

PACS: 05.70.Np, 62.20.F-, 64.60.Bd

Т.Н. Мельник, С.В. Терехов, В.М. Юрченко

СВОЙСТВА ТВЕРДОЙ ГРАНИЦЫ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 18 января 2021 года

Проведено термодинамическое исследование свойств твердой межфазной поверхности. Получены зависимости концентрации вещества от температуры, дифференциала поверхностного натяжения от дифференциалов температуры и химического потенциала вещества на границе раздела, адсорбции от производной поверхностного натяжения по концентрации и др., а также следствия из установленных соотношений. Найдены условия, налагаемые на величину поверхностного натяжения для равенства относительных и абсолютных значений внутренних энергий границы и твердой объемной фазы. Выдвинута гипотеза о зависимости поверхностного натяжения границы раздела фаз от адсорбции, химического потенциала вещества и линейного инварианта тензора поверхностных деформаций. Самосогласованность установленных выражений указывает на непротиворечивость предложенной гипотезы.

Ключевые слова: твердая межфазная поверхность, поверхностное натяжение, внутренняя энергия, химический потенциал, тензор поверхностной деформации

Введение

Межфазная граница представляет собой вещество в слое малой толщины δ , образующем поверхность раздела фаз и находящемся в особом термодинамическом состоянии [1–6]. Если эта толщина совпадает с диаметром частиц, составляющих систему, то говорят о монослое Гиббса. Малость величины δ позволяет исключить из рассмотрения объемные свойства пограничной области. Поверхность раздела фаз характеризуется ненасыщенностью физических и химических связей частиц, для кристаллов она зависит от их типа и т.д. Для большинства конденсированных фаз поверхностные силы возникают вследствие специфических и слабо насыщаемых ван-дер-ваальсовых и водородных связей. Действуют эти силы на больших расстояниях и определяют объемными свойствами сосуществующих фаз. Другими словами, пограничная область:

- появляется при достижении критической температуры при фазовом переходе I рода;
- существует за счет равенства встречных потоков энергии, вещества и энтропии из фазы в фазу;

– подвергается деформации при изменении механических, тепловых или других условий сосуществования фаз;

– при достижении внешними воздействиями пороговых значений изменяет агрегатное состояние (например, появление ледовой корки на водной поверхности при достижении температуры замерзания воды) или исчезает (например, переход системы во флюидное состояние);

– является хранилищем информации [7] о соприкасающихся фазах.

Действующие в области силы определяются свойствами объемов фаз и приводят к возникновению вышеуказанных связей между частицами вещества. Например, при разрушении твердой фазы с атомной кристаллической решеткой поверхностные силы обусловлены разрывом ковалентных связей, реакционная способность границы при этом очень велика, а связи обладают высокой энергией.

На границе раздела фаз протекают разнообразные поверхностные явления: адсорбция, адгезия, смачивание, растекание, сегрегация, коагуляция, седиментация, капиллярные и электрические процессы. Перечисленные и другие поверхностные явления происходят при получении, транспортировке, эксплуатации и хранении промышленных сплавов, технических изделий и механизмов.

В связи с этим целью данной работы является проведение термодинамического анализа состояния межфазной поверхности при наличии изотропных или разнонаправленных напряжений.

1. Изотропная поверхность раздела фаз

Поверхностная концентрация вещества и вакантных мест. При фазовом переходе I рода (например, кристаллизации расплава) формирование физической поверхности раздела осуществляется объемными свойствами вещества в каждой из сосуществующих фаз. Межфазная граница называется изотропной, если ее свойства в любой точке не зависят от направления перемещения по поверхности. Рассмотрим однокомпонентную двухфазную систему, содержащую концентрации вещества c и вакантных мест $c_0 = 1 - c$ на площади S поверхности раздела фаз и находящуюся в термодинамическом равновесии при температуре T . Другими словами, концентрации вещества и свободных мест связаны между собой соотношением

$$c + c_0 = 1. \quad (1)$$

Будем считать, что вещество состоит из частиц, энергия взаимодействия которых значительно меньше их тепловой энергии.

