

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh, 05.70.Jk, 64.60.Fr

С.В. Терехов

НЕПРЕРЫВНО-РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Донецкий национальный технический университет
ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, Украина

Статья поступила в редакцию 4 февраля 2005 года

Предложена новая феноменологическая модель многокомпонентных растворов, которая позволяет рассматривать их термодинамическое равновесие со статической и динамической точек зрения. При статическом подходе частицы колеблются возле положений равновесия внутри ячеек типа Вигнера–Зейтца, образующих произвольную геометрическую решетку. Динамический вариант термодинамического равновесия многокомпонентной системы соответствует превышению тепловой энергии частиц над их парциальной энергией, т.е. хаотическому перераспределению частиц и вакансий (континуальная бесструктурная модель). Исследование уравнения состояния чистого вещества в окрестности критической точки (при ее классическом определении) демонстрирует сходство результатов, полученных в рамках обобщенной решеточной и предлагаемой моделей. Этот случай соответствует завышенным значениям отношения парциальных объемов вакансии и частицы. Переопределение критической точки приводит к физически правильному результату: размеры вакансий и частиц становятся близкими.

Разработка газовых смесей, жидких растворов и твердых сплавов, поиск новых технологических способов их получения, применение технических приемов соединения металлических изделий требует предварительного термодинамического анализа многокомпонентных систем с целью уменьшения материальных и временных затрат на их экспериментальное исследование. Прогнозирование свойств таких систем осложняется тем, что вычисление статистической суммы (или любой другой термодинамической функции состояния) по последовательной схеме Гиббса осложняется отсутствием надежных экспериментальных данных по межатомным потенциалам. Но даже в случае известных потенциалов (например, Юкавы или Леннарда–Джонса) данный метод наталкивается на значительные математические трудности, связанные с вычислением интегралов, содержащих потенциалы взаимодействия частиц и определяющих конфигурационную часть статистической суммы. В связи с этим важную роль играют феноменологические модели реальных веществ, которые основаны на очевидных физических допущениях о строении систе-

мы, потенциалах взаимодействия частиц и индивидуальных характеристиках атомов (молекул) при игнорировании их внутреннего строения.

Первая молекулярная модель смесей была построена Ван дер Ваальсом (1908 г.), который использовал свое известное уравнение состояния для описания свойств не только чистых веществ (см., напр., [1]), но и их смесей, предполагая зависимость параметров модели от состава раствора. Классическая теория Ван дер Ваальса позволила объяснить ряд аспектов жидкого состояния, что предопределило развитие непрерывных бесструктурных моделей. В этих моделях жидкость представляется в виде сильно сжатого газа, причем корреляцией в состояниях движения и расположения атомов (молекул) пренебрегают.

В противоположность такому подходу Френкелем была предложена «квазикристаллическая» модель жидкой фазы. Жидкость занимает промежуточное состояние между газом (хаотическое размещение частиц по объему системы) и кристаллом (упорядоченное распределение частиц по периодической решетке) [2]. Основанием для такой гипотезы послужили приближительное равенство плотностей твердого тела и его расплава, близость межатомных расстояний в обеих фазах, сильные межатомные взаимодействия в жидком состоянии. Согласно Френкелю вдали от критической точки движение частицы представляется в виде нерегулярного колебания с частотой, близкой к частоте колебания атома в кристалле, и амплитудой, зависящей от размеров «свободного объема», который определяют ближайшие соседи атома. Центр колебаний смещается вместе с частицей и ее окружением. Следовательно, в каждый момент времени наблюдается неустойчивое положение равновесия, в силу чего существует характерное время, в течение которого центр колебаний смещается на величину межатомных расстояний, что позволяет ввести в рассмотрение геометрическую решетку с ячейками Вигнера–Зейтца, которые окружены полиэдрами Вороного [3]. Кроме того, некоторые ячейки при таком подходе могут оказаться незанятыми, что приведет к необходимости введения вакансий. Например, в работе [4] отмечается, что в простых металлах и кристаллах инертных газов основным дефектом являются вакансии. Они участвуют в процессах диффузии, дают вклад в электрическое и тепловое сопротивление системы, оказывают существенное влияние на рост и залечивание пор в твердых средах.

