

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.77

АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ
ПАРОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ

© 2023 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а,*}

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: tovbin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2022 г.

После доработки 13.08.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Проведен численный анализ термодинамического определения поверхностного натяжения (ПН) парожидкостной бинарной смеси и межфазного натяжения (МН) между двумя жидкими фазами как избыточной величины свободной энергии ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз. Расчет проведен в простейшем варианте модели решеточного газа (МРГ) при учете взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении. Каждый узел двухкомпонентной смеси в МРГ системы может быть занят компонентами смеси А + В и вакансией V. Сопоставлены два основных способа расчета ПН, которые выражаются через разные парциальные вклады M_q^i в избыточную свободную энергию ΔF (здесь $i = A, B, V$ – вакансии, $1 \leq q \leq k$, q – номер монослоя внутри границы, k – ее ширина), а также сопоставлены расчеты ПН и МН как избыточной величины свободной энергии ΔF для решеточной модели без присутствия вакансий. Получена неоднозначность значений ПН и МН в зависимости от вида функций M_q^i при расчете температурной зависимости для плоской границы и для зависимости ПН и МН от размера капли при фиксированной температуре. Обсуждается роль вакансий в МРГ как основной механической характеристики системы в МРГ при условии строгого фазового равновесия по трем частным равновесиям (механического, энергетического и химического).

Ключевые слова: двухкомпонентные двухфазные системы, межфазное натяжение, поверхностное натяжение, система пар–жидкость, система жидкость–жидкость, модель решеточного газа, квазихимическое приближение, малые системы

DOI: 10.31857/S0044453723030317, **EDN:** EBANWV

В работе [1] был проведен численный анализ общепринятого утверждения классической термодинамики Гиббса [2–9], что поверхностное натяжение (ПН) двух фаз рассчитывается на основе разности свободных энергий ΔF для системы, содержащей границу раздела этих фаз и исходных однородных фаз, продленных до разделяющей поверхности, к которой собственно и относится искомая величина ПН. Такая формулировка по своему смыслу означает, что ПН, как и свободная энергия, является термодинамической функцией, которая зависит только от начального и конечного состояния изучаемой системы. Однако, анализ расчетов [1] в работе [10] показал, что изложенная формулировка является необходимым, но не достаточным условием для расчета величин ПН. Суть отличия заключается в том, что ПН является (дополнительной к объемному давлению) механической характеристикой двухфазной си-

стемы, поэтому возможно введение таких определений разностей свободных энергий ΔF , которые при идентичности состояния объемных фаз системы и ее концентрационного профиля внутри границы раздела фаз приводят к неоднозначности рассчитываемых величин ПН. Очевидно, что с точки зрения экспериментального измерения характеристик системы данное отличие не играет роли, но при проведении моделирования ПН необходимо учитывать ее механическую природу, чтобы они были явно отражены используемыми в модели решеточного газа (МРГ) определениями ПН, как разности ΔF .

Расчеты [1] и анализ [10] были проведены для однокомпонентных систем на основе МРГ с жесткой решеточной структурой (компонентами системы являлись частицы А и вакансии). В общем случае специфика механических характеристик может отражаться в МРГ через присутствие

вакансий (как основной фактор) и через деформации связей решеточной структуры (если решеточная структура не является жесткой).

В данной работе продолжен анализ вакансионного фактора в МРГ, отражающего механические свойства бинарной смеси компонентов А и В, путем сопоставления его влияния на значения ПН при явном учете вакансий V в решеточной системе МРГ (A + B + V), когда число компонентов решеточной системы равно $s = 3$ по сравнению с решеточной моделью, включающей в себя компоненты A + B в отсутствие вакансий ($s = 2$).

Последний вопрос важен при моделировании поверхностных характеристик (межфазных натяжений (МН)) в МРГ на межфазных границах бинарных смесей, когда для границ двух плотных фаз считают возможным не учитывать явно присутствие вакансий, как это делается при использовании моделей МРГ, изложенных в работах [11–16] и им аналогичных.

Сравнение в данной работе проводится для концентрационных профилей, температурной и размерной зависимостей ширины переходной области и для температурной и размерной зависимостей ПН и межфазных натяжений (МН), когда речь идет о границе между двумя плотными фазами.

Поверхностное и/или межфазное натяжение (ПН/МН) по Гиббсу определяется как избыточная свободная энергия ΔF двухфазной системы с учетом и без учета наличия границы раздела фаз [2–9]. Стартуя с общих термодинамических определений для свободной энергии Гельмгольца (F) и Гиббса (G): $F = G - PV_{\text{sys}}$, и $G = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i$, где P – давление и V_{sys} – объем системы, μ_i и N_i – химический потенциал и число молекул компонента i смеси, состоящей из s_c сортов молекул, запишем

$$F = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i - PV_{\text{sys}}. \quad (1)$$

Тогда избыток свободной энергии на границе определяется как $\Delta F = F - F_\alpha - F_\beta = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Delta N_i + \sigma A$, где F_α и F_β – свободные энергии однородных областей жидкой (α) и паровой (β) фаз, ΔN_i – избыток компонента i на границе, σ и A – ПН и площадь границы раздела фаз. Выражения для F_α и F_β имеют вид аналогичный (1), с характеристиками, относящимися к фазе пара и жидкости.