Химический потенциал вещества μ на границе составляет

$$\mu(\gamma, T) = \mu_{st}(\gamma, T) + RT \ln c, \quad (2)$$

а химический потенциал незаполненных мест μ_0 на поверхности (т.е. вакансии находятся в тепловом равновесии с фазами):

$$\mu_0(\gamma, T) = \mu_{0_{st}}(\gamma, T) + RT \ln(1 - c) = 0. \quad (3)$$

Здесь $\mu_{st}(\gamma, T)$ и $\mu_{0_{st}}(\gamma, T)$ – значения химических потенциалов вещества и вакансий в стандартном состоянии соответственно, R – универсальная газовая постоянная. Из (3) находим, что

$$c = 1 - \exp\left[-\mu_{0_{st}}(\gamma, T)/RT\right]. \quad (4)$$

При критической температуре T_{cr} фазового перехода I рода граница между фазами размывается, т.е. величина $c = 0$. Следовательно, можно записать

$$-\mu_{0_{st}}(\gamma, T)/R = H_{p,t}(T - T_{cr})/R = g(T - T_{cr}), \quad (5)$$

где $H_{p,t}$ – скрытая теплота фазового перехода, коэффициент $g = H_{p,t}/R$. Таким образом, концентрация вещества на границе изменяется по формуле

$$c = 1 - \exp\left[g\left(1 - \frac{T_{cr}}{T}\right)\right]. \quad (6)$$

Внутренняя энергия границы раздела фаз. Внутренняя энергия границы U_s представима в виде [1]:

$$U_s(s, I, n) = \gamma s + S_s T + \mu c = \gamma s - IT + \mu n, \quad (7)$$

где γ – поверхностное натяжение, $I = -S_s$ – термодинамическая информация, противоположная по знаку энтропии межфазной границы, $n = cn_s$ – количество молей вещества, размещенного на границе, на которой может уместиться n_s молей незаполненных мест. Внутренняя энергия на единицу площади

$$u_s(i, \Gamma) = U_s(s, I, n)/s = \gamma - iT + \mu\Gamma, \quad (8)$$

где $i = I/s$ – термодинамическая информация, приходящаяся на единицу поверхности, $\Gamma = n/s$ – адсорбция. Бесконечно малое изменение свободной энергии имеет вид

$$dU_s(s, I, n) = \gamma ds - TdI + \mu dn + \underline{sd\gamma - IdT + nd\mu}. \quad (9)$$

Термодинамическая информация. По методу Гиббса подчеркнутое выражение в (9) следует приравнять к нулю, тогда для дифференциала поверхностного натяжения получаем (с точностью до определения термодинамической информации) известное из курса коллоидной химии [8] выражение

$$\begin{cases} dU_s(s, I, n) = \gamma ds - TdI + \mu dn, \\ d\gamma(T, \mu) = idT - \Gamma d\mu, \end{cases} \quad (10)$$

т.е. $i = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_\mu$, $\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_T$. Например, согласно [9, с. 9] для дисперсных систем термодинамическая информация имеет вид

$$i = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\mu} = \alpha \gamma(T_0), \quad (11)$$

где коэффициент α для жидкостей принадлежит интервалу $0.002-0.004 \text{ K}^{-1}$, $\gamma(T_0)$ – поверхностное натяжение при выбранной начальной температуре T_0 . Непрерывность функции, описывающей поверхностное натяжение γ , задается соотношением

$$\frac{\partial i}{\partial \mu} = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T}. \quad (12)$$

Второе уравнение системы (10) указывает на связь поверхностного натяжения с химическим потенциалом вещества на межфазной границе (см., напр., [10]) и температурой системы. Следовательно, возникновение равновесия фаз определяется также особым значением поверхностного натяжения.

Адсорбция Гиббса. При $T = \text{const}$ из второго уравнения системы (10) получаем известное уравнение адсорбции Гиббса

$$d\gamma = -\Gamma d\mu \Rightarrow d\gamma = -\Gamma RT \frac{dc}{c} \Rightarrow \Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}. \quad (13)$$

Следствием выражения (13) являются соотношения

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{dc}, \quad n_s = \Gamma_s s, \quad (14)$$

$$\Gamma = c\Gamma_s, \quad \Gamma_0 = (1-c)\Gamma_s. \quad (15)$$

2. Неизотропная упругая граница q -компонентной системы

Тензор поверхностных напряжений и поверхностное натяжение. Внутренняя энергия U_s неизотропной границы раздела фаз для q -компонентной системы равна

$$U_s(s, I, n) = s \sum_{\alpha, \beta} \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - IT + \sum_{i=1}^q \mu_i n_i. \quad (16)$$

