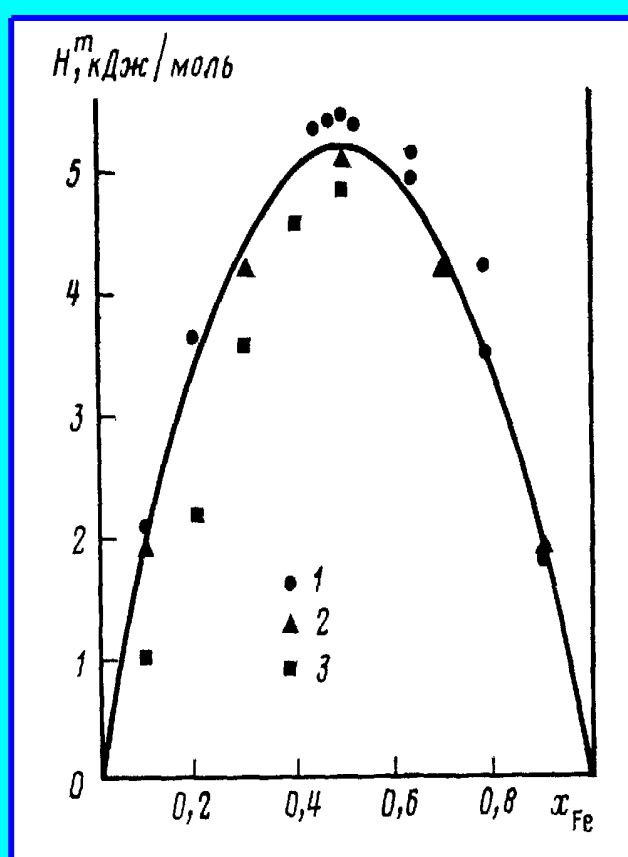
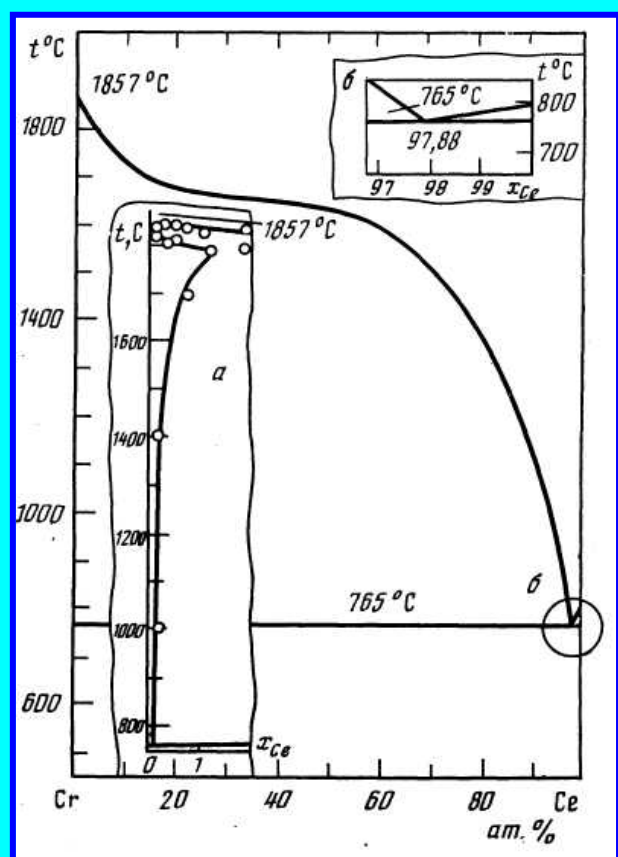


МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.В.Терехов

*Моделирование
тепловых и кинетических
свойств реальных систем*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЕБЕР»
ДОНЕЦКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Донецк 2007

УДК 531.3:536:536.7:539.0:539.2
PACS 64.10.+h; 65; 66.10; 66.30.Qa; 66.30.Ny
ББК 22.96:22.317
Т 35

*Утверждено к печати ученым советом
Донецкого национального технического университета
(протокол № 9 от 22 декабря 2006г.)*

Рецензенты:

доктор физ.-мат. наук, профессор Донецкого национального университета
А. И. Бажин;
доктор физ.-мат. наук, профессор Донецкого филиала
Европейского университета *Л. И. Смирнов;*
доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. отделом “Электронные свойства
металлов” Донецкого физико-технического института им. А. А. Галкина
НАН Украины *В. М. Юрченко*

Терехов С.В.

Т35 Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем.
– Донецк: «Вебер» (Донецкое отделение), 2007. – 306 с.

ISBN 978-966-335-011-0

В монографии изложены оригинальные результаты, полученные при исследовании тепловых и кинетических свойств реальных систем в рамках непрерывно-решеточной модели. Модель позволяет получить не только ранее известные результаты теории молекулярных растворов и эволюционной кинетики в диффузионной зоне, но и получить новые результаты. Она позволила объединить в единое теоретическое построение континуальный (непрерывный) и решеточный подходы к получению выражений для избыточных термодинамических функций, исследованию границ абсолютной неустойчивости, расчету диаграмм фазовых равновесий, кинетическим процессам и другим явлениям. Практическая значимость модели продемонстрирована ее приложениями к разработке новых технологических приемов получения чистых металлов и сплавов и подтверждена получением 9 авторских свидетельств.

Для специалистов в области теоретической физики и физики твердого тела
Ил. 63. Табл. 28. Библиогр.: с.286-305 (347 назв.)

УДК 531.3:536:536.7:539.0:539.2
ББК 22.96:22.317

Terekhov S.V. Modeling the thermal and kinetic properties of the real systems. – Donetsk: Weber (Donetsk branch), 2007. – 306 p.p.

ISBN 978-966-335-011-0

© Терехов С.В., 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЯВЛЕНИЙ И ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ В ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ.....	16
§ 1. Уравнения состояния чистых веществ и их растворов	18
§ 2. Расчет диаграмм фазовых равновесий и кривых устойчивости	32
§ 3. Решеточные модели вещества	38
§ 4. Феноменологические модели диффузии в растворах	40
ГЛАВА 2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИ- ЗИКИ.....	48
§ 1. Термодинамическая система	48
§ 2. Распределения ансамблей	51
2.1. Функция распределения	53
2.2. Распределение Максвелла	54
2.3. Барометрическая формула Больцмана	55
2.4. Ансамбли и их распределения (метод Гиббса)	57
2.5. Мегаканоническая совокупность механических систем	62
§ 3. Условия равновесия	63
§ 4. Изменения характеристических функций	65
§ 5. Уравнения состояния газа	67
§ 6. Метод ячеек Больцмана. Распределение Бернулли и его частные случаи	71
§ 7. Сохранение фазового объема. Цепочка уравнений теории ББГКИ	74
§ 8. Нелокальная статистическая механика Власова	75
§ 9. Интегральные функции распределения (метод интегральных уравнений)	77
§ 10. “Решеточный” газ	79
§ 11. Критическая точка фазового перехода II рода	82
§ 12. Равновесие химических реакций	86
§ 13. Метод Монте-Карло (метод статистических испытаний)	89
§ 14. Метод молекулярной динамики	91
ГЛАВА 3. ТЕОРИЯ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.....	93
§ 1. Совершенная (идеальная) система	95
§ 2. Силы и потенциалы межчастичных взаимодействий	96
§ 3. Решеточные и конформальные растворы	99
§ 4. Ячеечная, дырочная и другие модели растворов	103
§ 5. Электролиты	108
§ 6. Геометрическое и аналитическое описание фазовых равновесий	110
§ 7. Кристаллы	114
§ 8. Эффекты упорядочения	118
ГЛАВА 4. ПРОЦЕССЫ В ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЕ.....	121
§ 1. Броуновское движение	122
§ 2. Модели неравновесной статистической физики	124
§ 3. Диффузия в чистых веществах и многокомпонентных системах	126
§ 4. Эффект Киркендалла-Смигельскаса. Теория Даркена и ее модификации	129
§ 5. Термодинамика необратимых процессов. Линейная теория Онсагера	131
§ 6. Перекрестные эффекты транспортных процессов	135
§ 7. Методы решения простейших уравнений диффузии	138

ГЛАВА 5. НЕПРЕРЫВНО-РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ.....	141
§ 1. Термодинамическое обоснование необходимости учета вакансий	142
§ 2. Парциальные характеристики компонентов	148
§ 3. Вероятность обнаружения частицы в выделенной ячейке. Влияние ассоциатов (“полимеров”) на вид свободной энергии чистого вещества	149
§ 4. Континуально-дискретная модель многокомпонентной системы	153
§ 5. Термодинамические функции состояния чистого вещества	158
§ 6. Критическая точка и критическая сжимаемость системы “частицы+вакансии”	159
ГЛАВА 6. РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ.....	164
§ 1. Уравнение состояния среды и его предельные случаи	167
§ 2. Разреженный газ и конденсированная фаза	171
§ 3. Уравнение состояния и тепловые свойства вещества	174
3.1. Псевдобинарный раствор частиц и вакансий	174
3.2. Критический индекс параметра порядка	179
3.3. Теплофизические свойства чистого вещества	184
§ 4. Бинарные растворы	190
4.1. Расчет диаграмм состояния	190
4.2. Термодинамические функции смешения и параметры модели	197
4.3. Границы неустойчивости бинарных систем	200
§ 5. Прогнозирование свойств многокомпонентных растворов с использованием параметров бинарных систем	201
§ 6. Химические реакции и взаимодействие частиц	202
ГЛАВА 7. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ В ДИФфуЗИОННОЙ ЗОНЕ РЕШЕТОЧНЫХ РАСТВОРОВ.....	207
§ 1. Уравнения диффузионной перестройки многокомпонентной системы	208
1.1. Условный экстремум функционала свободной энергии	209
1.2. Уравнения диффузии в приближении локального равновесия	210
1.3. Граница метастабильности неоднородных, безвакансионных растворов	212
1.4. Диффузионная перестройка раствора при наличии вакантных ячеек	214
1.5. Эволюционные процессы в сильных электролитах	217
§ 2. Самодиффузия в чистых веществах	221
§ 3. Спинодальный распад псевдораствора “частицы+вакансии”	223
§ 4. Диффузия в бинарных системах	229
§ 5. Зародышеобразование в разбавленных расплавах	235
§ 6. Эффекты в диффузионной зоне	238
§ 7. Перекрестные эффекты при протекании необратимых процессов	240
ГЛАВА 8. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ.....	247
§ 1. Термодинамические функции смешения и парциальные свойства компонентов в металлических и шлаковых растворах	247
§ 2. Диаграммы фазовых равновесий двойных и тройных систем	253
§ 3. Испарение компонентов из расплавов флюсов и тугоплавких металлов	256
§ 4. Рафинирующие способности фторсодержащих флюсов	260
§ 5. Растворимость алюминия и кислорода в хроме	262
§ 6. Коэффициент взаимной диффузии в двойных растворах	264
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	266
ЛИТЕРАТУРА.....	286

От автора

Феноменологическое моделирование физической системы произвольной природы связано с отсутствием надежных экспериментальных данных о строении, структуре, составе, внутренних процессах и реакциях системы на внешнее воздействие. Недостаток информации компенсируется принятием ряда обоснованных гипотез об устройстве системы, на основе которых строится ее модель. Чем ближе предположения к реальности, тем более широкий круг явлений и процессов охватывает теория. Однако интеллектуальная ценность модели определяется не только ее приложениями к известным фактам, но и прогностическими возможностями теоретического подхода. Предсказание существования новых свойств вещества, явлений или процессов стимулирует дальнейшее развитие физической теории и расширяет наше понимание внешнего мира.

Развитие физических представлений об окружающем мире приводит к появлению все более сложных теоретических моделей. Изучение их эволюции представляет как научный, так и практический интерес. Динамика изменений предпосылок выявляет те существенные признаки, которые не были использованы предшественниками современных теорий, а также позволяет на основе новых экспериментальных результатов переосмыслить гипотезы, которые были заложены в фундамент той или иной теоретической модели.

Современные модели материального мира многообразны и используют разные подходы к изучению явлений и процессов физического мира. Однако существуют общие принципы, которые используются при построении феноменологических моделей. К ним относятся: простота и красота гипотез, симметрия и тождественность, инвариантность и универсальность, относительность и запреты на реализацию некоторых состояний системы, существование неизменных констант, непрерывность и дискретность, преемственность и самосогласованность модели. Например, о преемственности говорят в том случае, когда модель приводит не только к ранее известным результатам, но и позволяет спрогнозировать поведение физической системы в новых условиях. При этом значимость модели возрастает, если она объединяет в единое целое противоположные взгляды на поведение реальной системы. В частности, в данной монографии рассматриваются континуальный (непрерывный) и дискретный (решеточный) подходы к изучению тепловых и кинетических свойств веществ и многокомпонентных систем.

Автор выражает свою искреннюю признательность докторам физико-математических наук Бажину А.И., Смирнову Л.И. и Юрченко В.М., взявшим на себя нелегкий труд по прочтению и рецензированию данной монографии.

Терехов С.В.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка газовых смесей, жидких растворов и твердых сплавов, поиск новых технологических приемов их получения, применение различных технических способов соединения материалов, исследование тепловых и кинетических свойств веществ требуют предварительного термодинамического и кинетического анализа многокомпонентных систем с целью уменьшения временных и материальных затрат. Прогнозирование свойств таких систем осложняется тем, что вычисление статистической суммы (или термодинамической функции состояния) по последовательной схеме Гиббса осложняется отсутствием надежных экспериментальных данных по межатомным потенциалам. Но даже в случае известных потенциалов (например, Леннарда-Джонса или Юкавы) этот метод наталкивается на значительные математические трудности, связанные с вычислением многомерных интегралов, описывающих взаимодействие частиц и определяющих конфигурационную часть статистической суммы. В связи с этим важную роль играют феноменологические модели реальных веществ, которые основаны на очевидных физических допущениях о строении системы, потенциалах взаимодействия частиц и индивидуальных характеристиках молекул при игнорировании их внутреннего строения.

В настоящее время существует довольно много моделей вещества, которые можно разделить на континуальные (непрерывные) и решеточные модели. В моделях первого вида изолированная система представляется в виде непрерывной среды, частицы которой хаотически перемещаются по объему системы (например, газ). В таких системах равновесие является следствием броуновского движения взаимодействующих неточечных частиц, которое не нарушает условий, определяющих термодинамическое равновесие (динамическое равновесие). В моделях второго типа квазичастицы (атомы и вакансии) располагаются вблизи узлов некоторой геометрической решетки (кристалл), т.е. они размещаются в ячейках, каждая из которых занята или частицей какого-либо компонента, или вакансией (пустая ячейка). Равновесию системы соответствуют колебания частиц в окрестности своих узлов (статическое равновесие). В связи с этим возникает проблема построения такой теоретической модели, которая в предельных случаях приводит к результатам, полученным в континуальных и решеточных моделях. При феноменологическом моделировании веществ и многокомпонентных систем возникает необходимость введения физических гипотез, которые обосновываются методами статистической физики и термодинамики равновесных и неравновесных состояний. Например, “свободный” объем, незанятый частицами и обусловленный их взаимодействием, можно описать как совокупность идеаль-

ных вакансий. В этой связи возникает проблема последовательного учета вакансий при физико-эмпирическом моделировании. Кроме того, уравнения состояния чистого вещества в моделях указанных типов в предельном случае переходят в уравнение Ван дер Ваальса. Следовательно, необходимо доказать, что будет один и тот же структурный вид уравнения состояния чистого вещества в континуальных и решеточных моделях вне зависимости от выбранных допущений.

Первая молекулярная теория смесей была построена в 1908 г. Ван дер Ваальсом, который использовал известное уравнение состояния не только для описания свойств чистых веществ, но и их смесей, предполагая зависимость параметров модели от состава раствора. Это позволило Ван дер Ваальсу предсказать “*ретроградную*” конденсацию и испарение, которые впоследствии были экспериментально открыты Кюпеном. Если пренебречь в уравнении Ван дер Ваальса для раствора членом, ответственным за взаимодействие частиц, то уравнение состояния описывает *идеальный* ([1] или *совершенный* [2]) раствор. Для такого раствора все термодинамические функции смещения, за исключением энтропии, равны нулю. Это означает, что отсутствуют такие эффекты, как изменения объема и теплосодержания при образовании раствора, а парциальные давления компонентов описываются законом Рауля [1] (для растворов закон Рауля сводится к тому, что коэффициенты активностей компонентов равны единице, а их активности равны концентрациям соответствующего компонента). Идеальные растворы играют в теории растворов ту же роль, что и идеальный газ в теории чистых веществ: они необходимы для сравнения их свойств со свойствами реальных растворов.

Успех теории Ван дер Ваальса при описании непрерывного перехода от полностью неупорядоченной фазы (газ) к частично упорядоченной фазе (жидкости) вплоть до границы появления фазы с дальним порядком (твердое состояние) привел к возникновению целого ряда бесструктурных моделей, в которых жидкость рассматривалась как плотный газ. Рентгенографические исследования жидкостей показали наличие ближнего порядка, т.е. в малой окрестности фиксированной точки жидкости наблюдается кристаллоподобное распределение атомов. Экспериментально было установлено, что в окрестности точки плавления близки плотности твердого тела и его жидкого расплава, а также практически одинаковы их термодинамические свойства (например, изохорная теплоемкость). Эти данные позволили Френкелю [3] и Дебаю [4] высказать идею о подобии жидкости и твердого тела, что, в свою очередь, породило новое направление в понимании вещества, которое обладает элементами решеточной (квазикристаллической) структуры. Идея “*кристаллоподобности*” была подвергнута резкой критике со стороны Гиль-

дебранда, который указал, что веществу присущи и свойства газа (“газоподобность”).

В современной интерпретации модель Ван дер Ваальса получила название “теории среднего поля” (или “теории свободного объема”), развитая в работах Гуггенгейма, Кирквуда, Гильдебранда, Пригожина, Беллеманса, Энглерта-Квола и других (см., например, [1]). В решеточных моделях на каждую молекулу, находящуюся в выделенной ячейке, действует “среднее поле” со сферической симметрией, обусловленной быстрыми флуктуациями и эффективным усреднением поля, порождаемого другими молекулами раствора. Ячеечная (вакансионная) модель рассматривается как частный случай решеточной модели, так как любая ячейка раствора может быть либо занятой, либо свободной. Отметим, что под ячейками понимаются выделенные части континуальной системы, которые периодически расположены по объему системы, при этом каждая частица или вакансия занимает модифицированную ячейку Вигнера-Зейтца, окруженную полиэдром Вороного [5].

Для расчета функций смещения и диаграмм состояния применяют ряд моделей реальных систем, имеющих ограниченную область применимости в виду наличия подгоночных параметров, получаемых из опыта, что не снижает их ценности для понимания природы жидкого и твердого состояний вещества:

– модель *регулярного* раствора или “классическая” модель (Портер, Ван Лар, Лоренц, Гайтлер, Гильдебранд, Гуггенгейм, Кирквуд и др. [2]). Данная теория построена на следующих гипотезах:

а) движения частиц раствора сводятся к малым колебаниям около положений равновесия (узлов решетки) внутри ячеек, образующих решетку (в окрестности критической точки расстояния между ближайшими соседями в жидких растворах резко возрастает, что приводит к неприменимости существующей решеточной модели);

б) рассматриваются только такие системы, для которых возможно проведение факторизации суммы по состояниям, при этом свободная энергия смещения зависит только от конфигурационной части суммы по состояниям;

в) энергия взаимодействия разбивается на два независимых члена, из которых только первый член зависит от концентрации компонентов и представляет собой энергию системы; второй член учитывает вклад в энергию движений частиц вблизи положений равновесия;

г) решетка считается жесткой, что соответствует пренебрежению изменениями в межмолекулярных расстояниях или отсутствию термических расширений решетки (или ее сжатий);

д) каждая частица занимает свое положение равновесия в решетке, что

приводит к отсутствию процессов перестройки растворов.

Частным случаем теории регулярных растворов является – *квазихимическая* теория. Эта теория построена на следующих гипотезах:

а) учитываются лишь взаимодействия выделенного атома (молекулы) с ближайшими соседями, а дальнотействующими взаимодействиями пренебрегают;

б) энергия взаимодействия атомов (молекул) не зависит от концентрации частиц (возможно в случае компонентов с близкими молярными объемами);

в) предполагается неограниченная растворимость компонентов друг в друге (приводит к необходимости одинаковой структуры компонентов в различных агрегатных состояниях).

Модель носит больше познавательный характер, нежели пригодна для практических расчетов реальных систем. Например, расчет парциальных характеристик смешения проводится методом графического дифференцирования, что является существенным недостатком квазихимической модели. В целом, модель регулярных растворов описывает положительные и отрицательные отклонения активностей компонентов от закона Рауля для бинарных систем с симметричной энтальпией смешения. Однако подавляющее число реальных бинарных растворов характеризуются несимметричной кривой энтальпии смешения, а для некоторых растворов она даже меняет свой знак при определенном составе системы. Кроме того, асимметричными кривыми являются линии равновесия (бинодали) и абсолютной неустойчивости растворов (спинодали). Для исправления указанных недостатков были введены молекулы различных размеров, при этом основная проблема возникла с расчетом комбинационного фактора (приближенные методы расчета были разработаны Чангом, Флори, Хиггинсом, Миллером, Гуггенгеймом). Однако такое усовершенствование модели для растворов мономеров (каждая частица отвечает одному мономеру) и полимеров (совокупность из нескольких частиц – *ассоциированные* растворы) не позволило устранить значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а также практически нулевое значение теплоты смешения. В связи с этим была предложена модель конформальных растворов:

– *конформальные* растворы (Лонге и Хиггинс). Основные допущения этой модели такие же, как и для регулярных растворов. Дополнительное предположение состоит в том, что силы межмолекулярного взаимодействия приблизительно одинаковы по порядку величины для всех пар компонентов раствора, а молекулы (атомы) представляются в виде жестких сфер. Экспериментальная проверка этой теории показала ее неадекватность свойствам реальных растворов [2].

– “дырочные” модели (модель “свободного объема” Леннарда-Джонса, Оно, Девоншайр, Пик, Эйринг, Хилл и др. [6]). Во всех вариантах таких моделей предполагается, что в отличие от теории регулярных растворов часть ячеек остается свободной. Однако и эти теоретические построения не выдержали экспериментальной проверки.

Для получения зависимости термодинамических функций смещения от концентрации используются также методы квантовой механики:

– *квантовомеханическая* модель (метод *псевдопотенциала* [1, 6, 7]). Эта модель используется для вычисления термодинамических свойств металлов и основана на следующих физических допущениях:

а) создаваемый ионами потенциал меняется значительно медленнее, чем вызываемая этим изменением перестройка волновых функций электронов проводимости;

б) взаимодействие между электронами определяется усредненным потенциалом, который зависит от возможных состояний электронов;

в) электронные состояния разделяются на локализованные (оболочка иона) и нелокализованные (валентные электроны);

г) применяется теория возмущений для описания состояний электронов проводимости.

Использование аппарата квантовой механики для установления концентрационных зависимостей термодинамических функций наталкивается как на недостоверную информацию о потенциалах взаимодействия (используется псевдопотенциал), так и на математические трудности, связанные с решением задачи об отыскании энергетического спектра и, тем более, его зависимости от концентрации компонентов. Построение псевдопотенциала проводится либо решением задачи об отдельном атоме (затем записывается кристаллический потенциал), либо заменой реального потенциала взаимодействия другим, геометрически более простым по виду потенциалом. Параметры потенциала взаимодействия определяются по экспериментальным данным о равновесном объеме, упругим постоянным или по фононному спектру. Выбор того или иного вида псевдопотенциала обусловлен условиями конкретной задачи. Данная модель позволила установить качественное (иногда и количественное) совпадение энергии связи с теплотой испарения чистого вещества, позволила рассчитать такие характеристики, как изобарная и изохорная теплоемкости, коэффициенты изотермической сжимаемости и объемного расширения. При описании термодинамических функций смещения эта модель допускает значительные расхождения между теоретическими и экспериментальными данными.

Физико-эмпирическое моделирование реальных систем, базирующееся на применении методов статистической физики, квантовой механики и тер-

модинамики (с использованием (или без использования) конкретного вида межчастичного потенциала взаимодействия [6-13]), приводит к необходимости учета следующих факторов:

- внутреннего устройства системы (наличие или отсутствие решетки, пустых ячеек (вакансий), геометрии решетки, ассоциатов и т.п.);
- короткодействующей и дальнедействующей частей потенциала межмолекулярного (межатомного) взаимодействия;
- конфигурации расположения квазичастиц (атомов, их ассоциаций и вакансий) внутри исследуемого объема;
- стремление квазичастиц к смешению или разделению;
- наличие ближнего и дальнего порядков.

Короткодействующей части потенциала соответствует наличие объема у квазичастиц (неточечность), а дальнедействующая часть потенциала отвечает за наличие “свободного” и “исключенного” объемов, смешение компонентов системы, разделение гомогенного раствора на фазы и непрерывность среды. Стремление частиц занять равновесные положения обеспечивает условия “локального” равновесия, которые впоследствии приводят к установлению термодинамического равновесия.

Кроме того, важным аспектом теории многокомпонентных систем является описание кинетических свойств и поведения системы в неравновесных условиях с позиций единой феноменологической модели. Смещение системы из положения термодинамического равновесия вызывает протекание необратимых, диссипативных процессов (диффузия, теплопроводность и др.), стремящихся вернуть систему в положение равновесия. Одним из таких процессов является *диффузия*. Диффузионное перемещение частиц является самым медленным из необратимых процессов, который и обеспечивает окончательный переход системы в равновесное состояние.

