системы) [28]

$$F = \sum_{i=A}^V \left\{ \theta_i (v_i + kT \ln \theta_i) + \frac{kTz}{2} \sum_{j=A}^V [\theta_{ij} \ln \hat{\theta}_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \right\}, \tag{3}$$

где величина $v_i = -k_B T \ln(Q_i)$ есть одночастичный вклад компонента i (включая вакансии V) в свободную энергию, $\hat{\theta}_{ij} = \theta_{ij} \exp(-\beta \epsilon_{ij})$.

Мягкая средневзвешенная решетка. Величина параметра решетки λ на мягкой решетке меняется вместе с плотностью, и это вызывает изменение энергии взаимодействия соседей. Традиционно для поиска локального значения параметра решетки λ твердого тела привлекается термодинамическое условие $P_{ther} = -\partial F / \partial V_{T,N}$ [1–5]. Однако для парожидкостных систем в МРГ данное условие недостаточно. Исходное разбиение объема системы V в МРГ на элементарные ячейки $v = V/M$, делает все унарные и парные ФР (1) и (2), зависящими от способа разбиения объема с шагом λ . Т.е. все выражения модели содержат в качестве параметров модели размер ячеек λ ($v_0 = \gamma_s \lambda^3$, γ_s – фактор формы). Использование

дискретных ячеек в МРГ приводит к необходимости определений условий на размер ячеек λ , величина λ представляется как средний параметр $\lambda = \sum_{ij} \lambda_{ij} \theta_{ij}$ (где θ_{ij} – парная ФР, и λ_{ij} – расстояние между компонентами i и j). Если, $\lambda_{ij} = (\lambda_{ii} + \lambda_{jj})/2$, то $\lambda = \sum_{i=1}^s \lambda_{ii} \theta_i$. Мягкие решетки использовались для парожидкостных систем [32, 33] как с условием $\lambda = \lambda_{AA}$, так и со средневзвешенной величиной λ , когда для однокомпонентной системы необходимо доопределение значения λ_{VV} для вакансий при малых плотностях $\theta \rightarrow 0$. Обычно считается $\lambda_{VV}(\theta_A = 0) = 2^{1/6} \sigma_{AA}$, где σ_{AA} – параметр твердой сферы частицы A , так как сближение частиц в паре характеризуется размером связи в димере A_2 . Условие на концентрационное поведение величины $\lambda_{VV}(\theta_A)$ определяет зависимость объема ячейки от плотности $v_0(\theta_A)$.

Формально для мягкой решетки сохраняются выражения для унарной (1) и парной (2), поэтому сохраняется также и выражение (3), если считать, что изменение $\lambda_{AA}(\theta_A)$ слабо влияет на условия построения аналитических выражений КХП. В этом случае можно говорить об одной формуле (3), как для жесткой, так и для мягкой (при условии дополнительного уравнения на λ) решеток.

Если изменения $\lambda_{AA}(\theta_A)$ существенно влияют на состояние системы, то необходимо использовать интегральную формулу расчета $F = F(\mu)$, так как уравнения (1) и (2) определяют химический потенциал как $\mu = \partial F / \partial N_{T,V} = k_B T \ln(\beta P_A Q_A / Q_A^0)$. Термодинамические соотношения определяют свободную энергию (отнесенную на ячейку) как обратную процедуру от последней дифференциальной связи:

$$F(\theta, v) = F(\theta_0, v_0) + \int_{F(\theta_0, v_0)}^{F(\theta, v)} dF = F(\theta_0, v_0) + \int_C \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial F}{\partial v} dv \right) = F(\theta_0, v_0) + \int_C \mu(\theta, v) d\theta - P(\theta, v) dv, \tag{4}$$

где C означает незамкнутый контур $C(\theta, v)$ от начальной (θ_0, v_0) до конечной (θ, v) точки криволинейного интеграла. Здесь символом P обозначено P_{GD} – давление из уравнения Гиббса–Дюгема $dP_{GD} = \theta_A d\mu / v$, так как в процессе поиска свободной энергии определенной величиной является только уравнение Гиббса–Дюгема. Это давление определяется интегрированием по тому же контуру как

$$P_{GD}(\theta, \nu) = P_{GD}(\theta_0, \nu_0) + \int_{\mu(\theta_0, \nu_0)}^{\mu(\theta, \nu)} (\theta_A/\nu) d\mu. \quad (5)$$

Отметим, что согласно анализу [34], химический потенциал (5) в МРГ относится к конфигурационной части химического потенциала мономерных частиц А в термостате. Путь интегрирования может быть выражен из дифференциального уравнения Гиббса–Дюгема (Г–Д) в следующем виде

$$\frac{d\nu}{d\theta_A} = \frac{\theta_A(\partial\mu/\partial\theta_A)_{\nu} - \nu(\partial P/\partial\theta_A)_{\nu}}{-\theta_A(\partial\mu/\partial\nu)_{\theta_A} + \nu(\partial P/\partial\nu)_{\theta_A}}, \quad (6)$$

что определяет концентрационную зависимость объема ячейки от плотности.