Условие $\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i \Delta n_i = 0$ определяет положение эквимолекулярной разделяющей поверхности, к которой относится величина ПН

$$\sigma = \Delta F/A. \quad (2)$$

В работах [17, 18] был предложен строго равновесный способ расчета ПН на основе определения Гиббса, который исключает появление метастабильных капель. Этот способ качественно отличается от классического термодинамического определения ПН [2–9] тем, что на переходную область переносится требование выполнения соотношения для времен релаксаций процессов переноса импульса и массы, которые отсутствуют в классической термодинамике (оперирующей уравнением Лапласа для искривленных границ) и в статистической термодинамике (интегральные уравнения и метод МД) [3, 7, 19–22]. Эта специфика приводит при расчете ПН к использованию средних величин локальных химпотенциалов и давлений внутри локальных областей границы, а не их тензорных компонентов.

Численный анализ проводится на основе, так называемой, модели решеточного газа (МРГ) [23–25]. МРГ является наиболее распространенной при исследовании фазовых состояний веществ и с ее помощью получены наиболее важные результаты по теории фазовых переходов, включая критические области парожидкостной системы [23–32]. В МРГ выражение для свободной энергии (1) в объемной фазе записывается в виде $F = \sum_{i=1}^s \mu_i N_i$, где свободные ячейки (вакансии) являются частицами сорта $i = s$, ($\mu_s = -PV_0$, т.к. $V_s = v_0 N$, v_0 – объем ячейки) и они отражают объем системы, не блокированный реальными молекулами сорта $1 \leq i \leq s_c = s - 1$; $N = \sum_{i=1}^s N_i$. Уравнение (1) переписывается (в нормированном виде на один узел системы) как

$$F/N = \sum_{i=1}^s \mu_i \theta_i, \quad (3)$$

здесь θ_i – мольная доля частиц компонента i решеточной системы в однородной фазе. По аналогии с выражением (1) выражение (3) отвечает химическому потенциалу компонента решеточной структуры, где введен химпотенциал вакансий μ_s .

Граница раздела фаз представляет собой промежуточную область между сосуществующими фазами пара и жидкости с переменной плотностью вещества, описываемой в рамках слоевых распределений молекул. Т.е. это область с неоднородным распределением компонентов в пространстве. В работах [16, 33] получено, что в нормированном виде свободная энергия переходной области в МРГ может быть записана как

$$F/N = \sum_{q=1}^k \sum_{i=1}^s M_q^i(k) \theta_q^i, \quad (4)$$

где число узлов N относится к переходной области, состоящей из k монослоев, $1 \leq q \leq k$. Величи-

ны $M_q^i(k)$ в (4) характеризуют вклады компонентов i в монослой q в свободную энергию объемной фазы и этих же компонентов в локально неоднородных областях q границы, через которые идет расчет ПН. Формула (4) отличается от аналогичного выражения в работе [1] числом компонентов.

В данной работе величина $k = 1$ и 2 , где $k = 1$ — отвечает выражению, полученному перегруппировкой слагаемых выражения для F с парным потенциалом взаимодействия [16], $k = 2$ — относится к производной от свободной энергии по числу вакансий или переменному числу узлов типа q [33]. Два значения k соответствуют минимальному числу неоднозначного определения ПН/МН. Другие варианты вкладов k из [1, 10] для двухкомпонентной системы не обсуждаются, так как они также не отвечают величинам ПН.

Структурная модель переходной области жидкость—пар [9, 34, 35]. Рассматривается система, состоящая из капли сферической формы радиуса R и окружающим паром как аналог равновесной двухфазной системы при данной температуре T . Переходная область разделяется на ячейки со стороной λ (λ — среднее расстояние между молекулами в жидкой фазе) и объемом $v_0 = \lambda^3$. В переходной области между фазами выделяются монослои (сферические или кубические в зависимости от выбранной модели). Эти слои нумеруются индексом q , где q — номер узла, относящийся к рассматриваемому монослою, $1 \leq q \leq k$, здесь k — ширина переходной области плюс по одному монослою от объемных фаз ($q = 1$ отвечает жидкости и $q = k$ отвечает пару).

Каждый тип узлов из монослоя q представлен соответствующим M_q числом узлов и составляет долю f_q от общего числа узлов M в переходной области: $f_q = M_q/M$ или $\sum_{q=2}^{k-1} f_q = 1$ (здесь в сумму не включены типы узлов $q = 1$ и k , относящиеся к фазам жидкости и пара соответственно). Число узлов q в соответствующем сферическом монослое q с радиусом кривизны R_q равно $M_q = 4\pi R_q^2$.

Каждый узел системы q имеет всего z число связей с окружающими узлами, т.е. имеет z число ближайших соседей. Число связей одного узла типа q с узлами типа p для сферической поверхности обозначим как $z_{qp}(R_q)$, для них выполняется условие баланса: $\sum_p z_{qp}(R_q) = z$.

Числа связей узла из сферического монослоя q с радиусом кривизны R_q с узлами из того же моно-

слоя $p = q$ и из соседних монослоев $p = q \pm 1$ рассчитываются через выражения:

$$\begin{aligned} z_{qq-1}(R_q) &= z_{qq\pm 1}^0(1 - 1/R_q), \\ z_{qq+1}(R_q) &= z_{qq\pm 1}^0(1 + 1/R_q), \\ z_{qq}(R_q) &= z - z_{qq-1}(R_q) - z_{qq+1}(R_q), \end{aligned} \tag{5}$$

где z_{qp}^0 — числа пар на макроскопической плоской границе раздела фаз: $z_{qq}^0 = 4$ и $z_{qq\pm 1}^0 = 1$ при $z = 6$ (в формуле (5) для $z_{qq-1}(R_q)$ работы [1] отсутствует круглая скобка). Для больших радиусов R_q выписанные уравнения переходят в уравнения для плоской границы.