Начало исследованию диффузии было положено в работах Фика (см., например, [14]), который сформулировал два закона, которые связывали поток вещества с градиентом концентрации, а скорость изменения концентрации с дивергенцией потока. Экспериментальное изучение взаимной диффузии золота и свинца впервые было проведено Робертсом-Аустином (1896). Открытие радиоактивных изотопов дало возможность разработать для исследования диффузии метод “меченых атомов” (Хевеши, Заглубский и др.), который позволил изучить не только объемную диффузию, но и диффузию по поверхности кристалла, по границам зерен, фаз и дислокационным трубкам. К исследованию диффузии были применены также резонансные методы: ядерный магнитный резонанс, эффект Мессбауэра и рассеяние тепловых нейтронов.

Параллельно с развитием экспериментальной техники изучения диффу-

зии изменялись и теоретические представления о механизмах диффузии. В начале XX века Эйнштейн (1905) впервые применил к процессу диффузии модель случайных блужданий. В модели Эйнштейна радиус-вектор движущейся частицы принимал непрерывный ряд значений и менялся произвольным образом (континуальная модель). В дальнейшем были рассмотрены теории, в которых диффузия представлялась в виде последовательности скачков определенной длины, причем вероятность каждого последующего скачка и его направление не зависели от предыдущего перемещения (решеточная модель). Учет корреляции между предыдущим и последующим скачками привело исследователей диффузии к необходимости введения фактора корреляции (Бардин, Херринг и др.). Развитие молекулярно-кинетических представлений о природе вещества привело к необходимости определения физических механизмов диффузионного процесса (междоузельный без или с вытеснением атома из узла, вакансионный, механизм скоплений, кольцевой и др.) и выявления связи диффузии со случайными блужданиями атомов. В результате было установлено, что коэффициент диффузии определяется геометрией решетки, ее постоянной и вероятностью перескока из одного положения в другое (количеством атомов, способных к перемещению).

В этой связи Больцманом было получено уравнение для функции распределения атомов [15-17]. Это уравнение было получено при следующих допущениях:

а) существенными являются только парные столкновения; соударения трех и более частиц происходит значительно реже, чем рассеивание одной частицы на другой;

б) вероятность того, что в произвольный момент времени произойдет столкновение выделенной частицы с другой частицей, пренебрежимо мала; в некоторый момент времени вероятность возрастает, но вероятности столкновения с двумя и более частицами в этот момент времени пренебрежимо малы;

в) на функции распределения накладывается ряд ограничений, которые обеспечивают отсутствие сильной корреляции в состояниях движения частиц.

Изучение эволюционных процессов в неоднородных многокомпонентных системах с использованием уравнения Больцмана осложняется “перепутыванием” функций распределения. С макроскопической точки зрения применение кинетического уравнения Больцмана позволяет вывести уравнения сохранения массы, количества движения и энергии. Основной трудностью при использовании этого уравнения является отсутствие надежных сведений о типе столкновений (упругое или неупругое), о сечениях столкновений частиц, их геометрической форме и силах взаимодействия [18].

Значительный прогресс при теоретическом исследовании диффузионной эволюции был достигнут при учете роли дефектов решетки (особенно вакансий) в процессе диффузионной перестройки системы (Френкель). Идеи Френкеля позволили понять наиболее распространенный механизм диффузионного перемещения, состоящий в обмене местами частицы и вакансии, и установить связь между параметрами диффузии и характеристиками вакансий. Вакансионные модели, экспериментальной базой которых являются эффекты Киркендалла-Смигельскаса (пластическое течение вещества в диффузионной зоне) и Френкеля 1 и 2 родов (образование и исчезновение макроскопических пор), поставили вопрос об учете распределения равновесных и неравновесных вакансий, о связи между скоростью диффузионного перемещения атомов и характеристиками дефектов.

В настоящее время при изучении диффузионной эволюции системы зачастую используют принцип “локального” равновесия. Например, используя приближение “локального” равновесия авторы работы [19] получили выражения для коэффициентов взаимной диффузии и других кинетических коэффициентов для случая парных столкновений. Однако такой подход не позволяет установить связь между потоками различной термодинамической природы, а также зависимость этих потоков от концентрации частиц в растворе и температуры.

Попытка решения этой проблемы была предпринята Онсагером [20] в его *линейной теории необратимых процессов*, которая была обоснована вариационным принципом Дярматы (Дьярмати) [21, 22]. В теории Онсагера движущей силой диффузии является градиент отношения химического потенциала компонента к температуре системы. При достижении равновесия температура, давление и химический потенциал компонента становятся постоянными величинами, поэтому при стремлении к равновесию движущая сила приближается к нулю. Линейная теория Онсагера позволила наиболее полно описать диффузию в многокомпонентных растворах, несмотря на то, что физический смысл коэффициентов Онсагера оставался невыясненным. При учете вакансий выделяют два случая [23]: *равновесные* (движущая сила перемещения вакансий равна нулю) или *неравновесные* (вакансии являются равноправным и идеальным компонентом системы, причем их химический потенциал является функцией времени и местоположения) вакансии. В случае неравновесных вакансий их поток исключается из рассмотрения с помощью условия отсутствия потоков всех компонентов на границе объема, занимаемого системой. В рамках формализма Онсагера получены уравнения для диффузии и исследованы различные эффекты, возникающие при взаимном влиянии потоков, вызванных различными термодинамическими силами. Теория Онсагера оказалась чрезвычайно плодотворной при изучении перек-

рестных необратимых процессов, связанных с наличием градиентов различных термодинамических величин (температуры, концентрации, давления и др.), что дало возможность установить связь между кинетическими коэффициентами различных процессов. Для применения теории Онсагера необходимо знать зависимости интенсивных характеристик системы от концентрации частиц в приближении “локального” равновесия, а это требует модельного (или точного) выражения для термодинамической функции состояния системы.

Обобщение метода статистических ансамблей Гиббса на неравновесные термодинамические системы проведено Зубаревым [24-29]. Для обоснования уравнений химической кинетики Бахарева, используя дискретные цепи Маркова, предложила нелинейный вариант неравновесной термодинамики [30-35]. Однако данные теоретические построения не выявляют зависимости равновесных термодинамических функций от состава раствора и микроскопических параметров молекул (атомов), что затрудняет их применение для расчета свойств реальных растворов.

В данной работе предлагается новая модель, на основе которой исследуются термодинамические свойства чистых веществ, многокомпонентных растворов, а также перестроенные процессы, переводящие указанные объекты в равновесное состояние. Частными случаями предложенной модели являются газы Ван дер Ваальса, Дитеричи, решеточный газ, модель Данилова-Каменецкой (описание возможных типов диаграмм состояния систем), теория регулярных и субрегулярных растворов, результаты работ Кана и Хачатуряна, теория диффузии Гурова-Назарова и другие модели.

Глава 1. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЯВЛЕНИЙ И ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ В ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Всестороннее экспериментальное и теоретическое исследование многокомпонентных систем связано с созданием технологических процессов и приемов получения материалов с заданными свойствами. При экспериментальном решении поставленных задач многокомпонентность системы значительно увеличивает временные и материальные затраты. В связи с этим возрастает роль теоретического моделирования многокомпонентных объектов с целью прогнозирования их теплофизических, физико-механических и других свойств в зависимости от состава, температуры и других параметров системы. Кроме того, модельные представления о многокомпонентной системе дают возможность управления процессами, возникающими в процессе эксплуатации технического объекта. Например, обычным способом улучшения характеристик сплавов является добавление в систему новых компонентов (*легирование*). Легирующие элементы регулируют интенсивность межчастичных взаимодействий в жидких (твердых) металлах, удаляют из раствора (*рафинирование*) или вытесняют на границы зерен вредные примеси (в основном, газовые компоненты), изменяют подвижность тех или иных компонентов, замедляя “старение” сплава. Отметим, что вариантов легирования достаточно много и изучение всех случаев экспериментальным путем практически невозможно [36]. Поэтому возрастает роль расчетных методов при выборе оптимальных количеств легирующих элементов, которые обеспечивают совместимость основы и вводимого компонента.

Большую помощь при изучении гетерогенных систем оказывают *диаграммы состояния* растворов (сплавов), построенные на основе опытных данных или рассчитанные на основе модельных представлений о чистых веществах и процессе их смешения [37-51]. Это связано с тем, что диаграммы состояния являются наглядным геометрическим отображением равновесных фазовых состояний системы. Использование диаграмм дает возможность определить различные параметры растворов: температуры ликвидуса и солидуса; кривые абсолютной неустойчивости раствора (спинодали); растворимость компонентов друг в друге; концентрацию, при которой наблюдается механическая смесь компонентов (эвтектика) и другие величины, необходимые для расчета термодинамических функций смешения и параметров технологического процесса. Эти характеристики системы указывают область технического использования той или иной системы (газовой смеси, жидкого раствора, сплава). В таких технологических процессах, как дистилляция, экстракция, вакуумно-дуговой, электроннолучевой или электрошлаковый пе-

реплав металлов, сварка или плавка при низких температурах и давлениях и других процессах происходят сложные физико-химические изменения, качественное понимание которых может быть осуществлено при наличии диаграмм состояния. Это связано с тем, что диаграммы состояния отражают возникающие химические соединения, показывают области их существования и определяют равновесную концентрацию компонентов.

При создании технических аппаратов важную роль играют *кинетические* процессы (см., например, [52]). Термодинамический и кинетический методы исследования газовых смесей, жидких растворов и твердых сплавов определяют равновесные и неравновесные свойства указанных систем. Термодинамические свойства системы определяют оптимальные условия технологического процесса. Кинетические параметры определяют границы метастабильности многокомпонентной системы и задают эксплуатационные характеристики объектов исследования. Разработка технологического процесса и аппаратуры для его реализации возможна при наличии информации о фазовых равновесиях, теплофизических свойствах и кинетических характеристиках чистых компонентов. Зачастую на практике используют экспериментальные данные, однако их определение в широких интервалах характеристик состояния и составов весьма затруднительно [53-65]. В связи с этим предпочтительным является теоретический подход: используют методы термодинамики и статистической физики (например, *вероятностный метод ячеек Больцмана* или *способ механических ансамблей Гиббса*), позволяющие установить взаимосвязь макроскопических свойств раствора с микроскопическими параметрами атомов (молекул). Микроскопические параметры частиц отдельного компонента системы находят либо с использованием квантовомеханических расчетов, либо определяют из сравнения модели с опытными данными.

Кристаллизация металлов, их зонная очистка, электрошлаковый переплав и другие технологические процессы неразрывно связаны как с гидродинамическими явлениями, так и с эволюционными перестройками в системе. В частности, транспортные характеристики частиц совместно с теплофизическими свойствами чистых компонентов являются основой при создании рациональной теории жидкости [66]. *Диффузионный процесс* является одним из важных кинетических процессов, особенно взаимная диффузия в бинарных растворах [23, 37, 67-81]. Диффузионное перемещение атомов (молекул) происходит при росте кристаллов из расплавов, при фазовых превращениях, распаде твердых растворов, рекристаллизации и подобных процессах. Диффузионный процесс наблюдается в системах с нейтральными и заряженными частицами при наличии (отсутствии) равновесных и неравновесных вакансий, в растворах электролитов и полимеров.

Уравнения диффузии могут быть получены тремя способами: при использовании вероятностного изучения случайных блужданий атомов (ионов, молекул) [82, 83]; из кинетического уравнения Больцмана [15-17, 62, 84-86] (или из аналогичных уравнений); согласно линейной теории Онсагера [6, 21, 22, 62, 63, 87-92]. В первом способе используется вероятность элементарных актов перехода атома в близлежащие узлы. При втором подходе получают уравнение для функции распределения частиц, знание которой позволяет рассчитать коэффициент диффузии и плотность отдельного компонента. Реализация третьего метода связана с отысканием зависимости химического потенциала компонента от состава раствора и температуры. Знание зависимости коэффициента взаимной диффузии от концентрации в бинарных системах дает возможность управления процессами перестройки в таких растворах (сплавах). Кроме того, решения систем диффузионных уравнений определяют границы метастабильности многокомпонентной системы. Исследование диффузии ионов в растворах электролитов приводит к концентрационной зависимости коэффициента электропроводности, выяснение которой важно для получения материалов с высокой электропроводностью при комнатных температурах. Термодинамический и кинетический аспекты изучения многокомпонентных систем показывают, что данная тема представляет несомненный научный и практический интерес для исследователей.

§ 1. Уравнения состояния чистых веществ и их растворов

Современная теория чистых веществ и их смесей, растворов и сплавов базируется на использовании термодинамики, статистической механики и физико-эмпирического моделирования реальных систем. Огромное количество литературных источников, посвященных этой проблеме, можно условно разделить на три направления: I. Статистико-термодинамические исследования общих свойств веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях [2, 5-7, 9, 12, 13, 87, 92-125]; II. Термодинамическое исследование определенных систем (например, металлов); III. Приложения общих положений термодинамики и статистики в различных областях, использующих физические результаты (например, в химии). В этом пункте проведем краткий критический обзор существующих моделей чистых веществ и их растворов, разработанных в рамках статистической термодинамики.

Статистический подход, разработанный в работах Гиббса, Больцмана, Эйнштейна, Смолуховского и др., основан на использовании *закона больших чисел*, согласно которому (даже при неизвестном законе распределения отдельных компонентов) система подчиняется нормальному закону распределения. Это связано с тем, что невозможно указать в данный момент време-

ни положение, направление и скорость движения каждой отдельно взятой частицы. Можно только указать вероятность того, что частица будет находиться в выбранной точке системы, и иметь скорость в заданных пределах, причем о направлении движения судят по интервалам, в которые попадают проекции скорости. Это говорит о неопределенности направления движения частицы при таком подходе.

Статистический метод позволяет вычислить *макроскопические характеристики* системы, исходя из известных *микроскопических параметров* частиц, составляющих эту систему. Возможна и обратная постановка задачи: нахождение параметров частиц по известным макроскопическим свойствам системы. Установив связь между макроскопическими состояниями вещества и параметрами микрочастиц, образующими эту систему, статистическая физика дала возможность вычислять термодинамические функции различных по своей природе систем. Она также объяснила такие понятия, как температура, давление, энтропия, свободная энергия и др.

В силу усреднения свойств частиц, образующих систему, она характеризуется макроскопическими параметрами: температурой, объемом, давлением, концентрацией и другими величинами. Обычно для определения макроскопических параметров используют экспериментальные данные. Однако это не мешает на основе этих знаний строить новые физические модели, которые являются физико-эмпирическими и имеют иногда более широкую область применения, нежели последовательные теории. В частности, к таким теориям относятся термодинамика (вернее, термостатика) и электродинамика.

Развитие молекулярно-кинетических представлений о природе вещества позволило получить уравнение состояния реальных газов и жидкостей. Первоначально частица представлялась в виде упругого шара, что оказалось достаточным для вывода уравнения разреженного газа. Для объяснения поведения плотных газов и жидкостей Ван дер Ваальсом были введены силы притяжения и отталкивания. Для описания теплоемкости газа атомам (молекулам) были приписаны степени свободы: поступательные, вращательные и колебательные. Таким образом, молекулярно-кинетическая теория наглядно продемонстрировала необходимость учета микроскопических свойств молекул и атомов при изучении термодинамических и кинетических свойств различных систем.

Идеализация формы атома (молекулы) в виде упругого шара привела к первому уравнению состояния разреженного (идеального) газа, которое называется *уравнением Клапейрона-Менделеева*. Это уравнение связывает давление P с объемом системы V и температурой T : $PV = mRT/M$, где m – масса газа, M – его молекулярная масса, $R = 8.314 \text{ Дж}/(K \cdot \text{моль})$ – универсальная га-

зовая постоянная. С увеличением плотности и давления, или с уменьшением температуры свойства реальных газов начинают существенно отклоняться от уравнения состояния Клапейрона-Менделеева. В связи с этим *Ван дер Ваальс* ввел в рассмотрение силы отталкивания (собственный объем частицы) и силы притяжения частиц, что привело его к уравнению:

$$(P + an^2)(1 - bn) = k_B T / V$$

($n = N/V$ – плотность газа, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град – константа Больцмана). В этом уравнении постоянная b учитывает силы отталкивания и равна учетверенному объему молекулы, а константа a характеризует притяжение молекул в системе, содержащей N частиц. Это уравнение позволило объяснить непрерывность фазового перехода пар-жидкость и наличие критической точки.

Однако дальнейшие эксперименты с газами показали, что большинство газов не подчиняются закону Ван дер Ваальса. Например, по уравнению Ван дер Ваальса *критическая сжимаемость* равна 0.375, в то время, как для многих реальных газов эта величина лежит в пределах от 0.21 до 0.31 [126, 127]. Существует огромное число попыток улучшить уравнение Ван дер Ваальса (см., например, [128]), но наиболее удачными являются уравнения, которые в настоящее время наиболее часто используются при практических расчетах. Это уравнения (для одного моля вещества):

– *Бертло*: $(P + g(n/T)^2)(1 - bn) = RT/V$; – *Дитеричи*: $P(V - bN) = RT \exp(qn/T)$;
– *Битти-Бриджмена*: $P = RT(1 - c)(1 - bn)/V - an^2$; – *Камерлинг-Оннеса* (или *вириальное разложение*): $PV = RT + (A/V) + (B/V^2) + (C/V^3) + \dots$

Классическая теория Ван дер Ваальса позволила объяснить ряд аспектов жидкого состояния вещества, что послужило толчком к развитию *непрерывных бесструктурных моделей* жидкого состояния. В моделях такого типа жидкость представляется в виде сильно сжатого газа, при этом игнорируется корреляция в состояниях движения и расположения атомов (молекул). Заметим, что теория Ван дер Ваальса ничего не говорит о такой “газоподобности” жидкости. Современные модели жидкости учитывают поправки на *конечность* объема частиц и дополнительного взаимодействия, связанного с возникновением *ближнего* и *дальнего* порядков в расположении атомов (молекул). В простых моделях жидкости [129] игнорируется потенциал притяжения атомов, а потенциал отталкивания имеет сингулярный характер (модель твердых сфер). Это приводит к отсутствию в таких моделях явлений упорядочения и фазовых переходов. В более сложных моделях потенциальная часть внутренней энергии представляется в виде суммы парных потенциалов взаимодействия (типа Леннарда-Джонса), которые не зависят от температуры и плотности жидкости. В работах [130-135] усовершенствованная

теория Ван дер Ваальса применяется к жидким системам, а в работе [136] предлагается в бесструктурном приближении полуэмпирическое уравнение состояния (в уравнение входит мало параметров, величины которых содержатся в справочниках), которое используется для исследования фазовых переходов и сжимаемости твердых тел. Отметим, что уравнение Ван дер Ваальса можно получить и по методу Гиббса при использовании корреляционных функций Майера (см., например [106]).

Очевидно, что нельзя построить последовательную механическую теорию перемещения многих частиц. Это связано с огромным числом уравнений движения ($\approx 10^{23}$) и таким же количеством начальных условий. В связи с этим Гиббсом был предложен метод статистических ансамблей. Метод Гиббса основан на том, что в равновесии средние значения любых параметров не зависят от времени, следовательно, функция распределения будет зависеть только от интегралов движения системы. Если система содержит N тождественных частиц, то их перестановки не должны приводить к новому микросостоянию системы, хотя они и изображаются на фазовой плоскости разными точками. Исключение таких состояний осуществляется путем деления функции распределения частиц на число их перестановок $p_N = N!$. Основной проблемой в методе Гиббса является вычисление конфигурационной части свободной энергии взаимодействующих частиц:

$$Z_{\text{конф.}} = V^{-N} \int_{\Gamma(q)} \exp \left(-\beta \sum_{i < k} U(|\bar{r}_i - \bar{r}_k|) \right) (dx)^{3N},$$

здесь $U(|\bar{r}_i - \bar{r}_k|)$ – энергия взаимодействия частиц (расположенных в точках \bar{r}_i и \bar{r}_k), зависящая только от расстояния между этими точками $r_{ik} = |\bar{r}_i - \bar{r}_k|$, $\beta = \theta^{-1}$, $\theta = k_B T$ – температура в энергетических единицах измерения.

Для разреженных газов потенциальная энергия взаимодействия частиц стремится к нулю, поэтому экспонента под знаком интеграла стремится к единице. В связи с этим Майер ввел функцию $f(r_{ik}) = \exp(-\beta U(r_{ik})) - 1$, заменил подынтегральное выражение произведением экспонент, подставив вместо экспонент выражение $f(r_{ik}) + 1$. При вычислении конфигурационного интеграла Майер пренебрег взаимодействиями трех и более молекул, учел тождественность частиц и получил следующее выражение для статистической суммы $Z_{\text{конф.}} = 1 + 0.5 n^2 \int_{\Gamma(q)} f(r_{ik}) dV_i dV_k$. Выбирая положение молекулы i за начало сферических координат и вводя обозначение $a = 4\pi \int f(r) r^2 dr$, он получил выражение для конфигурационного интеграла $Z_{\text{конф.}} = 1 + 0.5 a N n$. В результате таких действий Майер нашел выражение для свободной энергии.

Дифференцирование полученного выражения по объему системы приводит к уравнению Ван дер Ваальса. Используя модельный вид потенциальной энергии для упругого шара можно вычислить параметры уравнения Ван дер Ваальса, об ограниченной области применимости которого было сказано выше. Использование диаграммной техники позволило Майеру также получить вириальное уравнение состояния Камерлинг-Оннеса. Ранее полагали, что с помощью этого уравнения можно описать критические явления и фазовые переходы. Однако это оказалось неосуществимым, так как при больших плотностях реальных систем, когда “свободный” объем (объем, не занятый частицами) становится малой величиной, происходит нарушение иерархии членов вириального ряда. Отметим, что более или менее удачной попыткой вычисления конфигурационного интеграла для случая парного потенциала центральных сил была предпринята в работе Захарова [137]. Использование получаемого уравнения состояния для описания свойств реальных веществ показывает неудовлетворительное согласие с экспериментальными данными, хотя модель приводит к правильным значениям критических индексов.

Помимо подхода Гиббса применяют также метод ячеек Больцмана. Он состоит в том, что все фазовое пространство, занимаемое системой из N тождественных частиц, объемом V и полной энергией E , разбивается на конечное число ячеек m с различными энергиями ε_i . Частицы произвольным образом размещаются по этим ячейкам (числа заполнения n_i). Любые перестановки частиц внутри ячеек не должны изменять микросостояние системы. Полное число микросостояний (или способов размещения N частиц по всем ячейкам m , или вероятность реализации данного распределения) определяется

формулой $W = N! \left(\prod_{i=1}^m n_i! \right)^{-1}$. Вычисляя натуральный логарифм и используя формулу Стирлинга $N! \approx (N e^{-1})^N$, получим $\ln W = N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i$. Числа за-

полнения n_i удовлетворяют условиям постоянства числа частиц $N = \sum_{i=1}^m n_i =$

$= \text{const}$ в системе и ее энергии $E = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i n_i = \text{const}$. Применение метода неопре-

деленных множителей Лагранжа позволяет путем вариации $\ln W$ найти закон распределения частиц. Больцман ввел также условие, связывающее энтропию системы с экстремумом функции $\ln W$: $S = k_B \ln W_{\max}$. В результате таких действий было найдено распределение $n_i = \text{const} \exp(-\beta \varepsilon_i)$ частиц с энергией ε_i по ячейкам. Каждому значению энергии ε_i может отвечать различное

число возможных микросостояний, определяемое статистическим весом распределения i . Зная дискретный спектр энергии и статистический вес можно вычислить вероятность того, что частица имеет любое значение из спектра энергий.

На основе экспериментальных данных термодинамика определяет характеристические функции, которые определяют макросостояние системы, игнорируя ее микроскопическое механическое содержание. В частности, такой функцией состояния является *свободная энергия* $F = U - ST$, где U – *внутренняя энергия* системы, обусловленная перемещением и взаимодействием атомов (молекул), S – *энтропия*, являющаяся мерой хаоса, возникающего из-за стремления частиц к смешению или разделению, T – *температура*, определяемая усредненной по объему скоростью движения частиц. При таком подходе выделяют *экстенсивные* величины, которые являются однородными функциями первого порядка относительно числа частиц, и *интенсивные* величины, которые определяются неоднородными функциями. Экстенсивными величинами являются внутренняя энергия системы, энтропия, объем; интенсивными – химические потенциалы частиц, давление, температура. Взаимосвязь между экстенсивными и интенсивными параметрами определяет состояние изолированной системы.