Напомним, что для свободной энергии возможны два способа записи $F = \mu N - PV = U - TS$, которые отвечают использованию разных ансамблей. Эти выражения имеют разные математические выражения, но являются эквивалентными. Точно также для давления имеются эквивалентные формы записи через теорему вириала и через термодинамическое определение $P_{ther} = P_{vir}$ [9, 14]. В целом, давление в системе может быть описано разными математическими выражениями: P_{ther} , P_{G-D} и P_{vir} , так как уравнение Г–Д $dP_{GD} = \theta_A d\mu/\nu$ следует из полного дифференциала dF наряду с его записью через естественные переменные $dF = -SdT - PdV + \mu dN$. Уравнение Г–Д выражает связь между изменениями давления в системе и химпотенциала. Уравнения КП дают уравнения на молекулярные распределения, которые связаны с химпотенциалом μ . Таким образом, для минимизации энергии Гельмгольца системы $F P_{ther} = -\partial F/\partial V_{T,N}$ так, чтобы удовлетворялось условие механического равновесия системы необходимо привлечения другого независимого определения давления. В работе [34] показано, что в качестве такого дополнительного определения давления может быть механическое определение давления по теореме вириала P_{vir} или по уравнению Гиббса–Дюгема P_{G-D} .

В данной ситуации величина F является неизвестной, поэтому ее производная $P_{ther} = -\partial F/\partial V_{T,N}$ также неизвестна, и не может быть использована для расчета F . Следовательно, в формуле (6) нужно использовать равенство $P_{vir} = P_{G-D}$. Из данного обсуждения также следует, что для определения параметра мягкой решетки вместо уравнения (6) можно непосредственно использовать разные математические выражения из равенств разных определений давления.

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

В работе исследовались концентрационные зависимости термодинамических характеристик (парной ФР, изотермы, давления и свободной энергии) при трех температурах $\tau = T/T_{crit} = 0.65, 1.15$ и 1.65 объемной фазы атомов аргона с энергией парного взаимодействия 238 кал/моль [9] ($\tau = 1.15$ отвечает $\beta\epsilon = 0.317$), трехмерная решетка с числом ближайших соседей $z = 12$. Для мягкой решетки дополнительно анализировалась концентрационная зависимость среднего параметра решетки λ и расстояние между соседними молекулами λ_{AA} .

Сопоставлялись три способа расчета свободной энергии: по формулам КХП, построенным для жесткой решетки, по термодинамическому способу расчета F и при использовании аналитических выражений КХП для молекулярных функций распределений, полученных для мягкой решетки. Сопоставление кривых, полученных по аналитическому выражению КХП и термодинамическому расчету, иллюстрирует отличия между жесткой и мягкой решетками, а сопоставление между двумя вариантами расчета на мягкой решетке иллюстрирует возможность использования аналитических выражений КХП при модификациях МРГ.

Ключевую роль для мягкой решетки играют понятия о величинах λ_{AA} и λ_{VV} . Первая величина отвечает среднему расстоянию между соседними молекулами, вторая величина для вакансий имеет формальный смысл, вытекающий из существования решеточной структуры, и должна определяться через свойства молекул. При нулевой плотности, когда взаимодействиями между молекулами можно пренебречь, величина $\lambda_{VV}(0)$ должна быть доопределена, чтобы она соответствовала концентрационному поведению $\lambda_{AA}(\theta)$. Сама решеточная структура определяется взаимодействиями между реальными молекулами, поэтому величина λ_{VV} не может быть больше λ_{AA} , так как теряется устойчивость решетки.

Единственным естественным размером при малой плотности является расстояние между двумя молекулами А в димере А₂. Поэтому $\lambda_{VV}(0)$ должна быть доопределена, как $\lambda_{VV}(0) = 2^{1/6}\sigma$, где σ – параметр твердой сферы потенциала Леннарда–Джонса $\epsilon_{LD}(r)$. В зависимости от допущений о поведении $\lambda_{VV}(\theta)$ будут меняться модели мягкой решетки. В работе рассмотрены два варианта А) $\lambda_{VV}(\theta) = \text{const} = 2^{1/6}\sigma$, и Б) $\lambda_{VV}(\theta) = \lambda_{AA}(\theta)[1 - \eta\theta]$, где $0 \leq \eta \leq \eta_1$; параметр η характеризует уменьшение расстояния между бивакансиями в плотной фазе (для простоты принята линейная интерполяция). Предельное значение $\eta_1 \sim 0.06$ при $\theta \rightarrow 1$ может быть естественным образом свя-

