

И. И. Наркевич, профессор; Е. В. Фарафонтowa, инженер

ПРИМЕНЕНИЕ ЕДИНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СРЕДЫ

In work the technique of construction of the theoretical phase diagram on the basis of the uniform constitutive equation of the simple molecular medium. Its construction is based on use of Maxwell's rule for definition of points of phase transitions (fusion, crystallization, evaporation and condensation).

Ранее в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода [1], разработанного на основе метода условных распределений [2], была сформулирована простая статистическая модель [3] молекулярной конденсированной системы с парным взаимодействием частиц, которое описывается потенциалом Леннарда-Джонса. В результате, применяя статистические методы, получено приближенное аналитическое уравнение состояния [4], описывающее все типы фазовых переходов (кристалл – жидкость, кристалл – газ и жидкость – газ):

$$p = -\frac{\theta}{\omega} \ln\left(1 - \frac{\omega}{v}\right) - \frac{A\omega}{2v^2}, \quad (1)$$

$$\text{где } \theta = kT, \quad v = \frac{V}{N}, \quad \omega = \frac{V}{M} \equiv v(1 - e^{-\gamma/v}), \quad (2)$$

$$A = -12K_1\varphi_1(R, \theta), \quad R = \sqrt[6]{2\omega^{1/3}}. \quad (3)$$

Уравнение (1), как и известное уравнение М. Плацка [5], содержит два параметра теории. Это объем микроячейки, являющийся аналогом исключенного объема, и энергетический параметр A . Исключенный объем как важнейшее понятие феноменологического подхода широко используется в серии работ академика РАН Русанова А. И., в том числе и при разработке обобщенного уравнения состояния многокомпонентных систем [6, 7].

Коэффициент K_1 учитывает корреляцию в заполнении молекулами двух ближайших (соседних) ячеек, центры которых принадлежат первой координационной сфере гранцентрированной решетки, образованной совокупностью всех микроячеек, а множитель 12 определяет число ближайших ячеек; φ_1 – среднее значение потенциала средних сил, которое зависит от характера распределения частиц в пределах ячеек (функции распределения локализованы в кристаллической области и делокализованы в жидком и газообразном состояниях); R – параметр решетки.

Эффект локализации и делокализации, влияющий на усреднение потенциалов средних сил, был качественно учтен с помощью масштабных коэффициентов η и λ [8], введенных в выражение для точечного межмолекулярного потенциала Леннарда – Джонса, записанного в безразмерных переменных:

$$\varphi(R) = 4\eta \left(\frac{1}{(R \cdot \lambda)^{12}} - \frac{1}{(R \cdot \lambda)^6} \right). \quad (4)$$

В области кристаллического состояния с сильно локализованными функциями распределения при $v \rightarrow 0$, коэффициенты η и $\lambda \rightarrow 0$.

В области жидкого или газообразного состояний, в которых функции распределения делокализованы, соответствующие потенциалы средних сил таких флюидных систем должны быть практически постоянными в пределах микроячеек. Таким образом, в области фазового перехода плавление – кристаллизация потенциалы средних сил претерпевают скачкообразное (резкое) изменение их функциональной зависимости. Учтя вышеизложенное, были записаны асимптотики для потенциала средних сил взаимодействия частиц в ближайших ячейках ($R_{кр}$ – параметр гипотетической решетки в критической точке, т. е. при $\theta = \theta_{кр}$ и $v = v_{кр}$):

$$\begin{aligned} \varphi(R) &\rightarrow \Phi(R) \text{ при } R \rightarrow 0, \\ \varphi(R) &\rightarrow \text{const при } R \rightarrow R_{кр}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для учета резкого изменения вида потенциала средних сил, удовлетворяющих условиям (5), использовались аппроксимации для масштабных коэффициентов η (энергетического) и λ (линейного), выраженных через «ступенчатую» функцию $f(\omega)$:

$$\eta = 1 - a(1 - f(\omega)), \quad (6)$$

$$\lambda \approx 1 + (\omega^{-1/3} - 1) \cdot (1 - f(\omega)), \quad (7)$$

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{(\omega - \omega_0)/\beta} + 1}.$$