Непрерывность термодинамических функций приводит к целому ряду полезных соотношений, связывающих между собой макропараметры системы. Например [111],

1) следствие из законов термодинамики: $(\partial U / \partial V)_T + P = T(\partial P / \partial T)_V$, которое позволяет установить взаимосвязь между изобарной C_P и изохорной C_V теплоемкостями системы $C_P - C_V = -T \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} = TV \frac{\alpha_P^2}{\beta_T}$, где $\alpha_P = V^{-1}(\partial V / \partial T)_P$ – коэффициент объемного расширения, $\beta_T = -V^{-1}(\partial V / \partial P)_T$ – сжимаемость при постоянной температуре;

2) условия равновесия фаз **1** и **2**: $T^{(1)} = T^{(2)}$ – тепловое равновесие; $P^{(1)} = P^{(2)}$ – механическое равновесие; $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$ – равенство химических потенциалов компонентов определяет отсутствие диффузии частиц из одной фазы в другую;

3) наличие критической точки: $(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0$ (или тождественные уравнения $(\partial P / \partial n)_T = (\partial^2 P / \partial n^2)_T = 0$, где $n = N / V$ – объемная плотность частиц);

4) при бесконечно малом смещении системы из положения термодинамического равновесия выполняется уравнение Дюгема-Гиббса:

$$S dT - V dP + \sum_i N_i d\mu_i = 0,$$

где μ_i – химический потенциал компонента i . При достижении термодинамического равновесия уравнение Дюгема-Гиббса является тождеством (соответствует определенной связи между дифференциалами dT , dP и $d\mu_i$).

5) закон действующих масс: $\prod_{k=1}^s a_k^{\nu_k} = K(P, T)$, где $K(P, T)$ – константа равновесия, которая определяется стандартными значениями химических потенциалов компонентов μ_{k0} и температурой $K(P, T) = \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^s \mu_{k0} \nu_k\right)$, ν_k – стехиометрические коэффициенты химической реакции $\sum_{k=1}^s \nu_k A_k = 0$. Температурная зависимость константы реакции задается уравнением $\partial \ln K / \partial T = \Delta H / (RT^2)$, где ΔH – теплота, которая выделяется (поглощается) в процессе протекания химической реакции.

В работе [112] отмечены два важных момента термодинамической теории: 1) в термодинамическом пределе ($N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$) плотность вещества остается неизменной, т.е. $n = \text{const}$; 2) среднее расстояние между частицами $r_{cp.} \sim (n)^{-1/3}$.

Первый момент позволяет выдвинуть гипотезу о неизменности вероятности нахождения системы в состоянии равновесия при бесконечном увеличении числа частиц в увеличивающемся объеме системы. Второй момент подчеркивает необходимость введения эффективных объемов частиц вместо их реальных объемов:

а) действительно, если представлять частицу в виде сферы с радиусом r_0 , то ее объем будет пропорционален кубу этого радиуса ($v_0 \sim r_0^3$);

б) при учете сил отталкивания объем частицы необходимо заменить на эффективный объем, пропорциональный кубу половины среднего расстояния между частицами ($v_{эф.} \sim (0.5 r_{cp.})^3$);

в) если не учитывать наличия вакантных мест в объеме системы, то объем частицы надо еще раз увеличить до величины удельного парциального объема, который пропорционален кубу длины свободного пробега частицы l ($v_p \sim l^3$).

Отсюда следует иерархия линейных размеров: $r_0 < r_{cp.} < l$. Если среднее расстояние между частицами вещества гораздо меньше длины их свободного пробега (выполняется неравенство $r_{cp.} \ll l$), то система находится в газообразном состоянии. При выполнении других соотношений между указанными величинами система находится либо в жидком ($r_{cp.} < l$), либо в твердом ($r_{cp.} \approx l$) состоянии. Атомы (молекулы) можно считать точечными частицами,

если их размеры пренебрежимо малы по сравнению со средним расстоянием между частицами ($r_0 \ll r_{cp}$).

При исследовании смесей и растворов вводят парциальные характеристики компонентов. В силу взаимодействия частиц не весь объем системы занят частицами, т.е. $V \neq \sum_i N_i \Omega_i$, здесь Ω_i – удельный объем, приходящийся на одну молекулу чистого компонента i . Однако, воспользовавшись теоремой Эйлера об однородных функциях, можно записать, что $V = \sum_i N_i v_i$, где v_i

– парциальный объем, отнесенный к одной молекуле чистого компонента i (аналогичными формулами отображаются и другие экстенсивные величины). Для чистого вещества термодинамика утверждает совпадение удельного и парциального объемов, что кажется сомнительным из-за наличия “свободного объема”, который можно интерпретировать как совокупность вакансий. В связи с этим Френкелем и Дебаем была предложена “квазикристаллическая” модель жидкости, которая занимает промежуточное состояние между газом, который характеризуется хаотическим размещением частиц по объему системы, и кристаллом, имеющим упорядоченное распределение молекул (атомов) по периодической решетке (см., например, [67]). Основанием для такой гипотезы послужили следующие факты: вблизи точки плавления плотности твердого тела и расплава практически равны между собой; близость межатомных расстояний в обеих фазах; сильные межатомные взаимодействия в жидкости. Согласно Френкелю, в жидкости движение молекулы (атома) представляется в виде нерегулярного колебания с частотой, близкой к частоте колебания атома в кристалле, и амплитудой, определяемой размерами “свободного” объема. Величину этого объема определяют ближайшие соседи атома. Центр колебаний смещается вместе с частицей и ее окружением, в каждый момент времени наблюдается неустойчивое положение равновесия. В силу неустойчивости равновесия существует характерное время, в течение которого центр колебаний смещается на величину межатомных расстояний, что позволяет ввести в рассмотрение динамическую геометрическую решетку с ячейками Вигнера-Зейтца, окруженных полиэдрами Вороного [5]. Кроме того, некоторые ячейки при таком подходе могут оказаться незанятыми, что приводит к необходимости введения вакансий. Например, в работе [110] отмечается, что в простых металлах и кристаллах затвердевших инертных газов основным дефектом являются вакансии. Они участвуют в кинетических процессах, дают вклад в электрическое и тепловое сопротивление системы, оказывают влияние на рост и залечивание пор в твердых образцах. Идея “квазикристалличности” жидкого состояния среды подверглась резкой критике со стороны Гильдебранда (1953), который указал на сходст-

во свойств жидкости не только со свойствами кристалла, но и газа.

Современные теории жидкости [106, 108, 110, 138] базируются на методах статистической физики и интегральных уравнениях, которые устанавливают связь межчастичного потенциала с функциями распределения, обусловленные расположением групп частиц [103, 116, 117, 139] (теория Борна-Боголюбова-Грина-Кирквуда-Ивона (теория ББГКИ)). Существенной проблемой при таком подходе остается необходимость обоснованного расщепления цепочки уравнений Боголюбова. Кроме сложности формул, получаемых в схеме Боголюбова, отмечают большие математические сложности, с которыми сталкивается теория в тех случаях, когда молекулы (атомы) не обладают сферической симметрией, закон их взаимодействия отличается от закона “6-12” (*потенциал Леннарда-Джонса*) и в случае высоко плотных систем. В этой связи были разработаны стохастические методы расчета свойств конденсированных систем: методы Монте-Карло и молекулярной динамики (см., например, [140]). Однако они обладают недостатками, связанными с корректностью получения функций распределения при статистических выборках; длительностью генерации случайных траекторий перемещения частиц; неэффективностью применения для сильно разреженных газов и плотных твердых тел; существует проблема замыкания интегральных уравнений на атомно-молекулярном уровне для сильно неоднородных систем [141] и другие. Поэтому развитие физико-эмпирического моделирования с целью получения приемлемых для практических целей выражений для термодинамических функций смешения одно- и многокомпонентных систем представляется целесообразным и не вызывающим сомнений. В частности, была разработана модель “*решеточного*” газа. Отличие этой модели от вышерассмотренных теорий состоит в дискретном распределении частиц по объему системы, разбитой на ячейки. Такое огрубление пространственного распределения частиц позволяет получить аналитические выражения для концентрационных зависимостей термодинамических функций смешения. Вопрос о статистической обоснованности и точности таких расчетов остается открытым [141]. Измельчение ячеек, на которые разбивается объем системы, приводит к континуальному варианту решеточной модели. Появление решеточной модели вызвало модифицирование метода Монте-Карло, так как оказалось гораздо проще реализовать этот метод на дискретном множестве решеточных узлов. Решеточный подход к веществу поставил следующие вопросы: “исключенный” объем [141, 142]; “мягкость” решетки, “связанные” состояния (колебания частиц в окрестности узла). Несмотря на это модель “решеточного” газа по точности расчетов не уступает теории ББГКИ и стохастическим моделям. Такой подход применяется не только в теории молекулярных растворов, но и в других теоретических построениях, например, в моделях

сильных электролитов [143]. Кроме того, открытие в металлических сплавах квазикристаллических фаз (1984), существование которых считалось невозможным, показало наличие некристаллографически и кристаллографически симметричных апериодических структур [144]. Квазикристаллы отличаются низкой теплопроводностью, незначительной адгезией по отношению к полимерам и пищевым продуктам, высоким омическим сопротивлением, отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления и относительно малым значением коэффициента трения в паре с твердым материалом. Существование апериодических структур в сплавах указывает на существование хаоса в системах с дальним порядком.

Следовательно, идеи Гильдебранда о “газообразности” и Дебая-Френкеля о “квазикристалличности” реальных систем имеют под собой экспериментальную базу. Идея Френкеля о кристаллической структуре конденсированных систем получила развитие и в теории растворов в виде решеточных моделей, которые подробно будут рассмотрены в § 3 глав 1 и 3. Следовательно, разработка *непрерывно-дискретной модели* вещества является *актуальной* задачей современной теории многокомпонентных систем.

Смешивание чистых веществ изменяет теплосодержание и другие термодинамические функции, которые зависят от температуры и состава системы. В качестве исходной модели выбирается модель *идеального (совершенного)* раствора, которая в теории растворов играет ту же роль, что и идеальный газ в теории реальных газов: модель служит для сравнения свойств реальных растворов с их идеальным представлением.

Под *совершенным* раствором понимается раствор, для которого [6]:

- внутренняя энергия компонента i не зависит от концентрации компонентов;
- парциальный молярный объем любого компонента при смешении не меняется;
- парциальная молярная энтропия смешения увеличивается при смешении на величину $\Delta s_i = -R \ln x_i$ (x_i – концентрация компонента i).

Совершенные системы являются простейшей теоретической моделью, которая не отражает всех свойств реальных смесей и растворов, но служит в качестве модели сравнения для других теоретических построений.

Раствор, для которого избыточная энтальпия смешения отлична от нуля, а энтропия смешения равна конфигурационной энтропии, называется *регулярным*.

Модель регулярного раствора или “классическая” модель (Портер, Ван Лаар, Лоренц и др. [2, 6, 8-10, 90]) построена на следующих гипотезах:

- а) движения частиц сводятся к малым колебаниям вблизи положений равновесия внутри ячеек, образующих решетку;

б) рассматриваются только такие системы, для которых возможно проведение факторизации суммы по состояниям; свободная энергия смешения зависит только от конфигурационной суммы по состояниям;

в) энергия взаимодействия разбивается на два независимых члена, из них только первый зависит от состава системы и представляет собой энергию системы в равновесии; второй член учитывает вклад в энергию системы за счет движения частиц вблизи положения равновесия;

г) решетка считается жесткой, что соответствует пренебрежению изменениями в межатомных расстояниях (отсутствуют термические расширения решетки (или ее сжатия));

д) каждой молекуле (атому) соответствует свое положение равновесия в решетке, что приводит к отсутствию кинетических процессов перестройки растворов.

На макроуровне эти допущения сводятся к тому, что

– отсутствует объемный эффект, связанный с изменением суммарного объема системы при смешении компонентов;

– энтропия смешения совпадает с энтропией идеального раствора;

– кривая избыточной энтальпии компонентов бинарного раствора симметрична относительно прямой равных концентраций.

В случае двойного раствора для избыточного потенциала Гиббса ΔG , энтальпии образования раствора ΔH и активностей компонентов a_i получены следующие выражения: $\Delta G = Q_{12} x(1-x) + RT(x \ln x + (1-x) \ln (1-x))$; $\Delta H = Q_{12} x(1-x)$; $\ln a_1 = \ln x + W_{12}(1-x)^2$; $\ln a_2 = \ln(1-x) + W_{12}x^2$, где x – концентрация первого компонента $W_{12} = Q_{12}/(RT)$. В поздних модификациях модели Гильдебранда параметр $Q_{12} = U_{12} - 0.5(U_{11} + U_{22})$, названный *энергией взаимообмена* и связанный с параметрами парных взаимодействий U_{ij} частиц одного и разных сортов, приобрел возможность быть не только положительным, но и отрицательным. Если параметр $Q_{12} > 0$, то частица выделенного сорта стремится окружить себя частицами того же сорта, что приводит к распаду раствора. В противоположном случае ближайшими соседями выделенной частицы являются частицы другого сорта. Таким образом, при отрицательных отклонениях от закона Рауля ($P_i = x_i P_{0i}$, P_i – парциальное давление паров компонента i над раствором, x_i – концентрация этого компонента в растворе, P_{0i} – парциальное давление паров компонента i над его жидкостью) раствор будет устойчивым во всей области изменения концентраций.

Позитивными моментами теории регулярных растворов являются: введение энергии смешения компонентов, определяемая взаимодействиями не точечных частиц; симметричная кривая концентрационной зависимости энтальпии смешения. К недостаткам модели можно отнести: учет только кон-

фигурационной части энтропии; пренебрежение многочастичными взаимодействиями и размерами частиц.

Частным случаем теории регулярных растворов является *квазихимическая* теория (*строгорегулярные* растворы). Модель построена на таких гипотезах:

а) учитывается взаимодействие выделенного атома (молекулы) лишь с ближайшими соседями (дальнодействующими взаимодействиями пренебрегают);

б) энергия взаимодействия между атомами (молекулами) не зависит от концентрации частиц;

в) предполагается неограниченная растворимость компонентов друг в друге (компоненты имеют одинаковую структуру в твердом состоянии).

Это теоретическое построение носит больше познавательный характер, чем пригодно для расчетов реальных систем. Практическая область применения нулевого приближения квазихимической теории довольно узка, а первое приближение описывает свойства очень ограниченного круга растворов. В качестве примера применения этой теории приведем работу [145], в которой приведены расчеты систем $Ni-Au$ и $Ni-Cu$, для которых кривая зависимости энтальпии смешения от концентрации является почти симметричной кривой. Однако подавляющее число реальных бинарных растворов характеризуются асимметричной концентрационной кривой энтальпии смешения относительно прямой равных составов. Кроме того, асимметричны также кривые равновесия и абсолютной неустойчивости растворов (бинодали и спинодали). Это связано с тем, что в теории строгорегулярных систем принята гипотеза о равных парциальных объемах частиц, образующих раствор. Такая гипотеза расходится с экспериментальными данными, которые ярко демонстрируют различие формы и размеров молекул различных веществ. К недостаткам квазихимической модели относится положение о неограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии, которое значительно сужает число возможных типов диаграмм состояния бинарных растворов. Достоинством модели является тот факт, что она указывает на возможность образования *ассоциатов* (скореллированного движения двух и более частиц) даже в чистом веществе.

Для исправления указанных недостатков были введены частицы различных размеров, но возникла проблема с расчетом комбинационного фактора (приближенные методы расчета разработаны Чангом, Флори, Хиггинсом, Миллером, Гуггенгеймом). Такое усовершенствование модели для растворов мономеров и полимеров не позволило устранить значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, а также практически нулевое значение теплоты смешения. Степень несоответствия квазихимической модели (и

ее аналога в теории кристаллов – метода кластерных компонентов [146-149]) реальным растворам определяется сведением всех взаимных влияний компонентов друг на друга к конфигурационным взаимодействиям. Неадекватность теории не устраняется ни учетом большего числа координационных сфер, ни учетом более сложных структурных единиц, используемых в модели конформальных растворов.

Модель *конформальных* растворов (Лонге, Хиггинс) основана на тех же допущениях, что и модель регулярных растворов. Дополнительное предположение состоит в том, что силы межмолекулярного взаимодействия одинаковы по порядку величины для всех пар компонентов раствора, а молекулы представляются в виде жестких сфер. Экспериментальная проверка этой теории показала ее несоответствие реальным растворам [2].

Квантовомеханическая модель (метод *псевдопотенциала* [1, 7, 8]) используется для вычисления термодинамических свойств металлов и основана на следующих физических допущениях:

а) создаваемый ионами пространственный потенциал меняется значительно медленнее, чем вызываемая этим изменением перестройка волновых функций электронов проводимости;

б) взаимодействие между электронами описывается некоторым усредненным потенциалом, зависящим от возможных состояний электронов;

в) состояния электронов разделяются на локализованные (электронная оболочка иона) и нелокализованные (валентные электроны);

г) возможность применения теории возмущений для описания состояний электронов проводимости.

Использование аппарата квантовой механики для установления концентрационных зависимостей термодинамических функций наталкивается как на недостоверную информацию о потенциалах взаимодействия (используется псевдопотенциал), так и на математические трудности, связанные с решением задачи об отыскании энергетического спектра и его зависимости от концентрации компонентов. Построение псевдопотенциала проводится либо решением задачи об отдельном атоме (затем задается кристаллический потенциал), либо *заменой реального потенциала взаимодействия частиц другим, геометрически простым по виду потенциалом*. Этот потенциал определяется из экспериментальных данных по равновесному объему, упругим постоянным или фононному спектру. Модель позволила установить качественное совпадение энергии связи с теплотой испарения чистого вещества, позволила рассчитать такие характеристики, как изобарная и изохорная теплоемкости, коэффициенты изотермической сжимаемости и объемного расширения. При описании избыточных термодинамических функций модель допускает значительные расхождения между теоретическими и экспериментальными

данными. Квантовомеханическая модель показала необходимость замены реальных потенциалов подобными, но более простыми по виду потенциалами взаимодействия, которые приводят к тем же эффектам, что и реальные потенциалы.

Одним из формальных способов получения концентрационных и температурных зависимостей функций состояния состоит в представлении этих функций в виде рядов, которые также возникают при учете многочастичных взаимодействий [150-160]. Математическое моделирование термодинамических свойств основано на использовании сплайн-полиномов, причем их коэффициенты лишены физического смысла (см., работы [159, 160]). Аппроксимирующий многочлен при этом обычно имеет специфический вид [145]:

$$\Delta G = RT x(1-x) \sum_{k=0}^p g_k (2x-1)^k, \text{ здесь } g_k \text{ являются подгоночными параметрами,}$$

определяемыми по экспериментальным данным. Такой подход является неудовлетворительным как с теоретической, так и с практической точек зрения, в силу подгоночного характера при вычислении коэффициентов активности. В качестве примера приведем работу [158], в которой показано изменение вида концентрационных кривых активностей компонентов в зависимости от вида приближающих функций.

Другой подход к модифицированию модели состоит в изменении зависимости энтальпии смешения от концентрации. В теории *субрегулярных* растворов [7, 150] вводится следующий закон изменения концентрационной зависимости теплоты смешения $\Delta H = [A_1 x + A_2 (1-x)]x(1-x)$, где A_i – подгоночные параметры, определяемые по экспериментальным данным. Это соотношение удовлетворительно описывает асимметричные кривые концентрационных зависимостей термодинамических функций (солей $NaCl - KCl$, металлических сплавов $Ag - Cu$, $Ag - Pt$, $Al - Zn$ и др. [9]). Теория субрегулярных растворов не описывает сплавы металлов переходной группы, что указывает на ограниченную область применимости этой модели. Преимуществом модели является учет трехчастичных взаимодействий, которые приводят к тому, что концентрационная зависимость энтальпии смешения может изменять свой знак при определенном составе системы.

Существуют и другие феноменологические модели, применяемые для расчета термодинамических функций смешения (*разложение Вагнера* [11], *модель Дебая-Грюнайзена* [67], *ассоциированные растворы* [161-165]). Так в работе [162] модель идеальных ассоциированных растворов (модель указывает на существование комплексов из нескольких частиц, которые присутствуют в системе и оказывают влияние на ее свойства) применяется к вычислению термодинамических функций смешения в системе $Si - Al$ в предполо-

жении существования ассоциатов $SiAl$ и $SiAl_3$.

Отметим, что расчет избыточных термодинамических функций требует выбора стандартного состояния раствора, под которым в дальнейшем понимается состояние чистых компонентов при температуре раствора (стандартное состояние по Гильдебранду). В основе выбора лежит представление о том, что смешение идеальных веществ (невзаимодействующие частицы) не сопровождается изменением объема, тепловыми эффектами и сохраняется аддитивность энтропии.

Физико-эмпирическое моделирование реальных систем приводит к необходимости учета коротко- и дальнедействующей частей потенциала межмолекулярного (межатомного) взаимодействия, его многочастичного характера, конфигураций расположения взаимодействующих частиц, их стремления к смешению или разделению, различий молекулярных (атомарных) объемов [2, 6], наличия ближнего и дальнего порядков, которые оказывают существенное влияние на свойства растворов. Этот учет осуществляется двумя способами: либо учетом энтропии взаимодействующих неточечных частиц, либо введением нелокальности взаимодействия частиц. Наиболее широко в научной литературе представлен первый способ и мало внимания уделяется второму подходу. Короткодействующая часть потенциала учитывается наличием объема у частиц. Дальнедействующая часть потенциала взаимодействия определяет: “свободный” и “исключенный” объемы; смешение (разделение) компонентов системы; разделение гомогенного раствора на фазы; наличие ближнего и дальнего порядков; непрерывность системы. Стремление молекул (атомов) занять равновесные положения, регулярно расположенные по объему системы, обеспечивает условия “локального” равновесия.

Изложенный материал демонстрирует необходимость изучения термодинамических свойств чистых веществ и многокомпонентных систем: смесей, растворов и сплавов, которые в дальнейшем будем именовать для краткости системой, находящейся в том или ином агрегатном состоянии.

§ 2. Расчет диаграмм фазовых равновесий и кривых устойчивости

Статистическое описание фазовых равновесий при известном законе взаимодействия частиц опирается на использовании методов статистической механики, с помощью которых находят функции состояния системы и парциальные характеристики компонентов. При этом необходимо дать объяснение факту скачкообразного изменения некоторых свойств системы при определенных (критических) внешних условиях. Как было показано выше, построение строгой физико-математической теории агрегатных состояний вещества является достаточно непростой и актуальной задачей.

В настоящее время существуют разные приближенные подходы, связанные с поиском *малого параметра*: например, $\rho\omega$ (ρ – плотность системы, ω – объем частицы) или отношение энергии взаимодействия (парциальной энергии частиц) к тепловой энергии θ для построения рядов, представляющих термодинамические функции состояния. С помощью этих функций изучают фазовые переходы I и II родов. Отметим, что точка фазового перехода I не является особой точкой термодинамических потенциалов разных фаз, т.е. она является точкой пересечения графиков термодинамических потенциалов, которые определяют фазовое равновесие. В этой связи каждая из фаз по обе стороны от критической точки может находиться в метастабильном состоянии. Возникновение новой фазы происходит в локальных областях одновременно по всему объему системы. Точка фазового перехода II рода является особой точкой термодинамического потенциала, поэтому невозможно мгновенное скачкообразное изменение свойств системы и появление границы раздела фаз. Таким образом, при достижении определенных критических термодинамических параметров (концентрации, давления, температуры, объема), происходит выделение новой фазы с формированием или без образования границы раздела фаз.

Выделение новой фазы может лимитироваться кинетическими процессами, например, диффузией. Подтверждением этого тезиса является взаимнооднозначное соответствие между равновесными диаграммами состояния системы и диффузионными характеристиками.

Механизмы формирования равновесной фазы разделяют на бездиффузионные и диффузионные [81]. Бездиффузионные (структурные) превращения характеризуются большими скоростями роста новой фазы и определяются следующими термодинамическими причинами:

- новая фаза имеет меньшую свободную энергию по сравнению с исходной фазой;
- избыточна энергия атомов, находящихся на границе раздела фаз;
- происходит понижение свободной энергии, затрачиваемой на создание поля значительных структурных напряжений;
- огромная интенсивность межатомного взаимодействия, отличающегося нелокальностью и дальностью;
- метастабильность системы при условиях фазового превращения;
- ограниченное число центров зарождения новой фазы;
- скорость роста фазы не зависит от температуры;
- выделение новой фазы происходит одновременно по всему объему системы (например, спинодальный распад).

Отметим тот факт, что *нелокальный* и дальностный характер взаимодействия атомов при изменении структуры системы приводит к коллектив-

ным движениям атомов и упорядочению новой фазы. Для второго механизма формирования новой фазы характерно лимитирование скорости роста новой фазы диффузионным процессом.

Вне зависимости от механизма реализации фазового перехода, система после достижения равновесия характеризуется *диаграммой состояния*. Методы построения и анализа диаграмм состояния приведены в работах [39-41, 43-45, 47, 48, 166-173]. Диаграммой фазовых равновесий является геометрическое место точек, определяющих в заданных координатах значения величин равновесных фаз (например, температура-состав). Геометрический метод отображения термодинамического равновесия системы отличается большой информативностью и относительной простотой практического применения [40]. Этот способ исследования диаграмм фазовых равновесий является самостоятельной частью физико-химического анализа [166] и применяется для построения диаграмм состояния по экспериментальным кривым охлаждения. Огромное число диаграмм, построенных таким образом, содержится в справочниках [37, 38, 46, 47, 174-176]. Диаграммы фазовых состояний дают наглядную и быстро доступную картину для практического применения. Теоретическое исследование диаграмм равновесных систем позволяет применять параметры, найденные из расчета фазовых равновесий бинарных систем, для расчета и построения диаграмм фазовых равновесий систем с большим числом компонентов. Расчет диаграмм состояния по калориметрическим данным является прямой, а нахождение термодинамических функций смешения по фазовой диаграмме – обратной задачами физико-химического анализа. Прямая задача, например, решается в работах [171-173], а обратная – в [43-45, 47, 177-179]. Наиболее подробно вопрос о расчете термодинамических свойств по фазовой диаграмме состояния изложен в работе [64]. Используя условия термодинамического равновесия [111], находят определяющее уравнение для расчета диаграммы фазовых состояний.