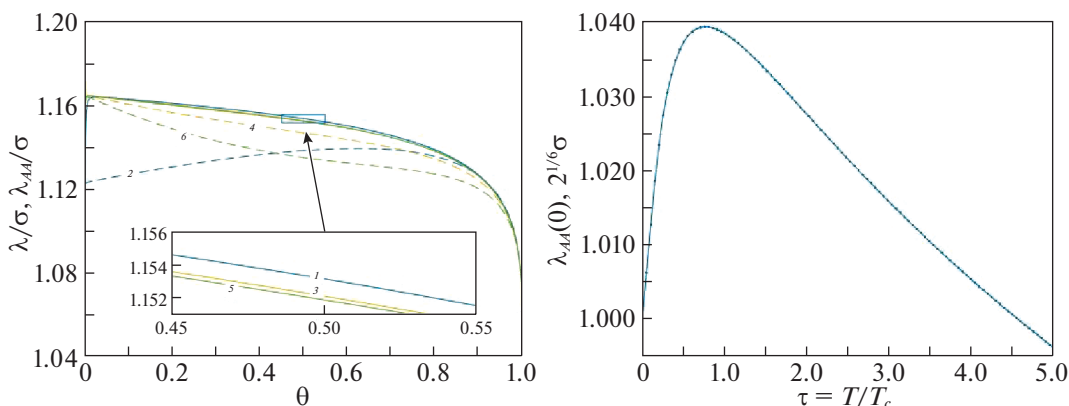


Рис. 1. Концентрационные зависимости (а) связи λ_{AA} (сплошные кривые) между ближайшими молекулами и средним параметром решетки λ (пунктирные кривые) для $\tau = 1.15$. Кривые 1, 3, 5 соответствуют значениям λ_{AA} при: постоянном значении $\lambda_{VV}(\theta) = 2^{1/6}\sigma(l)$; при переменных значениях $\lambda_{VV}(\theta) = \lambda_{AA}(\theta)(1 - \eta\theta)$ для $\eta = 0.02$ и 0.06 (3 и 5). На вставке показаны кривые в увеличенном виде. Средние значения параметра λ на кривых 2, 4, и 6 отвечают соответственно кривым 1, 3, 5. Температурная зависимость (б) нулевых значений $\lambda_{AA}(0)$, ось ординат в единицах λ_{dimer}

зано с dilatометрическими измерениями и/или молекулярными расчетами [35].

На рис. 1 а показаны типовые концентрационные зависимости параметров решетки λ_{AA} и λ (в единицах σ) для $\tau = 1.15$. Кривая 1 воспроизводит типовые кривые старых расчетов в работах [32, 33]. Постоянное значение $\lambda_{VV}(\theta)$ дает кривую для $\lambda_{AA}(\theta)$ без максимума, такой вид кривых был в старых работах при условии сохранения объема ячейки и вариации расстояний между молекулами. Такое поведение кривых связано с высокой чувствительностью решения для величины $\lambda_{AA}(0)$ в области малых плотностей. Кривые 3 и 5 отвечают разным изменениям длин связей бивакансий при переменных длинах связей между молекулами. Средние значения параметра решетки λ очень слабо зависят от модели мягкости.

Предельные значения полученных кривых на рис. 1а отличают от традиционного представления о параметре решетки равном расстоянию между атомами димера при нулевой температуре $\lambda_{dimer} = 2^{1/6}\sigma$. Это факт был отмечен ранее в работах [32, 33], однако не был объяснен. Чтобы понять отличие между λ_{dimer} и $\lambda_{AA}(0)$ были рассмотрены температурные зависимости нулевых значений $\lambda_{AA}(0)$, полученные приравниванием давления по теореме вириала ($\beta P_{vir}V_0 = \theta - z\theta_{AA}r\partial\epsilon_{LD}(r)/\partial r/6$) [33] и давление расширения π в МРГ, равного химическому потенциалу вакансий в КХП [28, 36]: $\beta\pi V_0 = -\ln(\theta_V) - z\ln[\theta_{VV}/\theta_V^2]/2$, (рис. 1б). Кривая имеет максимум в области τ порядка $\tau = 0.8$. Отклонение от максимума приводит к сближению $\lambda_{AA}(0)$ с λ_{dimer} , которое реализуется при нулевой температуре ($T = 0$ К) $\tau = 0$ и $\tau = 4.5$ отвечающего высоким температурам – идеальному газу. Это означает,

что в широкой области температур кинетическая энергия поступательного движения частиц приводит к расширению решеточного параметра МРГ по сравнению с величиной λ_{dimer} , отвечающей минимуму потенциальной энергии димера.