Здесь $\sigma_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – тензоры поверхностных напряжений и деформаций соответственно. Тензор поверхностных напряжений имеет вид [2, с. 21; 4, с. 197]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}, \quad (17)$$

где $\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}$ – символ Кронекера. Уравнение (17) является обобщением

Херринга соотношения Шаттлворса на анизотропный случай [10, с. 62]. Для изотропной границы раздела фаз шаровая часть тензора напряжений

$$\sigma_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta}, \quad (18)$$

а сумма, определяющая относительное изменение энергии упругой составляющей (энергия отнесена к единице площади межфазной поверхности),

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma_0 \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma_0 d\varepsilon_{(1)} = \gamma_0 \frac{ds}{s}, \quad (19)$$

где $d\varepsilon_{(1)}$ – дифференциал линейного инварианта тензора поверхностных деформаций. Для упругой твердой фазы шаровая составляющая тензора напряжения может быть записана как (первое слагаемое из формулы (3.46) работы [11]):

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda \sum_{\alpha,\beta} E_{(1)} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda E_{(1)} dE_{(1)} = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{V}, \quad (20)$$

где λ – коэффициент упругости (коэффициент Ляме), $E_{(1)}$ – линейный инвариант тензора объемных деформаций, V – объем конденсированной фазы. Так как межфазная поверхность находится в механическом равновесии, то при равенстве относительных бесконечно малых изменений поверхностной (19) и объемной (20) величин внутренней энергии, связанной с поверхностным натяжением, выполняется соотношение

$$\gamma_0 \frac{ds}{s} = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{V} \Rightarrow \gamma_0 = \frac{\lambda E_{(1)} s}{V} \frac{dV}{ds}. \quad (21)$$

Равенство абсолютных величин для (19) и (20)

$$\gamma_a s \sum_{\alpha,\beta} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \lambda V \sum_{\alpha,\beta} E_{(1)} \delta_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} \quad (22)$$

приводит к условию

$$\gamma_a ds = \lambda E_{(1)} dV \Rightarrow \gamma_a = \lambda E_{(1)} \frac{dV}{ds}. \quad (23)$$

В случае сферической границы выражения (21) и (23) принимают вид

$$\gamma_0 = \frac{3}{2} \lambda E_{(1)} \text{ и } \gamma_a = \frac{1}{2} \lambda E_{(1)} r = \frac{1}{3} \gamma_0 r \quad (24)$$

соответственно, r – радиус сферической поверхности.

Неизотропная граница. В случае неизотропной межфазной границы сумма (23) с учетом (17) составляет

$$\sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha,\beta} \left(\gamma \delta_{\alpha\beta} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right) d\varepsilon_{\alpha\beta} = \gamma \frac{ds}{s} + \sum_{\alpha,\beta} \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} d\varepsilon_{\alpha\beta}. \quad (25)$$

Внутренняя энергия на единицу площади

$$u_s = \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - iT + \sum_{i=1}^q \mu_i \Gamma_i, \quad (26)$$

а ее бесконечно малое изменение

$$du_s = \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - Tdi + \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i + \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i. \quad (27)$$

При этом подчеркнутое выражение равно нулю, т.е.

$$\left\{ \begin{array}{l} du_s = \sum_{\alpha,\beta} \sigma_{\alpha\beta} d\varepsilon_{\alpha\beta} - Tdi + \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i, \\ \sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} d\sigma_{\alpha\beta} - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i = 0. \end{array} \right. \quad (28)$$

Из второго уравнения системы получаем

$$\left[\sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \gamma} \right] d\gamma - idT + \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i = 0. \quad (29)$$

При выполнении условия

$$\sum_{\alpha,\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} + \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \varepsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial \sigma_{\alpha\beta}}{\partial \gamma} = 1 \quad (30)$$

бесконечно малое изменение поверхностного натяжения равно

$$d\gamma = idT - \sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i. \quad (31)$$

