

01;03

Кластеризация в газах и закон соответственных состояний

© П.Е. Львов, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет
E-mail: pavel@sv.uven.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2002 г.

На основании метода минимума свободной энергии Гиббса получено уравнение состояния реального газа, которое согласуется с законом соответственных состояний. Показано, что закон соответственных состояний выполняется для систем, имеющих равные значения энтропии кластеризации и отношения энтальпии частицы на поверхности к энтальпии в объеме.

Введение. Закон соответственных состояний широко известен в литературе и указывает на возможность записи уравнения состояния газа в универсальных безразмерных параметрах [1,2]. Необходимым для этого условием является сходство потенциала взаимодействия между частицами. В работе [3] из соображений размерности были найдены коэффициенты, выражаемые через параметры потенциалов взаимодействия, позволяющие отображать кривые состояния инертных газов одной линией на фазовых диаграммах.

В статье [4] получено уравнение состояния реальных газов с учетом процесса кластеризации, которое позволило описать экспериментальные данные по изотермам состояния водяного пара [4] и инертных газов [5]. При этом были определены параметры взаимодействия между частицами в кластерах, значения которых хорошо согласуются с экспериментальными данными по теплоте испарения и квантово-механическими расчетами.

В настоящей работе ставится цель согласования разработанной ранее модели с законом соответственных состояний и выяснения критерия применимости данных выводов на примере инертных газов.

1. Модель системы частиц с учетом образования кластеров. В работе [4] построена термодинамическая модель образования кластеров реального газа. Если для газа принять решеточную модель и исключить возможность образования второй фазы, то свободная

энергия Гельмгольца такой системы будет иметь вид [4]:

$$F = \sum_{i=1}^{N'} g_i N_i - kT \ln W, \quad (1)$$

где N_1 — количество мономеров; N_i ($i \geq 2$) — количество кластеров размера i ; g_1 — энергия одиночной частицы; g_i ($i \geq 2$) — свободная энергия кластера из i частиц; W — термодинамическая вероятность системы.

Если считать, что число ячеек N значительно больше числа частиц N' в системе $N \gg N'$, то термодинамическая вероятность выразится в виде [4]:

$$W = \frac{N!}{(N - N')! \prod_i N_i! (i!)^{N_i}} \prod_i \left(\frac{1}{N^{i-1}} \right)^{N_i}. \quad (2)$$

Минимизация свободной энергии Гельмгольца F (1) с учетом закона сохранения числа частиц:

$$N' = \sum_{l=1}^{N'} l N_l = 0 \quad (3)$$

по методу неопределенных множителей Лагранжа позволила найти выражения для количества кластеров произвольного размера:

$$N_i = \frac{1}{N^{i-1} i!} \exp \left(-\frac{g(i) - \lambda i}{kT} \right), \quad i > 1, \quad (4)$$

$$N_1 = \exp \left(-\frac{g_1 - \lambda}{kT} \right), \quad (5)$$

где λ — множитель Лагранжа, определяемый из решения уравнения, связанного с законом сохранения числа частиц (3). Параметр свободной энергии одиночных частиц g_1 ввиду произвольности отсчета энергии в дальнейшем будем полагать равным нулю.

Уравнение состояния может быть легко получено из представленной выше модели, если воспользоваться соотношением Максвелла, связывающим давление p со свободной энергией F :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (6)$$

В рассматриваемом случае $V = Nv_0$ (v_0 — минимальный объем, вмещающий одну частицу), поэтому, дифференцируя свободную энергию по N , находим:

$$pv_0 = kT \frac{\sum N_i}{N}. \quad (7)$$

Это уравнение состояния совпадает с уравнением, полученным Майером [2], и согласуется с законом Дальтона, т.е. каждая из фракций независимо друг от друга оказывает давление, обратно пропорциональное N .

2. Закон соответственных состояний. В статье [3] из соображений размерности для инертных газов были найдены параметры, которые позволяют построить зависимость давления от температуры в приведенных координатах. При этом кривые, отображающие $P-T$ зависимости, в безразмерных координатах для инертных газов практически совпадают.

Покажем, что уравнение состояния (7) согласуется с законом соответственных состояний, а запись безразмерных термодинамических параметров совпадает с выводами [3].