На рис. 2 представлены значения безразмерного давления, отнесенного к единичному объему ячейки, отвечающие разным моделям мягкости решетки: жесткой решетке $\lambda = \text{const}$, мягкой решетке по схеме А и три варианта по схеме Б с $\eta = 0, 0.02$ и 0.06 . Отметим, что давления, рассчитанные по аналитической формуле КХП для жесткой и мягкой решеток, практически совпадают между собой и с величиной давления, рассчитанного по термодинамическому расчету мягкой решетки.

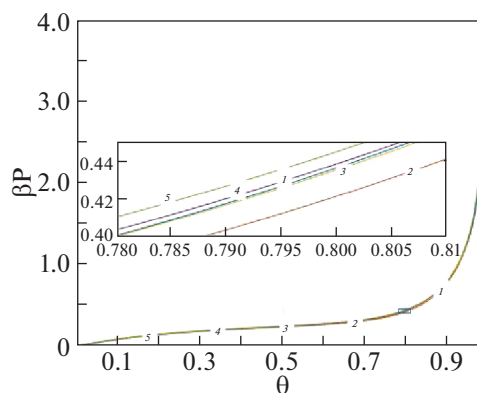


Рис. 2. Безразмерное давление для разных моделей мягкости при $\tau = 1.15$: 1 – жесткая решетка, 2 – схема расчета А, 3 – 5 – схема расчета Б при $\eta = 0, 0.02$ и 0.06 соответственно. На вставке демонстрируется ход кривых в более крупном масштабе.

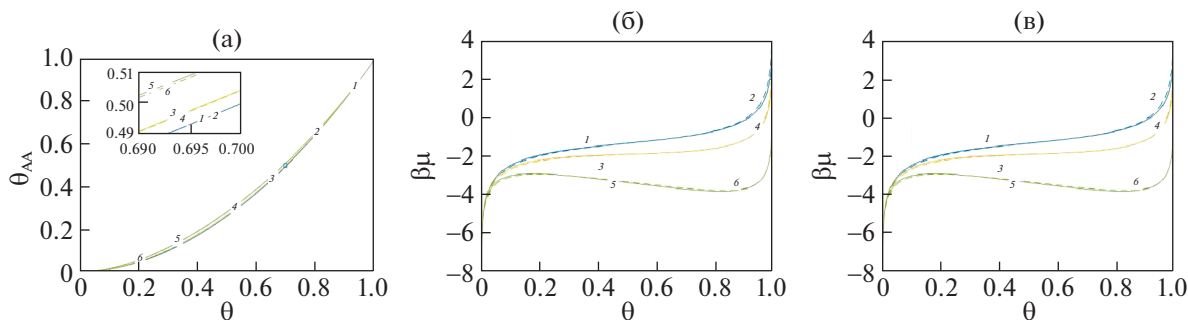


Рис. 3. Концентрационные зависимости парной ФР (а), изотермы (б) и свободной энергии (в) для трех температур: $\tau = 0.65$ (5, 6), 1.15 (3, 4), 1.65 (1, 2) для жесткой (1, 3, 5) и мягкой (2, 4, 6 – пунктир) решеток.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ С МЯГКОЙ РЕШЕТКОЙ

Рассчитанные концентрационные зависимости парных ФР, изотерм и свободной энергии при трех температурах $\tau = 0.65, 1.15, 1.65$, показаны на рис. 3. Все кривые относятся к двум вариантам расчетов для жесткой (1, 3, 5) и мягкой (2, 4, 6) решеток – в данном масштабе они практически совпадают за исключением свободной энергии (рис. 3в) при больших плотностях. Модели мягкости практически не влияют на поведение кривых для парных ФР (рис. 3а) и изотерм (рис. 3б).

Температура $\tau = 1.65$ относится к далекой сверхкритической области, в которой слабо проявляются межмолекулярные взаимодействия, $\tau = 1.15$ немного превышает критическую температуру, и $\tau = 0.65$ относится к нижней части области подкритических температур. Указанные тенденции влияния модели мягкости реализуются в широкой области парожидкостных систем для парных ФР и изотерм.

Для свободной энергии более детальный анализ представлен на рис. 4 – даны разности значений свободных энергий $\Delta F = F_{ther} - F_{QCA}$, рассчитанных по формулам КХП на жесткой (пунктирные линии) и мягкой (сплошные линии) решетках относительно расчета по термодинамическому определению величины F . Поле 4а отвечает $\tau = 1.15$, а поля 4б и 4в отвечают соответственно полям $\tau = 0.65$ (подкритическая температура) и $\tau = 1.65$ (сверхкритическая температура). Эти кривые наглядно демонстрируют температурные зависимости изменения отличий для разных способов расчета свободной энергии.

