

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Л. А. Потт

В предыдущих работах [1, 2] статистический метод, использующий последовательность частичных двухиндексных функций распределения (условные вероятности), был развит применительно к двойным и тройным системам. Сами функции распределения F_{sk} определяются, например, для двойной системы так, что выражение $F_{sk} dq' \dots dq^s$ означает вероятность встретить произвольную группу, состоящую из s_1 молекул a -сорта и s_2 молекул b -сорта ($s = s_1 + s_2$) соответственно в бесконечно малых объемах dq', \dots, dq^s около точек q', \dots, q^s , находящихся в одной из ячеек (весь объем V разделяется на n равных ячеек; $n = n_a + n_b$, где n_a и n_b — числа частиц a - и b -сорта), при условии, что остальные $n - s$ молекул распределены таким образом, что в любой другой ячейке можно встретить не более k частиц.

Было показано, что в случае конденсированных систем основной вклад в конфигурационный интеграл вносят состояния, которым соответствуют функции распределения F_{11} . Поэтому в дальнейшем будем полагать, что при $s, k > 1$ $F_{sk} = 0$.

В настоящей работе метод условных распределений используется для исследования фазовых равновесий многокомпонентных систем.

Условие расслоения двойной гомогенной конденсированной смеси имеет вид

$$1 + \frac{N_a}{\Theta v} K_{aa} + \frac{N_b}{\Theta v} K_{bb} + \frac{N_a N_b}{\Theta^2 v^2} (K_{aa} K_{bb} - K_{ab}^2) = 0, \quad (1)$$

где N — мольная доля; v — молекулярный объем; $\Theta = \kappa T$, T — температура, k — постоянная Больцмана;

$$K_{aa} = \int_{v-v_1} \left\{ \int \frac{\partial \Phi_{aa}(r)}{\partial q_0} \varphi(r) dq_0 \right\} dq', \quad r = |q_0 - q'|, \quad (2)$$

Φ — молекулярный потенциал, q_0 — координаты центра сферы объемом v_1 ($v_1 = v$); φ — положительная медленно изменяющаяся функция (о последней см. [3, 4]).

При значениях T и v , удовлетворяющих уравнению (1), не реализуются равновесные состояния гомогенной фазы (это соответствует наличию сингулярности в конфигурационном интеграле) и система переходит в гетерогенное состояние [1]. Общее условие (1) позволяет, в принципе, рассмотреть все возможные типы фазовых равновесий.

Граничная зависимость мольной доли от температуры ($N_a = f(T)$) в окрестности критической точки при постоянном объеме v . В самой критической точке корни уравнения (1) (допустим, относительно N_a) должны быть кратными. Значит,

$$N_{a \text{ кр}} = \frac{a - b + c}{2c} \Big|_{T=T_{\text{кр}}} \quad (3)$$

Здесь

$$a = \frac{K_{aa}}{\Theta v}, \quad b = \frac{K_{bb}}{\Theta v}, \quad c = \frac{K_{aa}K_{bb} - K_{ab}^2}{\Theta^2 v^2}.$$

Разлагая далее (1) в ряд по $T - T_{\text{кр}}$, получим при $T \rightarrow T_{\text{кр}}$ уравнение граничной кривой:

$$(N_a - N_{a \text{ кр}})^2 = L (T - T_{\text{кр}}), \quad (4)$$

где

$$L = 2kv \frac{N_{a \text{ кр}} K_{aa} + (1 - N_{a \text{ кр}}) K_{bb} + \Theta_{\text{кр}} v}{K_{aa} K_{bb} - K_{ab}^2} = \text{const.}$$

Рассматривая узкий интервал температур, φ можно заведомо считать постоянной.

Уравнение (4) уточняет общий результат феноменологической теории критических явлений в том смысле, что граничная зависимость $N = f(T)$ должна быть параболой обязательно четной степени (см. [5]).

Уравнение критической кривой температура—объем ($T = f(v)$). Так как в критической точке

$$\left(\frac{a - b + c}{2c} \right)^2 = - \frac{1 + b}{c}, \quad (5)$$

то

$$T_{\text{кр}1,2} = - \frac{B_{\text{кр}}}{kv_{\text{кр}} A_{\text{кр}}} (D_{\text{кр}} \pm 2K_{ab}), \quad (6)$$

или

$$T_{\text{кр}1,2} = \frac{K_{ab}^2 - K_{aa} K_{bb}}{kv (K_{aa} + K_{bb} \pm 2K_{ab})}.$$

Здесь

$$A = (K_{aa} + K_{bb})^2 - 4K_{ab}^2; \quad B = K_{aa} K_{bb} - K_{ab}^2; \quad D = K_{aa} + K_{bb}.$$

Напомним, что интегралы K зависят от объема.

