



УДК 512

Д. А. Гаврюшенко

Хімічний потенціал неоднорідної бінарної системи

(Представлено академіком НАН України Л. А. Булавіним)

На основі гратчастої моделі флюїду запропоновано метод розрахунку концентрації неоднорідного бінарного розчину та хімічного потенціалу його компонент шляхом послідовного врахування кореляційних доданків у розкладі хімічного потенціалу.

Кількісний опис бінарного розчину однорідної рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл можливих критичних точок, можна провести методами як статистичної фізики, так і термодинаміки. Стан такої системи можна повністю задати набором інтенсивних параметрів, жоден з яких не описує розмірів системи або форми поверхні, що її обмежує, та загальним числом частинок $N = N_A + N_B$, де N_A та N_B — кількість частинок сорту A та B відповідно. Але очевидно, що будь-яка реальна система завжди є неоднорідною. Можна виділити дві основні причини появи цієї неоднорідності: перша пов'язана з дією зовнішніх полів з потенціалом $u(\vec{r})$ (гравітаційних, електричних тощо), а друга — з наявністю стінок, що обмежують систему [1].

Традиційні методи опису властивостей неоднорідної системи полягають у розбитті її на досить тонкі шари між двома екіпотенційними поверхнями і у поданні відповідних термодинамічних потенціалів (зокрема, внутрішньої енергії U) такої системи як суми термодинамічних потенціалів цих шарів [1]. Товщини шарів при цьому розглядають як фізично нескінченно малі, тобто вони є досить малими для того, щоб речовину в межах шарів можна вважати однорідною, але, з іншого боку, вони є досить великими для того, щоб властивості цих шарів можна було розглядати в межах термодинаміки та статистичної фізики. Базуючись на цьому підході, для хімічного потенціалу однокомпонентної системи $\mu(\vec{r})$ у зовнішньому полі можна отримати відому класичну формулу

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}), \quad (1)$$

де μ_0 — хімічний потенціал системи у відсутності зовнішнього поля.

© Д. А. Гаврюшенко, 2013

Зрозуміло, що даний підхід є локальним у тому розумінні, що він передбачає розгляд термодинамічних потенціалів системи як функцій чисельної густини замість того, щоб розглядати їх як відповідні функціонали. Це призводить до втрати інформації про “колективну” поведінку системи, яка є надзвичайно важливою при описанні властивостей системи в околі точок фазових перетворень другого роду.

Дж. Лебовиц та Дж. Перкус з урахуванням нелокальних (“колективних”) властивостей однокомпонентної системи отримали вираз, аналогічний (1):

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + a\nabla^2 n(\vec{r}), \quad (2)$$

де стала a визначається через другий просторовий момент так званої прямої кореляційної функції другого порядку. Вираз (2) дозволяє в певному наближенні проводити обчислення просторового розподілу густини рідини в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи критичну точку [1].

Для побудови послідовної термодинамічної теорії, яка описувала поведінку однокомпонентної неоднорідної системи, раніше було запропоновано фундаментальний підхід, що базується на обчисленні внеску від кожного шару між еквіпотенційними поверхнями не у відповідні термодинамічні потенціали, а в гамільтоніан системи. В цьому випадку замість виразів (1) та (2) можна записати

$$u(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}), \quad (3)$$

де $\Delta\mu_{\text{cor}}$ — внесок від кореляційних ефектів, для якого було отримано вираз у вигляді нескінченного ряду.

Метою даної роботи є узагальнення запропонованого в [1] формалізму на випадок двокомпонентного розчину, що знаходиться під дією зовнішнього поля в системах з обмеженою геометрією в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл критичної точки розшарування.

Для описання термодинамічної поведінки неоднорідного бінарного флюїду в обмеженій системі застосуємо гратчасту модель рідини, в рамках якої молекули розчину знаходяться у вузлах ґратки, причому загальне число частинок N збігається з кількістю вузлів ґратки N' :

$$N = N' = N_A + N_B. \quad (4)$$

Очевидно, що відсутність незайнятих вузлів ґратки (тобто відсутність “третього компонента розчину” — незайнятих частинками вузлів ґратки — “дірок”) відповідає випадку достатньо стиснутої рідини. В термінах ізотермічної стисливості ґратчастої рідини

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (5)$$

модель, що розглядається, відповідає випадку малих значень β_T . Це дозволяє нам в рамках обраної моделі проводити дослідження особливостей поведінки бінарного розчину поблизу саме критичної точки розшарування, виключаючи з розгляду критичну точку рідина–пара. Крім того, прості розрахунки вказують на те, що саме така ситуація має місце у випадку так званого випадкового щільного пакування частинок системи, що характерно, зокрема, для рідини в нанооб’єктах, таких як карбонові нанотрубки та фулерени.