В современной интерпретации модель Ван дер Ваальса получила название «теории среднего поля», которая была развита в работах Пригожина, Беллеманса, Энглерт-Квола и др. [см. 5,6]. Современная теория молекулярных растворов базируется на следующих моделях: идеальном (совершенном) растворе; модели регулярного раствора, или «классической» модели (Портер, Ван Лаар, Лоренц, Гайтлер, Гильденбранд, Гутгенгейм, Кирквуд и др.); квазихимической теории (строго регулярных растворов); субрегулярных растворах; конформальном растворе (Лонге, Хиггинс); квантовомеханической модели [6–13]; обобщенной решеточной модели (Захаров, Тере-

хов) [14–16] и др. Теория регулярных растворов адекватно описывает отрицательные отклонения активностей компонентов от закона Рауля для двойных систем с симметричной энтальпией смешения. Однако подавляющее число реальных, двухкомпонентных растворов характеризуется несимметричными кривыми энтальпии смешения, кривыми равновесия и кривыми абсолютной неустойчивости растворов. Для исправления указанных недостатков были введены молекулы различных размеров, при этом основная проблема возникла с расчетом комбинационного фактора (приближенные методы расчета были разработаны Чангом, Флори, Хиггинсом, Миллером, Гуггенгеймом и др.). Однако даже такое усовершенствование модели для растворов мономеров и полимеров не позволило устранить значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а также практически нулевое значение теплоты смешения. В связи с этим была предложена модель конформальных растворов. Основные допущения этой модели такие же, как и для регулярных растворов. Дополнительное предположение состоит в том, что силы межмолекулярного взаимодействия приблизительно одинаковы по порядку величины для всех пар компонентов раствора, а молекулы представляются в виде жестких сфер. Экспериментальная проверка этой теории показала ее несоответствие реальным растворам [6]. Неадекватность модели не устраняется ни учетом большего числа координационных сфер, ни учетом более сложных структурных единиц, используемых в модели конформальных растворов.

Вакансионные модели являются более гибкими, чем решеточные. Во-первых, эти модели сохраняют возможность диффузионного или теплового перемещения частиц по раствору. Во-вторых, наличие вакансий в решетке позволяет учесть локальную неоднородность раствора и ее влияние на достижение системой положения равновесия. В-третьих, вакансии изменяют интенсивность межчастичного взаимодействия частицы в выделенной ячейке, при этом истинное поле заменяется эффективным полем, создаваемым другими частицами, окружающими ячейку. В результате потенциал среднего поля зависит только от координат частицы (или их группы) в выделенной ячейке, а не от координат частиц ближайшего окружения. Однако нелокальность взаимодействия приводит к необходимости учета взаимодействий между ячейками. В-четвертых, вакансионные модели в отличие от непрерывных моделей определяют дискретный набор состояний многокомпонентного раствора. В работах [14–16] была предложена модель, в которой явным образом были введены вакансии и условие плотной упаковки, определяющее занятость каждой ячейки либо частицей, либо вакансией. Исследование этой модели показало адекватность описания избыточных функций смешения (симметричных и несимметричных) и диаграмм состояния конденсированных бинарных растворов, позволило на базе этих данных продемонстрировать прогностические возможности модели. Однако к недостаткам модели следует отнести необоснованность введения условия плотной упаковки и

вида свободной энергии, невозможность описания поведения жидкости, расхождение теоретических и экспериментальных данных при построении изотерм газовой фазы.

Изучение литературных источников приводит к следующим выводам: не существует феноменологических моделей, которые одновременно бы учитывали «газоподобность» и «квазикристалличность» веществ и их растворов; практически игнорируется роль многочастичных взаимодействий и геометрических размеров частиц в формировании термодинамических свойств растворов; не учитывается нелокальный характер взаимодействий; присутствие вакансий в системе либо не учитывается, либо только декларируется их влияние на те или иные свойства многокомпонентной системы; прогностические возможности существующих моделей ограничены узкой областью их применимости.

Отсюда вытекает цель данной работы: построение новой феноменологической модели многокомпонентных растворов с учетом неточечности частиц и вакансий, распределенных по ячейкам, периодически расположенным по объему системы, и при определенных допущениях о структуре межчастичного взаимодействия. Взаимодействие частиц, образующих многокомпонентную систему, может быть описано разными потенциалами в зависимости от внутренней структуры системы и самих частиц [17]. Однако существенный признак таких потенциалов – наличие областей отталкивания и притяжения. Отталкивание частиц проявляется на малых расстояниях и приводит к необходимости введения парциального объема ω_i («твердой сферы») частицы сорта i , что соответствует ограничению локальной плотности $n_i \leq 1/\omega_i$. Введение в рассмотрение парциальных объемов частиц приводит к разбиению объема системы V на ячейки с объемами ω_i . Кроме того, за счет теплового движения частиц часть объема системы остается свободной. На первый взгляд, необходимо вводить вакансии для каждого сорта частиц, однако при термодинамическом описании это является излишним. Незаполненную частицами область пространства можно разбить на «ячейки» с парциальными объемами ω_0 , число которых N_0 , т.е. эффективные вакансии являются равноправным, но невзаимодействующим компонентом системы. Притяжение частиц в первом приближении может быть описано с помощью парного потенциала взаимодействия. Наличие бинарных систем с энтальпией смешения, которая изменяет свой знак при определенной концентрации, указывает на необходимость учета многочастичных взаимодействий. В дальнейшем под взаимодействием между частицами будем понимать усредненную по объему системы совокупность всех допустимых взаимодействий, что позволяет не выделять отдельные составляющие совокупного действия одной частицы на другую и не выяснять физическую суть этого действия.