3. Поверхностное натяжение и критическая температура

Линейный инвариант тензора поверхностных деформаций и термодинамическая информация. Предположим, что поверхностное натяжение изотропной межфазной границы задается выражением

$$\gamma(T, \mu) = -\Gamma\mu + \frac{1}{2} \lambda \varepsilon_{(1)}^2. \quad (32)$$

Бесконечно малое изменение поверхностного натяжения равно

$$d\gamma(T, \mu) = -\Gamma d\mu - \mu d\Gamma + \lambda \varepsilon_{(1)} d\varepsilon_{(1)} = -\Gamma \frac{d\mu}{dc} dc - \Gamma \mu \frac{d\Gamma}{\Gamma} + \lambda \varepsilon_{(1)} \frac{ds}{s}. \quad (33)$$

При $n_s = \text{const}$ имеем

$$d\gamma = -\Gamma \frac{d\mu}{dc} dc - \Gamma \mu \frac{d\Gamma}{\Gamma} + \lambda \varepsilon_{(1)} \left(\frac{dc}{c} - \frac{d\Gamma}{\Gamma} \right) = \left(\frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{c} - \Gamma \frac{d\mu}{dc} \right) dc - \left(\mu + \frac{\lambda \varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) d\Gamma.$$

Следовательно,

$$\frac{d\gamma}{dc} = \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{c} - \Gamma \frac{d\mu}{dc} - \left(\mu + \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) \frac{d\Gamma}{dc}. \quad (34)$$

Если выполняется условие

$$\frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{c} - \left(\mu + \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{\Gamma} \right) \frac{d\Gamma}{dc} = 0, \quad (35)$$

то наблюдается адсорбция Гиббса (13), при этом упругая составляющая равна

$$\lambda\varepsilon_{(1)} = \frac{\mu c \frac{d\Gamma}{dc}}{1 - \frac{c}{\Gamma} \frac{d\Gamma}{dc}} = \frac{\mu \Gamma \xi}{1 - \xi}, \quad (36)$$

где $\xi = \frac{d \ln \Gamma}{d \ln c}$. При $\xi \rightarrow 0$ поверхностное натяжение определяется адсорбцией и химическим потенциалом вещества. Стремление величины ξ к единице приводит к неограниченному росту поверхностной деформации, что неизбежно ведет к разрушению межфазной границы.

Сравнение второго уравнения системы (10) и выражения (33) приводит к равенству

$$i dT = -\mu d\Gamma + \lambda\varepsilon_{(1)} d\varepsilon_{(1)}. \quad (37)$$

Отсюда находим, что термодинамическая информация

$$i = -\mu \frac{d\Gamma}{dT} + \lambda\varepsilon_{(1)} \frac{d\varepsilon_{(1)}}{dT} = -\mu \frac{d\Gamma}{dT} + \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}}{s} \frac{ds}{dT}. \quad (38)$$

Следовательно, термодинамическая информация определяется производными адсорбции и площади межфазной границы по температуре. Ее обнуление также является условием существования адсорбции Гиббса, т.е.

$$\lambda\varepsilon_{(1)} = \mu s \frac{d\Gamma}{ds}. \quad (39)$$

Использование соотношения (36) приводит к равенству

$$\frac{d \ln \Gamma}{d \ln s} = \frac{\xi}{1 - \xi}, \quad (40)$$

которое отображает ранее сделанное допущение $n_s = \text{const}$. Самосогласованность полученных соотношений указывает на истинность выдвинутой гипотезы о функциональной связи поверхностного натяжения (32) с характеристиками межфазной границы.

Фазовый переход I рода во флюидное состояние. При достижении критической температуры T_{cr} межфазная граница при переходе вещества во

флюидное состояние исчезает, т.е. обнуляются значения внутренней энергии и поверхностного натяжения

$$\begin{cases} u_s = 0 & \Rightarrow \gamma - iT_{cr} + \mu\Gamma = 0, \\ \gamma(T, \mu) = 0 & \Rightarrow -\mu\Gamma + \frac{1}{2}\lambda\varepsilon_{(1)}^2 = 0. \end{cases} \quad (41)$$

Из системы (41) следует, что критическая температура T_{cr} задается формулой

$$T_{cr} = \frac{\lambda\varepsilon_{(1)}^2}{2i}. \quad (42)$$

Полученные соотношения легко обобщаются для неизотропной поверхности раздела фаз. В этом случае

$$\gamma(T, \mu_i) = -\sum_{i=1}^q \Gamma_i \mu_i + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi\nu}, \quad (43)$$

где $\lambda_{\alpha\beta\chi\nu} = \Lambda_{\alpha\beta\chi\nu}/s$ – тензор поверхностных упругих модулей.