На рис. 4а показаны разности свободных энергий относящиеся к разным моделям мягкости решетки: кривые соответствуют схеме А (кривые 1 и 2) и трех значениям для схемы Б $\eta = 0$ (кривые 3 и 4), 0.02 (кривые 5 и 6) и 0.06 (кривые 7 и 8). Сплошные кривые 1, 3, 5, 7 отвечают аналитической форме КХП для мягкой решетки, а пунктир-

ные кривые 2, 4, 6, 8 отвечают жесткой решетке. На полях б и в приведены расчеты разности свободных энергий при $\eta = 0.04$ (сплошные кривые 1 для мягкой и пунктирные кривые 2 для жесткой решетки).

Сопоставление масштаба осей ординат для трех полей рис. 4 по сравнению с рис. 3в показывает, что отличия достигают примерно одного–двух порядков. То есть в целом, анализ влияния модификации модели МРГ за счет учета мягкости решеточной структуры показывает, что за исключением области высоких плотностей, аналитические формулы КХП дают приемлемые значения различий величин свободной энергии по сравнению с величинами, получаемыми на основе термодинамических соотношений, в широком диапазоне температур.

УЧЕТ ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА И КОЛЕБАНИЙ НА ЖЕСТКОЙ РЕШЕТКЕ

В качестве второй модификации МРГ рассмотрен учет внутренних степеней свободы молекул на жесткой решетке. Эти модели описываются уравнениями [19, 30, 31]. В КХП все вклады соседей k равновероятны, это упрощает уравнения [30] на молекулярные ФР в КХП, определяющие химический потенциал. Уравнение на унарные ФР

$$\beta P_A / Q_A^0 = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A} \sum_{k=0}^z C_z^k \frac{\Lambda_A(k) E_A(k)}{Q_A(k)}, \quad (7)$$

$$E_A(k) = [E_{AA}]^{k_{AA}} [E_{AV}]^{z-k_{AA}},$$

и уравнения на парные ФР

$$\theta_{BA} = \theta_{AA} \exp(-\beta \epsilon_{AA}) \times \sum_{k=0}^{z-1} C_{z-1}^k \frac{Q_A^0 \Lambda_A(k+1) E_A(k+1)}{\beta P_A Q_A(k+1)}, \quad (8)$$

где P_A – парциальное давление молекул А в термостате, Q_A^0 – статсумма частиц А в идеальном газе

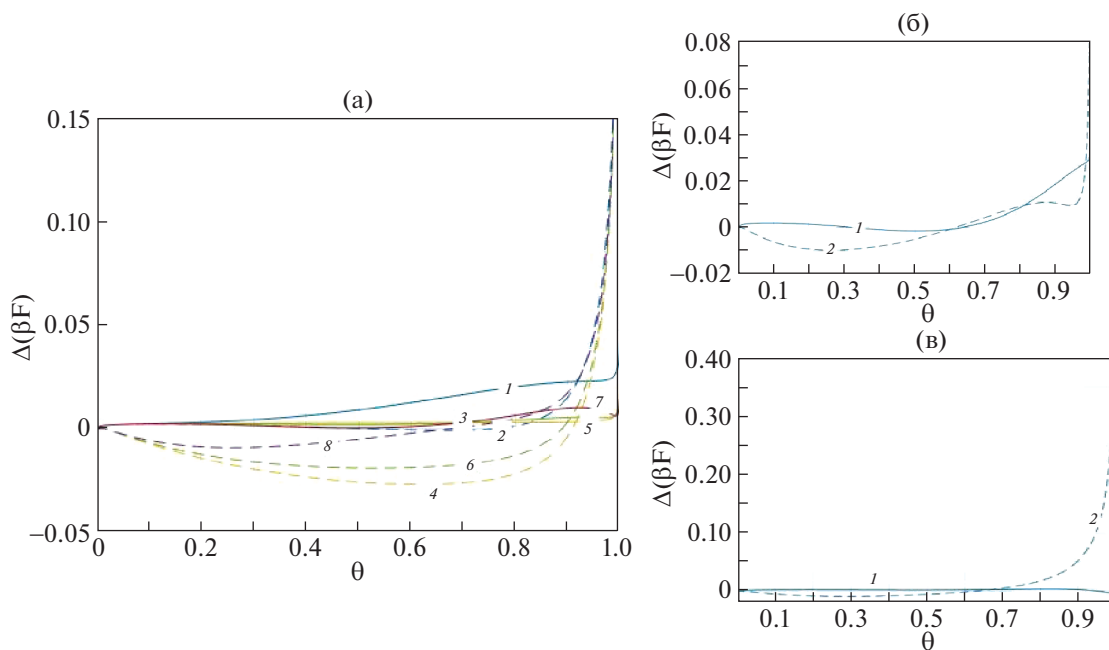


Рис. 4. Разности значений свободных энергий, рассчитанных по формулам КХП на жесткой (пунктирные линии) и мягкой (сплошные линии) решетках относительно расчета по термодинамическому определению величины F для трех температур: $\tau = 1.15$ (а), 0.65 (б), 1.65 (в). Пояснения в тексте.