Система уравнений на концентрационный профиль компонентов смеси [9, 34, 35]. Система уравнений на концентрационный профиль в квазихимическом приближении (КХП) учета межчастичных взаимодействий строится из условия равенства химического потенциала μ_q^i частиц $i = A$ и B во всех узлах q переходной области между паром и жидкостью. Плотность θ_q^i компонента смеси i в узлах типа q границы раздела фаз описывается в КХП следующей системой уравнений

$$\begin{aligned} a_q^i P^i &= \theta_q^i \Lambda_q^i / \theta_q^s, \\ \Lambda_q^i &= \prod_p \left[\prod_{j=1}^s t_{qp}^{ij} \exp[\beta(\epsilon^{sj} - \epsilon^{ij})] \right]^{z_{qp}(R)}. \end{aligned} \tag{6}$$

Величины $a_q^i P^i$ фиксируют значения химических потенциалов компонентов i в разных узлах заданного типа q . Для объемной фазы величина a_q^i (представляющая собой постоянную удерживания решеточной системой или аналог коэффициента Генри в адсорбции), определяется как отношение $a_q^i = F_q^i / F_i^0$ статсумм молекулы в решеточной структуре (F_q^i) и в объемной фазе (F_i^0). В настоящей работе величина a_q^i не зависит от типа узла q : $a_q^i = a_0^i$. Здесь Λ_q^i — функция неидеальности в КХП, зависящая от размера капли R ; $\beta = (R_B T)^{-1}$; R_B — газовая постоянная; P^i — давление компонента i ; t_{qp}^{ij} — условная вероятность нахождения молекулы сорта j в узле типа p рядом с частицей i в узле типа q ; ϵ^{ij} — энергия взаимодействия частиц сорта i и j , описываемая потенциальной функцией Леннард-Джонса: $\epsilon^{ij} = 4\epsilon_{ij}^0 \{ (\sigma_{ij}/r_{qp})^{12} - (\sigma_{ij}/r_{qp})^6 \}$, где σ_{ij} и ϵ_{ij}^0 — параметры, характеризующие расстояние между твердыми несжимаемыми сферами молекул сорта i и j и глубину потенциальной ямы соответственно. Символ s относится к вакансиям; взаимодействия

компонентов с вакансиями равны нулю $\varepsilon^{sj} = \varepsilon^{is} = 0$.

Решение системы (6) предполагает использование нормировочных связей на унарные ($\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$) и парные $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$ функции.

По концентрационному профилю (6) рассчитывается ПН/МН согласно одному из следующих определений:

$$A\sigma = \frac{1}{f_{q^*}} \sum_{i=1}^s \sum_q f_q (M_q^i(1) - M_{(\text{bulk})}^i(1)) \theta_q^i, \quad (7)$$

$$A\sigma = \frac{1}{f_{q^*}} \sum_q f_q (M_q^i(2) - M_{(\text{bulk})}^i(2)), \quad (8)$$

где A – площадь поверхности ячейки решеточно-го газа; f_q и f_p – доля узлов типа q и узлов, лежащих на реперной поверхности q^* , соответственно от всех узлов переходной области; функции $M_q^i(k)$, $k = 1, 2$, определяются как:

$$M_q^i(1) = v_q^i + kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_p z_{qp} \ln \frac{\hat{\theta}_{qp}^{ii} \hat{\theta}_{qp}^{ik}}{(\theta_q^i)^2 \theta_{qp}^{ki}}, \quad (9)$$

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij} = \theta_{qp}^{ij} \exp(-\beta \varepsilon_{ij}),$$

$$M_q^V(2) = kT \ln \theta_q^i + \frac{kT}{2} \sum_p z_{qp} \ln \frac{\theta_{qp}^{ii}}{\theta_q^i \theta_p^i}. \quad (10)$$

Во втором определении (8) расчет ПН проводится для выбранного опорного компонента i (в нем отсутствует суммирование по сортам частиц как в выражении (7)). Будем ниже обозначать такие величины ПН/МН по формулам (8) как 2- i ($i = A, B, V$), а величины ПН/МН по формулам (7) как по первому определению.

В качестве реперной поверхности в модели сферической капли используем эквивалентную поверхность, лежащую в монослое q^* и определяемую для двухкомпонентной системы как

$$\sum_{i=A,B} \mu_i \left[\sum_{q \leq q^*} f_q (\theta_q^i - \theta_1^i) + \sum_{q > q^*} f_q (\theta_q^i - \theta_\kappa^i) \right] = 0, \quad (11)$$

где выражение для химпотенциала определяется как $\mu_i = \ln(a_0^i P_i) = M^i(1) - M^V(1)$. При $q \leq q^*$ находятся слои с повышенной плотностью, при $q > q^*$ – слои с пониженной плотностью.

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

В расчетах используется простейший вариант МРГ с учетом взаимодействия ближайших соседей в КХП на жесткой решеточной структуре с

числом соседей $z = 6$. Для простоты расчетов принято $a_q^i = 1$, означающее отсутствие внешнего потенциала.

Ширина границы раздела фаз (κ) и радиус равновесных капель (R) измеряется в единицах параметра решеточной структуры λ или в числах монослоев, где $\lambda = 2^{1/6} \rho$ – среднее расстояние в плотной фазе, на котором лежит потенциальный минимум (в метрах), ρ – расстояние между соседними центрами частиц. То есть κ и R являются безразмерными величинами.