Соответственно

$$d\gamma(T, \mu_i) = -\sum_{i=1}^q \Gamma_i d\mu_i - \sum_{i=1}^q \mu_i d\Gamma_i + \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\chi\nu} d\varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (44)$$

следовательно, термодинамическая информация

$$i = -\sum_{i=1}^q \mu_i \frac{d\Gamma_i}{dT} + \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\chi\nu} \frac{d\varepsilon_{\alpha\beta}}{dT}. \quad (45)$$

Тогда

$$\begin{cases} u_s = 0 & \Rightarrow \gamma - iT_{cr} + \sum_{i=1}^q \mu_i \Gamma_i = 0, \\ \gamma(T_{cr}, \mu_i) = 0 & \Rightarrow -\sum_{i=1}^q \Gamma_i \mu_i(\Gamma_i, T_{cr}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi\nu} = 0 \end{cases} \quad (46)$$

и критическая температура

$$T_{cr} = \frac{\sum_{\alpha, \beta, \chi, \nu=1}^3 \lambda_{\alpha\beta\chi\nu} \varepsilon_{\alpha\beta} \varepsilon_{\chi\nu}}{2i}. \quad (47)$$

Заключение

Проведенное исследование показало, что поверхностное натяжение межфазной границы является функцией температуры и химического потенциала вещества на поверхности раздела фаз. Производные от поверхностного на-

тяжения по этим переменным определяют термодинамическую информацию и адсорбцию. Представление поверхностного натяжения в виде суммы адсорбционной и деформационной энергий из расчета на единицу площади границы позволило определить термодинамическую информацию и критическую температуру фазового перехода I рода. Самосогласованность полученных соотношений указывает на допустимость принятой гипотезы.

1. *А. Адамсон*, Физическая химия поверхностей, Мир, Москва (1979).
2. *Э. Зенгуил*, Физика поверхности, Мир, Москва (1990).
3. *В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев*, Основы физики поверхности твердого тела, Изд-во МГУ, Москва (1999).
4. *М. Праттон*, Введение в физику поверхности, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевск (2000).
5. *Z.Kh. Kalazhokov, Kh.Kh. Kalazhokov, Kh.B. Khokonov*, Tech. Phys. **48**, 272 (2003).
6. *Т.М. Таова, Б.С. Карамурзов, Ф.М. Мальсурганова*, Изв. РАН. Серия физическая **75**, 668 (2011).
7. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 2, 22 (2012).
8. *В.Н. Захарченко*, Коллоидная химия, Высшая школа, Москва (1989).
9. *Н.С. Громаков*, Поверхностные явления в дисперсных системах: Учебное пособие, Каз. гос. арх.-строит. ун-т, Казань (2008).
10. *А.И. Русанов*, Лекции по термодинамике поверхностей, Лань, СПб (2013).
11. *С.П. Демидов*, Теория упругости, Высшая школа, Москва (1979).

T.N. Melnik, S.V. Terekhov, V.M. Yurchenko

PROPERTIES OF A SOLID BORDER OF COEXISTING PHASES

Thermodynamic study of the properties of a solid interphase surface has been carried out. The temperature dependence of the component concentration, the relations of the differential of surface tension and the differentials of the temperature and the chemical potential of composition on the interface, the adsorption dependence on the derivative of surface tension with respect to the concentration and other are derived as well as the consequences of the set correlations. The conditions applied to the surface tension under equal relative and absolute values of internal energies of the boundary and the solid volume phase are found. A hypothesis is suggested about the dependence of surface tension of an interphase boundary on adsorption, the chemical potential of a component and the linear invariant of tensor of surface strain. Self-consistency of the found expressions specifies the non-contradiction of the offered hypothesis.

Keywords: solid interphase boundary, surface tension, internal energy, chemical potential, tensor of surface strain