Розіб'ємо об'єм системи на шари товщиною l , перпендикулярні лінії дії зовнішньої сили, геометрія яких визначається формою еквіпотенціальних поверхонь зовнішнього поля. Для зручності далі будемо розглядати зовнішні поля такої симетрії, еквіпотенційні поверхні яких дозволяють ввести ортогональну систему координат. Гамільтоніан такої системи запишемо у вигляді

$$H = H'_0 + \sum_{i=1}^M (N_A^i u_A^i + N_B^i u_B^i), \quad (6)$$

де H'_0 — частина гамільтоніану, яка описує міжчастинкову взаємодію; M — кількість шарів; N_A^i та N_B^i — кількість частинок сорту A та B відповідно в шарі з номером i ; u_A^i та u_B^i — потенціальна енергія частинок сорту A та B в зовнішньому полі в цьому шарі.

Введемо концентрацію компонента B в i -му шарі x_i :

$$x_i = \frac{N_B^i}{N^i}, \quad (7)$$

де N^i — загальна кількість частинок в i -му шарі. Зазначимо, що завдяки накладанню умови (4) N^i залежить лише від зовнішнього поля, а саме — від геометрії еквіпотенціальних поверхонь, і не залежить від просторового розподілу концентрації. В цьому випадку вираз (6) можна подати у вигляді

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^M u_{BA}^i x_i, \quad (8)$$

де $H_0 = H'_0 + \sum_{i=1}^M N_i u_A^i,$

$$u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i) N_i. \quad (9)$$

Для подальшого опису системи, за аналогією з теорією рідин, введемо пряму кореляційну функцію s -го порядку “концентрація–концентрація” у відповідних шарах розчину з урахуванням δ -подібних особливостей $C_s(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{s-1})$:

$$C_s(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{s-1}) = \frac{\delta^{s-1}(\beta u_{BA}(\vec{r}))}{\delta x(\vec{r}_1) \dots \delta x(\vec{r}_{s-1})} \Big|_{x(\vec{r}_1)=x^0, \dots, x(\vec{r}_{s-1})=x^0}, \quad (10)$$

де $\beta = 1/(kT)$, $u_{BA}(\vec{r}) = (u_B(\vec{r}) - u_A(\vec{r}))N(\vec{r})$.

Зауважимо, що в цих виразах \vec{r} та \vec{r}_i — не довільні радіус-вектори, а вектори, перпендикулярні еквіпотенційним поверхням.

Важливо відзначити, що введені кореляційні функції мають певні особливості. По-перше, вони враховують кореляції виключно між різними шарами розчину, не враховуючи кореляції в межах самого шару, тобто вздовж еквіпотенційних поверхонь, і, незважаючи на свою псевдоодновимірність, описують поведінку дво- або тривимірної (залежно від задачі, що розглядається) системи. По-друге, ці кореляційні функції містять не лише явну інформацію про просторову залежність потенціалу зовнішнього поля, але й інформацію про повну кількість частинок у кожному шарі.

Розглядаючи фізично нескінченно тонкі шари як математично нескінченно малі, як це прийнято робити в польових теоріях неоднорідних систем [1], розкладемо потенціал зовнішнього поля $u_{BA}(\vec{r})$ у функціональний ряд Тейлора [1] за відхиленнями $\Delta x(\vec{r}) = x(\vec{r}) - x^0$ концентрації $x(\vec{r})$ від її значення x^0 у відсутності зовнішнього поля:

$$\begin{aligned} \beta u_{BA}(\vec{r}) = & \int_V d\vec{r}_1 \frac{\delta(\beta u_{BA}(\vec{r}))}{\delta x(\vec{r}_1)} \Big|_{x(\vec{r}_1)=x^0(\vec{r}_1)} \Delta x(\vec{r}_1) + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 \frac{\delta^2(\beta u_{BA}(\vec{r}))}{\delta x(\vec{r}_1)\delta x(\vec{r}_2)} \Big|_{x(\vec{r}_1)=x^0(\vec{r}_1), x(\vec{r}_2)=x^0(\vec{r}_2)} \Delta x(\vec{r}_1)\Delta x(\vec{r}_2) + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Ряд (11) збігається завдяки обмеженості інтегралу $\int_V d\vec{r}_1 (x(\vec{r}_1) - x^0)$ [5].