Из выражения (6) следуют частные случаи:

а) если все три величины A , B и D отрицательные, а $2|K_{ab}| > |D|$, то из двух возможных значений температуры лишь одно положительное, т. е. при данном объеме v система имеет одну критическую точку;

б) все три величины A , B и D отрицательные, но $2|K_{ab}| < |D|$, система имеет две критические точки.

Если A положительное, а B и D отрицательные (D , как известно из предыдущего, всегда отрицательное), то система при данном значении объема v остается гомогенной.

При $N_a = 1$ выражение (6) должно дать значение критической температуры чистого a -компонента. Последнее же определяется выражением $-\frac{K_{aa}}{kv}$, т. е. в предельном случае имеем равенство

$$\frac{K_{ab}^2 - K_{aa}K_{bb}}{kv(K_{aa} + K_{bb} \pm 2K_{ab})} = -\frac{K_{aa}}{kv} \quad (7)$$

Отсюда следует, что в критической точке чистого a -компонента

$$K_{ab} = K_{aa} \quad (8)$$

Аналогичным образом получим, что в критической точке второго компонента

$$K_{ab} = K_{bb} \quad (9)$$

В выражении (8) интегралы вычисляются по объему $V - v_a$ (v_a — молекулярный критический объем чистого a -компонента), а в (9) соответственно по объему $V - v_b$.

Практическая ценность уравнений (8) и (9) состоит в том, что открывается возможность оценить парный потенциал молекул разных сортов.

При фиксированном значении молекулярного объема v оба значения мольной доли N_a будут положительными, если только

$$\frac{1+b}{c} < 0. \quad (10)$$

В окрестности критической точки a -компонента (наименее летучий) $c < 0$, т. к. $|K_{bb}| < |K_{aa}|$. Тогда условие (10) будет выполнено, если $|b| < 1$ ($b < 0$). Последнее же непременно имеет место. В этом легко убедиться. Пусть $T_{a \text{ кр}} > T_{b \text{ кр}}$ и $v_{a \text{ кр}} > v_{b \text{ кр}}$. В критической точке b -компонента $|K_{bb}| = kT_{b \text{ кр}}v_{b \text{ кр}}$. С повышением температуры и объема модуль $|K_{bb}|$ изменяется медленнее, чем Tv , и в окрестности критической точки a -компонента $\frac{|K_{bb}|}{\Theta v}$ заведомо меньше единицы.

При непременном выполнении условия (10) граничная кривая $N_a = f(v)$ стягивается к критической точке чистого a -компонента, являясь при этом многозначной функцией. Это, по-видимому, как раз и соответствует опытным данным. Некоторая осторожность в оценке вызвана тем, что известные экспериментальные граничные кривые не позволяют с достаточной степенью точности судить окончательно о характере предельного перехода к критической точке чистого компонента.

При изучении фазового равновесия газ—газ было обнаружено, что кривые равновесия сосуществующих фаз для систем, содержащих ге-

лий, имеют характерный роуг. При повышении температуры кривые становятся более симметричными, как это имеет место и в случае других исследованных двойных систем [6].

Выражение (1) является общим условием расслоения гомогенной фазы. Если система содержит гелий, т. е. при наличии очень слабого взаимодействия молекул a - и b -сортов (индекс b отнесем к гелию) имеет место неравенство

$$|K_{bb}| \ll |K_{aa}|. \quad (11)$$

Используя условие (11), выражение (1) запишем в виде

$$T \approx -\frac{N_a K_{aa}}{2kv} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4(K_{aa}K_{bb} - K_{ab}^2)}{K_{aa}^2} (1 - N_a)} \right). \quad (12)$$

При $N_a \rightarrow 1$

$$T \approx -\frac{N_a K_{aa}}{kv}, \quad \frac{|c|}{a^2} < 1. \quad (13)$$

С другой стороны, для однокомпонентной системы критическая температура

$$T = -\frac{K_{aa}}{kv}, \quad \varphi = 1. \quad (14)$$

Из сравнения (13) и (14) видно, что расслоение гомогенной фазы может происходить при $N_a \rightarrow 1$ и при температуре системы, близкой к критической температуре a -компонента. Это подтверждается экспериментальными данными и в случае равновесия газ—газ.