Научная новизна работы состоит в исследовании новой феноменологической модели, осуществляющей непрерывный переход от континуальных моделей к решеточным, и наоборот.

Рассмотрим гомогенную, однородную, закрытую m -компонентную систему объемом V , содержащую N_i взаимодействующих частиц сорта i (парциальный объем частицы ω_i) и N_0 идеальных, эффективных вакансий (парциальный объем вакансии ω_0 (под вакансией понимается ячейка, не занятая частицами)). Внутренняя энергия системы

$$U = ST - PV + \sum_{i=0}^m \mu_i N_i, \quad (1)$$

где S – энтропия, T – температура по шкале Кельвина, P – давление, μ_i – химический потенциал компонента i . С учетом вида дифференциала внутренней энергии из выражения (1) следует, что устойчивость системы по отношению к бесконечно малым изменениям температуры, давления и химических потенциалов определяется уравнением Дюгема–Гиббса

$$-VdP + SdT + \sum_{i=0}^m N_i d\mu_i = 0. \quad (2)$$

Выбирая в качестве независимых переменных величины P , T и N_j , запишем дифференциалы химических потенциалов $d\mu_i$ частиц сорта i :

$$d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N_j} dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, N_j} dT + \sum_{j=0}^m \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P, T} dN_j. \quad (3)$$

С учетом того факта, что $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N_j} = \omega_i$ – парциальный объем и $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, N_j} = -s_i$ – парциальная энтропия, приходящиеся на одну частицу компонента i , подставим формулу (3) в уравнение (2), получим

$$\left(\sum_{i=0}^m \omega_i N_i - V \right) dP + \left(S - \sum_{i=0}^m s_i N_i \right) dT + \sum_{i, j=0}^m \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P, T} N_i dN_j = 0. \quad (4)$$

В силу интенсивности объема и энтропии выполняются равенства

$$\sum_{i=0}^m \omega_i N_i = V \text{ и } \sum_{i=0}^m s_i N_i = S, \quad (5)$$

следовательно, уравнение (4) принимает вид

$$\sum_{i, j=0}^m \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P, T} N_i dN_j = 0. \quad (6)$$

Таким образом, изменение числа частиц сорта i в системе компенсируется изменением числа вакансий. Если число частиц постоянно, то изменение объема системы согласно первому равенству (5) возможно

только при изменении числа вакансий. Из первого соотношения (5) находим, что число эффективных вакансий в системе определяется формулой $N_0 = \left(V - \sum_{i=1}^m \omega_i N_i \right) / \omega_0$, а общее число вакансий и частиц – формулой

$$N = N_0 + \sum_{i=1}^m N_i = N_0 + N_p = \left(V + \sum_{i=1}^m (\omega_0 - \omega_i) N_i \right) / \omega_0 \quad (\text{общее число ячеек, на}$$

которые разбивается весь объем системы). Такой способ введения вакансий является декларативным методом и требует термодинамического обоснования.

Пусть состояние системы описывается свободной энергией

$$F = U - ST, \quad (7)$$

значение которой определяется взаимодействием и парциальными характеристиками частиц, входящих в состав системы. Наличие отталкивания приводит к появлению «свободного объема», который можно представить как совокупность идеальных вакансий, не взаимодействующих ни между собой, ни с частицами. С целью последовательного учета влияния частиц и вакансий на величину свободной энергии (7) рассмотрим два случая бесконечно малого смещения из положения термодинамического равновесия: 1) изменение свободной энергии обусловлено только изменением внутренней энергии ($d(ST) = 0$); 2) внутренняя энергия при смещении системы из положения термодинамического равновесия остается неизменной ($dU = 0$).