Допустим, что свободная энергия кластера выражается в виде [5]:

$$g_i = -(h - sT)i + \sigma i^{2/3}, \quad i \gg 1, \quad (8)$$

где h — энтальпия связей между соседними частицами, s — колебательная энтропия частиц в кластере, σ — поверхностная энергия кластера в расчете на одну частицу. В статье [3] показано, что параметр поверхностной энергии в плотно упакованном кластере независимо от типа решетки выражается через энтальпию связей в виде $\sigma = 1.33h$.

Рассмотрим уравнение состояния (7) на предмет согласия с законом соответственных состояний. Соотношение между макропараметрами T , v и p в соответствии с формулами для энергии кластера (8) может быть задано системой уравнений:

$$pv_0 = kT \left[\frac{N_1}{N} + \sum_{i \geq 2} \frac{1}{i!N^{i-1}} \exp \left\{ -\frac{(h - sT)i - \sigma i^{2/3} + \lambda i}{kT} \right\} \right], \quad (9)$$

$$N_i + \sum_{i \geq 2} i \frac{1}{i!N^{i-1}} \exp \left\{ -\frac{(h - sT)i - \sigma i^{2/3} + \lambda i}{kT} \right\} = N'. \quad (10)$$

Перейдем от переменной λ к безразмерной переменной y :

$$y = \frac{1}{N} \exp \left\{ -\frac{\lambda - sT}{kT} \right\}. \quad (11)$$

Такая замена переменной позволяет преобразовать уравнения (9) и (10) к виду:

$$pv_0 = kT \left[y \exp \left\{ -\frac{s}{k} \right\} + \sum_{i \geq 2} \frac{y^i}{i!} \exp \left\{ -\frac{hi - \sigma i^{2/3}}{kT} \right\} \right], \quad (12)$$

$$y \exp \left\{ -\frac{s}{k} \right\} + \sum_{i \geq 2} \frac{y^i}{(i-1)!} \exp \left\{ -\frac{hi - \sigma i^{2/3}}{kT} \right\} = \frac{N'}{N}. \quad (13)$$

Или, если представить $\sigma = \alpha h$ и перейти к безразмерным параметрам, $p^* = pv_0/h$, $T^* = kT/h$, $n^* = N'/N$, то можно получить следующие уравнения:

$$p^* = T^* \left[y \exp \left\{ -\frac{s}{k} \right\} + \sum_{i \geq 2} \frac{y^i}{i!} \exp \left\{ -\frac{(i - \alpha i^{2/3})}{T^*} \right\} \right], \quad (14)$$

$$y \exp \left\{ -\frac{s}{k} \right\} + \sum_{i \geq 2} \frac{y^i}{(i-1)!} \exp \left\{ -\frac{(i - \alpha i^{2/3})}{T^*} \right\} = n^*. \quad (15)$$

Безразмерные макропараметры, полученные, исходя из данной модели, оказываются совершенно аналогичными параметрам, выведенным из соображений размерности в статье [3].

Единственными параметрами, характеризующими конкретную систему, являются энтропия s и отношение параметра поверхностной энергии к энтальпии частицы в кластере $\alpha = \sigma/h$. Однако, как показано в статье [3], для плотно упакованных кластеров с одинаковым характером взаимодействия в объеме и на поверхности параметр α является постоянным и не зависит от типа решетки. Что касается энтропии частицы в кластере s , то для систем со сходным взаимодействием он также должен быть одинаковым.

Последний вывод может быть пояснен следующим образом. Проведенные в [5] расчеты изотерм состояния на основе полученной