Рассчитанные величины ПН и МН представлены в единицах σA [кал/моль]. Перевод к общепринятым единицам [мН/м] выглядит следующим образом: [кал/моль] = 4.187 [мН/м]/($\lambda^2 N_A$), где коэффициент 4.187 относится к переводу калорий в Джоули, $N_A = 6 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$ – число Авогадро.

Сравнения величин ПН было проведено на границах расслаивания для трех парожидкостных систем: 1) однокомпонентного Ar (при $\varepsilon^{AA} = 238$ кал/моль), $s = 2$, 2) однокомпонентного N₂ (при $\varepsilon^{BB} = 190$ кал/моль), $s = 2$, и 3) двухкомпонентной смеси Ar и N₂ (при перекрестном параметре $\varepsilon^{AB} = 213$ кал/моль), $s = 3$. Значения энергетических параметров соответствуют рекомендациям [36] (на их основе в работе [37] было получено описание экспериментальных данных по ПН). Здесь эти величины выбраны для анализа физического смысла определений ПН, как избытка свободной энергии, а не для количественного моделирования поверхностных свойств парожидкостных систем. В работе [37] также даны пояснения по технике проведения расчетов в двухкомпонентных системах, связанных с понижением размерности системы КХП уравнений, которые здесь не повторяются (см. также [25]).

Аналогичным образом, для анализа величин МН использовались модельные значения параметров двух плотных расслаивающихся фаз. Сравнение величин МН на границе двух модельных жидкостей проводилось: 4) без учета наличия вакансий ($s = 2$) и 5) в присутствии вакансий ($s = 3$) по определениям 1, 2-A, 2-B и 2-V. Для наглядности, чтобы все величины находились в одном масштабе величин условно принято, что две модельные расслаивающиеся жидкости имеют собственные параметры аналогичные параметрам Ar и N₂ при перекрестном параметре $\varepsilon^{AB} = 107$ кал/моль (что примерно в два раза меньше, чем оценка для реальных компонентов Ar и N₂).

Все расчеты проведены для двух приведенных температур $\tau = T/T_{cr} = 0.7$ и 0.85, где T_{cr} – критическая температура рассматриваемой системы.

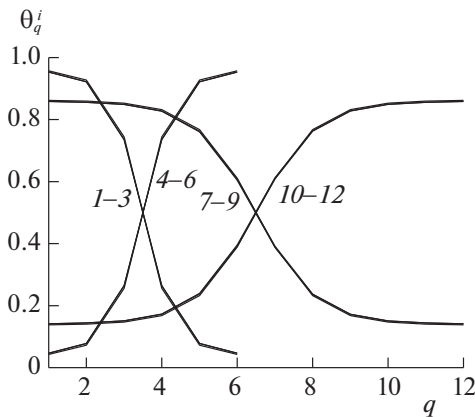


Рис. 1. Профили плотности в переходной области с плоской границей раздела фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Система уравнений (6) для объемной однородной фазы переходит в уравнения расслаивающихся сосуществующих фаз. Объемные значения сосуществующих фаз служат граничными условиями при расчете концентрационных профилей компонентов во всех рассмотренных системах [1, 37].

Из решения системы уравнений (6) на концентрационный профиль для плоской границы раздела фаз ($R \rightarrow \infty$) получены профили плотности компонентов $i, \theta_q^i, 1 \leq q \leq \kappa$.

На рис. 1 показаны профили плотности А (кривые 1, 2, 7, 8) и В (4, 5, 10, 11) для двух приведенных температур $\tau = 0.7$ (1, 2, 4, 5), 0.85 (7, 8, 10, 11). По оси абсцисс отложены номера монослоев q внутри переходной области границы: для высокой температуры ширина границы больше (она порядка 12 монослоев вместо 6 для низкой температуры). Компоненты А и В соответствуют системам при расслаивании жидкость–жидкость в си-

стеме без учета вакансий (1, 4, 7, 10) и с вакансиями (2, 5, 8, 11).

Также показаны профили суммарной плотности А и В (3, 9) и вакансий V (6, 12) при парожидкостном расслаивании в системе с компонентами А, В и вакансиями для тех же температур $\tau = 0.7$ (3, 6), 0.85 (9, 12).

Профили компонентов А и В при расслаивании жидкость–жидкость совпадают в системах с вакансиями и без. Это связано с малой плотностью вакансий в обеих фазах при расслаивании двух жидкостей. Эти же профили совпадают с профилями суммарной плотности А и В и вакансий V соответственно при парожидкостном расслаивании. (Для всех трех систем получено подобие профилей плотности при общем значении параметра взаимообмена $\omega_{AB} = \epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2 \epsilon^{AB}$.) В дальнейшем все расчеты по величинам ПН/МН проводились для одинаковых изотермических концентрационных плотностей.

На рис. 2 для плоской границы раздела фаз показаны профили плотности вакансий, $\theta_q^V, 1 \leq q \leq \kappa$, в системе расслаивания двух жидкостей при учете наличия вакансий для двух температур $\tau = 0.7$ (рис. 2а), 0.85 (рис. 2б).

Кривые показывают, что содержание вакансий в расслаивающейся системе двух жидкостей мало и плотность вакансий больше в той системе, в которой преобладает компонент с меньшей энергией взаимодействия (здесь это компонент В). Плотность вакансий в системе уменьшается с уменьшением температуры (как и в остальных системах А и В).