Известно, что термодинамическое равновесие возникает тогда, когда достигаются механическое ($P = \text{const}$), тепловое ($T = \text{const}$) и химическое ($\mu_i = \text{const}$) равновесия. В первом случае смещения из положения термодинамического равновесия с учетом (2) и выражения для дифференциала энтропии

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_j} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_j} dT + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{P, T} dN_j \quad (8)$$

получим равенство

$$\begin{aligned} & \left[V - \sum_{i=1}^m \omega_i N_i + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} \right] dP + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_i} + \sum_{i=1}^m s_i N_i \right] dT + \\ & + \sum_{j=1}^m \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{P, T} + \sum_{i=1}^m N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P, T} \right] dN_j = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Из (9) видно, что оно может выполняться при реализации равенств

$$\sum_{i=1}^m \omega_i N_i - T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} = V, \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^m s_i N_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_i}, \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^m N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{P, T} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{P, T}. \quad (12)$$

Равенство (10) демонстрирует, что не весь объем системы занят частицами, т.е. «свободный объем» обусловлен при температуре T энтропией взаимодействующих частиц. Введя обозначение $-T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} = \omega_0 N_0$ (ω_0 – парци-

альный объем вакансии, число вакансий равно N_0) и разделив равенство (10) на объем системы V , можно переписать равенство (10) в виде условия плотной упаковки

$$\omega_0 n_0 + \sum_{i=1}^m \omega_i n_i = 1, \quad (13)$$

здесь $n_0 = N_0/V$ и $n_i = N_i/V$ – плотности соответственно вакансий и частиц типа i . Если обозначить $s_0 N_0 = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_i}$, то равенство (11) переписывается в виде

$$S = -s_0 N_0, \quad (14)$$

следовательно, энтропия вакансий обусловлена энтропией частиц. Возрастание энтропии частиц компенсируется уменьшением энтропии вакансий, и наоборот. Равенство (12) (после введения обозначения $\left(\frac{\partial \mu_0}{\partial N_j} \right)_{P, T} N_0 = T \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{P, T}$)

показывает, что изменение химического потенциала вакансий в зависимости от числа частиц при постоянных значениях давления и температуры обусловливается аналогичными изменениями химических потенциалов всех частиц. Из рассмотренного материала следует, что в этом случае система сохраняет равновесное состояние и подстраивается к изменяющимся внешним условиям за счет изменения числа вакансий или энтропии взаимодействующих неточечных частиц (статическое равновесие в рамках ячеечных моделей в силу условия (13)).

Во втором случае, когда внутренняя энергия системы не меняется, выполняется равенство

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0. \quad (15)$$

Используя (8) и выражение для дифференциала объема

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N_j} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N_j} dT + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial V}{\partial N_j} \right)_{P, T} dN_j, \quad (16)$$

перепишем (15) в виде

$$\begin{aligned} & \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N_i} \right] dP + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_i} - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N_i} \right] dT + \\ & + \sum_{i=1}^m \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{P, T} - P \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{P, T} + \mu_i \right] dN_i = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Из равенства (17) находим следующие соотношения:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} = P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N_i}, \quad (18)$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_i} = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N_i}, \quad (19)$$

$$\mu_i = -s_i T + \omega_i P, \quad (20)$$

где введены обозначения $s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{P, T}$ и $\omega_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{P, T}$. Равенство (18) перепишем в виде

$$-\frac{T}{PV} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, N_i} = \chi_T, \quad (21)$$

здесь $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ – коэффициент сжимаемости. Обозначив коэффициент расширения через $\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, приведем равенство (19) к виду

$$\frac{T}{PV} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, N_i} = \alpha_P. \quad (22)$$

Соотношения (21) и (22) показывают, что энтропия взаимодействующих не-точечных частиц определяет коэффициенты сжимаемости и расширения. Таким образом, в этом случае система подстраивается под изменяющиеся условия путем сжатия и расширения (динамическое равновесие в рамках бесструктурных континуальных моделей). Отметим, что в этом случае нет необходимости введения вакансий.

Исследованные крайние случаи бесконечно малого смещения системы из положения термодинамического равновесия показывают, что при феноме-

нологическом моделировании необходимо учитывать два указанных аспекта поведения системы, при этом математическая модель должна отображать возможность описания поведения системы с позиций как ячейочной, так и бесструктурной непрерывной модели.

Основными постулатами непрерывно-решеточной модели являются следующие допущения: объем гомогенной, однородной, закрытой m -компонентной системы, находящейся в термодинамическом равновесии, разбивается на ячейки (типа Вигнера–Зейтца), в каждой из которых располагается либо одна частица сорта i , либо вакансия; ячейки образуют решетку произвольной геометрической структуры; вакансии дают вклад только в энтропию, при этом они считаются идеальными, не взаимодействующими ни между собой, ни с частицами; парциальная энергия ε_i частиц сорта i обусловлена взаимодействием частиц и зависит от температуры, объема системы и числа частиц, но не вакансий.