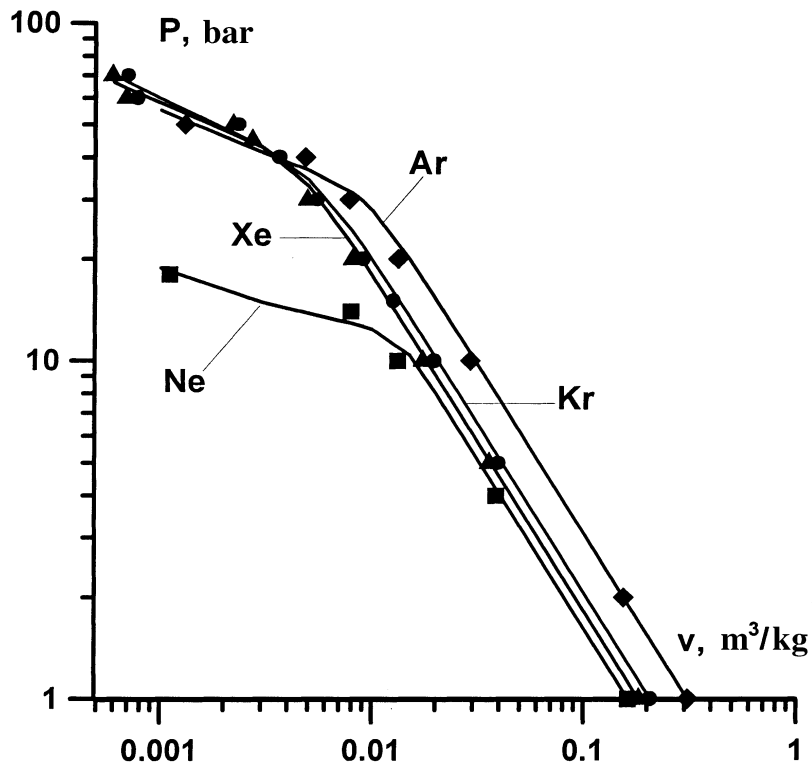


Рис. 1. Изотермы состояния инертных газов: 1 — Ne ($T = 40\text{ K}$), 2 — Ar ($T = 150\text{ K}$), 3 — Kr ($T = 210\text{ K}$), 4 — Xe ($T = 290\text{ K}$). Точки — эксперимент [10], сплошные линии — расчет [5].

модели приводят к зависимостям, изображенным на рис. 1. Найденные параметры кластеризации хорошо согласуются с экспериментальными данными по теплоте испарения ε_{ev} и результатами квантово-химических расчетов ε_{quant} (см. таблицу). Как видно из данной таблицы, значения энтропии кластеризации для четырех инертных газов оказываются очень близкими. Отклонения энтропии от среднего значения приводят к погрешности в определении давления (при заданных n^* и T^*) менее 10%, что является вполне приемлемым.

Расчетные и экспериментальные термодинамические параметры инертных газов

Газ	h , meV	s , k	ϵ_{ev} , meV [3]	ϵ_{quant} , meV [6]	ρ_0 , kg/m ³ [7]	T_{cr} , K [7]	S_{melt} , K [8]
Ne	23	-1.68	18	—	1247	44.5	1.64
Ar	75	-1.56	68	—	1400	150.7	1.69
Kr	100	-1.81	94	103	2413	209.4	1.70
Xe	135	-1.72	131	145	2987	289.7	1.71

Можно провести аналогию с процессом плавления твердых тел. Известно, что энтропия плавления металлов практически не зависит от их природы (правило Кромптона–Ричардса) и составляет приблизительно две энтропийные единицы [8]. Более того, весьма близкими являются значения энтропии плавления S_{melt} (см. таблицу) кристаллов для целых групп элементов с одинаковой электронной структурой [8,9]. Интересно отметить, что данные по энтропии плавления оказываются весьма близкими с результатами расчета энтропии кластеризации (см. таблицу). С одной стороны, это совпадение является случайным, поскольку эти величины относятся к различным процессам (плавление кристалла и испарение жидкости) и не могут быть сопоставлены. С другой стороны, термодинамические параметры и процесса плавления кристалла, и испарения жидкости связаны с потенциалом взаимодействия между частицами и поэтому между ними должна присутствовать определенная связь. Установить эту связь исходя из данной модели не представляется возможным, поэтому мы лишь ограничимся констатацией совпадения энтропии кластеризации и энтропии плавления.