Подгоночные параметры ω_0 и β подбираются так, чтобы теоретические термодинамические параметры фазового перехода, например, при температуре тройной точки, совпали с их экспериментальными значениями ($\theta_{кр} = 1,26$, $v_{кр} = 3,16$). Параметр a определяется с использованием выражения для критической температуры модели, которая находится из решения системы двух уравнений, определяющих критическую точку как точку фазовой диаграммы, в которой критическая изоэрма имеет точку перегиба с горизонтальной касательной:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0. \quad (8)$$

Из решения системы уравнений (8) следует

$$\theta_{кр} = A/4. \quad (9)$$

Используя выражение (9), находим параметр A при критическом значении температуры θ :

$$A_{кр} = -12K_1\varphi_1(R_{кр}) = 12K_1\eta \equiv 4\theta_{кр} \Rightarrow \quad (10)$$

$$K = K_1\eta = \theta_{кр}/3 = 0,42. \quad (11)$$

Вспользуемся условием, что концентрация c вакантных узлов ($c = 1 - n$) кристаллической решетки вблизи линии плавления ($v \leq v_{пл} \cong 1$) приблизительно равна 10^{-3} , т. е.

$$c = 1 - n = 1 - \frac{\omega}{v_{пл}} \cong 10^{-3}. \quad (12)$$

Используя для оценок соотношение (12), из выражения (2) для объема ячейки ω находим приближенное значение параметра γ ($\gamma = 6,9$).