Если в качестве независимых переменных выбрать температуру T , объем системы V и число частиц в системе N_i , то термодинамической функцией, описывающей состояние системы, будет свободная энергия

$$F = -\theta \ln Z, \quad (23)$$

где $\theta = k_B T$, $k_B = 1.3805 \cdot 10^{-16}$ erg/deg – константа Больцмана, Z – большая статистическая сумма. Будем считать, что конфигурация распределения частиц с парциальной энергией ε_i (для вакансий в силу их идеальности $\varepsilon_0 = 0$) по ячейкам системы при фиксированных значениях температуры, давления и химических потенциалов компонентов не изменяется от опыта к опыту.

Вероятность обнаружения частицы в ячейке i определим как $p_i = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta}\right)$.

Действительно, при увеличении парциальной энергии частицы по сравнению с ее тепловой энергией вероятность p_i стремится к нулю. Следовательно, вероятность отсутствия частицы в выделенной ячейке $q_i = 1 - p_i$. С учетом тождественности частиц одного сорта получим для большой статистической суммы выражение, являющееся распределением Бернулли:

$$Z = \frac{N!}{N_0!} \prod_{i=1}^m \frac{p_i^{N_i} q_i^{N-N_i}}{N_i!} \Big|_{j \neq 0}. \quad (24)$$

Согласно формулам (23) и (24) с учетом формулы Стирлинга $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$

(трансцендентное число $e = 2.7182...$) свободная энергия системы задается выражением

$$F = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i (n_j) N_i + \theta \sum_{i=0}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right) - \theta \sum_{i=1}^m (N - N_i) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{\theta} \right) \right]. \quad (25)$$

В полученном выражении первая сумма определяет внутреннюю энергию, вторая сумма – произведение температуры на конфигурационную часть энтропии (идеальная составляющая свободной энергии), а третья – произведение температуры на энтропию взаимодействующих частиц. Отметим, что вид свободной энергии соответствует виду свободной энергии для твердого тела (см. [18, с. 158]), когда парциальная энергия определяется колебаниями частиц вблизи положений равновесия.

Рассмотрим применение развитого формализма к проблеме описания состояния чистого вещества. Если состояние последнего определяется только внутренней энергией, то (с учетом определения $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N_p, T}$) уравнение

состояния имеет вид

$$P = -\left(\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial V}\right)_{T, N_1} N_1, \quad (26)$$

причем в силу постоянства энтропии и при условии значительного превышения энтропии взаимодействующих частиц над их конфигурационной энтропией выполняется равенство

$$\theta N_0 \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{\theta}\right) \right] = E = \text{const}. \quad (27)$$

Находя из равенства (27) связь парциальной энергии частиц ε_1 с температурой, числом частиц и объемом системы (в силу первого соотношения (5) число вакансий связано с объемом системы) и вычисляя частную производную по объему от парциальной энергии частиц, получим уравнение состояния чистого вещества

$$P = \frac{EN_1\omega_0}{(V - \omega_1 N_1)^2} \frac{\exp\left(\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)}\right)}{\exp\left(\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)}\right) - 1}. \quad (28)$$

При выполнении неравенства $\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)} \ll 1$ (28) можно записать в виде модифицированного уравнения Дитеричи [19]:

$$P = \frac{N_1\theta}{V - \omega_1 N_1} \exp\left(\frac{E\omega_0}{\theta(V - \omega_1 N_1)}\right). \quad (29)$$

Следовательно, уравнение Дитеричи описывает системы, состояние которых определяется только внутренней энергией и при значительном превышении энтропии взаимодействующих частиц над их конфигурационной энтропией.

Если в положении термодинамического равновесия (согласно предположению о квазикристаллической природе вещества) все частицы колеблются относительно центров ячеек (статическое положение равновесия), то в этом случае энергия частицы значительно превышает ее тепловую энергию, т.е. выполняется условие $\varepsilon_i \gg \theta$. Отсюда следует, что в любой решеточной модели третьей суммой в формуле (25) можно пренебречь. Таким образом, в этом приближении непрерывно-решеточная модель дает для свободной энергии системы выражение

$$F = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i(n_j) N_i + \theta \sum_{i=0}^m N_i \ln \left(\frac{N_i}{N} \right). \quad (30)$$

Формула (30) определяет свободную энергию системы в приближении обобщенной решеточной модели [14–16]. Уравнение состояния, которое было получено с помощью выражения (30), при учете только парных взаимодействий и совпадении парциальных объемов всех частиц и вакансий ($\omega_0 = \omega_i = \omega$) имеет вид уравнения состояния для «решеточного газа» [12,13]:

$$P = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} n_i n_j + \frac{\theta}{\omega} \ln \left(\frac{V}{V - \omega N_p} \right), \quad (31)$$