Сделанные выше выводы были проверены на примере исследованных инертных газов, для которых были построены изотермы состояния в безразмерных координатах, при температурах, близких к критическим, где для инертных газов $T^* \approx 0.167$ [3]. Соблюдение точного равенства является невозможным ввиду отсутствия в литературе достаточно подробных экспериментальных данных по уравнению состояния. Для аргона, криптона и ксенона был проведен пересчет экспериментальных изотерм [10] с помощью полученных параметров и данных по плотности

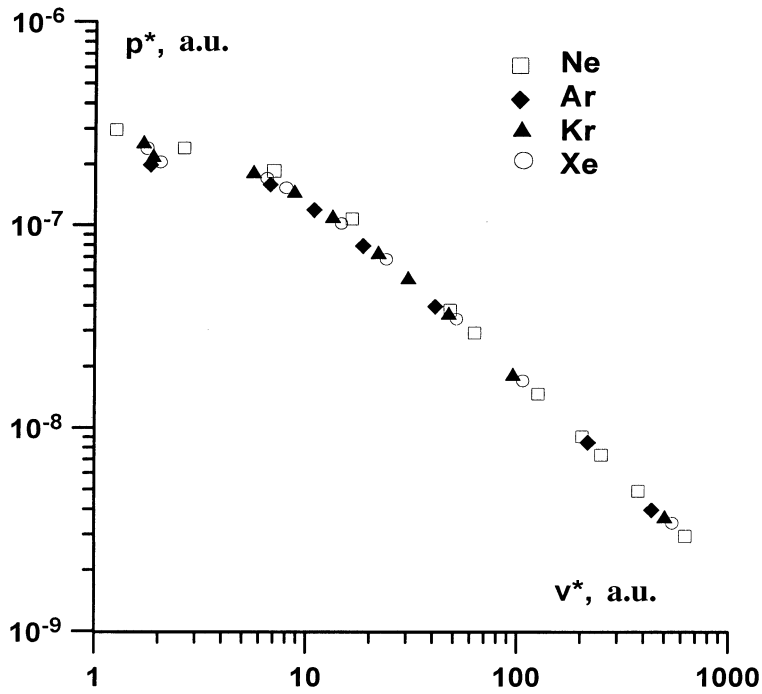


Рис. 2. Зависимость давления p^* от удельного объема $v^* = 1/n^*$ для инертных газов в приведенных параметрах при температурах, близких к критической (Ne — $T^* = 0.149$, Ar — $T^* = 0.154$, Kr — $T^* = 0.161$, Xe — $T^* = 0.165$).

этих веществ в жидком состоянии (см. таблицу) по формулам:

$$p^* = \frac{p A_r m_p}{h \rho_0},$$

$$v^* = \rho_0 v, \quad (16)$$

где m_p — масса протона, A_r — относительная атомная масса, ρ_0 — плотность исследуемых веществ в жидком состоянии. Для неона эта зависимость была рассчитана с помощью выражений (14) и параметров из таблицы.

На рис. 2 приведены результаты построений, из которых видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются между собой даже в области малых удельных объемов, что подтверждает справедливость сделанных выводов.

Таким образом, на основании представленных выше выводов можно сказать, что системы, обладающие одинаковым характером взаимодействия, должны иметь равные параметры s и α , при этом их диаграммы состояния могут быть отображены одной и той же кривой на фазовой диаграмме в приведенных координатах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 00-01-00209).

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
- [2] Исихара А. Статистическая физика. М.: Мир, 1973. 471 с.
- [3] Смирнов Б.М. // УФН. 1992. Т. 162 (12). С. 97–148.
- [4] Львов П.Е., Светухин В.В. // Химическая физика. 1999. Т. 13 (2). С. 93–96.
- [5] Львов П.Е., Светухин В.В. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27 (5). С. 76–80.
- [6] Miyoshi E., Yoshiko Sakai Y., Tanaka K., Masamura M. // J. of Molecular Structure. 1998. V. 451. P. 73–79.
- [7] Физические величины: справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [8] Айвазов А.А., Глазов В.М., Регель А.Р. Энтропия плавления металлов и полупроводников. М.: ЦНИИ „Электроника“, 1978. 55 с.
- [9] Регель А.Р., Глазов В.М. Периодические закономерности физических свойств электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 307 с.
- [10] Теплофизические свойства Ne, Ar, Kr, Xe. М., 1976.