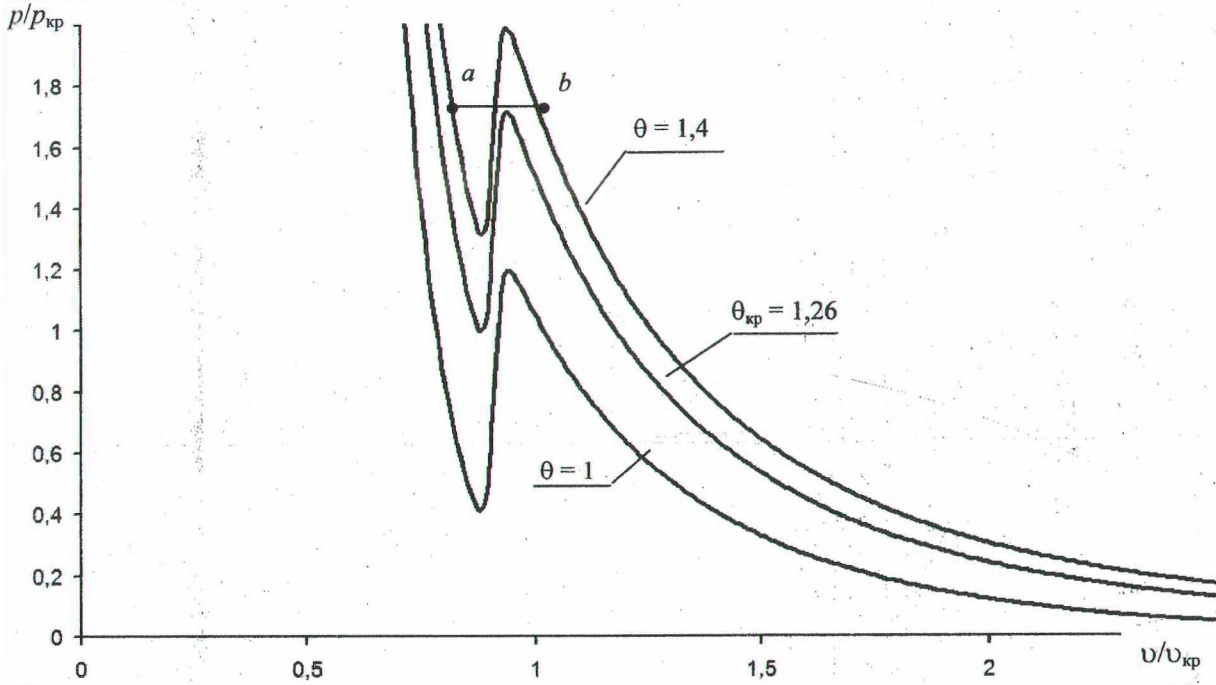


Рис. 1. Семейство изотерм давления в области температур выше и ниже $\theta_{кр}$ для набора параметров: $\omega_0 = 1$, $\beta = 0,01$, $\gamma = 6,9$, $K = 0,42$

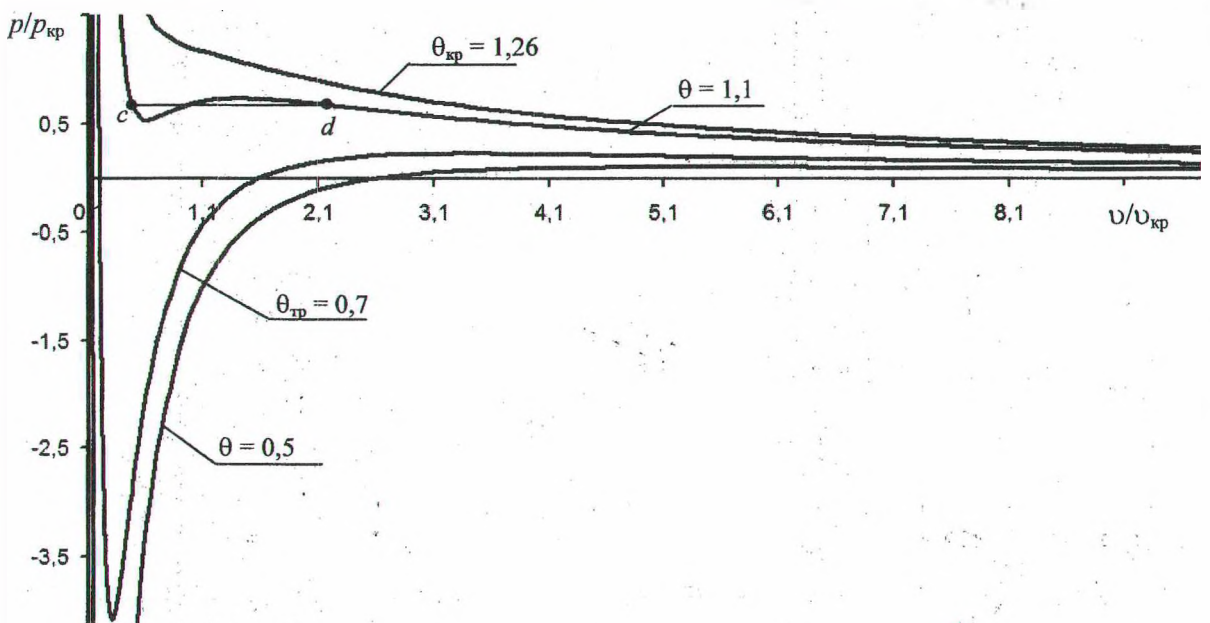


Рис. 2. Семейство изотерм давления в области температур выше и ниже $\theta_{тр}$ для набора параметров: $\omega_0 = 1$, $\beta = 0,01$, $\gamma = 6,9$, $K = 0,42$