В работах Данилова и Каменецкой исследовано уравнение, полученное в рамках регулярных растворов [171-173]

$$T = \frac{q_1 T_1 + Q(1-x^2) - Q'(1-y^2)}{q_1 - \ln(x/y)} = \frac{q_2 T_2 + Qx^2 - Q'y^2}{q_2 - \ln((1-x)/(1-y))},$$

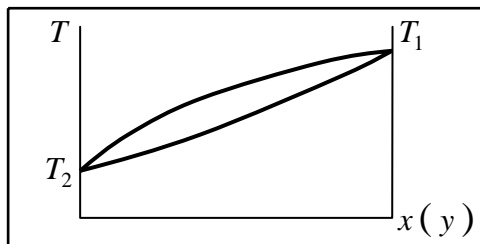
где q_i – параметры, которые определяют фазовый переход в чистых веществах, T_i – температура агрегатного превращения для чистого компонента i , Q и Q' – энергии смешения в соответствующих фазах, x и y – концентрация первого компонента в фазах **1** и **2**. В зависимости от знака и величины энергий смешения Q и Q' , определяющее уравнение описывает разные виды диаграмм состояния:

1) при $Q = Q' > 0$ и $q_1 = q_2 = 0$ – уравнение задает кривую распада Бекке-

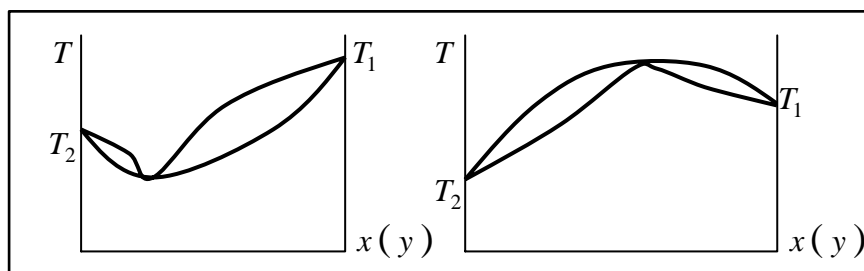
ра. Максимальным значением этой кривой является критическая температура T_c . Выше температуры T_c наблюдается полная растворимость компонентов друг в друге, а ниже критической температуры наблюдается механическая смесь компонентов в результате распада (расслоения) системы;

2) при $Q = Q' = 0$ и $T_1 = T_2$ происходит вырождение линии фазовых равновесий в прямую параллельную концентрационной оси: диаграмма описывает смесь левых и правых оптических изомеров;

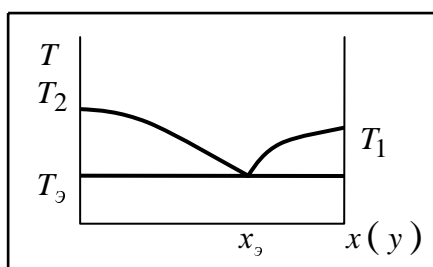
3) при $Q = Q'$ и $T_1 \neq T_2$ уравнение определяет диаграмму состояния типа “сигара”;



4) если энергии смешения Q и Q' положительны и выполняются неравенства $Q < Q'$ и $T_1 \neq T_2$, то наблюдается диаграмма с минимумом, в противном случае – с максимумом (“бабочка”);



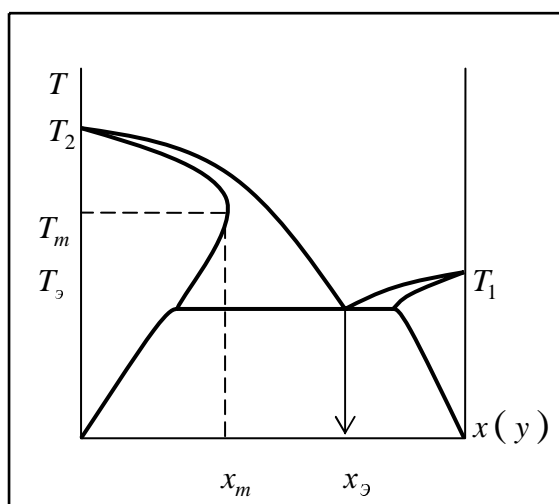
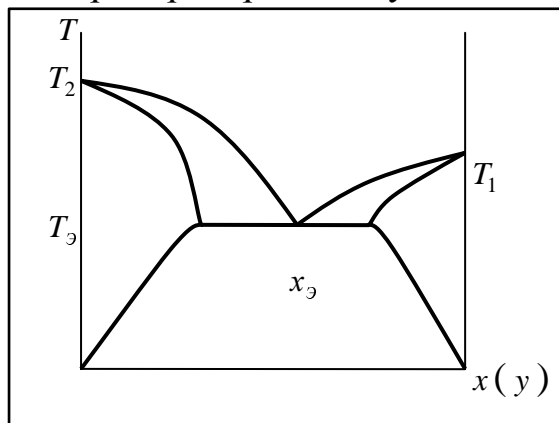
5) если растворимость компонентов в одной фазе неограничена, а во второй фазе – отсутствует, то наблюдается эвтектическая диаграмма [180].



Особый интерес представляет расчет кривых растворимости одних веществ в других. Эти кривые называются *линиями ограниченной растворимости* или *сольвуса*.

Сочетание солидуса и сольвуса осуществляется в точке максимальной протяженности твердых растворов двух компонентов, т.е. в точках предель-

ного насыщения. Максимум растворимости компонентов может наблюдаться как выше эвтектической температуры, так и ниже этой температуры. Наиболее распространен случай максимальной растворимости выше эвтектической температуры, получивший название *ретроградного солидуса*.



Если концентрация первого компонента системы меньше x_m , то при охлаждении из жидкости вначале происходит полное затвердевание раствора. Дальнейшее охлаждение раствора сопровождается плавлением твердого сплава при достижении кривой сольвуса при температуре ниже температуры T_m . В этой связи системы с ретроградным солидусом представляют определенный интерес для технических наук.

Аналогично рассматриваются геометрической термодинамикой и другие типы диаграмм состояния. Отметим, что протекание химических реакций значительно усложняет геометрию диаграммы состояния, т.е. она изменяет свой вид при наличии химических соединений. В этой связи

важно выяснить влияние взаимодействия частиц и их размеров на протекание химических реакций. На диаграмму состояний также возможно наложение кривых неустойчивости и метастабильности.

Кривые относительной (бинодаль) и абсолютной (спинодаль) неустойчивости раствора дают возможность прогнозировать поведение вещества в критической области [181-186]. Бинодаль ограничивает область устойчивых состояний вещества относительно конечных флуктуаций, а спинодаль – относительно бесконечно малых флуктуаций. Область метастабильных состояний (перегретая жидкость, переохлажденный пар и т.п.) лежит между спинодалью и бинодалью. Под спинодалью находится область абсолютной неустойчивости раствора, при этом компоненты стремятся к созданию раствора с таким составом, который находится вне области абсолютной неустойчивости. Замкнутые кривые сосуществования фаз [184] и спинодали указывают на наличие областей ограниченной смешиваемости, в которых происходит расслоение газовых смесей (жидких растворов) или распад твердых сплавов [187-190], изменение плотности и других характеристик вещества.

Выяснение границ абсолютной неустойчивости и влияние на их форму различных кинетических процессов представляет практический и теоретический интерес. Например, работа электронных устройств может сопровождаться распадом твердого раствора, в результате чего в нем уменьшается содержание одного из компонентов и происходит относительное обогащение другим компонентом, что приводит к выходу из строя аппаратуры. Остановимся более подробно на этом явлении. Распадающиеся сплавы можно разделить на три типа:

- сплавы, в которых образующиеся фазы имеют одинаковую кристаллическую структуру, но отличаются составом;
- неупорядоченные твердые растворы: выделяется одна или несколько упорядоченных фаз, отличающихся составом;
- системы, распад которых сопровождается выделением промежуточных фаз.

В первом случае атомы раствора перераспределяются на больших расстояниях, а во втором – на межатомных. В третьем случае кристаллическая структура промежуточных фаз существенно отличается от структуры исходной решетки, что сопровождается возникновением значительных напряжений внутри сплава и возможным его механическим разрушением. Поэтому возникает необходимость выявления связи температуры распада с составом сплава с целью получения материалов без остаточных напряжений.

Распад раствора, происходящий сразу по всему объему системы, называется *спинодальным*. Аналитическим условием спинодального распада бинарной системы является обращение в нуль второй производной по концентрации от энергии Гельмгольца F (энергии Гиббса G). В модели Кана-Хачатуряна [189] температура распада T связана с концентрацией первого компонента x формулой $T = -Qx(1-x)$ (Q – энергия взаимного обмена). В этой модели спинодаль описывается кривой, которая симметрична относительно прямой равных концентраций, что является редким практическим случаем.

Большую роль при критических явлениях играют флуктуации. В теории бинарных систем вводится *функция флуктуаций* (термодинамический фактор) ϕ согласно формуле [191] $\phi^{-1} = \beta x(1-x) \left(\partial^2 G / \partial x^2 \right)_{P,T}$. Эта функция характеризует отклонение растворов от идеальности ($\phi = 1$ для идеального раствора). Если отклонение от закона Рауля положительно, то $\phi > 1$, в противном случае – $\phi < 1$. Используя соотношение Дюгема-Гиббса (см., например, [107]), легко получить для функции флуктуаций бинарного раствора выражение вида $\phi^{-1} = \beta x \left(\partial \mu_1 / \partial x \right)_{P,T} = \beta (1-x) \left(\partial \mu_2 / \partial x \right)_{P,T}$. Экспериментально термодинамический фактор определяется по концентрационной кривой упругости пара. Если по своим свойствам пар близок к идеальному газу, то химичес-

кий потенциал μ_i компонента i равен $\mu_i = \mu_{0i} + \theta \ln(P_i / P_{0i})$, где P_i – парциальное давление компонента i над раствором, P_{0i} – парциальное давление над чистым компонентом i . Следовательно, функция флуктуаций определяется формулой $\varphi^{-1} = x(\partial P_1 / \partial x)_{P,T} / P_1 = (1-x)(\partial P_2 / \partial x)_{P,T} / P_2$. Из последних формул видно, что идеальный раствор описывается функцией флуктуаций равной единице. Если строить зависимости термодинамического фактора от концентрации, то при переходе от одной исследуемой системы с общим компонентом к другой экстремум функции флуктуаций будет наблюдаться при разных значениях концентрации. Это указывает на то, что разные вещества взаимодействуют с выбранным компонентом с различной интенсивностью. Отметим тот факт, что аномальное поглощение звука и ультразвука в этих системах наблюдается именно при концентрациях экстремума функции флуктуаций. Таким образом, акустические исследования систем могут служить дополнительной проверкой феноменологического построения, по крайней мере, для бинарных растворов.

§ 3. Решеточные модели вещества

Под общим названием “*решеточные*” модели понимают

а) **решеточные модели**: весь объем системы разбивается на ячейки, периодически распределенных по пространству системы; в ячейках располагаются одна или несколько частиц (модели регулярных растворов, квазихимическая модель);

б) **ячеечные (вакансионные) модели**: часть ячеек остается вакантными (модель “свободного объема”, обобщенная решеточная модель). Во всех вариантах “дырочных” моделей (Леннард-Джонс, Девоншайр, Эйринг, Оно, Пик, Хилл [6]) в отличие от теории регулярных систем предполагается, что часть ячеек остается свободной.

Ниже будет показано, что непрерывно-решеточная модель при учете парных взаимодействий приводит к формулам теории регулярных растворов, а при учете тройных взаимодействий – к формулам модели субрегулярных растворов. Кроме того, будет продемонстрирована ее широкая область применимости к расчету термодинамических свойств реальных двойных и тройных растворов. Отметим, что в работах Большова [151-155] указывается на необходимость учета не только парных, но и тройных межчастичных взаимодействий. В этой связи в работах Гурикова [156, 157] предлагается диаграммная техника их учета. Однако эти авторы, как и большинство других исследователей не учитывают нелокальный характер взаимодействия молекул (атомов), на что было указано Власовым в его работах (см. монографию

[115]). Он отмечает, что введение решетки обосновано следующими физическими допущениями:

- а) локализация атома в окрестности узла для любого момента времени (отказ от перемещения атомов по кристаллу);
- б) целочисленность атомов в кристалле (не подтверждено экспериментом);
- в) непротиворечивость и эквивалентность механического и вероятностного описаний многочастичной системы.

Отказ от гипотезы а) приводит автора к следующему выражению для координационной плотности вероятности $\rho(\bar{r}) = \text{const} \exp\left(-\beta \int K(|\bar{r} - \bar{r}'|) \rho(\bar{r}') d\bar{r}'\right)$ ($\beta = \theta^{-1}$), при этом потенциальная энергия коллективного взаимодействия атомов в кристаллическом состоянии определяется формулой

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \iint K(|\bar{r} - \bar{r}'|) \rho(\bar{r}) \rho(\bar{r}') d\bar{r} d\bar{r}'.$$

Модель Власова указывает на необходимость учета *нелокальности* взаимодействия частиц и использования квантовомеханических представлений при изучении тепловых свойств реальных растворов.

В решеточных моделях частицы размещаются по ячейкам геометрически правильной решетки. Это означает, что центры тяжести молекул занимают не произвольные положения в пространстве, а только строго определенные места в выбранном типе решетки [2, 12, 13]. Эти модели позволяют качественно и количественно описать поведение реальных смесей, растворов и сплавов. При теоретическом построении учитывается размер и форма молекулы. Силы притяжения зависят от расположения молекул и их ориентации, что определяется центральностью или нецентральностью сил. Учет указанных факторов позволяет развить формализм, связанный с геометрией решетки, координационным числом и расстоянием от выделенной молекулы до ближайших соседних частиц. Такой “квазикристаллический” подход применяется совместно с термодинамикой для вывода уравнения состояния, исследования фазовых переходов и нахождения концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций (энтальпии, энтропии, коэффициентов активностей компонентов и других).

Вакансионные модели являются более гибкими, чем решеточные. Во-первых, эти модели сохраняют возможность диффузионного или теплового перемещения частиц по раствору. Во-вторых, наличие вакансий в решетке позволяет учесть локальную неоднородность раствора и ее влияние на достижение системой состояния равновесия. В-третьих, вакансии изменяют интенсивность межчастичного взаимодействия атома (молекулы) в выделенной ячейке, при этом истинное поле замещается на эффективное поле, создаваемое окружающими ячейку другими частицами. В результате потенциал

среднего поля зависит только от координат атомов (или их группы) в выделенной ячейке, но не от координат частиц ближайшего окружения. Однако нелокальность взаимодействия приводит к необходимости учета взаимодействий между ячейками. В-четвертых, вакансионные модели в отличие от моделей типа Ван дер Ваальса определяют дискретный набор состояний многокомпонентной системы.

В ячеечных моделях для расчета статистической суммы используется метод корреляционных функций [106]. Учет парных центральных взаимодействий и конфигурационной составляющей энтропии позволяет найти выражение для свободной энергии системы. Из общих соотношений термодинамики находят уравнение состояния системы и термодинамические функции смещения (см., например, [100]).

В работе [192] изложенная методика применяется при изучении примесных центров в твердом растворе, приведено выражение для свободной энергии неравновесной системы. В работах [193-196] изучаются ячеечные и решеточные модели в применении к проблемам уравнений состояния, фазовых равновесий и переходов, замкнутых спинодалей. Работа [197] посвящена применению вакансионной модели к простой жидкости. Большое внимание уделяется изучению энергетических и объемных параметров вакансий [198]. В работе [199] был введен даже специальный термин – “фаза пустоты”, основным компонентом которой являются вакансии. При пересыщении псевдораствора “частицы+вакансии” происходит распад системы с выделением вакансионной фазы, в результате чего выпадают макроскопические поры. При таком рассмотрении, например, испарение кристалла осуществляется не только на его поверхности, но и внутри – на границах пор, т.е. происходит “объемное” испарение кристалла [200]. В работе [201] исследуется модель, которая учитывает различие размеров молекул, при этом взаимодействие частиц описывается с помощью усредненных по поверхности частицы энергетическими параметрами без учета поляризационных эффектов. Последние были учтены в работе [202], в которой поверхность молекулы неоднородна, каждому участку поверхности молекулы (атома) приписываются свои геометрические и энергетические параметры. Вклад взаимодействия групп вычисляется в квазихимическом приближении.

В заключение отметим тот факт, что *решеточный подход* к исследованию различных систем является наиболее *перспективным* методом для вычисления термодинамических функций смещения.

§ 4. Феноменологические модели диффузии в растворах

Диффузионное перемещение частиц является самым медленным про-

цессом, который окончательно формирует равновесное состояние системы. Диффузия позволяет:

- выяснить транспортные свойства неоднородной термодинамической системы;
- понять причины изменений состояния системы при наличии равновесных и неравновесных вакансий, внутренних напряжений и превращений;
- определить границы метастабильности многокомпонентных растворов;
- исследовать эффекты, возникающие в диффузионной зоне [210] (эффект пластического течения вещества Киркендалла-Смигельскаса; образование и залечивание макроскопических пор (эффекты Френкеля 1 и 2 родов) и другие);
- установить взаимосвязь между диффузионными характеристиками и параметрами других транспортных процессов при протекании перекрестных явлений.

Важность теоретических моделей диффузии состоит в следующем: взаимный контроль теоретических и экспериментальных исследований; оценка параметров диффузии; прогнозирование границ метастабильности для экспериментально неисследованных систем; изучение диффузионного перемещения заряженных частиц выявляет концентрационную зависимость электропроводности и ее связь с диффузионными параметрами системы.

Феноменологическая теория диффузии и других кинетических процессов изложена в работах [20, 67-71, 74-76, 79-81, 88, 91, 204, 205]. Согласно линейной теории Онсагера термодинамические силы \bar{X}_j , вызывающие необ-

ратимый процесс j , связаны с потоком \bar{J}_i вида i соотношением $\bar{J}_i = \sum_{j=1}^p L_{ij} \bar{X}_j$,

где p – число необратимых процессов, L_{ij} – кинетические коэффициенты пропорциональности. Для большинства эволюционных процессов кинетические коэффициенты удовлетворяют соотношениям взаимности $L_{ij} = L_{ji}$. В ра-

боте [206] показано, что $L_{ij} \sim \int_0^\infty \langle \bar{u}_i(t) \bar{u}_j(t-\tau) \rangle d\tau$, здесь угловые скобки означают

усреднение произведения скоростей частиц различных типов по локально равновесному ансамблю. Следовательно, коэффициенты Онсагера учитывают корреляцию в состояниях движения частиц различных сортов [207].

Пренебрежение корреляциями в состояниях движения атомов (молекул) приводит к диагональному виду матрицы коэффициентов $L_{ij} = L_i \delta_{ij}$, где

$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ – символ Кронекера (изотропная система). Данное соотношение

имеет место для большинства практически важных случаев [202]. Явное выражение для коэффициентов L_i находят двумя способами: либо при использовании статистических теорий, либо в рамках модельных представлений об эволюционной кинетике [84, 115, 208-211].

Теория Онсагера неразрывно связана с понятием “локального” равновесия (см., например, [19, 24-29]). При наличии неоднородностей в макроскопической системе с ростом ее объема время релаксации в равновесное состояние также увеличивается. В этой связи возможна ситуация перехода макроскопически малых областей системы в равновесное положение с последующим установлением равновесия между этими областями. В локально равновесных макроскопически малых областях справедливы все термодинамические соотношения, но термодинамические функции зависят от пространственных координат \bar{r} и времени t . Это связано с тем, что термодинамическое равновесие должно установиться по всему объему системы. Для реализации теории Онсагера отклонение системы от положения термодинамического положения должно быть малой величиной, в противном случае надо вводить нелинейные поправки [30-35]. Ответ на вопрос, какие отклонения считать малыми величинами, можно найти только в рамках статистической теории [103, 106, 108, 110, 116, 117, 138], которая определяет границы применимости модели Онсагера. Например, рассмотрим рамки этой теории для газа, в котором частица свободно пробегает расстояние l за время пробега τ . Если изменения термодинамической функции L удовлетворяют условиям $|\partial L / \partial \bar{r}| l \ll L$ и $|\partial L / \partial t| \tau \ll L$, то линейная теория кинетических процессов применима. Оценки приведенных неравенств для различных газов показывают, что теория Онсагера имеет достаточно широкие пределы применимости. Отметим здесь, что условия локального равновесия нуждаются в термодинамической детализации, т.е. необходимо выяснить те термодинамические условия, при которых локальная область в объеме системы может считаться находящейся в равновесии.

Движущая сила диффузии равна $\bar{X}_j = -\nabla(\mu_j / \theta)$, где ∇ – оператор градиента (оператор “набла”), μ_j – химический потенциал компонента j , θ – температура в энергетических единицах. Например, для идеального газа химический потенциал частиц $\mu = \mu_{st}(P, T) + \theta \ln(n / n_{st})$, здесь $\mu_{st}(P, T)$ – стандартное значение газа при внешнем давлении P , температуре T и плотности газа n_{st} , n – плотность газа. Тогда диффузионный поток по теории Онсагера равен

$$\bar{J} = -L \nabla(\mu / \theta) = -L(\nabla n / n).$$

Сравнивая полученное соотношение с первым законом Фика [15] $\bar{J} = -D \nabla n$ (D – коэффициент диффузии), установим связь кинетического коэффициен-

та с коэффициентом диффузии: $L = Dn$. Аналогичные соотношения справедливы и для многокомпонентных систем [79, 204]. Отметим, что экспериментальным путем была установлена зависимость коэффициента самодиффузии от температуры, которая имеет вид закона Аррениуса $D = G \exp(-\beta Q)$, где G и Q являются константами для каждого вещества. Используя различные методы, Зинер, Виньярд, Райс, Глайд, Франклин обосновали применимость приведенной формулы [71]. Экспериментальные методы определения коэффициента самодиффузии приведены в работах [71, 73, 78, 110].

Одним из интересных диффузионных явлений является “восходящая” диффузия. При реализации этого процесса атомы диффундируют не в сторону меньших концентраций (как это должно происходить по законам Фика), а в области с повышенной концентрацией атомов того же сорта [68]. Такие явления наблюдаются при распаде твердых растворов, когда выделяется фаза с повышенной концентрацией атомов определенного типа, и в неоднородном поле упругих напряжений, которое возникает при зародышеобразовании. Эти явления явно указывают на неточечность и взаимодействие частиц, а также на тот факт, что движущей силой диффузии является не градиент концентрации, а градиент химического потенциала частиц (вернее, градиент отношения химического потенциала компонента к его тепловой энергии $\theta = k_B T$).

Применение теории Онсагера к исследованию диффузии (вне зависимости от механизмов диффузионного перемещения частиц системы) позволяет исследовать различные эффекты в диффузионной зоне [23, 70, 205, 211–213]. *Эффект Киркендалла-Смигельскаса* состоит в смещении инертных меток, размещенных на первоначальной границе контакта взаимно диффундирующих друг в друга компонентов (в опыте контактировали медь и латунь). В опыте инертные метки, выполненные из вольфрамовой проволоки, перемещались в направлении от меди к латунь. Первоначальное объяснение этого эффекта состояло в том, что диффузия атомов цинка в медь превалирует над диффузией атомов меди в латунь. Согласно *теории Даркена*, при условии квазиравновесности вакансий смещение меток происходит в результате пластического течения вещества в диффузионной зоне. Оно вызвано конвективным потоком частиц сорта i $\bar{J}_i^{(конв.)} = x_i \bar{u}(\bar{r}, t)$, где x_i – концентрация компонента i , $\bar{u}(\bar{r}, t)$ – скорость смещения кристаллических слоев как целого (пластическое течение вещества). Даркен показал, что скорость пластического течения вещества определяется формулой $\bar{u}(\bar{r}, t) = (D_1 - D_2) \nabla x_1$, а коэффициент взаимной диффузии задается выражением $D = D_1(1 - x_1) + D_2 x_1$, где D_1 и D_2 – коэффициенты самодиффузии чистых компонент. В настоящее время, помимо модели Даркена, существует достаточно феноменологических

теорий диффузии, в которых предлагается иной механизм, объясняющий смещение меток [211]: теория Даркена с учетом вакансионного “ветра” (модель Маннинга); диффузия с учетом осмотического давления (модель Бокштейна-Жуховицкого); модели с неравновесными вакансиями и др. В работах Назарова и Гурова [214-219] был предложен механизм смещения меток, связанный с накоплением вакансий с одной из сторон метки (нескомпенсированный поток вакансий), что и вызывает ее движение. В реальных кристаллах существуют различные нарушения кристаллической структуры, которые могут служить как стоками, так и источниками неравновесных вакансий. В реальном поликристаллическом теле каждое зерно отделяется от соседнего зерна пустотной прослойкой определенной толщины при равновесных условиях. Инертная метка, являясь инородным телом, отделено от кристаллических слоев прослойкой того же типа. При нескомпенсированном потоке вакансий в одну сторону, а частиц в другую сторону происходит утолщение прослойки с одной стороны и ее сужение с другой стороны метки. Для восстановления равновесия метка смещается, что проявляется как эффект Киркендала-Смигельскаса. Вопрос о термодинамическом равновесии вакансий, по-видимому, связан с эффективностью источников и стоков вакансий, в качестве которых выступают межзеренные границы, дефекты решетки и поверхность кристалла, а также с подвижностью вакансий, на которую оказывают влияние другие компоненты системы. Экспериментальные исследования показывают, что наиболее существенным фактором является величина поверхности раствора. В модели Назарова и Гурова коэффициент взаимной диффузии зависит от концентрации компонентов, коэффициентов самодиффузии и термодинамического фактора $g = 1 + x_1(1 - x_1)\partial(\ln(D_1/D_2))/\partial x_1$. Он определяется формулой $D = D_1 D_2 g / (D_1 x_1 + D_2 (1 - x_1))$ (аналогичное выражение для коэффициента взаимной диффузии получено и в модели Бокштейна-Жуховицкого).