Однако при рассмотрении расслоения вблизи критической точки одного из компонентов смеси (полагаем, наименее летучего) желательно дальнейшее уточнение теории в смысле указания возможного характера расслоения (непреренно ли будет расслоение типа газ—газ или расслоение типа жидкость—пар).

Продифференцируем выражение (13) по мольной доле растворителя

$$\left. \frac{\partial T}{\partial N_a} \right|_{N_a=1} = -A_1(v) - \frac{\partial A_2(v)}{\partial v} \cdot \left. \frac{\partial v}{\partial N_a} \right|_{N_a=1}. \quad (15)$$

Первый член заведомо положительный. Разность же может быть как положительной, так и отрицательной. В случае положительной производной имеет место расслоение типа жидкость—пар, а в случае отрицательной — расслоение типа газ—газ.

В работе [2] было показано, что расслоение типа газ—газ возможно, если в окрестности критической точки чистого a -компонента выполняется неравенство

$$N_a > \frac{v_{см}}{v_0}, \quad (16)$$

$v_{см}$ — молекулярный объем смеси, v_0 — молекулярный объем чистого растворителя. В случае гелиевых растворов, где допустимо расслоение, неравенство (16) имеет место.

Смесь полярного компонента с неполярным расслаивается на две газовые фазы и ниже критической температуры наименее летучего компонента, т. е. двойная гомогенная точка лежит между критическими температурами компонентов, а $N_a \approx N_b$. Это находит свое объяснение

с помощью того же условия (1). Пусть $N_a = \frac{1}{2}$ и $K_{aa}K_{bb} \simeq K_{ab}^2$, тогда температура расслаивания

$$T = -\frac{1}{2kv} (K_{aa} + K_{bb}), \quad (17)$$

т. е. получаем упомянутое промежуточное значение.

В заключение остановимся на общем виде кривых фазового равновесия газ—газ. Возможности экспериментальной техники не позволили пока выяснить, будут ли эти кривые замкнутыми. Из изложенной теории фазовых равновесий следует, что кривые сосуществования фаз должны быть замкнутыми, так как общему условию расслоения (1) не удовлетворяют сколь угодно большие значения температуры и давления (сколь угодно малые значения молекулярного объема).

Как и в случае двойных систем, ограничимся рассмотрением однарных функций распределения, имея в виду конденсированное состояние трехкомпонентного вещества. В работе [2] были получены их явные выражения:

$$F_{ii}^{(i)}(q) = C \frac{\Delta_i}{\Delta}; \quad i = a, b, c; \quad C = \text{const}, \quad (18)$$

где определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 + \frac{N_a}{\Theta v} K_{aa} & \frac{N_b}{\Theta v} K_{ab} & \frac{N_c}{\Theta v} K_{ac} \\ \frac{N_a}{\Theta v} K_{ab} & 1 + \frac{N_b}{\Theta v} K_{bb} & \frac{N_c}{\Theta v} K_{bc} \\ \frac{N_a}{\Theta v} K_{ac} & \frac{N_b}{\Theta v} K_{bc} & 1 + \frac{N_c}{\Theta v} K_{cc} \end{vmatrix}. \quad (19)$$

Здесь все величины имеют прежний смысл. Определители Δ_i образуются из определителя Δ заменой соответственно первого, второго и третьего столбцов единицами.

Условием фазового перехода для тройной системы будет обращение определителя (19) в нуль:

$$\Delta = 0. \quad (20)$$

Укажем на два приложения (20). Одно из них связано с возможностью статистической оценки сдвига критической температуры растворителя при переходе в результате фотодиссоциации двойной разбавленной системы в метастабильную тройную систему [2].

Второе применение относится к изучению многокомпонентных многофазных равновесий. Актуальность этой проблемы подчеркивается тем, что в тройных системах могут наблюдаться такие явления, которые принципиально невозможны в двойных системах.

В тройной трехфазной системе критические явления могут наблюдаться как в случае равновесия жидкость—газ, так и в случае равновесия жидкость—жидкость. При некотором значении температуры критические явления во всех трех фазах могут наступить одновременно. В возможности наличия двойной критической точки, по-видимому, только недавно экспериментально обнаруженной [7], можно убедиться с помощью статистического условия расслоения.