термостата. Сомножители $E_{Aj}(k) = \exp(-\beta \epsilon_{Aj})$ отражают присутствие соседей j в конфигурационном интеграле, в поле которых реализуются внутренние движения центральной частицы А; ϵ_{Aj} отражает парный потенциал взаимодействия центральной частицы А для кластера (k) со своими соседями j . Как и выше, энергии взаимодействия частиц с вакансиями равны нулю $\epsilon_{iV} = \epsilon_{VV} = 0$. Символ (k) означает, что в первой к.с. сфере центральной частицы А находится ровно k частиц А, вес конфигурации равен коэффициенту C_z^k , где $C_z^k = z! / (k!(z - k)!)$ – число сочетаний из z по k . Функция $\Lambda_A(k)$ представляет собой условную кластерную функцию распределения порядка $(1 + z)$: $\Lambda_A(k) = \theta_A(k) / \theta_A$, в КХП имеем $\theta_A(k) = \theta_A [t_{AA}]^k [t_{AV}]^{z-k}$ [10], где $t_{ij} = \theta_{ij} / \theta_i$, θ_{ij} – вероятность нахождения на соседних узлах двух частиц i и j ; условия нормировки на унарные и парные ФР имеют вид $\sum_{j=1}^s \theta_{ij} = \theta_i$ и $\theta_A + \theta_V = 1$.

Для частиц А выделены поступательное и колебательные движения: $Q_A(k) = Q_A^{tr}(k) Q_A^{vib}(k)$. Статистические суммы отдельных вкладов зависят от средних значений чисел степеней свободы $b_A^{type}(k)$ для каждого из типов движения (индекс *type* указывает на тип движения) так, что $b_A^{tr}(k) + b_A^{vib}(k) = 3$ (здесь опущены вращения ассоциата – центральной частицы и ее k соседей) [31]. Исключенный

объем за счет блокировки соседними частицами определен в работах [20, 30, 31]. В данной работе в $Q_A^{tr}(k)$ использовался прямой расчет объема ячейки, блокированной соседями, по методу разбиения объема на микроячейки как в работе по континуальному описанию распределения молекул в ячейке (см. работу авторов в этом журнале за 2020 год). Колебательные движения в $Q_A^{vib}(k)$ определены в работах [20, 31]. Оба вида движения, входящих в статсумму $Q_A(k)$, влияют на локальную изотерму (7) и на все другие равновесные характеристики при любых плотностях.

Выражение для свободной энергии в данной модели записывается в виде

$$F = \sum_{i=A}^V \theta_i (v_i(ef) + kT \ln \theta_i) + \frac{kTz}{2} \sum_{j=A}^V [\theta_{ij} \ln \hat{\theta}_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)], \tag{9}$$

где $v_i(ef) = \sum_k v_i(k) C_z^k \Lambda_i(k)$, $v_i(k) = -k_B T \ln(Q_i(k))$ – эффективный кинетический вклад частицы i в свободную энергию. Для вакансии вклад $v_V(k)$ равен нулю. Формула (9) отражает внутренние движения молекул в ячейках при сохранении парного потенциала взаимодействия между молекулами.