Явления диффузионного разбухания и спекания вещества исследуются с использованием теории Фика-Онсагера при учете *эффектов Френкеля* 1 и 2 родов [205]. Эффект Френкеля 1 рода состоит в образовании макроскопических пор в твердом растворе, а эффект Френкеля 2 рода – в их “залечивании”. Выпадение пор из перенасыщенного раствора всегда происходит на участке того компонента, который обладает большим парциальным коэффициентом гетеродиффузии. Для металлов с одинаковыми кристаллическими решетками таковым компонентом является составляющая с меньшей скрытой теплотой испарения. При наличии в растворе избыточных вакансий образование пор приводит к внутренним напряжениям, которые при заданных внешних условиях тормозят развитие пористости и могут привести к механическому разрушению образца. Разрушение сплавов при наличии внутрен-

них напряжений связано с подвижностью дислокаций и других дефектов, которые сами возникают в результате диффузии [71]. Этот эффект наблюдается в том случае, когда объем растворенного атома меньше объема основного атома. Краевые дислокации возникают в противоположном случае, их восхождение к поверхности кристалла сопровождается захватом вакансий, что тормозит весь процесс диффузии. Было показано, что при малом градиенте концентраций растворенного компонента, он может производить дислокационные петли и дефекты упаковки. В связи с этим для ответственных изделий необходимо знать условия реализации эффекта Френкеля 2 рода и учитывать влияние диффузии на перемещение дислокаций и других дефектов. Эффекты Киркендалла-Смигельскаса и Френкеля являются конкурирующими. Если изменение объема системы, соответствующее разности потоков компонентов, происходит в форме образования пор, то смещения метки не происходит. Противоположное утверждение, принятое авторами работ [214-219], приводит к невозможности возникновения диффузионной пористости вещества или отсутствию эффекта Френкеля 1 рода.

В [190, 220, 221] построена нелокальная модель диффузии взаимодействующих частиц. Диффузия описывается на основе закона сохранения локального числа частиц $\partial n_i(\bar{r}, t) / \partial t + \text{div } \bar{J}_i(\bar{r}, t) = 0$, где плотность n_i компонента i связана со своим потоком \bar{J}_i равенством

$$\bar{J}_i(\bar{r}, t) = -D_i \nabla n_i(\bar{r}, t) + n_i(\bar{r}, t) \bar{u}(\bar{r}, t) - \nu_i n_i(\bar{r}, t) \nabla \int \sum_{j=1}^m K_{ij}(|\bar{r} - \bar{r}'|) n_j(\bar{r}, t) dV',$$

где первое слагаемое связано с первым законом Фика, второе слагаемое учитывает пластическое течение Даркена, третье слагаемое соответствует влиянию взаимодействия частиц на диффузию. Подвижность ν_i частиц сорта i связана с коэффициентом самодиффузии D_i известным соотношением Эйнштейна $\nu_i \theta = D_i$. Достоинством этих работ является учет нелокальности взаимодействия компонентов с помощью потенциалов $K_{ij}(|\bar{r} - \bar{r}'|)$ центральных сил. В этих работах короткодействующая часть потенциалов взаимодействия была учтена путем введения парциальных объемов частиц ω_i , при этом

использовалось условие “плотной упаковки”: $\sum_{i=1}^m \omega_i n_i = 1$. Решение системы

нелокальных интегро-дифференциальных уравнений диффузии, полученное методом линеаризации исходных уравнений вблизи состояния равновесия и использованием Фурье-трансформант, позволяет установить границу метастабильности раствора $1 + ((D_2 / D_1) - 1)x_1 + \beta \omega_1^{-1} x_1 (1 - x_1) \min_k Q(\bar{k}, T) = 0$, где параметр $Q(\bar{k}, T)$ – Фурье-образ потенциала $K = K_{11} - (\omega_1 / \omega_2) K_{12} + (D_2 / D_1)((\omega_2 / \omega_1) K_{22} - K_{21})$.

При равенстве коэффициентов самодиффузии $D_2 = D_1$ уравнение для границы метастабильности бинарного раствора совпадает с известным соотношением модели фазовых превращений Кана-Хачатуряна [189]. Учет эффективных размеров частиц и вакансий, нелокальности дальнodelствующей части потенциала взаимодействия существенно влияет как на процесс диффузионной перестройки системы, так и на возможное описание фазовых превращений в многокомпонентных системах.

Исследование диффузии в полупроводниках показало, что появление локальных градиентов концентрации (при условии локальной электронейтральности) ведет к появлению внутреннего электрического поля [71], которое препятствует дальнейшему разделению зарядов. В полярных кристаллах существует однозначная связь между электропроводностью кристалла и коэффициентом взаимной диффузии. Связь между коэффициентами электропроводности σ и самодиффузии D ($\sigma/D = q^2 N\beta$, N – число частиц с зарядом q в кристалле) впервые была получена Нернстом, а затем обоснована Эйнштейном. Он показал, что это соотношение справедливо для любой системы частиц, в которой диффузия и электропроводность осуществляется одними и теми же частицами. Невыполнение соотношения Нернста-Эйнштейна возможно в следующих случаях: при наличии в системе нейтральных частиц, участвующих в диффузионном процессе и не дающих вклада в электропроводность кристалла; в случае обменного или кольцевого механизмов диффузии, так как при обмене местами зарядов разного знака не происходит переноса электрического заряда. Кроме того, отмечается, что некоторые примесные атомы (молекулы) в разбавленных твердых растворах находятся в ионизованном состоянии, причем с ростом температуры количество таких примесей возрастает и убывает число нейтральных примесей. Аналогичная картина наблюдается для ионных веществ (солей) в водных растворах. Следовательно, возникает необходимость установления связи электропроводности с концентрацией носителей заряда и их подвижностями в m -компонентных растворах в присутствии нейтральных частиц вне зависимости от механизмов диффузии, что важно при создании электропроводных материалов.

Изложенный в этой главе материал позволяет сделать следующие *выводы*: не существует феноменологических моделей, которые одновременно бы учитывали “газоподобность” (модель Ван дер Вальса и ей подобные модели “свободного объема”) и “квазикристалличность” (модель Френкеля, решеточные и ячеечные модели) чистых веществ и их растворов. Это означает, что до сих пор не предложено ни одной модели, которая бы осуществляла непрерывный переход по какому-либо из своих параметров от одних моделей к другим. Понятие “локального” равновесия определено в общих чертах и поэтому требует термодинамической детализации. Практически игно-

рируется роль эффективных многочастичных взаимодействий, не учитывается нелокальный характер взаимодействий и влияние геометрических размеров частиц на формировании термодинамических и кинетических свойств растворов. Присутствие вакансий в системе или не учитывается, или только декларируется их влияние на те или иные свойства многокомпонентной системы. Отсутствует термодинамическое обоснование необходимости введения этих квазичастиц. Единый феноменологический подход к изучению термодинамически равновесных и неравновесных состояний m -компонентной системы недостаточно развит. Слабо изучены термодинамические и кинетические свойства многокомпонентных растворов, особенно: границы метастабильности; роль микроскопических параметров частиц и диффузионного процесса в их формировании; электрические свойства ионных растворов; зависимость электропроводности материала от состава системы. Прогностические возможности существующих моделей ограничены узкой областью их применимости.

В этой связи автором предпринята попытка построения новой модели, которая получила название *непрерывно-решеточная модель вещества*.

Глава 2. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Термодинамика возникла в результате обобщения экспериментальных данных, полученных при исследовании тепловых свойств веществ, их смесей, растворов и сплавов. Экспериментальное изучение транспортных процессов привело к созданию термодинамики необратимых процессов. Установленные таким образом законы называются *феноменологическими* (*эмпирическими*). Вне зависимости от того, из каких компонентов состоит исследуемый объект, феноменологические законы отображают наиболее общие соотношения между макроскопическими величинами, определяющими состояние системы. Влияние составляющих системы на ее тепловые и кинетические свойства выясняется с использованием статистической и теоретической физики. Феноменологические законы являются опорными соотношениями, которые используются при моделировании термодинамических систем. Создание теоретической модели реальной системы базируется на принятии физических гипотез, связанных с внутренним устройством системы. Непротиворечивость принятых предположений проверяется сопоставлением получаемых результатов с экспериментальными данными.

§ 1. Термодинамическая система

Под *экспериментом* понимается реализация оговоренного комплекса условий: исследуемый объект, возобновляемое и контролируемое воздействие на него со стороны внешней среды и регистрирующий отклик системы прибор (рис. 1). Отличительной чертой эксперимента является его пов-

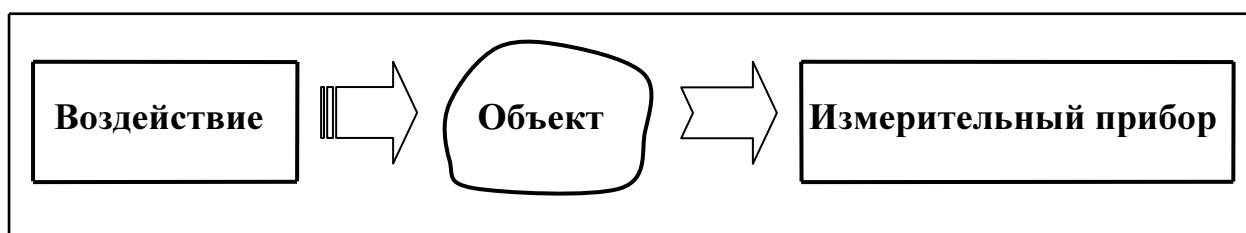


Рис. 1. Схематичное изображение эксперимента

торяемость в любой точке пространства-времени при идентичности принятых внешних условий, объекта и измерительной аппаратуры. А priori (до проведения эксперимента) невозможно предугадать реакцию *системы* на то или иное внешнее влияние, если неизвестен закон отклика объекта на изменение выбранного фактора внешней среды. Именно с целью выяснения за-

кона реагирования объекта на возобновляемое и контролируемое воздействие извне и проводится опыт. А *posteriori* (после проведения эксперимента) можно утверждать, что при создании идентичных условий эксперимента ожидается ранее установленная реакция системы. Следовательно, выявление связи между внешними воздействиями и адаптацией к ним исследуемой системы является основной целью эксперимента.

Экспериментальные исследования реальных систем позволили установить зависимость реакции объекта от вида и диапазона внешнего сигнала, от точности и надежности измерительной аппаратуры. Точность и надежность измерительной аппаратуры обеспечивают достоверность получаемых данных. Чем выше класс точности прибора, тем меньше ошибка измерения. Надежность прибора обеспечивает его устойчивость по отношению к случайным процессам, возникающим при измерении. Таким образом, степень недостоверности получаемых экспериментальных данных определяется систематическими и случайными ошибками, возникающими при измерении той или иной величины. Систематические ошибки устраняются использованием более точного прибора. Случайные ошибки не поддаются контролю, но их вклад в измеряемый параметр может быть снижено путем создания весьма жестких ограничений на вид и возможность изменения внешнего воздействия.

При исследовании тепловых и кинетических свойств реальной системы объектом исследования выступает *термодинамическая система*. Тепловые свойства системы изучаются термодинамикой, а кинетические – термодинамикой необратимых процессов. *Термодинамическая система* – это макроскопический объект, время существования которого достаточно для проведения нормального процесса измерения и являющегося динамической системой с большим числом *степеней свободы*. Под *степенями свободы* понимается ряд ограничений (например, расположение в пространстве), накладываемых на свойства составляющих системы, называемых ее *компонентами*. *Компонентами* системы являются множества идентичных частиц вещества и квантов различных полей (атомы, молекулы, квазичастицы: вакансии, фононы и другие), количество которых достаточно велико ($\approx 10^{23}$). Термодинамические системы разделяют на *изолированные* (не взаимодействует с окружающей средой), *закрытые* (обменивается со средой энергией, но не частицами) и *открытые* (внешняя среда и термодинамическая система обмениваются веществом и энергией).

Схематизация эксперимента (рис. 1) выделяет два типа величин: *внешние* и *внутренние*. *Внешние* параметры определяют распределение внешних тел и их влияние (*воздействие*) на исследуемый объект. При теоретическом изучении изолированной системы внешняя среда заменяется *термостатом*,

который определяет окружающую внешнюю среду в виде ряда условий, налагаемых на систему (постоянство внешних и некоторых внутренних параметров). Взаимодействие частиц, их подвижность, стремление к смешению (или разделению) определяют *внутренние* параметры системы. *Внутренние* характеристики связаны с микроскопическим устройством объекта и определяют его *состояние* и *реакцию* на изменения окружающей среды. Среди внешних и внутренних параметров выделяют *экстенсивные* и *интенсивные* величины. *Экстенсивные* характеристики являются *однородными* функциями (функция $f(x, y)$ называется *однородной* порядка k , если для любого вещественного числа λ выполняется равенство $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^k f(x, y)$) числа частиц в системе и выступают характеристиками системы в целом (например, объем системы V). *Интенсивные* величины не зависят от числа частиц и могут принимать в каждой точке системы определенное значение (например, давление P).

Под *состоянием* системы понимается набор значений внутренних характеристик при неизменных внешних параметрах. Среди возможных состояний системы выделяют:

- *стационарные* (макроскопические характеристики термодинамической системы не меняются с течением времени) и *нестационарные*;
- *однородные* (внутренние параметры не зависят от выбора пространственной координаты) и *неоднородные*;
- *равновесные* (выполняется комплекс условий, налагаемых на внешние и внутренние функции состояния) и *неравновесные*. *Изолированная* термодинамическая система независимо от начального состояния переходит в конечное состояние, которое не изменяется с течением времени. Это состояние называется *тепловым равновесием*. Если термодинамическая система состоит из подсистемы, каждая из которых находится в своем тепловом равновесии, то говорят о *локально равновесном* состоянии системы. В этом случае изолированная система стремится установить (протекают кинетические и другие процессы) единое тепловое равновесие по всей системе, которое называется *термодинамическим равновесием*. *Неравновесные* состояния системы возникают при отклонении объекта от термодинамического равновесия и сопровождаются стремлением системы к положению термодинамического равновесия.

– *агрегатные* (в данной работе исследуются следующие агрегатные состояния: газ, жидкость, твердое тело);

– *гомогенные* (система имеет границу только с внешней средой), *гетерофазные* (система состоит из подсистем, различающихся внутренними характеристиками и разделенных границами) и другие.

Разделение характеристик эксперимента на внутренние и внешние па-

раметры подразумевает наличие *границы*, отделяющей систему от термостата. *Граница* определяет переходную область от внешней среды к исследуемому объекту. Воздействие извне (*возмущение*) передается границей внутренней части системы, стремящейся сгладить возникшее возмущение состояния следующими способами (или их различными комбинациями): изменение микроскопических параметров, внутренняя перестройка, движение объекта как целого и саморазрушение (самоорганизация). В дальнейшем будут рассматриваться только такие возмущения, которые вызывают либо изменение микроскопических параметров компонентов, либо внутреннюю перестройку системы.

Реакция объекта на изменения состояния термостата определяет связь между изменениями внешних и внутренних величин и зависит от величины *возмущения*. Возмущения называются *малыми*, если после снятия внешнего воздействия система возвращается в состояние, в котором она находилась до проведения эксперимента (*обратимость* внесенных изменений или *релаксация*). *Малые* возмущения вызывают изменения только микроскопических характеристик компонентов. Увеличение внешнего воздействия до определенного уровня приводит к возникновению новых структур в системе и (или) границ. После снятия внешнего воздействия система переходит либо в состояние достаточно близкое к исходному или остается в достигнутом состоянии (*необратимые* изменения). Данный уровень определяет предельные или критические значения внешних и внутренних параметров, при которых происходит существенное изменение состояния системы. Возмущения, приводящие к движению объекта как целого или саморазрушению (самоорганизации), не рассматриваются.

Реакция системы связана с протеканием внутренних и граничных *процессов*. Экспериментальное изучение эволюционных процессов выявило ряд закономерностей их реализации, показало разнообразие и взаимное влияние процессов друг на друга. Теоретическое исследование эволюции внутреннего состояния термодинамической системы основано на общих положениях молекулярно-кинетической теории вещества, равновесной и неравновесной термодинамики и статистической физики. В данной работе исследуются *кинетические* уравнения, которые в дифференциальной форме отображают законы сохранения импульса, энергии и обобщенный закон возрастания энтропии.

§ 2. Распределения ансамблей

Молекулярно-кинетическая теория вещества, используя идею дискретности, представила термодинамическую систему в виде множества огромно-

го числа частиц. Взаимодействия частиц и их подвижность определяют границы системы и ее непрерывность. Состояние системы определяется распределением частиц по ее объему V . Эволюция состояний однозначно описывается механикой Ньютона, но для этого надо решить систему дифференциальных уравнений, состоящую из более чем 10^{20} уравнений. Если на решение каждого уравнения потратить одну секунду, то все равно нахождение траекторий движения всех частиц займет время, превышающее время существования Вселенной. В связи с этим была развита *статистическая* физика, в которой вместо решения механической задачи решается проблема нахождения средних по времени величин, характеризующих стационарное состояние изолированной термодинамической системы. В качестве таких величин выступают: средняя квадратичная скорость частиц, давление на стенки сосуда, средняя концентрация частиц на разной высоте и др. Знание средних по времени величин является достаточным при экспериментальном исследовании, так как процесс измерения происходит в течение определенного промежутка времени. За этот промежуток времени частицы перемещаются в новое положение, но эти перераспределения не сказываются на средних величинах. При измерении, например давления газа, измерительный прибор показывает постоянную величину при неизменных внешних условиях. Показание прибора зависит от количества ударяющихся частиц, от направления их движения и величины скорости. Однако ввиду огромного числа частиц их суммарное действие на мембрану прибора оказывается постоянным. Описанный эксперимент долгое время использовался как аргумент против молекулярно-кинетической теории. Но, когда был поставлен эксперимент с “малым” числом частиц, то давление стало колеблющейся величиной при неизменных внешних условиях. Данный эксперимент иллюстрирует вероятностный “закон больших чисел” [222-225], обосновывающий устойчивость средних значений случайных величин и выявляющий условия, выполнение которых приводит к их устойчивости. Отсюда следует два важных вывода:

- 1) значение средней по времени величины обеспечивается различными механическими состояниями частиц;
- 2) механическое и вероятностное описания термодинамического состояния системы идентичны.

Первое положение указывает на существование механических систем, поведение которых после усреднения по времени приводит к тождественному результату. Совокупность тождественных механических систем определяет ансамбль. Второе положение указывает на возможность использования методов и теорем теории вероятностей для исследования состояний термодинамической системы. Для статистического описания системы вводят в рассмотрение функцию распределения.

2.1. Функция распределения

Наличие случайных ошибок при измерении приводит к тому, что измеряемая величина X принимает ряд значений $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, причем в серии из M независимых испытаний значение x_1 появилось M_1 раз, x_2 – M_2 раз, ..., x_n – M_n раз. Для получения достоверных результатов число испытаний должно быть достаточно большим ($M \rightarrow \infty$). Это связано со стабилизацией значений измеряемой величины X вблизи ее истинного значения X_0 . Появление того или иного значения измеряемой величины X определяется его *вероятностью*:

$$P(x_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} (M_i / M). \quad (2.1)$$

Согласно определению вероятности, $0 \leq P(x_i) \leq 1$. Следовательно, чем ближе вероятность $P(x_i)$ к нулю, тем меньше возможность реализации события, состоящего в том, что измеряемая величина X примет значение x_i . Если вероятность $P(x_i)$ стремится к единице, то более достоверным становится событие, что x_i является истинным значением величины X . Следовательно, вероятности $P(x_i)$ могут быть использованы для описания и характеристики величины X с помощью *функции распределения*:

$$\Psi(x) = P(X < x), \quad (2.2)$$

где $P(X < x)$ – вероятность того, что величина X примет значение меньше заданного значения x .

Большинство термодинамических величин (например, давление и температура) принимают непрерывный ряд значений, что позволяет описывать их поведение *дифференциальной функцией распределения (плотностью вероятности)*, задаваемой первой производной от функции распределения:

$$f(x) = \Psi'(x), \quad (2.3)$$

которая подчиняется условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1. \quad (2.4)$$

Если плотность вероятности отлична от нуля лишь на интервале от a до b , то соотношение (2.4) переписывается в виде:

$$\int_a^b f(x) dx = 1. \quad (2.5)$$

Среднее значение величины X определяется математическим ожиданием

$$\langle X \rangle = \int_a^b x f(x) dx, \quad (2.6)$$

а среднее значение любой функции γ от величины X формулой

$$\gamma\langle X \rangle = \int_a^b \gamma(x) f(x) dx. \quad (2.7)$$

Аналогичными формулами можно ввести функцию распределения для двух и более случайных величин. При независимости двух случайных непрерывных величин X и Y их плотность вероятности представляется в виде произведения двух функций, каждая из которых зависит только от одной переменной:

$$f(x, y) = f_1(x) f_2(y). \quad (2.8)$$

Используем соотношение (2.8) при выводе распределения частиц по скоростям, полученного Максвеллом.

2.2. Распределение Максвелла

Подвижность частиц определяет их распределение по скоростям. Для получения распределения Максвелла воспользуемся *принципом детального равновесия*: вероятности протекания прямого и обратного процессов в термодинамической системе равны между собой. При выводе распределения частиц по скоростям Максвелл ввел следующие допущения [101]:

- 1) движение частицы с одной и той же скоростью в направлении выделенной оси и в противоположном направлении равновероятны;
- 2) составляющие скорости движения вдоль координатных осей независимы;

Первая гипотеза определяет симметрию функции распределения относительно замены скорости \bar{v} на $-\bar{v}$. Это означает, что функция распределения является четной функцией скорости частицы $f(\bar{v}) = f(-\bar{v})$. Следовательно, дифференциальная функция распределения зависит от квадрата скорости $f(v^2)$. Вторая гипотеза позволяет записать выражение для плотности вероятности в виде ($v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$):

$$f(v^2) = \varphi_1(v_x^2) \varphi_2(v_y^2) \varphi_3(v_z^2). \quad (2.9)$$

Логарифмируя это выражение и учитывая равенства

$$\frac{d \ln \varphi_1(v_x^2)}{d(v_x^2)} = \frac{d \ln \varphi_2(v_y^2)}{d(v_y^2)} = \frac{d \ln \varphi_3(v_z^2)}{d(v_z^2)} = -\alpha, \quad (2.10)$$

приходим к следующему виду распределения

$$f(v^2) = A e^{-\alpha v^2}. \quad (2.11)$$

Коэффициент A находится из условия (2.4): $A = (\alpha/\pi)^{3/2}$. Константа α положительна, так как с увеличением скорости плотность вероятности обнаружения такой частицы должна стремиться к нулю. Этот параметр находится пу-

тем вычисления “давления”, которое оказывают подвижные частицы на выделенную площадку, и приравниванием его значения давлению, вычисленному по закону Менделеева-Клапейрона $P = n\theta$ ($n = N/V$ – плотность частиц, N – число частиц в системе с объемом V , $\theta = k_B T$, постоянная Больцмана $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град, T – температура по шкале Кельвина), в результате получим $\alpha = 0.5m/\theta$ (m – масса частицы).

Относительное число частиц, приходящихся на единичный интервал скорости вблизи этого значения, задается формулой

$$\Phi(v) = 4\pi(\alpha/\pi)^{3/2} v^2 e^{-\alpha v^2}. \quad (2.12)$$

Распределение (2.12) позволяет вычислить наиболее вероятную

$$v_{\max} = \sqrt{2\theta/m}, \quad (2.13)$$

среднюю

$$\langle v \rangle = \sqrt{8\theta/(\pi m)} \quad (2.14)$$

и среднюю квадратичную

$$v_{\text{кв.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3\theta/m} \quad (2.15)$$

скорости движения молекул (атомов) и наиболее вероятное значение кинетической энергии поступательного перемещения частиц: $\langle \varepsilon \rangle = 3\theta/2$.

Итак, в рамках модели Максвелла установлен вид возможного распределения частиц по скоростям; найдены величины физически значимых скоростей движения частиц; выявлена связь микроскопических параметров частиц с температурой T ; получено выражение для наиболее вероятного значения кинетической энергии поступательного перемещения частиц.

Однако на распределение частиц по скоростям должны оказывать влияние следующие факторы: связь параметра α с температурой и массой частиц определена из уравнения идеального газа (формула Менделеева-Клапейрона), что указывает на то, что не учтены взаимодействия частиц и их неточность. Кроме того, вторая гипотеза Максвелла игнорирует корреляции в состояниях движения частиц.