здесь $N_p = \sum_{i=1}^m N_i$ – число частиц, $Q_{ij} = \frac{1}{V} \int_V K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') dV$ – среднее значение

двухчастичного потенциала взаимодействия частиц, расположенных в точках $\bar{r}$ и $\bar{r}'$. Если «свободный объем» $V - \omega N_p$ значительно превышает объем, занятый частицами ωN_p , уравнение (31) приобретает вид уравнения Ван дер Ваальса для многокомпонентных систем. Если в рядах Маклорена для функций $\ln(1-x) \approx -x$ и $\frac{1}{1-x} \approx 1+x$ сохранить только линейные члены по мольной доле частиц $x = \frac{\omega N_p}{V}$, то уравнение (31) приводится к виду

$$P = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} n_i n_j + \frac{\theta N_p}{V - \omega N_p}. \quad (32)$$

Уравнение (32) является уравнением Ван дер Ваальса для многокомпонентной системы, если его записать в виде

$$P = \frac{a}{V^2} + \frac{\theta N_p}{V - b} \quad (33)$$

(здесь параметр взаимодействия $a = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} N_i N_j$, а объем, занятый частицами, определяется формулой $b = \omega N_p$). Таким образом, уравнение Ван дер

Ваальса описывает чистые вещества, для которых можно пренебречь энтропией взаимодействующих частиц.

«Газоподобные» модели имеют место в том случае, когда парциальная энергия частиц значительно меньше их тепловой энергии (при выполнении условия $\varepsilon_i(n_j) \ll \theta$). В континуальных моделях термодинамическое равновесие следует понимать как такое динамическое состояние системы, при котором не нарушаются условия теплового, механического и химического равновесия (случай хаотического перераспределения частиц в системе).

В общем случае согласно равенству (25) свободная энергия чистого вещества

$$F = \varepsilon_p N_p + \theta \left(N_0 \ln \frac{N_0}{N} + N_p \ln \frac{N_p}{N} \right) - \theta N_0 \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_p}{\theta} \right) \right], \quad (34)$$

следовательно, с учетом (34) уравнение состояния имеет вид

$$P = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V} N_p + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) + \frac{\varepsilon_p}{\omega_0} + N_0 \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial V}, \quad (35)$$

где $\varepsilon_p = \theta \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_p}{\theta} \right) \right]$. Учитывая равенство $\frac{\partial}{\partial V} = -\frac{x}{V} \frac{\partial}{\partial x}$ и проводя несложные преобразования, перепишем (35) с учетом равенства (13) в виде

$$P = \frac{\theta}{\omega_0} \left[\alpha + x^2 f \right], \quad (36)$$

где $\alpha = \ln \left(\frac{1 + vx}{1 - x} \right)$ – конфигурационная функция, $v = \lambda - 1$, $\lambda = \omega_0/\omega_p$ – отношение

парциальных объемов вакансии и частицы, $f = \theta^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \varepsilon_p - \frac{1-x}{x} \varepsilon_p \right)$ –

функция взаимодействия. Уравнение состояния чистого вещества (36) показывает, что для континуальных и решеточных моделей вид уравнения состояния не изменяется, а меняется только вид функции взаимодействия. Таким образом, уравнение (36) показывает, что бесструктурные непрерывные модели и ячеечные модели приводят к одному и тому же уравнению состояния чистого вещества. Кроме того, в случае постоянной функции взаимодействия и малой мольной доли частиц уравнение (36) переходит в уравнение Ван дер Ваальса. Следовательно, модель Ван дер Ваальса является первой моделью, в которой неявным образом был учтен тот факт, что жидкая фаза вещества близка по своим свойствам и к газу, и к твердому телу.

Исследуем поведение вещества в окрестности критической точки, которая определяется уравнениями $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0$ при условии отрица-

тельности третьей производной от давления по объему системы при критической температуре T_c . Перейдем в уравнении (32) к безразмерным величинам

$$\pi = \frac{P\omega_0}{\theta} = \alpha + x^2 f. \quad (37)$$

С учетом того факта, что $\left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_{T=T_c} \neq 0$, и уравнения состояния (37) получим

$$\begin{cases} \alpha' + 2yf + y^2 f' = 0, \\ \alpha'' + 2f + 4yf' + y^2 f'' = 0, \end{cases} \quad (38)$$