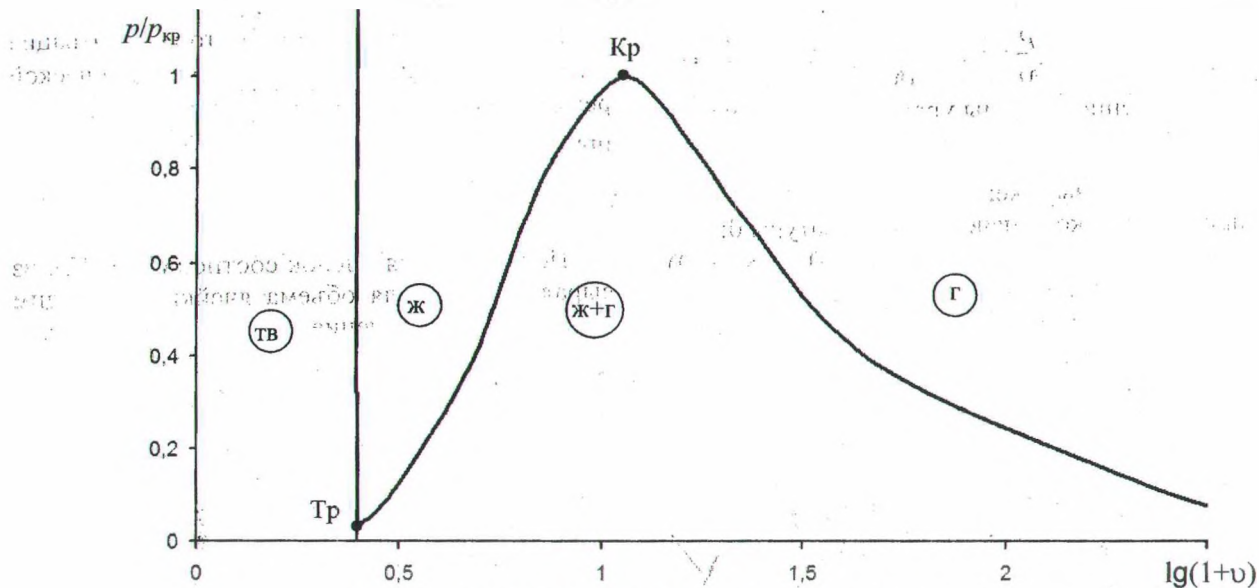


Рис. 3. Фазовая диаграмма молекулярной системы

Для построения фазовой диаграммы было построено семейство изотерм давления (1) в области температур выше и ниже критической температуры (рис. 1) и в области температур выше и ниже тройной точки (рис. 2). В помощь правила максвелла определены точки фазовых переходов кристалл – жидкость ($a - b$), жидкость – газ ($c - d$) и кристалл – газ ($a - d$). В результате построена теоретическая фазовая диаграмма $p - \nu$ (рис. 3), которая изображена в переменных $p/p_{кр} - \lg(1 + \nu)$, что позволило на одном рисунке расположить все линии фазовых переходов (в выбранном масштабе линия плавления и кристаллизации слились в одну практически вертикальную линию).

Литература

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 23.08.93. – СПб.: СПГУ, 1993. – 223 с.

2. Ротт Д. А. Статистическая теория молекулярных систем. Метод коррелятивных функций условных распределений. – М.: Наука, 1979. – 280 с.

3. Narkevich I. I., Lobko S. I., Zharkevich A. V. A statistical model of condensed matter // *Inorganic Materials*. – 1999. – Vol. 35, N 6. – P. 625–626.

4. Жаркевич А. В. Термодинамические и структурные характеристики конденсированных систем на основе взаимосвязанного микро- и макроскопического представления: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 30.05.05. – Мн.: Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 2005. – 137 с.

5. Planck M. // *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.* – 1908. – N 32. – S. 633–647.

6. Русанов А. И. Об уравнении состояния вещества // Доклады академии наук: – 2003. – Т. 390, № 1. – С. 62–65.

7. Rusanov A. I. Generalized equation of state and exclusion factor for multicomponent systems // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119, N 19. – P. 10 268–10 273.

8. Наркевич И. И., Жаркевич А. В., Фарфонтова Е. В. Применение вариационного метода для расчета параметров всефазного уравнения состояния модельной молекулярной конденсированной среды // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 74–76.