2.3. Барометрическая формула Больцмана

Для нахождения пространственного распределения частиц рассмотрим достаточно малую окрестность произвольной точки системы (x, y, z) , в которой число частиц равно $N(x, y, z)$. Плотность вероятности равна

$$f(x, y, z) = N(x, y, z)/N_0, \quad (2.16)$$

где N_0 – общее число частиц в системе. При отсутствии внешнего воздействия и взаимодействия между частицами система однородна и в каждой ее

точке число частиц постоянно $N(x, y, z) = \text{const}$ (распределение с *равномерной* плотностью вероятности). Если равновесную систему поместить во внешнее поле (например, гравитационное), то конфигурация распределения частиц в пространстве будет отличаться от равномерного распределения. В этом случае она зависит от пространственных координат, при этом термодинамическое равновесие системы не нарушается.

Пусть термодинамическая система помещена в однородное гравитационное поле, а распределение частиц происходит вдоль оси Oz . Тогда число частиц в произвольной точке системы является функцией координаты z , т.е. $N(x, y, z) = N(z)$. При переходе от z к бесконечно близкой точке $z + dz$ давление изменяется от величины $P(z)$ до значения $P(z + dz) = P(z) + dP(z)$. На элементарный объем $dV = dS dz$, ограниченный площадкой dS , действует сила тяжести $dM = g dm = \rho g dV$ (dm – масса элементарного объема, ρ – плотность системы, $g = 9.81 \text{ м/сек.}^2$ – ускорение свободного падения). Сила гравитации уравнивается разностью сил $P dS$ и $(P + dP) dS$, действующих на плоский слой от значения z до $z + dz$ (рис. 2). Механическому равновесию соответствует выполнение равенства

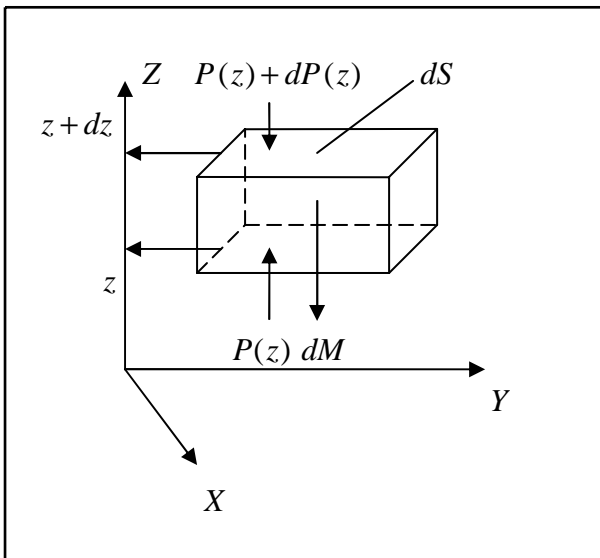


Рис. 2. Механическое равновесие элементарного объема

$$dM = P dS - (P + dP) dS. \quad (2.17)$$

Из равенства (2.17) находим, что

$$dP = -\rho g dz. \quad (2.18)$$

Заменяя плотность системы по уравнению Менделеева-Клапейрона, получим

$$dP = -\frac{m g P}{\theta} dz. \quad (2.19)$$

Разделяя переменные и интегрируя (2.19) от 0 до z при условии $P(0) = P_0$, получим следующую формулу для изменения давления от координаты z

$$P = P_0 \exp\{-\beta m g z\}. \quad (2.20)$$

Эта формула называется *барометрической формулой Больцмана*. Подстановка в формулу (2.20) уравнения со-

стояния Менделеева-Клапейрона приводит к формуле

$$N(z) = N_0 \exp\{-\beta m g z\}. \quad (2.21)$$

Величина $m g z$ определяет потенциальную энергию частиц $\Pi(z)$ на высоте z . Поэтому перепишем формулу (2.21) в виде

$$N(z) = N_0 \exp\{-\beta \Pi(z)\}. \quad (2.22)$$

Формула (2.22) называется *распределением Больцмана*.

Отметим, что при выводе формулы (2.20) использовано условие механического равновесия плоского слоя газа, что позволило найти вид распределения частиц по высоте и его зависимость от потенциальной энергии. Полученная барометрическая формула позволяет по известным значениям температуры и давления вычислить высоту, на которой находится любой объект. Формула (2.20) используется для вычисления константы Больцмана, а формула (2.22) справедлива для любого потенциального поля.

Слабыми местами модели Больцмана являются: отсутствие учета подвижности частиц, что может приводить к случайным колебаниям давления на высотах z и $z + dz$; использовано уравнение состояния Менделеева-Клапейрона, что может привести к погрешностям измерений по формуле (2.20) в плотных слоях атмосферы; проигнорированы силы взаимодействия частиц между собой (определяют причины перераспределения частиц в пространстве).

2.4. Ансамбли и их распределения (метод Гиббса)

Распределения Максвелла и Больцмана показывают, что распределение частиц в термодинамической системе зависит как от распределения частиц по скоростям, так и от их распределения в пространстве. Это означает, что распределение частиц зависит от полной механической энергии системы (*гамильтониана*)

$$\Gamma(p_i, q_i) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \Pi(q_i), \quad (2.23)$$

где $p_i = m_i v_i$ – импульс частицы i . Формула (2.23) показывает, что одно и то же значение гамильтониана может быть получено при различных значениях кинетической и потенциальной энергии системы. Другими словами, одно и то же состояние термодинамической системы реализуется различными механическими системами, которые называются *ансамблями*.

Микроканонический ансамбль механических систем формирует равновесное состояние изолированной термодинамической системе. Так как изолированная система характеризуется неизменными объемом, числом частиц, температурой и не обменивается энергией с внешней средой, то полная механическая энергия постоянна и равна $\Gamma = \Gamma_0$. Величина Γ_0 зависит только от температуры θ , при которой установилось тепловое равновесие. Пространство, декартова сетка которого задается импульсами и координатами, называется *фазовым* пространством. В этом пространстве уравнение $\Gamma = \Gamma_0$ определяет фазовую поверхность.

При изменении местоположений частиц и их скоростей фазовая точка

движется по поверхности $\Gamma = \Gamma_0$, образуя *фазовую траекторию*. При достаточно большом промежутке времени фазовая траектория проходит через все точки фазовой поверхности (*эргодическая теорема*). С вероятностной точки зрения в этом случае дифференциальная функция распределения отличается от нуля только на поверхности $\Gamma = \Gamma_0$, которая ограничивает объем $W(\Gamma)$ фазового пространства. С математической точки зрения плотность вероятности представляется в виде функции Дирака

$$f(\Gamma) = C \delta(\Gamma - \Gamma_0), \quad (2.24)$$

которая определяется формулами $\delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases}$, при этом $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$ [100], а

интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) \varphi(x) dx = \varphi(x_0)$. Постоянную величину C найдем из условия

нормировки (2.4), предварительно введя величину

$$\Omega(\Gamma) = dW(\Gamma) / d\Gamma. \quad (2.25)$$

Следовательно,

$$C \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\Gamma - \Gamma_0) \Omega(\Gamma) d\Gamma = 1. \quad (2.26)$$

Отсюда находим, что $C = \Omega^{-1}(\Gamma_0)$, а плотность вероятности

$$f(\Gamma) = \delta(\Gamma - \Gamma_0) / \Omega(\Gamma_0). \quad (2.27)$$

Основной трудностью при применении формулы (2.27) является вычисление объема фазового пространства, ограниченного поверхностью $\Gamma = \Gamma_0$, что удастся в крайне редких случаях. Однако с помощью микроканонического распределения (является основой статистической физики) Гиббсу удалось найти функцию распределения *канонического ансамбля*.

Канонический механический ансамбль формирует состояние равновесия закрытой подсистемы изолированной системы, которая находится в термостате. Выделим подсистему (*емкость*), отделенную от системы (*резервуара*) теплопроводящими, неподвижными и непроницаемыми для частиц стенками. Теплопроводность стенок позволяет подсистеме обмениваться энергией с резервуаром, при неизменности ее объема и числа частиц. Влияние поверхностных процессов на состояние емкости будем считать незначительным и поэтому будем им пренебрегать. Наличие ограничительных стенок не препятствует установлению термодинамического равновесия. Обозначим через Γ_e гамильтониан емкости, а через Γ_p – гамильтониан резервуара. Полная механическая энергия изолированной системы равна $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_p = \Gamma_0$. Выберем размер емкости так, чтобы ее полная механическая энергия была значительно меньше гамильтониана резервуара ($\Gamma_e \ll \Gamma_p \cong \Gamma_0$).

Обмен энергией между закрытой емкостью и резервуаром приводит к изменению фазовых объемов (но не их реальных размеров), занимаемых емкостью $dW_e(\Gamma_e)$ и резервуаром $dW_p(\Gamma_p)$. Таким образом, изменение фазового объема системы

$$dW(\Gamma) = dW_e(\Gamma_e) dW_p(\Gamma_p). \quad (2.28)$$

Изменение функции распределения, которая определяет состояние изолированной системы имеет вид

$$d\Psi(\Gamma_e, \Gamma_p) = C \delta(\Gamma_e + \Gamma_p - \Gamma_0) dW_e(\Gamma_e) dW_p(\Gamma_p) \equiv C \delta(\Gamma_p - \Gamma_0) dW_e(\Gamma_e) dW_p(\Gamma_p). \quad (2.29)$$

Формула (2.29) показывает независимость состояний емкости и резервуара. Проинтегрируем (2.29) по переменным резервуара и введем обозначение

$$\Delta W_p = \int_{W_p} \delta(\Gamma_p - \Gamma_0) dW_p. \quad (2.30)$$

Следуя Гиббсу, определим безразмерную энтропию резервуара равенством

$$\sigma_p(\Gamma_p) = \ln(\Delta \tilde{W}_p), \quad (2.31)$$

здесь $\Delta \tilde{W}_p$ нормированный объем фазового пространства ΔW_p . Так как энтропия резервуара зависит от гамильтониана емкости, то разложим ее в ряд Маклорена по Γ_e ($\Gamma_e \ll \Gamma$) и ограничимся линейным членом

$$\sigma_p(\Gamma_p) = \sigma_p(\Gamma - \Gamma_e) = \sigma_p(\Gamma) - \Gamma_e \partial \sigma_e / \partial \Gamma = \sigma_p(\Gamma) - \beta \Gamma_e. \quad (2.32)$$

С учетом (1.32) плотность вероятности для емкости равна

$$f(\Gamma_e) = A \exp(-\beta \Gamma_e), \quad (2.33)$$

где постоянная $A = C e^{\sigma_p(\Gamma)}$, параметр $\beta = \theta^{-1}$. Опуская индекс “e”, получим окончательное выражение для канонического распределения Гиббса:

$$f(\Gamma) = A \exp(-\beta \Gamma). \quad (2.34)$$

Подстановка (2.34) в условие нормировки (2.4) дает для константы A следующее выражение

$$A = \left(\int_W \exp(-\beta \Gamma) d\tilde{W} \right)^{-1} = Z^{-1}. \quad (2.35)$$

Изучение канонического распределения показывает, что закрытая система находится в состоянии с определенным средним значением энергии и вероятность отклонения от этого состояния чрезвычайно мала. Аналогичная картина наблюдается и для других физических величин, которые характеризуют состояние закрытой системы и имеют значения близкие к средним величинам.

Переход от микроканонического распределения к каноническому распределению соответствует разному выбору зависимых и независимых переменных. Для изолированной системы ее энергия является независимой переменной, а температура – зависимой. Для закрытой системы эти характерис-

тики меняются местами: температура определяется состоянием резервуара, а энергия является функцией температуры. Для обоих случаев объем системы и число частиц оставались постоянными величинами. Однако при гетерогенных равновесиях каждая подсистема является открытой *фазой*, т.е. она обменивается с другими фазами не только энергией, но и частицами. В этом случае реализуется *большое каноническое распределение*.

Большой канонический ансамбль помимо энергии и температуры характеризуется *химическими потенциалами* μ_i частиц сорта i . Перераспределение частиц между фазами происходит до тех пор, пока эти величины не станут одинаковыми для всех фаз гетерогенной, изолированной термодинамической системы. Выберем в качестве емкости отдельную фазу. Окружение фазы формирует значения химических потенциалов частиц и температуру, которые выступают в качестве независимых аргументов. Фаза и резервуар, имея постоянные объемы, обмениваются энергией и частицами. Следовательно, помимо закона сохранения полной механической энергии системы надо ввести дополнительное условие, состоящее в сохранении полного числа частиц в системе: $N = N_e + N_p = N_0$. Число частиц в фазе значительно меньше их числа в резервуаре ($N_e \ll N_p \cong N_0$). Отсюда следует, что энтропия резервуара (2.31) будет зависеть не только от его энергии, но и от числа частиц, т.е.

$$\sigma_p(\Gamma_p, N_p) = \sigma_p(\Gamma - \Gamma_e, N - N_e). \quad (2.36)$$

Тогда разложение (2.32) будет иметь вид

$$\sigma_p(\Gamma_p, N_p) = \sigma_p(\Gamma, N) - \Gamma_e (\partial \sigma_p / \partial \Gamma)_{N, V} - (\partial \sigma_p / \partial N)_{\Gamma, V} N_p = \sigma_p(\Gamma) + \beta(\mu N_e - \Gamma_e). \quad (2.37)$$

Отметим, что величины $(\partial S / \partial \Gamma)_{N, V} = T^{-1}$ и $(\partial S / \partial N)_{\Gamma, V} = -\mu / T$ ($S = k_B \sigma$ – энтропия системы), как будет показано ниже, определяют обобщенные термодинамические силы, которые действуют на фазу со стороны ее окружения. Следовательно, для *большого канонического ансамбля* механических систем распределение Гиббса определяется формулой

$$f(\Gamma, N) = Z_B^{-1} \exp(\beta(\mu N - \Gamma)), \quad (2.38)$$

где $Z_B = \sum_N \int_W \exp(\beta(\mu N - \Gamma)) d\tilde{W}(N)$. Так как изолированная система при достижении термодинамического равновесия переходит в состоянии, которое определяется величинами близкими к средним значениям, то условие нормировки перепишем в виде

$$Z_B^{-1} \exp(\beta(\mu \langle N \rangle - \langle \Gamma \rangle)) \sum_N \int_W d\tilde{W}(N) = 1. \quad (2.39)$$

Отметим, что усреднение числа частиц для распределения с плотностью вероятности (2.37) *может привести* к нецелочисленному значению числа час-

тиц. Поэтому гипотеза о *целочисленности* среднего числа частиц, принятая в термодинамике, статистически необоснованна.

Вводя обозначение $\Delta \tilde{W} = \sum_N \int d\tilde{W}(N)$, логарифмируя формулу (2.39), умножая полученное равенство на температуру θ , получим

$$\mu \langle N \rangle - U + ST = \theta \ln Z_B, \quad (2.40)$$

где $U(S, V, N) = \langle \Gamma \rangle$ – *внутренняя энергия* системы, которая является функцией энтропии, объема системы и числа частиц. Термодинамическая функция состояния $F(T, V, N) = U - ST$ называется *внутренней энергией*, независимыми переменными которой являются температура, объем и среднее число частиц (в дальнейшем угловые скобки, определяющие усреднение, будем опускать, т.е. вместо $\langle N \rangle$ будем писать N). Формула (2.40) принимает вид

$$\mu N - F = \theta \ln Z_B, \quad (2.41)$$

которая для закрытой системы преобразуется в соотношение

$$F = -\theta \ln Z, \quad (2.42)$$

где величина Z определяется формулой (2.35). Следовательно, статистические суммы канонического и большого канонического распределений связаны соотношением

$$Z = Z_B \exp(-\mu N). \quad (2.43)$$

Если ввести потенциал $\Omega(T, V, \mu) = \theta \ln Z_B$, который иногда называют *большим потенциалом*, то формула (2.41) примет вид

$$\mu N - F = \Omega. \quad (2.44)$$

В зависимости от того, какие переменные величины принимаются в качестве аргументов (указаны в скобках после обозначения функции) в термодинамике вводятся и другие *характеристические функции состояния*:

- *энтропия* $S(U, V, N)$;
- *энтальпия* $H(S, P, N) = U + PV$ (P – давление);
- *свободная энергия Гиббса (потенциал Гиббса, термодинамический потенциал)* $G(T, P, N) = F + PV$;
- *функция Массье* $\Xi(T^{-1}, V, N) = -F/T$;
- *функция Планка* $\Theta(T^{-1}, P, N) = -G/T$;
- *функция Крамерса* $J(T^{-1}, V, \mu/T) = -\Omega/T$.

Демонстрация различных характеристических функций показывает, что выбор той или иной термодинамической функции состояния зависит от решения конкретной задачи.

Представление изолированной термодинамической системы в виде фазы и резервуара позволило разделить переменные интегрирования и ввести в рассмотрение безразмерную энтропию, как меру недоверности в опреде-

лении состояния резервуара. Линеаризация энтропии позволила учесть наличие обобщенных термодинамических сил, действие которых поддерживает равновесие фазы. При исследованном подходе был установлен вид распределения для большого канонического ансамбля в зависимости от числа частиц и энергии и введены термодинамические функции состояния.

Недостатки модели состоят в следующем: не учитывается влияние размеров фазы на вид функции распределения; вывод формулы (2.38) осуществлен для фазы с *бесконечно малым* числом частиц и энергией; не исследовано влияние поверхностных процессов на устойчивость найденного распределения.

2.5. Мегаканоническая совокупность механических систем

При смещении системы из положения термодинамического равновесия геометрические размеры фаз меняются. При малом смещении из положения равновесия изменение объема фазы и резервуара будет незначительным. Фазу с подвижными, теплопроводящими и проницаемыми для вещества границами назовем *мобильной* фазой, а совокупность механических систем, формирующих состояние фазы, – *мегаканоническим* ансамблем. Равновесие мобильной фазы и резервуара сопровождается не только сохранением энергии и числа частиц, но и объема системы. Обозначим объем мобильной фазы через V_e , а объем резервуара – через V_p . Тогда объем изолированной термодинамической системы $V = V_e + V_p = V_0$, причем будем считать, что $V_e \ll V_p \equiv V_0$. В этом случае безразмерная энтропия резервуара является функцией энергии (температуры), числа частиц и объема мобильной фазы. Ее разложение в ряд Маклорена по малым величинам Γ_e , N_e и V_e имеет вид

$$\sigma_p(\Gamma_p, N_p) = \sigma_p(\Gamma) + \beta(\mu N_e - PV_e + \Gamma_e), \quad (2.45)$$

где $P = (\partial \sigma / \partial V)_{\Gamma, N}$ – давление. Плотность вероятности для *мегаканонического* распределения принимает вид

$$f(\Gamma, N) = Z_M^{-1} \exp(\beta(\mu N - PV - \Gamma)). \quad (2.46)$$

В силу того, что распределение (2.46) (см. также стр. 89 работы [106]) определяет практически истинное состояние изолированной системы с фиксированными значениями энергии, числа частиц и объема, то конфигурационная сумма мегаканонического ансамбля незначительно отличается от единицы

$$Z_M = \sum_{N, W} \int \exp(\beta(\mu N - PV - \Gamma)) d\tilde{W} \cong 1. \quad (2.47)$$

Незначительное отличие Z_M от единицы обуславливается линейной зависимостью энтропии от независимых переменных и протеканием поверхностных процессов.

Используя средние величины, перепишем условие нормировки в виде

$$\exp(\beta(\mu\langle N\rangle - P\langle V\rangle - \langle \Gamma\rangle))\Delta\tilde{W}(\langle \Gamma\rangle, \langle N\rangle, \langle V\rangle)=1. \quad (2.48)$$

Отметим, что механическое воздействие на изолированную термодинамическую систему определяется термодинамической силой $(\partial S/\partial V)_{\Gamma, N} = P/T$. Логарифмируя равенство (2.48), умножая полученное уравнение на температуру θ , опуская символы усреднения и используя ранее введенные обозначения, получим равенство $\mu N - PV - F = 0$. Отсюда найдем, что свободная энергия изолированной системы равна

$$F = \mu N - PV. \quad (2.49)$$

Следовательно, внутренняя энергия системы равна

$$U = F + ST = \mu N - PV + ST. \quad (2.50)$$

Для m -компонентной системы соотношение (2.49) принимает вид

$$F = \sum_{i=1}^m \mu_i N_i - PV. \quad (2.51)$$

Найденные соотношения являются базовыми эмпирическими законами термодинамики.

§ 3. Условия равновесия

Второй закон термодинамики (о возрастании энтропии при самопроизвольном процессе) утверждает, что равновесному состоянию изолированной термодинамической системы отвечает максимум энтропии, а условием равновесия является неравенство

$$d\sigma \geq 0. \quad (2.52)$$

Знак равенства соответствует термодинамическому равновесию, а знак больше (“>”) – *самопроизвольному процессу*, под которым понимается эволюция системы в направлении достижения термодинамического равновесия. Термодинамическое равновесие изолированной системы является ее наиболее вероятным состоянием. Убедимся в том, что соотношение (2.52) определяет условия равновесия системы: тепловое равновесие $T_1 = T_2$, механическое равновесие $P_1 = P_2$ и химическое равновесие $\mu_1 = \mu_2$.

Рассмотрим две изолированные системы, разделенные перегородкой, которая не проводит тепло, неподвижна и не пропускает частиц. Пусть системы имеют различные температуры θ_1 и θ_2 . Если перегородка приобретает способность пропускать тепло (при сохранении других ее характеристик) и состояния систем остаются неизменными, то говорят об установлении *теплового равновесия* между системами. При тепловом равновесии в системах **1** и **2** неизменными остаются: числа частиц ($dN_1 = dN_2 = 0$) в каждой из систем,

их объемы ($dV_1 = dV_2 = 0$) и энергия системы в целом ($\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 = \text{const}$). Энтропия системы равна $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. При достижении равновесия изменение энтропии равно нулю:

$$d\sigma = d\sigma_1 + d\sigma_2 = (\partial\sigma_1/\partial\Gamma_1)_{V_1, N_1} d\Gamma_1 + (\partial\sigma_2/\partial\Gamma_2)_{V_2, N_2} d\Gamma_2 = ((1/\theta_1) - (1/\theta_2))d\Gamma_1 = 0. \quad (2.53)$$

При выводе равенства (2.53) была использована изолированность системы, которая проявляется в сохранении энергии всей системы: $d\Gamma_2 = -d\Gamma_1$. Из равенства (2.53) следует условие теплового равновесия:

$$\theta_1 = \theta_2. \quad (2.54)$$

При нарушении условия теплового равновесия (2.54) энергия перетекает от более нагретого тела к менее нагретой системе.

После установления теплового равновесия при температуре θ представим перегородке возможность перемещаться при сохранении ее непроницаемости для частиц. Если перегородка остается в первоначальном положении, то системы **1** и **2** находятся в *механическом равновесии*. Изменение энтропии при бесконечно малом смещении перегородки определяется формулой ($dV_2 = -dV_1$)

$$d\sigma = d\sigma_1 + d\sigma_2 = (\partial\sigma_1/\partial V_1)_{\Gamma_1, N_1} dV_1 + (\partial\sigma_2/\partial V_2)_{\Gamma_2, N_2} dV_2 = (P_1 - P_2)dV_1/\theta = 0. \quad (2.55)$$

Отсюда находим условие механического равновесия:

$$P_1 = P_2. \quad (2.56)$$

При нарушении условия (2.56) вещество начинает перемещаться из области с высоким давлением в область с меньшим давлением.

Если подвижная, теплопроводящая перегородка проницаема для молекул (атомов), то помимо теплового и механического равновесий устанавливается *химическое равновесие* (равновесие по отношению к изменению числа частиц). После установления теплового и механического равновесий бесконечно малое изменение энтропии (при изменении числа частиц в каждой из подсистем: $dN_2 = -dN_1$) равно:

$$d\sigma = d\sigma_1 + d\sigma_2 = (\partial\sigma_1/\partial N_1)_{\Gamma_1, V_1} dN_1 + (\partial\sigma_2/\partial N_2)_{\Gamma_2, V_2} dN_2 = (\mu_1 - \mu_2)dN_1/\theta = 0. \quad (2.57)$$

Химическое равновесие наступает при равенстве химических потенциалов

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (2.58)$$

Если фазы отличаются химическими потенциалами, то процесс протекает в направлении их выравнивания.

Для m -компонентной системы (2.58) переходит в равенства

$$\mu_{i1} = \mu_{i2} \quad (i = 1 \div m). \quad (2.59)$$

Выполнение равенств (2.54), (2.56) и (2.58) (или (2.59)) соответствуют достижению системой термодинамического равновесия.

С другой стороны, термодинамическое равновесие системы обеспечивается действием на систему обобщенных скалярных сил

$$f_1 = 1/\theta; \quad f_2 = P/\theta; \quad f_3 = -\mu/\theta. \quad (2.60)$$

С учетом определения внутренней энергии (2.50) запишем выражение для энтропии:

$$S = (1/\theta)U + (P/\theta)V + (-\mu/\theta)N = f_1 q_1 + f_2 q_2 + f_3 q_3, \quad (2.61)$$

где $q_1 = U$, $q_2 = V$, $q_3 = N$ – обобщенные термодинамические координаты.