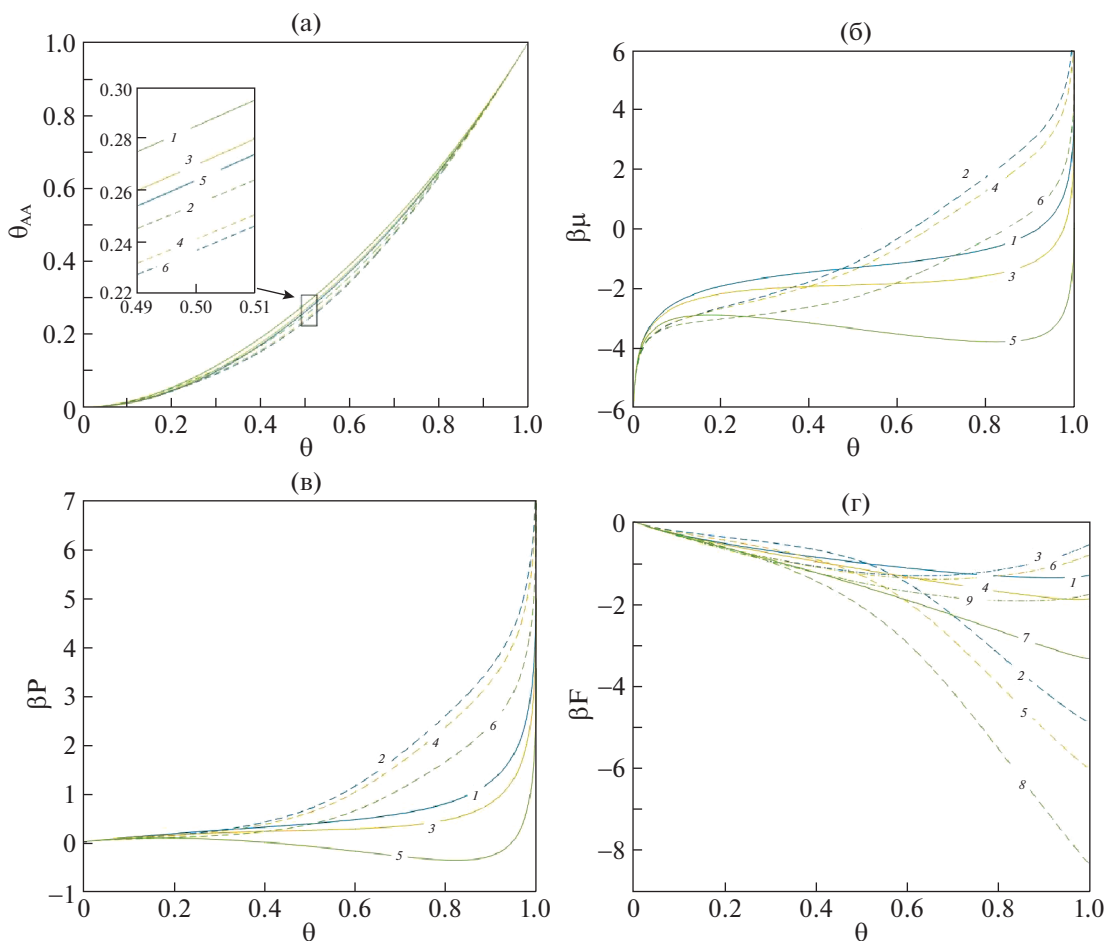


Рис. 5. Концентрационные зависимости флюида с учетом влияния исключенного объема и колебаний на жесткой решетке для трех температур $\tau = 0.65, 1.15, 1.65$ для парных ФР (а), изотерм (б), давления (в) и свободной энергии (г). Пояснения в тексте.

Как и выше ($d = 3, z = 12$), рассмотрены термодинамические характеристики: парные ФР (рис. 5а), изотермы (рис. 5б), давления (рис. 5в) и свободные энергии системы (поле 5г) при зафиксированных соотношениях вкладов $Q_A^{tr}(k)$ и $Q_A^{vib}(k)$ и тех же трех температурах $\tau = 0.65, 1.15, 1.65$. Для сравнения на всех полях приводятся характеристики, отвечающие рассмотренному выше случаю учета только трансляционного движения без учета исключенного объема и колебаний. Сплошные линии (1, 3, 5) отвечают расчетам без учета исключенного объема и колебаний, а пунктирные линии (2, 4, 6) – с учетом учета исключенного объема и колебаний при $\tau = 0.65$ (5, 6), 1.15 (3, 4), 1.65 (1, 2).

Для свободной энергии дополнительно сопоставлены кривые (номера 1, 4, 7 на поле 5г) для аналитического выражения в КХП и для расчета F по термодинамическому определению (4), (5) (на жесткой решетке формула (6) не используется). Кривые 2, 5, 8 отвечают расчету по формуле (9), а

кривые 3, 6, 9 отвечают расчету по термодинамическому способу (4) и (5).

В рассматриваемой модели флюида концентрационные зависимости парных ФР относительно слабо меняются с температурой – их значения для моделей с учетом только трансляций и с полным учетом внутренних движений достаточно близки друг к другу.

Для кривых изотерм (поле б) учет внутренних движений (исключенного объема и колебаний) достаточно сильно влияет на ход кривых. Этот факт хорошо известен [20]. Так кривая 5 из немонотонной, характерной для двухфазной системы, становится монотонной. Соответственно смещают к более высоким значениям химпотенциала кривые для двух других температур $\tau = 1.15$ и 1.65. Аналогичное поведение демонстрируют и кривые для давления на поле (в).