где $\alpha' = \lambda/\beta$, $\alpha'' = \lambda\gamma/\beta^2$, $\beta = (1-y)(1+vy)$, $\gamma = 1 - v(1-2y)$, y – критическая мольная доля частиц, f' и f'' – первая и вторая производные от функции взаимодействия по мольной доле. Так как вид функции взаимодействий неизвестен, то неизвестны и значения ее первой и второй производных в критической точке. Система уравнений (38) будет замкнута, если функция взаимодействий, например, постоянна. Критическая мольная доля частиц y связана с параметром λ уравнением

$$\alpha' - \alpha''y = 0, \quad (39)$$

решение которого (39) имеет вид

$$\lambda = \frac{(3y-1)(y-1)}{y(3y-2)}. \quad (40)$$

Так как параметр λ положителен, критическая мольная доля частиц y изменяется согласно (40) в пределах от 1/3 до 2/3, что соответствует данным, полученным в рамках обобщенной решеточной модели [14–16]. Критическая сжимаемость вещества в этом случае определяется формулой

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{N_p \theta_c} = \frac{1}{\lambda x} \left[\alpha - \frac{\alpha'' y^2}{2} \right]. \quad (41)$$

Экспериментальные значения критической сжимаемости для различных реальных газов лежат в пределах от 0.21 до 0.31. Этим величинам согласно соотношению (41) соответствуют значения параметра λ от 6 до 14, т.е. являются завышенными по отношению к единице. Кроме того, как было показано в работе [16], уравнение состояния в этом случае хорошо описывает реальные газы вплоть до критической точки и плохо – жидкую фазу.

Если дополнить определение критической точки обращением в нуль третьей производной по объему при критической температуре и пренебречь второй и более высокими производными от функции взаимодействий по мольной доле частиц, то уравнение (39) заменяется уравнением

$$\alpha' - \alpha''y + \frac{\alpha'''y^2}{2} = 0 \quad (42)$$

(здесь $\alpha''' = \frac{2\lambda(\nu\beta + \gamma^2)}{\beta^3}$). Легко показать, что уравнение (42) вещественных решений не имеет. Дополняя определение критической точки равенствами

$$\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^4 P}{\partial V^4}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (43)$$

(при условии устойчивости $\left(\frac{\partial^5 P}{\partial V^5}\right)_{T=T_c} < 0$) и пренебрегая третьей и более

высокими производными от функции взаимодействий по мольной доле частиц, получаем вместо (42) уравнение

$$\alpha' - \alpha''y + \frac{\alpha'''y^2}{2} - \frac{\alpha^{IV}y^3}{3!} = 0, \quad (44)$$

где $\alpha^{IV} = \frac{6\lambda\gamma(2\nu\beta + \gamma^2)}{\beta^4}$. Вещественный корень уравнения (44) задается выражением

$$\lambda = 1 + \frac{{}^3\sqrt{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}} + {}^3\sqrt{-\frac{q}{2} - \sqrt{D}} - \frac{b}{3a}}{y}, \quad (45)$$

здесь $D = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3$; $q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a}$; $p = \frac{3ac - b^2}{3a^2}$; $a = -10x^3 + 20x^2 - 15x + 4$; $b = -20x^3 + 35x^2 - 24x + 6$; $c = -15x^3 + 24x^2 - 6x + 4$; $d = -4x^3 + 6x^2 - 4x + 1$. Для указанного выше промежутка изменения критической сжимаемости реальных газов, которая в этом случае определяется формулой

$$Z_c = \frac{1}{\lambda x} \left[\alpha - \frac{\alpha''y^2}{2} + \frac{\alpha'''y^3}{3} - \frac{\alpha^{IV}y^4}{8} \right], \quad (46)$$

критическая мольная доля согласно (44) лежит в пределах от 0.49 до 0.501, при этом в соответствии с формулами (45) и (46) значения параметра λ принадлежат промежутку от 0.9959 до 1.0004, т.е. параметр λ близок к единице для всех реальных газов, что соответствует разбиению всего объема системы на ячейки практически одинакового размера.

В заключение отметим, что с учетом вышеизложенного материала функция взаимодействия в окрестности критической точки имеет вид части ряда Тейлора

$$f = f(y) + f'(y)(x - y) + \frac{f''(y)(x - y)^2}{2},$$

где значения функции взаимодействия, а также ее первой и второй производных в критической точке определяются формулами

$$f(y) = -\frac{\alpha''(y)}{2} + \frac{\alpha'''(y)y}{3} - \frac{\alpha^{IV}(y)y^2}{8}, \quad f'(y) = -\frac{\alpha'''(y)}{6} + \frac{\alpha^{IV}(y)y}{12},$$

$$f''(y) = -\frac{\alpha^{IV}(y)}{12}.$$

Уравнение состояния вещества в окрестности критической точки при этом принимает вид

$$\pi = \alpha + \frac{Q_{(2)}x^2}{2} + \frac{Q_{(3)}x^3}{3!} + \frac{Q_{(4)}x^4}{4!},$$