З урахуванням виразу (10) розклад (11) можна записати у вигляді:

$$\beta u_{BA}(\vec{r}) = \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) \Delta x(\vec{r}_1) + \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) \Delta x(\vec{r}_1) \Delta x(\vec{r}_2) + \dots \quad (12)$$

Зауважимо, що у виразі (12) $C_s(\vec{r}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{s-1})$ — відповідні прямі кореляційні функції однорідної системи у відсутності зовнішнього поля.

Записавши для відхилень концентрації формальний вираз

$$\Delta x(\vec{r}_1) = \Delta x(\vec{r}) + [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] \quad (13)$$

і підставивши його у формулу (12), отримаємо

$$\begin{aligned} \beta u_{BA}(\vec{r}) = & \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) + \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ & + \frac{1}{2!} [\Delta x(\vec{r})]^2 \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) + \\ & + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ & + \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] [\Delta x(\vec{r}_2) - \Delta x(\vec{r})] + \dots, \end{aligned} \quad (14)$$

де було враховано симетричність прямих кореляційних функцій “концентрація–концентрація” відповідних шарів однорідної системи відносно перестановки їхніх аргументів.

Застосовуючи розвинену в роботі [3] процедуру для описання однокомпонентних систем, для $u_{BA}(\vec{r})$ одержуємо вираз, аналогічний (3)

$$u_{BA}(\vec{r}) = \mu_0 - \mu(\vec{r}) + \Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}), \quad (15)$$

де $\Delta\mu_{\text{cor}}$ — внесок в різницю хімічних потенціалів від кореляційних ефектів

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}) &= \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ &+ \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] + \\ &+ \frac{1}{2!} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) [\Delta x(\vec{r}_1) - \Delta x(\vec{r})] [\Delta x(\vec{r}_2) - \Delta x(\vec{r})] + \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Для випадку досить плавної просторової зміни концентрації $\Delta x(\vec{r})$ різницю $\Delta x(\vec{r}_i) - \Delta x(\vec{r})$ можна розкласти в ряд Тейлора за ступенями $(\vec{r}_i - \vec{r})$. Тоді вираз (16) набуває вигляду:

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu_{\text{cor}}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r})^2 + \\ &+ \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}))^2 \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}) (\vec{r}_2 - \vec{r}) + \\ &+ \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \left\{ \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r}) + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}) \right\} + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

В цьому випадку формулу (15) можна записати у вигляді, аналогічному формулі для густини рідини (2):

$$\beta u_{BA}(\vec{r}) = \beta(\mu_0 - \mu(\vec{r})) + a \vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r}) + b (\vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}))^2 + \vec{c} \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \dots, \quad (18)$$

де позначено

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2} \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r})^2, \\ b &= \frac{1}{6} \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}) (\vec{r}_2 - \vec{r}), \\ \vec{c} &= \int_V d\vec{r}_1 C_2(\vec{r}, \vec{r}_1) (\vec{r}_1 - \vec{r}) + \Delta x(\vec{r}) \int_V d\vec{r}_1 \int_V d\vec{r}_2 C_3(\vec{r}, \vec{r}_1, \vec{r}_2) (\vec{r}_1 - \vec{r}). \end{aligned} \quad (19)$$

Якщо в цьому виразі обмежитися доданком, пов'язаним з $\vec{\nabla}^2 \Delta x(\vec{r})$ (тобто наближенням, аналогічним до наближення Лебовиця–Перкуса), отримаємо диференціальне рівняння другого порядку відносно $\Delta x(\vec{r})$, побудова розв'язку якого для обмежених систем має певні особливості. Зокрема, на розв'язок цього рівняння необхідно накладати умови трансверсальності, які в даному випадку мають такий очевидний вигляд:

$$\vec{n}_S \cdot \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r})|_S = 0, \quad (20)$$

де S — поверхня, що обмежує систему; \vec{n}_S — нормаль до поверхні S в деякій її точці, та ізопериметризму (в даному випадку — постійності кількості частинок в системі):

$$\int_{VI} d\vec{r}_1 \Delta x(\vec{r}_1) = 0. \quad (21)$$

Зауважимо, що накладання на розв'язок рівняння (23) додаткової умови (21) пов'язано з необхідністю задання хімічного потенціалу однорідної системи.