Таким образом, профили плотности компонентов во всех трех рассмотренных системах сопоставимы: в системах расслаивания двух жидкостей с вакансиями и без профили компонентов А и В совпадают с высокой точностью; в системе парожидкостного расслаивания профиль сум-

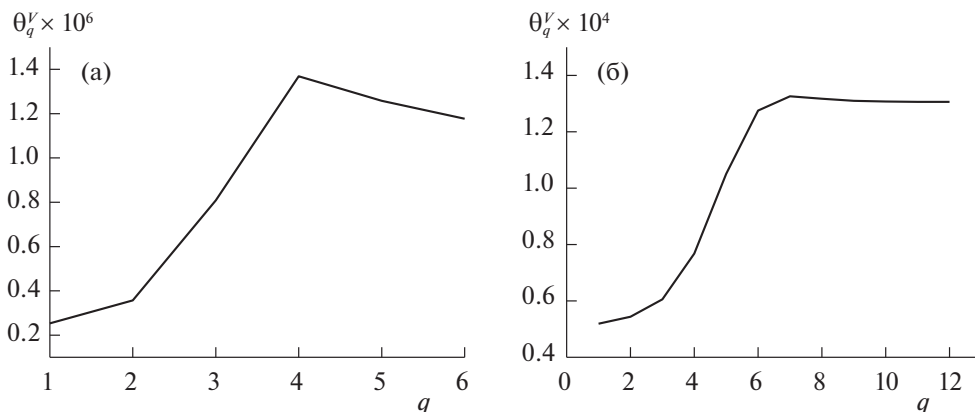


Рис. 2. Профили плотности вакансий в переходной области при $\tau = 0.7$ (а) и 0.85 (б).

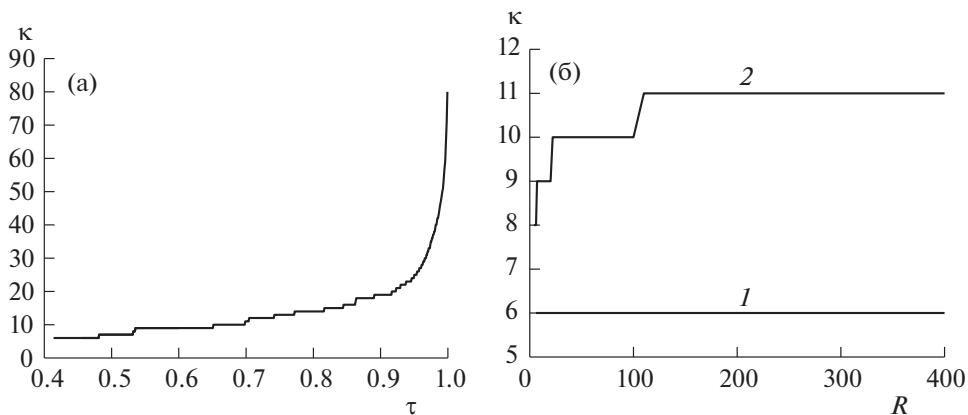


Рис. 3. Зависимости ширины переходной области а) с плоской границей раздела фаз от приведенной температуры и б) с искривленной границей фаз от радиуса капли R .

марной плотности A и B и профиль плотности вакансий V с высокой точностью совпадает с профилями плотности A и B соответственно в системе расслаивания жидкость–жидкость.

Ширина переходной области меняется с температурой и с уменьшением размера фазы. На рис. 3а показана зависимость ширины переходной области k с плоской границей раздела фаз от приведенной температуры τ . На рис. 3б показана зависимость ширины переходной области k капли от ее радиуса R при $\tau = 0.68$ (кривая 1) и 0.85 (2). Все кривые являются универсальными для всех систем как парожидкостного расслаивания, так и расслаивания жидкость–жидкость.

Получено, что ширина переходной области, согласно рис. 3а, уменьшается с уменьшением температуры и, согласно рис. 3б, уменьшается с уменьшением радиуса капли R .

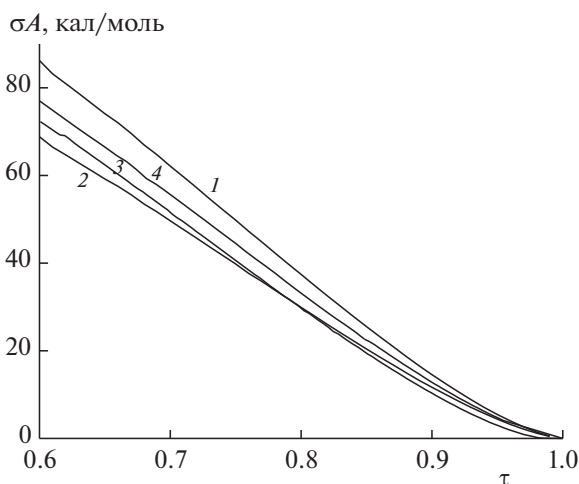


Рис. 4. Температурные зависимости ПН и МН.

По концентрационному профилю (6) рассчитывается ПН на границе парожидкостного расслаивания и МН на границе двух жидкостей, положение которых в переходной области определяется условием (11), по определениям с $k = 1$ (7) и $k = 2$ (8) для разных опорных компонента смеси A , B и V .

Плоские границы раздела фаз. На рис. 4 приведены температурные зависимости ПН жидкого Ag (кривая 1), жидкого N_2 (кривая 2) и смеси Ag и N_2 (кривая 3), а также МН на границе двух модельных жидкостей (кривая 4) с плоской границей раздела фаз.

На плоской границе все определения ПН/МН: 1-е и 2-е (2-V, 2-A и 2-B), совпадают. Также на плоской границе совпадают значения МН без учета вакансий и в их присутствии.