где величины

$$\frac{Q_{(2)}}{2} = f(y) - f'(y)y + \frac{f''(y)y^2}{2}, \quad \frac{Q_{(3)}}{3!} = f'(y) - f''(y)y, \quad \frac{Q_{(4)}}{4!} = \frac{f''(y)}{2}$$

в соответствии с обобщенной решеточной моделью [14–16] можно интерпретировать как параметры, отображающие двух-, трех- и четырехчастичные взаимодействия частиц.

Выводы

Непрерывно-решеточная модель, базирующаяся на очевидных физических допущениях, дает возможность рассматривать термодинамическое равновесие системы как со статической (решеточная модель), так и с динамической точек зрения (континуальная модель). Предложенная модель не только содержит ранее полученные результаты, но и открывает новые возможности изучения бесструктурных и решеточных моделей многокомпонентных систем. Уравнения состояния чистого вещества, полученные в рамках обобщенной решеточной модели в приближении парных взаимодействий и в непрерывно-решеточной модели, приводят к одному и тому же уравнению. Отметим, что при этом идентичны уравнения, связывающие отношение парциальных объемов вакансии и частицы с критическим значением мольной доли частиц. Переопределение критической точки с учетом равенства нулю третьей и четвертой производных от давления по объему системы при критической температуре приводит к тому, что отношение парциальных объемов вакансии и частицы становится близким к единице, а критическая мольная доля частиц – к 0.5. Полученные результаты могут быть использованы как для практических расчетов, так и при построении теории жидкого состояния.

1. Уравнения состояния газов и жидкостей, Наука, Москва (1975).
2. Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров, Физика жидких металлов, Вища школа, Киев (1979).

3. Дж. Займан, Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем, Мир, Москва (1982).
4. Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела, Мир, Москва (1975).
5. Е.И. Харьков, В.И. Лысов, В.Е. Федоров, Термодинамика металлов, Вища школа, Киев (1982).
6. И.Р. Пригожин, Молекулярная теория растворов, Металлургия, Москва (1990).
7. М.И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехтеоретиздат, Москва (1956).
8. Я.И. Герасимов, В.А. Гейдерих, Термодинамика растворов, Изд-во МГУ, Москва (1980).
9. А.Е. Нестеров, Ю.С. Липатов, Термодинамика растворов и смесей полимеров, Наукова думка, Киев (1984).
10. Б.П. Бурyleв, Термодинамика металлических растворов внедрения, Изд-во РГУ, Ростов-на-Дону (1984).
11. В.М. Даниленко, Модели реальных кристаллов, Наукова думка, Киев (1983).
12. Н.А. Смирнова, в кн.: Физическая химия. Современные проблемы (ежегодник), Химия, Москва (1984), с. 6.
13. Ю.В. Шулепов, Е.В. Аксененко, Решеточный газ, Наукова думка, Киев (1981).
14. А.Ю. Захаров, С.В. Терехов, в кн.: Математические задачи химической термодинамики, Наука, Новосибирск (1985), с. 173–181.
15. С.В. Терехов, Изв. АН СССР. Металлы № 5, 43 (1988).
16. С.В. Терехов, М.Ю. Кандыбко, И.М. Довгалева, в сб.: Наука–практика, Изд-во ДГТУ, Донецк (2001), вып. 6, с. 124.
17. Дж. Уленбек, Дж. Форд, Лекции по статистической механике, Мир, Москва (1965).
18. А.А. Смирнов, Молекулярно-кинетическая теория металлов, Наука, Москва (1966).
19. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Химия, Ленинград (1982).

S.V. Terekhov

A CONTINUAL-LATTICE MODEL OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

New phenomenological model of multicomponent solutions is proposed for studying their thermodynamic equilibrium from static and dynamic points of view. In the static approach the particles vibrate near the equilibrium position inside the Vigner–Zeitz cells forming a geometric lattice. In the dynamic version of thermodynamic equilibrium of a multicomponent system the thermal energy of particles is in excess over the partial energy, i.e. there is a chaotic redistribution of particles and vacancies (a continual structureless model). Investigation of the characteristic equation for a pure substance in the vicinity of a critical point (defined classically) shows the results obtained within the generalized lattice model and the proposed one to be identical. This case corresponds to increased values of the ratio of partial volumes of vacancy and particle. Revaluation of the critical point gives a physically correct result: a closer size of vacancies and particles.