Вводя вектор термодинамической силы $\bar{f} = (f_1, f_2, f_3)$ и вектор состояния $\bar{q} = (q_1, q_2, q_3)$, запишем энтропию изолированной системы (2.61) в виде

$$S = \bar{f} \cdot \bar{q}. \quad (2.62)$$

Формула (2.62) позволяет интерпретировать энтропию как обобщенную “*работу*” *термодинамических сил*. При бесконечно малом смещении изолированной системы из положения термодинамического равновесия изменение энтропии $dS = \bar{f} \cdot d\bar{q}$, при этом выполняется равенство

$$\bar{q} \cdot d\bar{f} = Udf_1 + Vdf_2 + Ndf_3 = 0, \quad (2.63)$$

которое преобразуется в уравнение Дюгема-Гиббса (см. § 4). Уравнение (2.63) показывает, что бесконечно малое изменение одной из термодинамических сил компенсируется изменениями двух других сил. Таким образом, отклонение изолированной термодинамической системы от положения равновесия характеризуется изменением вектора ее состояния, которое связано с бесконечно малыми изменениями обобщенных термодинамических координат: внутренней энергии, объема системы и числа частиц.

§ 4. Изменения характеристических функций

Отклонения состояния изолированной системы от положения термодинамического равновесия сопровождаются протеканием процессов, которые стремятся вернуть изолированную систему в исходное положение. Если возврат системы в исходное положение происходит без изменения внешней среды, то процесс называется *обратимым*, в противном случае – *необратимым*. Любой необратимый процесс является неравновесной перестройкой изолированной системы. При обратимых процессах микро- и макропараметры изолированной системы не зависят от временной и пространственных координат. Обратимая перестройка системы определяется изменением той или иной характеристической функций в зависимости от того, какие величины выбраны в качестве аргументов. Например, обратимый процесс, который сопровождается изменением внутренней энергией, описывается ее дифференциалом $dU(S, V, N) = d(F + ST) = d(-PV + \mu N + ST)$:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN + SdT - VdP + Nd\mu. \quad (2.64)$$

Так как аргументами внутренней энергии являются энтропия S , объем сис-

темы V и число частиц N , то подчеркнутое выражение в (2.64) равно нулю:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0. \quad (2.65)$$

Соотношение (2.65) называется *уравнением Дюгема-Гиббса* и является другой формой записи равенства (2.63). Из выражения (2.64) следует, что

$$T = (\partial U / \partial S)_{V, N}; \quad P = -(\partial U / \partial V)_{S, N}; \quad \mu = (\partial U / \partial N)_{S, V}. \quad (2.66)$$

Равенства (2.66) являются термодинамическими определениями температуры, давления и химического потенциала частиц. Формула, определяющая давление, называется *уравнением состояния*. Наличие уравнения состояния позволяет ввести 3 термических коэффициента. Если изменение состояния изолированной системы происходит при фиксировании одной из переменных, то термические коэффициенты равны:

$$- \text{коэффициент расширения } \alpha_P = V^{-1} (\partial V / \partial T)_P \quad (2.67)$$

$$- \text{коэффициент сжатия } \beta_T = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_T \quad (2.68)$$

$$- \text{коэффициент давления } \gamma_V = P^{-1} (\partial P / \partial T)_V \quad (2.69)$$

Эти коэффициенты связаны между собой соотношением

$$\alpha_P = P\beta_T\gamma_V. \quad (2.70)$$

Способность тела накапливать тепло называется *теплоемкостью*. Теплоемкость, вычисленная при постоянном давлении, называется *изобарной* и определяется формулой

$$C_P = T(\partial S / \partial T)_P. \quad (2.71)$$

Теплоемкость, определенная при постоянном объеме системы, задается соотношением

$$C_V = T(\partial S / \partial T)_V \quad (2.72)$$

и называется *изохорной*. Изобарная и изохорная теплоемкости связаны между собой соотношением

$$C_P - C_V = T(\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P. \quad (2.73)$$

Если в качестве независимых переменных выбрать температуру, объем системы и число частиц, то в качестве характеристической функции выступает свободная энергия $F(T, V, N)$. Ее изменение при протекании обратимого процесса определяется дифференциалом

$$dF = -PdV + \mu dN - VdP + Nd\mu. \quad (2.74)$$

Согласно формуле (2.65), величина $-VdP + Nd\mu = -SdT$. Следовательно,

$$dF = -PdV + \mu dN - SdT. \quad (2.75)$$

Отсюда находим, что

$$S = -(\partial F / \partial T)_{V, N}; \quad P = -(\partial F / \partial V)_{T, N}; \quad \mu = (\partial F / \partial N)_{T, V}. \quad (2.76)$$

С учетом первого равенства (2.76) соотношение для внутренней энергии (2.50) переписывается в виде

$$U = F - T(\partial F / \partial T)_{V, N}. \quad (2.77)$$

Непрерывность свободной энергии и ее производных позволяет получить ряд соотношений Максвелла вида

$$\partial S / \partial V = \partial P / \partial T; \quad -\partial S / \partial N = \partial \mu / \partial T; \quad -\partial P / \partial N = \partial \mu / \partial V, \quad (2.78)$$

которые вытекают из равенства вторых смешанных производных от свободной энергии. Используя первое равенство (2.78) и соотношение (2.50) получим термодинамическое уравнение состояния

$$P = -(\partial U / \partial V)_T + T(\partial P / \partial T)_V. \quad (2.79)$$

Внутреннее давление $P_{\text{int.}} = -(\partial U / \partial V)_T$ определяется взаимодействием частиц, следовательно, оно может быть и положительным, и отрицательным. Кинетическое давление $P_{\text{kin.}} = -T(\partial P / \partial T)_T$ связано с подвижностью частиц и всегда положительно. Нетрудно показать, что $(\partial P / \partial T)_V = -\alpha_P / \beta_T$, а термодинамическое уравнение принимает вид

$$P = -(\partial U / \partial V)_T + \alpha_P T / \beta_T. \quad (2.80)$$

Если состояние изолированной системы описывается термодинамическим потенциалом Гиббса $G(T, P, N)$, то его дифференциал с учетом уравнения (2.65) равен

$$dG = \mu dN + Nd\mu = \mu dN + VdP - SdT. \quad (2.81)$$

Отсюда следует, что

$$S = -(\partial G / \partial T)_{P, N}; \quad V = (\partial G / \partial P)_{T, N}; \quad \mu = (\partial G / \partial N)_{T, P}. \quad (2.82)$$

Следовательно, соотношение Дюгема-Гиббса обеспечивает согласованность определений дифференциалов характеристических функций.

§ 5. Уравнения состояния газа

Идеальным газом называется совокупность тождественных, невзаимодействующих частиц. Отсутствие взаимодействия между частицами приводит к тому, что гамильтониан системы равен сумме гамильтонианов частиц ($\Gamma = \sum_{i=1}^N \Gamma_i$), а изменение фазового объема – произведению изменений фазовых

объемов частиц ($dW = \prod_{i=1}^N dW_i$). Статистическая сумма канонического ансамбля равна

$$Z = \int_W \exp(-\beta \Gamma) dW = \int_W \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \Gamma_i\right) \prod_{i=1}^N dW_i = \prod_{i=1}^N \int_W \exp(-\beta \Gamma_i) dW_i = \prod_{i=1}^N z_i. \quad (2.83)$$

Для тождественных частиц статистические интегралы z_i одинаковы, поэтому статистическая сумма равна $Z = z^N$, $\beta = \theta^{-1}$. Для одноатомных частиц ста-

статистический интеграл

$$z = \int_{\Omega_p} \int_V \exp(-0.5\beta(p^2/m)) d^3p d^3q = V \int_{\Omega_p} \exp(-0.5\beta(p^2/m)) d^3p = V(2\pi m\theta)^{3/2}, \quad (2.84)$$

где Ω_p – объем, занимаемый системой в импульсном пространстве, V – нормированный объем системы. При выводе (2.84) использовались следующие факты: независимость подынтегральной функции от пространственных координат и то, что

$$\int_{\Omega_p} \exp\left(-\frac{p^2}{2m\theta}\right) d^3p = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2m\theta}\right) dp_x \right)^3 = \left| \begin{matrix} \xi = \frac{p_x}{\sqrt{2m\theta}}; \\ dp_x = \sqrt{2m\theta} d\xi \end{matrix} \right| = \left(\sqrt{2m\theta} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \right)^3 = (2\pi m\theta)^{3/2}$$

Свободная энергия по формуле (2.42) равна

$$F_{уд.} = -\theta \ln Z = F_0(T) - N\theta \ln V. \quad (2.85)$$

Следовательно, уравнение состояния идеального газа

$$P = -(\partial F_{уд.} / \partial V)_{T, N} = \theta N / V = n\theta, \quad (2.86)$$

здесь $n = N/V$ – плотность газа. Так как $N = m N_A / M$ (m – масса газа, M – молекулярная масса газа, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), то формула (2.86) переписывается в виде уравнения Клапейрона-Менделеева, являющегося обобщением экспериментальных данных:

$$P = mRT / (MV), \quad (2.87)$$

где $R = k_B N_A = 8.31$ Дж/(град·моль) – универсальная газовая постоянная.

Используя формулу (2.77), вычислим внутреннюю энергию одноатомного, идеального газа

$$U = F - T(\partial F / \partial T)_{V, N} = 1.5N\theta, \quad (2.88)$$

и изохорную теплоемкость

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V = 1.5k_B N = 1.5R. \quad (2.89)$$

Увеличение плотности газа или понижение его температуры приводит к проявлению взаимодействия атомов (молекул) и отклонению поведения изолированной системы от закона (2.86). Системы, описываемые законами отличными от (2.86), называются *реальными*.

Основной проблемой при вычислении статистической суммы для системы, содержащей N взаимодействующих частиц, является расчет конфигурационного интеграла (интеграл по импульсам по (2.84) равен $(2\pi m\theta)^{3N/2}$):

$$Z_k = \int_V \exp(-\beta \Pi(r_i)) \prod_{i=1}^N d^3r_i. \quad (2.90)$$

Представим потенциальную энергию частиц в виде суммы их попарных взаимодействий: $\Pi = \sum u_{ik}$ (суммирование ведется по возможным парам частиц). Энергия парного взаимодействия в случае центральных сил зависит только

от модуля расстояния между частицами ($u_{ik} = u(|\vec{r}_i - \vec{r}_k|)$) и отлична от нуля на малых расстояниях (радиус действия сил взаимодействия $\approx 10^{-9} \div 10^{-10}$ м). В приведенной формуле для потенциальной энергии не учтена энергия взаимодействия частиц со стенками термостата. Это означает, что частицам доступны только объемы внутри сосуда. Вводя обозначение бесконечно малого объема $dV_i = dx_i dy_i dz_i$, перепишем (2.90) в виде

$$Z_k = V^{-N} \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} \exp(-\beta u_{12}) dV_2 \int_{V_3} \exp(-\beta(u_{13} + u_{23})) dV_3 \dots \int_{V_N} \exp(-\beta(u_{1N} + \dots + u_{N-1N})) dV_N, \quad (2.91)$$

множитель V^{-N} введен для нормировки с той целью, чтобы конфигурационный интеграл был безразмерной величиной.

Для разреженных газов справедливо предположение о том, что на расстоянии, равном радиусу действия сил отталкивания, находится не более 2 частиц [106]. Эта гипотеза приводит к пренебрежению вкладом в потенциальную энергию ситуаций, когда на расстояние радиуса действия сил сближаются три и более частиц. Для разреженных (идеальных) газов потенциальная энергия взаимодействия частиц стремится к нулю, поэтому экспоненты под знаками интегралов стремятся к единице. В связи с этим Майер ввел функцию $f(r_{ik}) = \exp(-\beta U(r_{ik})) - 1$ и изменил подинтегральные выражения, подставив вместо экспонент выражение $f(r_{ik}) + 1$.

В силу сделанного допущения всеми произведениями вида $f(r_{ik})f(r_{ij})$, $f(r_{ik})f(r_{ij})f(r_{in})$, ... можно пренебречь. Величины $f(r_{ik})$ зависят только от расстояний между частицами. Поэтому интегрирование в каждом из интегралов можно распространить на весь объем системы в связи с быстрым убыванием $f(r_{ik})$ с увеличением расстояния r_{ik} . Отсюда следует независимость величины $\int_V f(r_{ik}) dV_k = \omega$ от координат частицы i и

$$\int_{V_N} \exp(-\beta(u_{1N} + \dots + u_{N-1N})) dV_N = V - (N-1)\omega. \quad (2.92)$$

Аналогичные рассуждения для других интегралов приводят к следующему выражению для конфигурационной части статистической суммы

$$Z_k = \prod_{k=1}^{N-1} (1 - (k\omega/V)). \quad (2.93)$$

Если плотность газа мала, то и величины $k\omega/V$ невелики ($k\omega/V \ll 1$). Следовательно, вклад конфигурационного интеграла в свободную энергию равен

$$F_k = -\theta \ln Z_k = -\theta \sum_{k=0}^{N-1} \ln\left(1 - \frac{k\omega}{V}\right) \cong \frac{\omega \theta}{V} \sum_{k=0}^{N-1} k = \frac{\omega \theta}{V} \frac{N(N-1)}{2} \cong \frac{\omega \theta N^2}{2V}. \quad (2.94)$$

Отсюда внутреннее давление обусловлено взаимодействием частиц и равно

$$P_{\text{int}} = 0.5 \theta \omega n^2. \quad (2.95)$$

Сумма давлений (2.87) и (2.95) определяет общее давление в системе. Если представить частицы в виде упругих твердых шаров, то расстояние между ними r_0 при их соприкосновении равно диаметру частицы. Потенциальная энергия бесконечно возрастает при стремлении твердых шаров сблизиться на расстояние меньшее r_0 . Для расстояний $r > r_0$ потенциальная энергия отрицательна, что соответствует притяжению частиц. При увеличении расстояния между частицами энергия взаимодействия уменьшается по абсолютной величине и стремится к нулю. Таким образом, для упругих шаров потенциальную энергию взаимодействия можно определить выражением

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -u_0(r) < \theta, & r \geq r_0 \end{cases}, \quad (2.96)$$

причем $\lim_{r \rightarrow \infty} u_0(r)r^2 = 0$. Переходя в полярную систему координат, найдем

$$\omega = 4\pi \int_0^\infty (1 - \exp(-\beta u(r))) r^2 dr = (4\pi r_0^3/3) + 4\pi \beta \int_{r_0}^\infty u_0(r) |r^2 dr|. \quad (2.97)$$

Для описания свойств реальных газов было предложено немало эмпирических уравнений состояния, но самым удачным является *уравнение Ван дер Ваальса*:

$$P = (n\theta/(1-bn)) - an^2. \quad (2.98)$$

Раскладывая давление (2.98) в ряд Маклорена по малым плотностям и сравнивая полученное выражение с разложением Майера, найдем, что

$$a = 2\pi \int_{r_0}^\infty u_0(r) |r^2 dr; \quad b = 2\pi r_0^3/3 = 4\omega_p. \quad (2.99)$$

Следовательно, параметр a связан с парным взаимодействием частиц, а параметр b равен учетверенному объему частицы ω_p . Используя изложенную методику, Майер получил также вириальное уравнение состояния (*уравнение Камерлинг-Оннеса*):

$$PV = RT + (A/V) + (B/V^2) + (C/V^3) + \dots \quad (2.100)$$

Другой подход к выводу уравнения состояния был предложен Дитеричи. Он указал на неправомерность предположения о равномерном распределении частиц в приповерхностном слое. Равнодействующая всех сил, действующих на частицу, направлена внутрь газа. Для того чтобы частица, находящаяся на расстоянии q от поверхности, перешла на границу, она должна приобрести потенциальную энергию $\Pi(q)$. Эта величина отлична от нуля в поверхностном слое, толщина которого находится из условия $\Pi(q) \neq 0$. Распределение частиц в пограничной области определяется формулой Больцмана (2.22). Из внутренней области на поверхность переходят только те частицы, кинетическая энергия которых достаточна для преодоления потенци-

ального барьера. Число частиц, переходящих в поверхностный слой, определяется распределением Максвелла (2.11). Одна часть кинетической энергии частиц расходуется на работу против сил сцепления, а другая ее часть определяет тепловое движение поверхностных частиц. Учитывая конечные размеры неточечных частиц, получим *уравнение состояния Дитеричи*

$$P = RT \exp(a N n / T) / (V - bN). \quad (2.101)$$

При значительном превышении объема системы V над объемом bN , занятом частицами, и выполнении неравенства $a N^2 / (VT) \ll 1$ уравнение (2.101) переходит в уравнение Ван дер Ваальса. Отметим, что при выводе своего уравнения Дитеричи исследовал размещение частиц в приповерхностном слое, взаимодействие которых с другими частицами отличается от взаимодействия частиц в объеме системы. Отметим, что используемый метод Гиббса является реализацией континуального подхода. Рассмотрим дискретный подход к изучению изолированных систем.

§ 6. Метод ячеек Больцмана. Распределение Бернулли и его частные случаи

В § 1-§ 5 был представлен метод механических ансамблей Гиббса, который представляет собой реализацию непрерывного подхода к описанию равновесного состояния изолированной термодинамической системы. Дискретное рассмотрение указанной проблемы было осуществлено Больцманом методом ячеек при использовании “принципа Больцмана”. Согласно Больцману, равновесному состоянию системы соответствует максимальное значение энтропии.

Обобщенными координатами изолированной системы являются внутренняя энергия U , объем системы V и число частиц N (см. § 3 главы 2) [92]. В фазовом пространстве состоянию изолированной системы отвечает объем $W(U, V, N)$. Разобьем этот объем на m одинаковых ячеек ($m \leq N$), в которых находятся частицы с различными энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m$. Число *различимых* частиц в ячейке i обозначим через n_i . Такое распределение частиц по ячейкам определяет макросостояние изолированной системы. Любое другое распределение различимых частиц задает иное микросостояние системы, которое может быть получено разными способами. Отметим, что перестановки частиц внутри ячеек не изменяет микросостояние ячейки (согласно комбинаторике, число перестановок равно $n! = n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1$). Число способов (*вероятность распределения*), которыми N частиц размещаются по m ячейкам равно

$$\Lambda = N! / \left(\prod_{i=1}^m n_i! \right). \quad (2.102)$$

Логарифмируя (2.102) и используя формулу Стирлинга $N! \cong (Ne^{-1})^N$, получим

$$\ln \Lambda = N \ln N - \sum_{i=1}^m n_i \ln n_i. \quad (2.103)$$

Так как в термодинамическом равновесии сохраняются число частиц N и энергия E , то на числа заполнения накладывается два ограничения

$$N = \sum_{i=1}^m n_i = \text{const}, \quad (2.104)$$

$$U = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i n_i = \text{const}. \quad (2.105)$$

Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа для поиска экстремума функции $\ln \Lambda + \alpha_0 N + \beta_0 U$ (α_0 и β_0 – неопределенные множители Лагранжа), для чего вычислим вариационную производную от полученной функции по переменной n_i :

$$\delta(\ln \Lambda) \cong - \sum_{i=1}^m (\ln n_i - \alpha_0 - \beta_0 \varepsilon_i) \delta n_i = 0. \quad (2.106)$$

Вариации чисел заполнения независимы, следовательно

$$n_i = \exp(\alpha_0 + \beta_0 \varepsilon_i). \quad (2.107)$$

Используя условия (2.104), найдем константу α_0

$$\alpha_0 = \ln(N/Z), \quad (2.108)$$

где $Z = \sum_{i=1}^m \exp(\beta_0 \varepsilon_i)$. По формуле (2.105) энергия системы равна

$$U = (N/Z) \sum_{i=1}^m \varepsilon_i \exp(\beta_0 \varepsilon_i). \quad (2.109)$$

Для нахождения константы β воспользуемся “*принципом Больцмана*”: для равновесного состояния энтропия системы максимальна, т.е.

$$S = k_B \ln \Lambda_{\max}, \quad (2.110)$$

где максимальная вероятность определяется формулой

$$\ln \Lambda_{\max} = N \ln N - \alpha_0 N - \beta_0 U = N \ln Z - \beta_0 U. \quad (2.111)$$

Малое изменение энтропии равно (использована формула (2.108))

$$dS/k_B = d \ln \Lambda_{\max} = N d \ln Z - U d\beta_0 - \beta_0 dU = -N d\alpha_0 - U d\beta_0 - \beta_0 dU. \quad (2.112)$$

Вычисляя дифференциал от (2.104) с учетом (2.107) при постоянных значениях N и ε_i , найдем связь между изменениями параметров α_0 и β_0 :

$$N d\alpha_0 + U d\beta_0 = 0, \quad (2.113)$$

которая в модели Гиббса соответствует формуле (2.63) при $f_2 = \text{const}$. Следовательно, соотношение (2.112) принимает вид

$$dS/k_B = -\beta_0 dU. \quad (2.114)$$

Согласно экспериментальному закону, внутренняя энергия системы расходуется на совершение работы и выделение (поглощение) тепла:

$$dU = dA + dQ, \quad (2.115)$$

где $dA = -P dV + \mu dN$ – изменение работы, совершаемой термодинамическими силами, $dQ = T dS$ – выделяемое (поглощаемое) тепло. При сохранении объема системы и числа частиц изменение внутренней энергии обусловлено изменением энтропии системы: $dA = 0$, $dU = dQ = T dS$. Подставляя последнее равенство в (2.114), найдем параметр β_0 : $\beta_0 = -\theta^{-1} = -\beta$. Таким образом, распределение частиц по энергиям принимает вид

$$n_i = g(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m) \exp(-\beta \varepsilon_i), \quad (2.116)$$

здесь $g(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_m) = \sum_{i=1}^m \exp(-\beta \varepsilon_i)$ – статистический множитель.

В методе ячеек Больцмана осуществлена дискретизация фазового пространства одинаковыми ячейками и введен энергетический спектр. Использование очевидных условий постоянства числа частиц и внутренней энергии изолированной системы при термодинамическом равновесии системы позволило достаточно просто получить выражения для вероятности размещения частиц по ячейкам и установить вид распределения частиц в зависимости от их энергии. Существенным недостатком этой модели является различимость частиц, т.е. не учтена их тождественность и возможность существования запрета на пребывание двух тождественных частиц в одной ячейке (статистики Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака). В модели также исключена возможность перехода частиц между ячейками; не использовано условие постоянства объема изолированной системы; не определена связь статистического множителя с параметрами системы.

Другой подход к подсчету возможных состояний системы определяется теорией вероятностей. Рассмотрим распределение Бернулли и его частные случаи. Если энергия системы не зависит от того, сколько частиц находится в объеме системы V , то вероятность попадания одной частицы в этот объем не зависит от присутствия других частиц и их количества. Пусть с вероятностью p частица попадает в объем v , где находится n частиц, а с вероятностью $q = 1 - p$ она попадает в объем V , содержащий $N - n$ частиц. Тогда число способов, которыми можно выбрать n тождественных частиц из N , равно

$$\Lambda(N, n, p) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (2.117)$$

Формула (2.117) определяет дискретное *распределение Бернулли*. Если числа n ($n \ll N$) и N являются достаточно большими числами, то, полагая вероятность $p = \langle n \rangle / N$, преобразуем формулу (2.117) в *распределение Пуассона*:

$$\Lambda(N, n, p) \equiv \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!}. \quad (2.118)$$

Если n , N и $N-n$ являются достаточно большими числами, а вероятность $p = \langle n \rangle / N$ является малой величиной ($p \ll 1$), то распределение Бернулли переходит в *распределение Лапласа*:

$$\Lambda(N, n, p) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle n \rangle q}} \exp\left(-\frac{(n - \langle n \rangle)^2}{2\langle n \rangle q}\right). \quad (2.119)$$

Приведенные распределения демонстрируют дискретный подход к описанию состояния изолированной системы, который в полном объеме был реализован при исследовании “решеточного” газа (см. § 10 этой главы).

§ 7. Сохранение фазового объема. Цепочка уравнений теории ББГКИ

Макросостояние изолированной системы определяется местоположением и мобильностью многих частиц, определяющих механические ансамбли. В *фазовом пространстве* координат и импульсов частиц (\bar{r}_i, \bar{p}_i) положение точек определяет микросостояние системы. Существование равновесного состояния системы свидетельствует о том, что некоторые ее микросостояния реализуются чаще других. Для характеристики тех или иных микросостояний вводят *дифференциальную функцию распределения (плотность вероятности)*, которая определяет вероятность того, что система пребывает в том или ином микросостоянии. Лиувилль сформулировал и доказал теорему о сохранении фазового объема, занимаемого системой, что приводит к неизменности плотности вероятности вдоль фазовых траекторий.

Пусть плотность вероятности задается функцией $f(q, p, t)$ от обобщенных координат q , импульсов p и времени t . Уравнение Лиувилля имеет вид

$$\partial f / \partial t = [\Gamma, f], \quad (2.120)$$

где Γ – гамильтониан системы, определяемый формулой (2.23), скобки в правой части уравнения (2.120) $[\Gamma, f] = (\partial \Gamma / \partial q)(\partial f / \partial p) - (\partial \Gamma / \partial p)(\partial f / \partial q)$ называются *скобками Пуассона*. Поиск решения уравнения (2.120) является не менее сложной задачей, чем решение исходной механической задачи о движении N частиц. Решение задачи можно упростить, если рассматривать движение группы из s частиц, как это делается в теоретической модели Боголюбова (1946), Борна и Грина (1946, 1947), Кирквуда (1946), Ивона (1935) (ББГКИ).