Кривые для свободной энергии в случае одного трансляционного движения (1, 4, 7) без учета исключенного объема и колебаний совпадают с

вариантом для жесткой решетки, рассмотренным выше вместе с мягкой решеткой, как в случае использования аналитического выражения КХП и термодинамического способа расчета. При наличии учета внутренних движений с моделями исключенного объема и колебаний кривые (2 и 3), (5 и 6), (8 и 9) для разных температур резко отличаются друг от друга. Это демонстрирует, что различие между разными способами расчета свободной энергии при одинаковых молекулярных распределениях может сильно влиять на значения свободной энергии.

В определенном смысле данный пример является показательным — он дает завышенные значения отличий между двумя способами расчетов F , так как для учета колебаний требуется учет мягкости решетки. В отсутствие мягкости решетки, получаемые частоты могут сильно отличаться от частот системы, находящейся в равновесии, в силу искусственного априорного задания величины параметра жесткой решетки, вместо требуемого по теории условия равновесного ее состояния. Этот пример с существенным отличием между двумя способами расчета свободной энергии показательен также тем, что демонстрирует суть проблемы нахождения F только на основании молекулярных ФР без контроля за состоянием строго равновесия.

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решеточная структура МРГ позволяет использовать оба метода (статсумм и КФ), что использованы в данной работе для анализа методов расчета свободной энергии на основе метода КФ для МРГ в версии КП и через термодинамическое определение F . Это позволило рассмотреть указанную проблему в более широкой постановке вопроса, чем в работе [15].

Оба типа моделей указывают на возможность неоднозначности расчета F при использовании молекулярных ФР в аналитических формулах КХП — они не являются полностью эквивалентными с расчетом через термодинамическое определение F .

Получено, что в обе модификации модели флюида приводят к отличиям между двумя указанными способами расчета свободной энергии, которые увеличиваются по мере увеличения плотности системы. Это различие наглядно проявляется при высоких значениях плотности, а также на концентрационной зависимости давления. При малых вкладах модификаций моделей аналитическое выражение для КХП дает приемлемую оценку значений F . Расчет для модели с исключенным объемом и колебаниями на жесткой решетке показал сильное отличие аналитики КХП и интегрального способа расчета из-за невя-

ного влияния неравновесности (т.е. важным является физическая корректность модели). Необходимость использования термодинамического определения величины свободной энергии $F = F(\mu)$ распространяется на совместное использование модификаций по учету мягкости решетки и внутренних движений молекул.

Знание F и точное его определение требуется не только для описания экспериментальных данных, но и для прогнозов, а также для расчета поверхностного натяжения двухфазных систем как избыточной величины F . Поэтому рассмотренный вопрос является общим для статистической термодинамики при использовании любых молекулярных моделей. Проблема анализа учета модификаций МРГ показала ограниченность использования аналитических выражений КХП, и необходимость контроля за их применением при расчетах величин F . Здесь анализ выполнен для связи между F и μ . Аналогичным образом можно анализировать связи F и внутренней энергии U (т.е. между первичными и вторичными ТФ по связи с молекулярными ФР). Полученный вывод в полной мере относится и к теории ИУ жидкого состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
3. Путилов К.А. Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
4. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. Химия. 1970. 140 с.
5. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: изд-во МГУ, 1987. 192 с.
6. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика, М.: изд-во иностр. лит., 1949. (Fowler R.H., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, London, 1939)
7. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия, М.: изд-во иностр. лит., 1962. Кн. 2. 1148 с.
8. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория равновесных систем: Статистическая физика: Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.
9. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
10. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
11. Ursell H.D. // Proc. Camb. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.

12. *Майер Дж., Генперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир, 1980.
13. *Хир К.* Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М.: Мир, 1976. 600 с.
14. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
15. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
16. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979.
17. *Мартынов Г.А.* Классическая статистическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
18. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
19. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
20. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
21. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Физика металлов и металловед. 1967. Т. 23. С. 193, 999.
22. *Тябликов С.В., Федянин В.К.* // Там же. 1968. Т. 26. № 4. С. 589.
23. *Федянин В.К.* Метод корреляционных функций в модели Изинга. Тарту: Тарт. универ. 1971. 71 с.
24. *Федянин В.К.* // Статистическая физика и квантовая теория поля. М.: Наука, 1973. С. 238.
25. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
26. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
27. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Sci. 1990. V. 34. P. 1–236.
28. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
29. *Кузьмин В.Л.* // Теор. и математ. физика. 1976. Т. 28. С. 389.
30. *Товбин Ю.К., Сенявин М.М., Жидкова Л.К.* // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 2. С. 304.
31. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2021. Т. 95. № 9. С. 1304.
32. *Henderson D.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 37. № 3. P. 631.
33. *Баталин О.Ю., Товбин Ю.К., Федянин В.К.* // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 12. С. 3020.
34. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2006. Т. 2006, Т. 80. № 10. С. 1753.
35. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 368 с.
36. *Смирнова Н.А.* Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 336 с.