Согласно рис. 4 ПН/МН монотонно убывает с ростом температуры, уходя в ноль в критической точке. При $\tau = 0.6$ наибольшее ПН у Ag (кривая 1), наименьшее – у N_2 (кривая 2), а ПН смеси Ag и N_2 (кривая 3) и МН между двумя модельными смесями разного состава (кривая 4) занимают промежуточное положение.

Кривая 3 ПН смеси Ag и N_2 лежит рядом с кривой 2 для ПН N_2 , приближаясь к кривой 1 для Ag с уменьшением температуры, т.к. с уменьшением температуры в жидкой смеси Ag и N_2 увеличивается содержание компонента Ag с большим потенциальным минимумом, поэтому кривая 3 приближается к кривой 1.

Кривая 4 МН между модельными смесями лежит во всем диапазоне температур строго посередине между кривыми 1 и 2, так что $\sigma_A(4) = (\sigma_A(1) + \sigma_A(2))/2$. Это является прямым следствием того, что энергия системы с расслаиванием жидкостей $\omega = \epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2\epsilon^{AB} = 214$ кал/моль имеет промежуточное значение между $\epsilon^{AA} = 238$ кал/моль

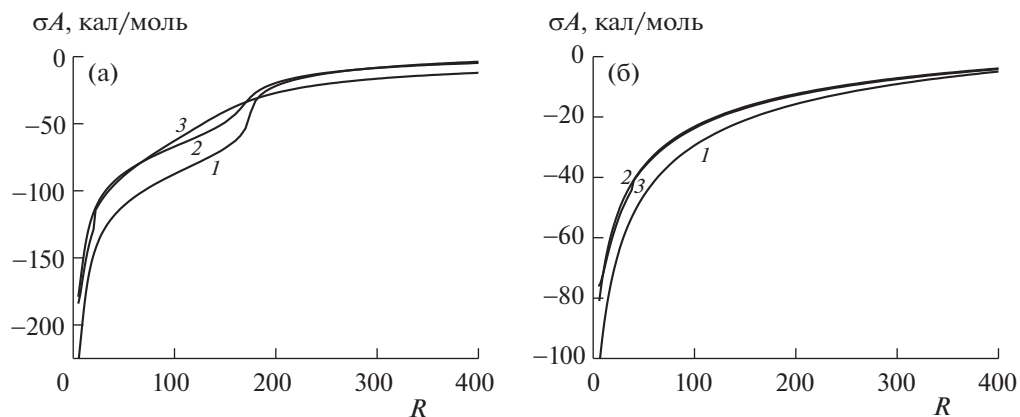


Рис. 5. Размерная зависимость ПН по 1-му определению.

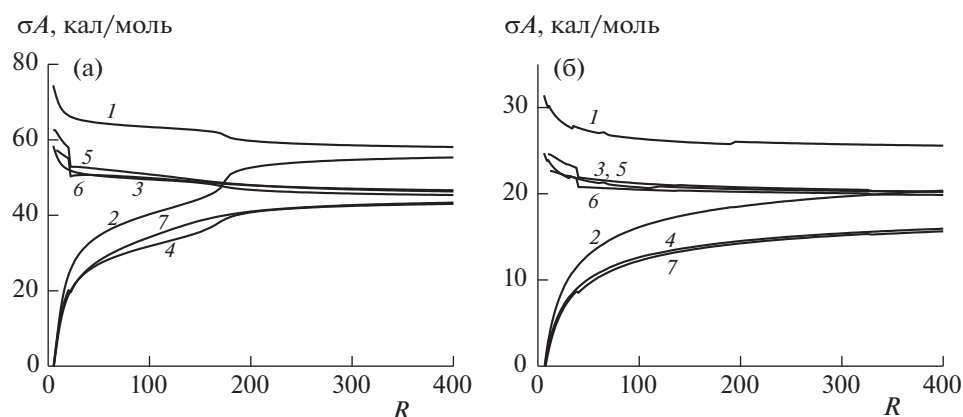


Рис. 6. Размерная зависимость ПН по 2-му определению.

и $\epsilon^{BB} = 190$ кал/моль. Угол наклона кривой 4 будет уменьшаться (увеличиваться) с ростом (уменьшением) параметра ϵ^{AB} .

Размерные зависимости сферических капель

Варьирование радиуса капли меняет числа $z_{qp}(R)$ (5), что изменяет концентрационный профиль и величины ПН/МН.

На рис. 5 показаны размерные зависимости ПН по 1-му определению жидкого Ag (кривая 1, $s = 2$), жидкого N_2 (кривая 2, $s = 2$) и смеси Ag и N_2 (кривая 3, $s = 3$) при $\tau = 0.7$ (рис. 5а) и 0.85 (рис. 5б).

Согласно рис. 5 ПН уменьшается с уменьшением R , причем в рассмотренном диапазоне R ПН по 1-му определению уходит в отрицательные значения. Такое же нефизическое поведение ПН отмечено в работе [1] для чистых жидкостей – оно подтверждается и для бинарных смесей.

При низких температурах (рис. 5а) наблюдаются скачки в изменении ПН при малых R , связанные с дискретным изменением ширины пере-

ходной области k . С понижением температуры эти скачки становятся более выраженными как в [1].

На рис. 6 показаны размерные зависимости ПН по 2-А и 2-V определениям жидкого Ag (кривые 1 и 2 соответственно, $s = 2$), по 2-B и 2-V определениям жидкого N_2 (кривые 3 и 4 соответственно, $s = 2$) и по 2-A, 2-B и 2-V определениям смеси Ag и N_2 (кривые 5–7 соответственно, $s = 3$) при $\tau = 0.7$ (рис. 6а) и 0.85 (рис. 6б).