Важливим частинним випадком неоднорідної бінарної системи є система з кубічною решіткою, в якій вздовж осі Oz діє зовнішнє поле $u(z)$, крім того, система в цьому напрямку обмежена, тому z може змінюватися в межах $[-L, L]$. Така ситуація реалізується, наприклад, в однорідному гравітаційному полі або в системі з плоскопаралельними стінками, біля яких діє прістінковий потенціал, у відсутності гравітаційного поля. В цьому випадку у виразі (8) $u_{BA}^i = (u_B^i - u_A^i)N_l$, $N_l = Nl/(2L) - \text{const}$ — кількість частинок (вузлів) у шарі товщиною l . Отже, очевидно, рівняння (18) можна подати у такому вигляді:

$$\beta u_{BA}(z) = \beta(\mu_0 - \mu(z)) + a \frac{d^2}{dz^2} \Delta x(z) + b \left(\frac{d}{dz} \Delta x(z) \right)^2 + \dots, \quad (22)$$

де

$$a = \frac{1}{2} \int_{-L}^L dz_1 C_2(z, z_1) (z_1 - z)^2, \quad (23)$$

$$b = \frac{1}{2} \int_{-L}^L dz_1 \int_{-L}^L dz_2 C_3(z, z_1, z_2) (z_1 - z)(z_2 - z).$$

Таким чином, що в цьому випадку умови трансверсальності (20) та ізопериметризму (21) набувають вигляду

$$\left. \frac{d}{dz} \Delta x(z) \right|_{\pm L} = 0, \quad (24)$$

$$\int_{-L}^L dz \Delta x(z) = 0. \quad (25)$$

Для густини розчину в цьому випадку можна записати вираз

$$\rho(z) = \frac{N}{2LS} \{ m_{A0} + (m_{B0} - m_{A0})x_0 + (m_{B0} - m_{A0})\Delta x(z) \}, \quad (26)$$

де S — площа поверхні в напрямку, перпендикулярному Oz ; m_{0A} та m_{0B} — маси молекул сорту A та B відповідно, а для відхилення густини від його значення у відсутності зовнішнього поля

$$\Delta \rho(z) = \frac{N}{2LS} (m_{B0} - m_{A0}) \Delta x(z). \quad (27)$$

Одержані результати свідчать про те, що класичну формулу (1) можна застосовувати виключно для описання розподілу концентрації неоднорідних бінарних систем лише у випадку наявності зовнішніх полів з малими просторовими градієнтами далеко від критичної точки. Але при наближенні до критичної точки роль кореляційних доданків зростає і тому необхідно користуватися виразом (17), враховуючи все більше поправочних доданків. Аналогічна ситуація має місце і далеко від критичної точки при наявності великих відхилень концентрації $\Delta x(z)$.

Ситуація в самій критичній точці за наявності зовнішнього поля (навіть досить гладкого) потребує особливого підходу. Так як в критичній точці похідні $\vec{\nabla}\Delta x(\vec{r})$ стають сингулярними, у виразі (18) відповідні доданки починають відігравати превалюючу роль. Але оскільки в околі точки розшарування на критичній ізотермі, згідно з теорією масштабних перетворень [1], $(\mu - \mu_c) \sim |x - x_c|^\delta$, де δ – критичний індекс ($\delta \approx 4,6$ у тривимірній системі), то зрозуміло, що прямі кореляційні функції порядку шість і більше стають далекодіючими, і нульові моменти прямих кореляційних функцій відповідних порядків розбігаються в самій критичній точці. Очевидно, що розбігаються і моменти більш високих порядків від цих далекодіючих прямих кореляційних функцій.

1. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Spatial distribution of components of a binary mixture in a bounded system // Ukr. J. of Phys. – 2007. – **52**, No 10. – P. 934–938.
2. Монстер А. Химическая термодинамика. – Москва: Мир, 1971. – 296 с.
3. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Non-uniform liquid in external field // Fizika. – 1998. – **A6**. – P. 89–95.
4. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Thermodynamic potential density of a nonuniform system // Ukr. J. of Phys. – 2002. – **47**, No 11. – P. 1085–1088.
5. Леви П. Конкретные проблемы функционального анализа. – Москва: Наука, 1967. – 510 с.
6. Лаврентев М. А., Люстерник Л. А. Курс вариационного исчисления. – Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. – 133 с.
7. Покровский А. З., Паташинский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – Москва: Наука, 1982. – 382 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 29.11.2012

Д. А. Гаврюшенко

Химический потенциал неоднородной бинарной системы

На основе решеточной модели флюида предложен метод расчета концентрации неоднородного бинарного раствора, а также химического потенциала его компонент путем последовательного учета корреляционных слагаемых в разложении химического потенциала.

D. A. Gavryushenko

Chemical potential of a non-uniform binary system

A method of calculation of a non-uniform binary solution concentration and the chemical potentials of its components is proposed with regard for correlation terms in the expansion of the chemical potential within the lattice model.