Учитывая, что $N_a + N_b + N_c = 1$, разрешим уравнение (20) относительно N_a .

$$N_a = \frac{-(D + KN_b + BN_b^2) \pm \sqrt{(D + KN_b + BN_b^2)^2 - 4\Phi(N_b)(A + BN_b)}}{2(A + BN_b)}, \quad (21)$$

где

$$A = f^2 - ac; \quad B = ag^2 + cp^2 + bf^2 - abc - 2pfg;$$

$$D = a + ac - f^2 - c \text{ или } D = a - c - A,$$

$$K = ab - ac - bc - p^2 + f^2 + g^2 + abc + 2pfg - ag^2 - cp^2 - bf^2$$

или

$$K = ab - p^2 - bc + g^2 + A - B,$$

$$\Phi(N_b) = 1 + c + (b + c - g^2 - c)N_b + (g^2 - bc)N_b^2.$$

В свою очередь, a , b и c имеют тот же смысл, что и в предыдущем случае,

$$p = \frac{K_{ab}}{\Theta v}; \quad f = \frac{K_{ac}}{\Theta v}; \quad g = \frac{K_{bc}}{\Theta v}.$$

При $N_b = 0$ имеем два значения N_a :

$$N_a = \frac{-D \pm \sqrt{D^2 - 4A(1+c)}}{2A}. \quad (22)$$

При $N_a = 0$ $\Phi(N_b) = 0$ и N_b также имеет два значения:

$$N_b = \frac{-(b + bc - g^2 - c) \pm \sqrt{(b + bc - g^2 - c)^2 - 4(1+c)(g^2 - bc)}}{2(g^2 - bc)}, \quad (23)$$

или

$$A + BN_b = 0 \text{ и } N_b = -\frac{A}{B}. \quad (24)$$

При

$$(D + KN_b + BN_b^2)^2 = 4\Phi(N_b)(A + BN_b) \quad (25)$$

(уравнение четвертой степени относительно N_b) имеются кратные корни

$$N_{a_1} = N_{a_2} = \sqrt{\frac{\Phi(N_b)}{A + BN_b}}. \quad (26)$$

Приведенные результаты показывают, что в общем случае граничная кривая на плоскости $N_a - N_b$, лежащая в треугольнике, ограниченном координатными осями и прямой $N_a + N_b = 1$, имеет знакопеременную кривизну. В точках граничной кривой, удовлетворяющих условиям (25)

и (26), производная $\left(\frac{\partial N_a}{\partial N_b}\right)_{T, v}$ обращается в бесконечность. В этих точках имеет место соприкосновение участков граничной кривой.

Условие фазового перехода гомогенной системы непосредственно связано с условием равновесия фаз. Точкам пересечения граничной кривой (например, на плоскости $N_a - N_b$) и кривой равного давления соответствуют различные сосуществующие фазы. Критическая точка высшего порядка (двойная критическая точка) может существовать при условии соприкосновения участков граничной кривой. Но такая возможность, как было показано, реализуема

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ротт, ЖФХ, 32, 2846, 1958; 36, 2235, 1962.
2. Л. А. Ротт, ЖФХ, 38, вып. 2, 1964.
3. Л. А. Ротт, Укр. фізичн. ж., 7, 686, 1962.
4. Л. А. Ротт, ФТТ, 4, 577, 1962.
5. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, ЖФХ, 29, 1087, 1955.
6. Д. С. Циклис, Инженерно-физический ж., 1, 62, 1958.
7. И. Р. Кричевский, Г. Д. Ефремова, Р. О. Пряникова, А. В. Серебрякова, ЖФХ, 37, вып. 8, 1963.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова
г. Минск

A CONTRIBUTION TO THE STATISTICAL THEORY OF MULTICOMPONENT SYSTEMS

L. A. Rott

Summary

A statistical method employing a sequence of partition double-index distribution functions F_{sk} (conditional probabilities) is extended to binary and ternary systems. The conditions to which the distribution functions F_{11} correspond give the main contribution to the configuration integral of condensed systems. This makes it possible to establish the approximate condition of phase transition, to which the presence of peculiarities in the functions F_{11} corresponds.

The equations of boundary curves and the line of critical points are determined by the conditions of binary system separation into layers. The liquid-gas and gas-gas equilibrium is considered.