Получено, что определения 2 с опорным компонентом V (кривые 2, 4 и 7) во всех трех системах дают убывание ПН с уменьшением R до нуля при некотором минимальном размере капли R^* . Такое поведение отвечает равновесным каплям и оно хорошо известно [9, 35]. В то же время определения 2 с опорным компонентом A (кривые 1, 5) и B (кривые 3, 6) дают рост ПН с уменьшением R , что свидетельствует о некорректности использования данных компонентов в качестве опорного.

Это показывает, что выбор опорного компонента влияет на размерные зависимости ПН: прямой учет вакансий во всех трех системах приводит

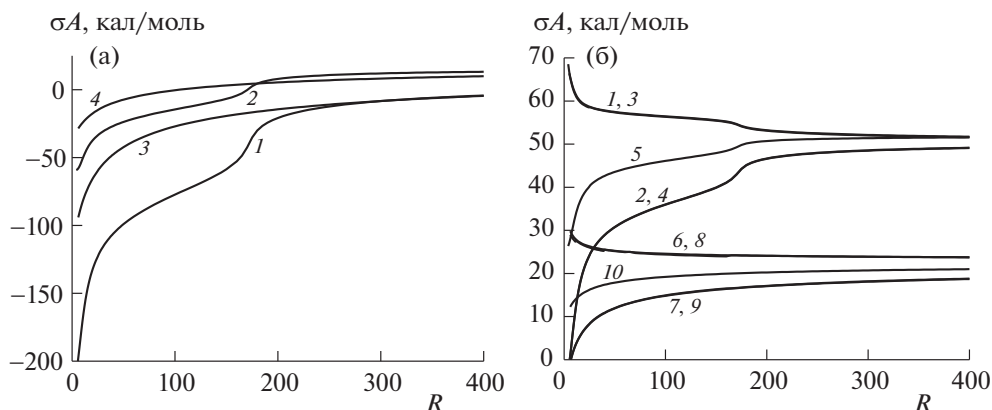


Рис. 7. Размерные зависимости МН.

к корректной размерной зависимости ПН, тогда как использование в качестве опорного компонента любого другого компонента приводит к нефизическим кривым.

Размерные зависимости МН представлены на рис. 7. На рис. 7а даны кривые по 1-му определению, и на рис. 7б — по 2-му определению. На рис. 7а показаны зависимости МН без учета наличия вакансий (кривые 1 и 3) и в присутствии вакансий (кривые 2 и 4) для двух температур $\tau = T/T_{cr} = 0.7$ (кривые 1–2) и 0.85 (кривые 3–4). Для них получено, что величины МН с учетом вакансий (2 и 4) больше, чем без их учета (1 и 3).

На рис. 7б показаны зависимости МН капель по 2-му определению без учета наличия вакансий по 2-А и 2-В определениям (кривые 1, 2 соответственно и 6, 7 соответственно) и в присутствии вакансий по 2-А, 2-В и 2-У определениям (кривые 3–5 соответственно и 8–10 соответственно) для двух температур $\tau = T/T_{cr} = 0.7$ (кривые 1–5) и 0.85 (кривые 6–10). При этом значения МН с высокой точностью совпадают для кривых с учетом вакансий (кривые 1, 2 и 6, 7) и без их учета (кривые 3–4 и 8–9) по соответствующему опорному компоненту 2-А и 2-В.

Определение 2-А (1, 3, 6, 8 на рис. 7б) дает рост МН с убыванием R , что указывает на некорректность данного определения. В то же время определение 2-В (2, 4, 7, 9 на рис. 7б) дает убыванием МН (в отличие от ПН на рис. 6) с убыванием R подобно определению 2-У (5 и 10). Это связано с тем, что компонент В (в данном случае N_2) обладает меньшим потенциальным минимумом по сравнению с компонентом А (в данном случае Ag) и поэтому в системе расслаивания двух жидкостей поведение его концентрационного профиля в переходной области подобно поведению концентрационного профиля вакансий V, т.е. концентрация В возрастает одновременно с концентрацией V.

В то же время при парожидкостном расслаивании концентрация В возрастает одновременно с концентрацией А от пара к жидкости, поэтому определение ПН 2-В на рис. 6 дает рост ПН с уменьшением R , так же как и 2-А.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение ПН чистых жидкостей Ag и N_2 , их смеси Ag и N_2 и МН между двумя модельными смесями разного состава на плоской решетке показало, что для систем, где преимущественно преобладает всего два компонента (это парожидкостное расслаивание Ag и N_2 и расслаивание двух модельных смесей разного состава), имеется линейная корреляция между σA ПН/МН и ω система при фиксированной приведенной температуре. В результате, в данной работе получено: $\sigma A(\text{МН}) = (\sigma A(\text{ПН Ag}) + \sigma A(\text{ПН } N_2))/2$ при фиксированной приведенной температуре.

В системе жидкостного расслаивания смеси Ag и N_2 в МРГ имеется три компонента, включая вакансии. Поэтому ПН смеси Ag и N_2 более сложным образом соотносится с ПН чистых жидкостей Ag и N_2 при заданной приведенной температуре.

Получено, что на плоской границе все определения ПН/МН: 1-е и 2-е (2-У, 2-А и 2-В), совпадают, а также совпадают значения МН без учета вакансий и в их присутствии.

Как и в работе [1], использование 1-го определения ПН/МН приводит на размерных кривых к отрицательным величинам, что противоречит традиционному смыслу этой поверхностной характеристики.

Сравнение использования различных опорных компонентов для 2-го определения показало, что формально (по признаку уменьшения величины ПН с убыванием радиуса капли) ПН может быть рассчитано только по определению 2-У, в

котором явно выделены механические характеристики системы. Определения же 2-А и 2-В для ПН дают нефизический рост ПН/МН с уменьшением R капли.

То же самое получается при расчете МН по определению 2-А – такой же нефизический рост ПН/МН с уменьшением R капли.

В случае же использования определений 2-В и 2-В при расчете МН реализуется уменьшение ее величины с убыванием радиуса капли. Это обстоятельство приводит к необходимости контроля моделей за присутствием в них механических свойств (деформируемости решетки и присутствии вакансий для жесткой решетки МРГ). Иначе можно получить аналоги качественно корректных кривых (2 и 4, 7 и 9) на рис. 7б, которые будут численно отличаться от реальных кривых МН (5 и 10).

Обнаруженная возможность маскировки реальных величин МН при использовании компонента с наименьшей энергией межчастичного взаимодействия вместо вакансий требует жесткой дифференциации моделей, используемых для описания поверхностных характеристик. Широко обсуждаемая аналогия [23, 24, 28–31] между МРГ и моделью Изинга [38, 39] становится сомнительной, если в традиционной МРГ с жесткой решеткой [9–18] используются модели без явного притяжения вакансий в качестве одного из компонентов (такого рода модели активно используются также и в теории сплавов [40–43]) или без учета влияния состава смеси на постоянную решетки. Напомним, что сама исходная модель Изинга сформулирована как модель с учетом только парного потенциала взаимодействия между спинами и без учета внутренних степеней свободы для атомов, обладающих этими спинами. Т.е. в ней нет никаких механических свойств: ни вакансий, ни деформируемости решетки. Хотя такие модели годятся для расчетов объемных термодинамических свойств, они не пригодны для расчета ПН/МН. Когда эти факторы вводят в модель Изинга, то она сразу теряет свою привлекательность как математическая модель фазовых переходов, и ее решение резко усложняется.

Поэтому только в МРГ можно говорить о прямой связи между термодинамикой и модельными подходами в статистике многофазных систем. Здесь есть прямая связь между объемом системы (точнее, удельным объемом, приходящимся на частицу) и давлением, которое является механической характеристикой. Удельный объем в твердом теле или жидкости может быть отражен в МРГ двумя факторами: через размер постоянной решеточной структуры и через долю вакансий (узлов, не содержащих атомы системы). Для парожидкостных систем, видимо, основную роль играет доля вакансий, т.к. в ней применяется еди-

ная решеточная структура. Для твердых тел оба фактора могут быть сопоставимы. Учет изменения постоянной решеточной структуры является основным фактором в теории твердого тела.

Однако чтобы учесть свойства реальных систем нужно дополнительно в МРГ учитывать вклады от внутренних движений, варьирование постоянной решеточной структуры и сопутствующие им взаимосвязи, меняющие их межчастичные взаимодействия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 10. С. 1411.
2. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
3. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. [*S. Ono and S. Kondo, Molecular Theory of Surface Tension in Liquids (Springer, Berlin, 1960; Inostr. Liter., Moscow, 1963).*]
4. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
5. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
6. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
7. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. [*J. Rowlinson and B. Widom, Molecular Theory of Capillarity (Oxford Univ., Oxford, UK, 1978).*]
8. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 416 с.
9. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K., Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, 2018*)
10. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547.
11. *Lane J.E.* // Austr. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
12. *Пиотровская Е.М., Смирнова Н.А.* // Коллоидн. журн. 1979. Т. 41. С. 1134.
13. *Товбин Ю.К.* // Там же. 1983. Т. 45. № 3. С. 707.
14. *Окунев Б.Н., Каминский В.А., Товбин Ю.К.* // Там же. 1985. Т. 47. № 6. С. 1110.
15. *Смирнова Н.А.* Молекулярные растворы. Л.: Химия, 1987. 334 с.
16. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
17. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2018 Т. 92. № 12. С. 1902.
18. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
19. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
20. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1979. (*Croxton C.A. Liquid State Physics – A Statistical*

- Mechanical Introduction. Cambridge Univer. Press. Cambridge. 1974.)
21. Жуховицкий Д.И. // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 4. С. 480.
 22. Arinshteyn E.A. // J. Stat. Phys. (2011) 144: 831-845. <https://doi.org/10.1007/s10955-011-0275y>
 23. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw-Hill Book Comp.Inc., 1956).
 24. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical mechanics. N.Y.: Wiley H. & Sonds, Inc. 1963)
 25. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело, М.: Наука, 1990.
 26. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
 27. Onsager L. // Ibid. 1944. V. 65. P. 117.
 28. Domb C. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 149.
 29. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 400 с.
 30. Паташинский А.З., Покровский В.П. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1975. 256 с.
 31. Ма Ш. Современная теория критических явлений. М.: Мир, 1980. 300 с.
 32. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Metallurgy, 1981. 336 с.
 33. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 7. С. 1059.
 34. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
 35. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Там же. 2010, № 4. С. 663.
 36. 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)
 37. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 10. С. 1730.
 38. Ising E. // Zeits. f. Physik. 1925. B. 31. S. 253.
 39. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
 40. Кривоглаз А.М., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
 41. Мута Т., Такаги Ю. Теория явления упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959.
 42. Хачатурян А.Г. Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
 43. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.