Введем вектор кинематического состояния частицы i в виде $x_i = (\bar{q}_i, \bar{p}_i)$, тогда его бесконечно малое изменение $dx_i = d\bar{q}_i d\bar{p}_i$ определяет фазовый объем, приходящийся на эту частицу. Введем s -ую частичную функцию распреде-

ления (условную вероятность) согласно формуле

$$F_s = V^s \int f_N dx_{s+1} \dots dx_N = V^s f_s, \quad (2.121)$$

где f_s определяет вероятность того, что в момент времени t совокупность s частиц находится в фазовом объеме $d\Omega_s = dx_1 \dots dx_s$ вблизи точек $\bar{q}_1, \dots, \bar{q}_s$. Подстановка функции f_s в (2.120) в пределе $N \rightarrow \infty$ и при условии $v = V/N \rightarrow \text{const}$ приводит к уравнению

$$\partial F_s / \partial t = [\Gamma_s, F_s] + v^{-1} \int_{\Omega} \left[\sum_{i=1}^s \Pi(|\bar{q}_i - \bar{q}_{s+1}|), F_{s+1} \right] dx_{s+1}, \quad (2.122)$$

где Ω – неограниченное фазовое пространство, $\Pi(|q_i - q_{s+1}|)$ – потенциальная энергия попарных центральных взаимодействий (см. также [116, 117]). Для равновесных систем цепочка уравнений ББГКИ принимает вид

$$(\partial f_s / \partial \bar{q}_1) + \beta (\partial \Pi_s / \partial \bar{q}_1) f_s + \beta \int_{\Omega} (\partial \Pi(|\bar{q}_1 - \bar{q}_{s+1}|) / \partial \bar{q}_1) f_{s+1} d\bar{q}_{s+1} = 0. \quad (2.123)$$

Введение s -ой частичной функции распределения основывается на неявном утверждении о том, что соотношение (2.121) остается в силе вне зависимости от значений, принимаемых переменными x_{s+1}, \dots, x_N . Кроме того, при известном выражении для функции f_N можно вычислить функции F_s и без уравнений (2.122). Теория ББГКИ также неявно использует понятия локализации частиц и целочисленность их числа. Если игнорировать эти замечания и принять за основу статистического описания механических ансамблей соотношение (2.122), то оно представляет цепочку зацепляющихся уравнений, которая в каждом конкретном случае требует обоснования своего расщепления. Другой подход к обозначенной проблеме был предложен в нелокальной статистической механике Власова.

§ 8. Нелокальная статистическая механика Власова

В нелокальной статистической механике [115] положение частицы задается набором ее кинематических характеристик: радиус-вектором местоположения в некоторой системе координат $\bar{r}(t)$ и производными по времени t от радиус-вектора до бесконечного порядка: скорость $\dot{\bar{r}}(t)$, ускорение $\ddot{\bar{r}}(t)$, $\ddot{\bar{r}}(t)$, ... Эти величины независимы в силу независимости дифференциалов от радиус-вектора. Основным постулатом модели Власова (1944) является гипотеза о том, что внешние и внутренние условия влияют на изменение состояния системы многих частиц через изменения функций распределения, но не их аргументов.

Для описания состояния системы Власовым была введена последовательность вероятностей $\{dp_n\}$ ($n = 1 \div \infty$):

Считая среду несжимаемой ($\text{div}_{\vec{r}} \dot{\vec{r}} = 0$) и полагая взаимодействие пары частиц центральным ($K(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, \vec{r}', \dot{\vec{r}}', t) = K(|\vec{r} - \vec{r}'|)$), преобразуем уравнение (2.128) к виду (оператор $\nabla = \text{grad}_{\vec{r}}$):

$$(\partial f_2 / \partial t) + (\dot{\vec{r}} \cdot \nabla) f_2 - (\nabla U / m) \text{div}_{\dot{\vec{r}}} f_2 = 0. \quad (2.130)$$

При учете многочастичных взаимодействий с центральными силами потенциальная энергия записывается в виде

$$U(\vec{r}, t) = \int K_{12}(|\vec{r} - \vec{r}'|) f_2(\vec{r}', \dot{\vec{r}}', t) d\vec{r}' d\dot{\vec{r}}' + \\ + \iint K_{123}(|\vec{r} - \vec{r}'|, |\vec{r}' - \vec{r}''|, |\vec{r}'' - \vec{r}|) f_2(\vec{r}', \dot{\vec{r}}', t) f_2(\vec{r}'', \dot{\vec{r}}'', t) d\vec{r}' d\dot{\vec{r}}' d\vec{r}'' d\dot{\vec{r}}'' + \dots \quad (2.131)$$

Развитый математический формализм не зависит от общего числа частиц в системе; взаимодействие частиц определяется вероятностным местоположением частиц; интегрирование ведется по всем точкам. Последнее предложение позволяет естественным образом учесть “самовзаимодействие” частиц, так как она взаимодействует с полем в точке \vec{r} , переместившись в бесконечно близкую точку \vec{r}' , что исключает расходимость потенциальной энергии.

Одно из точных решений (2.130) получено для случая стационарного и независимого распределения частиц по скоростям и их местоположению. Решение уравнения (2.130) ищется методом разделения переменных и записывается в виде

$$f_2(\vec{r}, \dot{\vec{r}}, \ddot{\vec{r}}, t) = \rho(\vec{r}) \prod_{i=1}^3 f(\dot{r}_i^2), \quad (2.132)$$

где $\rho(\vec{r}) = \exp(-\beta U(\vec{r}))$, $f(\dot{r}_i^2) = \exp(-0.5\beta m \dot{r}_i^2)$, $\beta = \theta^{-1}$, θ – температура в энергетических единицах измерения, которая является интегрирующим множителем уравнения (2.130) после разделения переменных: $\frac{\partial \rho / \partial r_i}{\partial U / \partial r_i} = \frac{\partial f / \partial \dot{r}_i}{mf} = -\beta$. С учетом полученного решения запишем уравнения (2.125) и (2.127) в виде:

$$U(\vec{r}) = C \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \exp(-\beta U(\vec{r}')) d\vec{r}', \quad (2.133)$$

$$\rho(\vec{r}) = C \exp\left(-\beta \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d\vec{r}'\right), \quad (2.134)$$

которые лежат в основе нелокальной теории кристаллов [115].

§ 9. Интегральные функции распределения (метод интегральных уравнений)

Рассмотрим изолированную систему объемом V , содержащую N частиц и не подверженную действию внешних полей.

Конфигурацию распределения частиц по объему системы будем определять радиус-векторами $\vec{r}_i : \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$, связав начало декартовой системы координат с одной из вершин куба, а оси направив вдоль ребер куба (рис. 3). Энергию взаимодействия обозначим посредством $\Pi(\vec{r}_i)$. Очевидно, что дви-

жение частицы (например, температурные колебания в окрестности узла решетки) приводит к неопределенности в фиксации положения частицы внутри ячейки. Вероятность такого распределения частиц определяется дифференциальной функцией распределения, которая зависит от энергии взаимодействия частиц, температуры системы и размещения частиц в объеме системы. Эта величина определяет *вероятность* того, что каждая частица будет

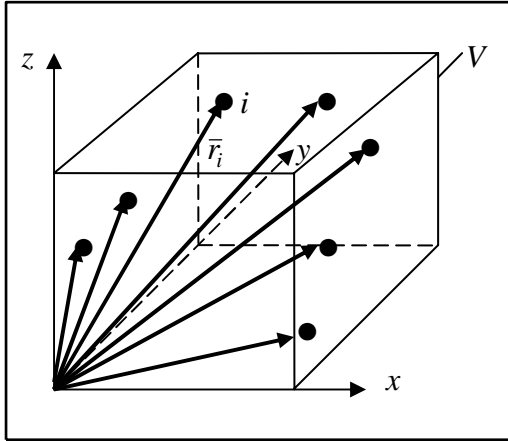


Рис. 3. Одна из конфигураций размещения N частиц

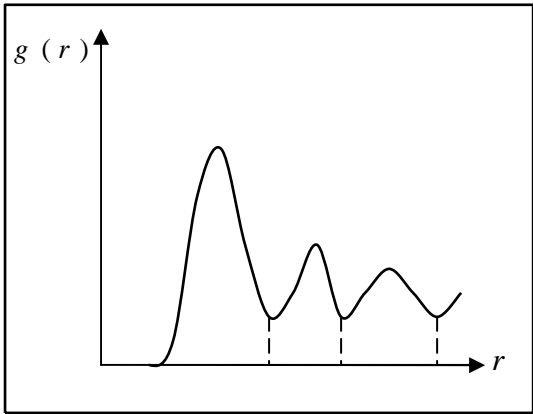


Рис. 4. Схематичное изображение радиальной функции

сидеть в своей ячейке с заданным объемом. Если выбрать s частиц из N , то их размещение не зависит от распределения других $N - s$ частиц. Эта функция называется *s -ой функцией распределения*. Для хаотического распределения $\Pi(\bar{r}_i) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) = 0$, а s -ая функция

распределения равна обратному значению объема, занимаемого s частицами $P_{хаос}^{(s)} = V_s^{-1}$. При числе частиц $s \geq 2$ возникают корреляции в размещении частиц, зависящие от расстояний между частицами, что изменяет s -ую функцию распределения $P^{(s)}$.

Корреляционная функция задается формулой

$$F_s(r_1, r_2, \dots, r_s) = V_s P^{(s)}(r_1, r_2, \dots, r_s). \quad (2.135)$$

Корреляционная функция $F_2(r_1, r_2) = F_2(r_{12}) = |\bar{r}_2 - \bar{r}_1|$ связана с *радиальной функцией распределения* $g(r_{12})$, которая определяет распределение других частиц по отношению к выбранной частице (рис. 4). При хаотическом распределении частиц радиальная функция распределения равна 1. Зная вид радиальной функции распределения можно вычислить координационное число (число частиц в каждой координационной сфере) по формуле

$$z = \frac{4\pi N}{V} \int_{h_1}^{h_2} g(r) r^2 dr. \quad (2.136)$$

Высота экстремумов радиальной функции зависит от температуры. Понижение температуры приводит к росту пиков, что свидетельствует о возникновении упорядоченности в окрестности выбранной точки.

Средняя энергия молекулярных парных взаимодействий связана с корреляционной функцией соотношением:

$$\langle \Pi \rangle = 0.5 n^2 \int_V u(r_{12}) F_2(r_{12}) dr_1 dr_2, \quad (2.137)$$

здесь $n = N/V$ – плотность частиц. Среднее значение полной энергии системы с учетом связи $F_2(r) = 4\pi V g(r) r^2 dr$ равно

$$\langle \Gamma \rangle = 1.5 N \theta + 0.5 n N \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.138)$$

Уравнение состояния имеет вид

$$P = n\theta - (n^2/6) \int_0^\infty (du(r)/dr) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (2.139)$$

которое называется *уравнением состояния Орнштейна-Цернике*.

Для расчета радиальной функции применяют *уравнения Перкуса-Йеви-ка* и *гиперцепное уравнение*. Данный способ вычисления тепловых свойств изолированных систем называется *методом интегральных уравнений*. Введем в рассмотрение *парную корреляционную функцию*

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (2.140)$$

и *прямую корреляционную функцию* $c(r)$, связанную с функцией $h(r)$ интегральным соотношением *Орнштейна-Цернике*

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + n \int c(r_{12}) h(r_{12}) dr_2. \quad (2.141)$$

Уравнение Перкуса-Йеви-ка имеет вид

$$c(r) = (h(r) + 1)(1 - \exp(-\beta u(r))). \quad (2.142)$$

Совместное решение уравнений (2.141) и (2.142) при известном потенциале $u(r)$ определяет радиальную функцию $g(r)$.

Знание радиальной функции распределения позволяет рассчитать термодинамические свойства жидкости и вычислить давление в системе.

§ 10. “Решеточный” газ

“Решеточным” газом называется система, частицы которой занимают в пространстве не произвольные места, а находятся в узлах некоторой *решетки* [13]. Под *решеткой* понимается регулярное периодическое расположение точек в пространстве, которое подразумевает наличие трех *векторов основных трансляций (перемещений)* \bar{a} , \bar{b} и \bar{c} . При обзоре решетки из произвольной точки \bar{r} она имеет тот же вид, что и при ее рассмотрении из точки \bar{r}' , причем

$$\bar{r}' = \bar{r} + k_1 \bar{a} + k_2 \bar{b} + k_3 \bar{c}, \quad (2.143)$$

где k_1 , k_2 и k_3 – целые числа. Совокупность пространственных точек, определяемых равенством (2.143) при различных целых числах k_1 , k_2 и k_3 , задают решетку в пространстве. Введение решетки позволяет рассматривать раз-

личные агрегатные состояния вещества с позиций физики твердого тела и использовать ее методы. Если через середины расстояний между узлами решетки провести плоскости, то получится фигура, которая ограничивает замкнутый объем. Эта фигура называется *ячейкой Вигнера-Зейтца*, а ограничивающая ее поверхность *полиэдром Вороного* [5]. В зависимости от своих размеров *частица может занимать несколько узлов решетки*. Поэтому под расположением частицы в узле решетки понимается положение ее центра тяжести.

Наличие у частиц “твердого ядра” обеспечивает невозможность занятия узла другой частицей. Взаимодействие частиц не исчерпывается потенциалом отталкивания из-за наличия у них “твердого ядра”. В общем случае потенциал взаимодействия имеет также область притяжения и зависит от расположения частиц и их ориентации. Наличие взаимодействия частиц определяет существование *ближнего* и *дальнего* порядков в расположении молекул (атомов). При малой заполненности узлов какой-либо порядок в их размещении отсутствует. С увеличением плотности системы возрастает упорядоченность периодического расположения частиц в окрестности некоторых узлов, что отвечает возникновению ближнего порядка. При дальнейшем повышении плотности упорядоченность охватывает практически весь объем системы. В этом случае говорят о появлении дальнего порядка. Взаимодействие частиц может привести к возникновению *подрешеток*, отличающихся друг от друга заполненностью частицами. В зависимости от вида потенциала взаимодействия заполнение частицами одной из подрешеток может оказаться энергетически более выгодным, нежели размещение частиц в других подрешетках. Введение подрешеток позволяет учесть различия между состояниями “решеточного” газа даже при отсутствии взаимодействий между частицами. Например, для газа, состоящего из двухатомных молекул (*димеров*), без введения подрешеток невозможно различить плотноупакованную и упорядоченную конфигурации размещения частиц (рис. 5). Таким образом, решеточный формализм позволяет не только выделить различные агрегатные состояния вещества в зависимости от его плотности, но и учесть возникновение ближнего и дальнего порядков (рис. 6). В отличие от метода Гиббса статистическое рассмотрение ансамблей механических систем производится при дискретном энергетическом спектре, который зависит от количества узлов L и числа частиц в системе N . Рассмотрим закрытую систему с объемом

$$V = v_0 L, \quad (2.144)$$

где v_0 – объем ячейки Вигнера-Зейтца. Состояние системы в фазовом пространстве будем характеризовать энергией $E_k(L, N)$ в узком и постоянном k -ом энергетическом слое толщиной δE :

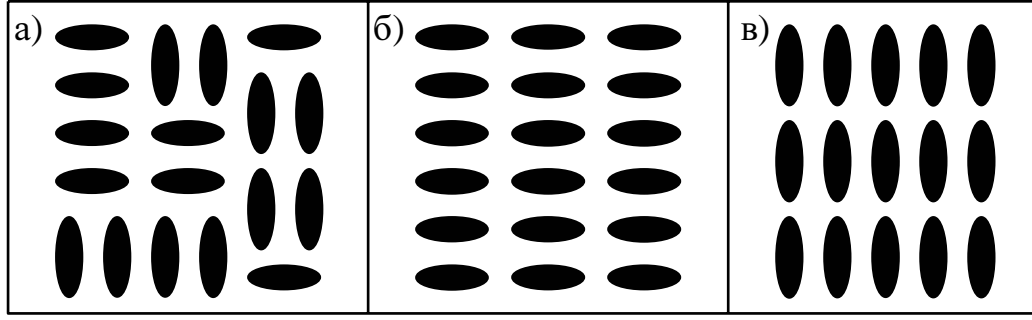


Рис. 5. Различное размещение димеров: а) – плотноупакованная конфигурация; б) и в) – упорядоченные конфигурации

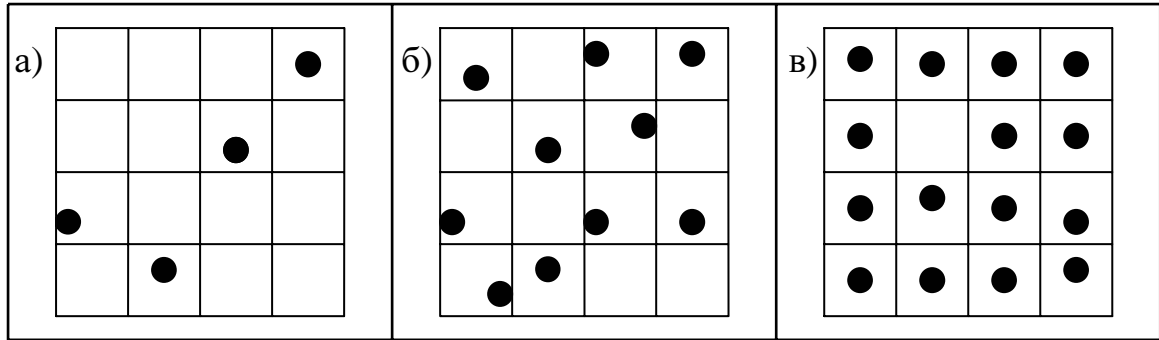


Рис. 6. Агрегатные состояния одноатомного вещества: а) – газ; б) – жидкость; в) – твердое тело

$$(k-1)\delta E \leq E_k(L, N) \leq k\delta E. \quad (2.145)$$

Вероятность того, что закрытая система имеет энергию из слоя, равна

$$p_k(L, N) = Z_N^{-1} \exp(-\beta E_k(L, N)), \quad (2.146)$$

где $Z_N = \sum_k \exp(-\beta E_k(L, N))$ – статистическая сумма. От суммирования в фазовом пространстве по состояниям частиц перейдем к суммированию по конфигурациям распределений частиц в реальном пространстве. Реализацию такого перехода осуществим путем замены энергии k -ой подсистемы энергией взаимодействия частиц

$$E_k(L, N) = \sum_{i,j=1; i \neq j}^N u(|\bar{r}_i - \bar{r}_j|) = \Pi_N. \quad (2.147)$$

Отметим, что в общем случае энергия взаимодействия зависит не только от расстояния между частицами, но и от их взаимной ориентации. С учетом замены по формуле (2.147) и тождественности частиц, вероятность (2.146)

$$\tilde{p}_k(L, N) = N! Z^{-1} \exp(-\beta \Pi_N), \quad (2.148)$$

где статистическая сумма $Z = \sum \exp(-\beta \Pi_N)$. Внутренняя энергия системы определяется формулой

$$U(T, N, L) = \sum_k \tilde{p}_k(T, N, L) E_k(N, L). \quad (2.149)$$

Формула (2.149) показывает, что внутренняя энергия зависит не только от числа молекул (атомов) в системе, но и от числа узлов решетки (и от объема системы, см. формулу (2.144)).

Рассмотрим идеальный “решеточный” газ, который состоит из невзаимодействующих точечных частиц (внутренняя энергия равна нулю), занимающих только один узел решетки. Статистическая сумма равна числу способов размещения N частиц по L узлам решетки:

$$Z = \frac{L!}{N!(L-N)!}. \quad (2.150)$$

Формула (2.150) показывает, что при заполнении всех узлов решетки частицами свободная энергия минимальна и равна нулю. Следовательно, свободная энергия идеального “решеточного” газа определяется формулой

$$F = -\theta \ln Z \cong \theta L(c \ln c + (1-c) \ln(1-c)), \quad (2.151)$$

где $c = N/L$ – концентрация частиц. Уравнение состояния идеального “решеточного” газа имеет вид:

$$P = -v_0^{-1} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T, N} = -\frac{\theta}{v_0} \ln(1-c). \quad (2.152)$$

Если концентрация частиц невелика ($c \ll 1$, $\ln(1-c) \cong -c$), уравнение решеточного газа (2.152) вырождается в уравнение состояния идеального газа Клапейрона-Менделеева.

Отличительная черта теории “решеточного” газа состоит в замене суммирования по состояниям в фазовом пространстве на суммирование по конфигурациям размещений частиц в реальном пространстве. Хотя данный момент вызывает сомнение, однако сравнение результатов, полученных в рамках этой модели, с данными других теорий показывает их совпадение.

§ 11. Критическая точка фазового перехода II рода

Различие между неупорядоченным (хаотичным) и упорядоченным состояниями системы обеспечивается изменением структуры системы, ее симметрии и может сопровождаться появлением новой *фазы*. Под *фазой* будем понимать однородную систему, свойства которой одинаковы в каждой точке объема, занимаемого системой. Увеличение упорядоченности в размещении частиц обычно сопровождается особенностями в поведении характеристических функций. Например, переход от полностью неупорядоченного состояния системы к частично упорядоченной структуре сопровождается наличием критической точки, ниже которой сосуществуют газовая и жидкая фазы. Сжатие газа при температурах выше критической температуры осуществляет непрерывный переход системы из газообразного состояния в жидкую фазу. При достижении определенных значений концентрации и температу-

ры происходит преобразованием газа во флюидную структуру, отличающаяся по своим свойствам и от газа, и от жидкости (*критическая точка*). Если при температуре ниже критической температуры система переходит из однородного состояния в гетерофазное состояние, то она распадается на две подсистемы, различающиеся плотностью.

График функциональной связи между характеристиками системы при *постоянной температуре* называется *изотермой* (зависимость давления от объема или другая функциональная зависимость). Кривые зависимостей одних величин от других характеристик системы, построенные при *постоянном давлении (объеме)* называются *изобарами (изохорами)*. Переход газовой фазы во флюидное состояние происходит в критической точке, которая является точкой экстремума бинодали. *Бинодалью* (кривой абсолютной устойчивости) называется кривая, определяемая условиями равновесия фаз (см. § 3). При температурах ниже критической температуры эта кривая отделяет *стабильные* состояния системы от ее *метастабильных* состояний (например метастабильными состояниями являются перегретая жидкость и переохлажденный пар). Кривая, отделяющая неустойчивые состояния системы от ее метастабильных состояний, называется *спинодалью*. Аналитически спинодаль в термодинамике определяется обращением в нуль второй производной по концентрации от характеристической функции (например, свободной энергии). Область под спинодалью описывает те состояния, в которых система не может находиться. Из этих состояний система выходит путем самопроизвольного расслоения на две сосуществующие фазы. Область под спинодалью характеризуется неустойчивостью по отношению к бесконечно малым изменениям, а область между спинодалью и бинодалью – по отношению к конечным изменениям состояния системы.

Появление критической точки связано с взаимодействием неточечных частиц. В силу того, что критические явления не зависят от их физического содержания и протекают идентично для всех веществ, то они отображают универсальный характер межчастичных сил. Этот универсализм проявляется через существование соотношений *подобия* [226], отображающих *закон соответственных состояний*. Например, при рассмотрении различных агрегатных состояний системы этот закон приводит к заключению: обобщенное уравнение состояния, записанное в безразмерных величинах, описывает поведение любого вещества вне зависимости от индивидуальных характеристик и значений критических параметров. Термодинамическое подобие веществ связано с механическим подобием ансамблей, которое связано с тождественностью микроскопических свойств частиц и их взаимодействий. Таким образом, изучение безразмерного уравнения состояния позволяет выявить закономерности поведения вещества в окрестности точки фазового перехода.

Исследуем поведение газа Ван дер Ваальса $P = \frac{N\theta}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2}$ в критической точке [125, с.5-21], которая определяется соотношениями:

$$(\partial P / \partial V)_T = (\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0. \quad (2.153)$$

Решение уравнений (2.153) приводит к следующим выражениям для критических значений давления P_c , объема V_c и температуры T_c :

$$P_c = \frac{a}{27b^2}; \quad V_c = 3bN; \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad (2.154)$$

соответственно. Переходя к безразмерным величинам $\xi = \frac{P}{P_c}$, $v = \frac{V}{V_c}$ и $\tau = \frac{T}{T_c}$,

перепишем уравнение Ван дер Ваальса в виде

$$\xi = \frac{8\tau}{3v-1} - \frac{3}{v^2}. \quad (2.155)$$

Уравнение (2.155) явно не зависит от индивидуальных характеристик вещества a и b , следовательно, (2.155) описывает подобные газы, подчиняющиеся модели Ван дер Ваальса. Уравнение (2.155) записано в универсальной форме закона соответственных состояний. Для всех газов Ван дер Ваальса критическая сжимаемость равна

$$Z_c = \frac{P_c}{n_c \theta_c} = 0.375, \quad (2.156)$$

здесь $n_c = N/V_c$ – критическая плотность частиц.

Разложим в ряд Тейлора безразмерное давление (2.155) в окрестности критической точки по малым величинам $(1-\tau = \vartheta)$ и $(1-v = \varepsilon)$, ограничив ряд членами третьего порядка малости:

$$\xi = 1 - 4\vartheta - 6\vartheta\varepsilon + 1.5\varepsilon^3 - 9\vartheta\varepsilon^2. \quad (2.157)$$

Равенство химических потенциалов частиц в насыщенном паре и жидкости, находящихся в равновесии, запишем в виде *правила Максвелла*:

$$\int_1^2 \varepsilon d\xi = 0, \quad (2.158)$$

при этом выполняется условие механического равновесия $\xi_1(\varepsilon_1) = \xi_2(\varepsilon_2)$; интегрирование ведется при постоянной температуре ($\tau = \text{const}$). Из (2.158) следует, что $\varepsilon_2 = -\varepsilon_1$, а из равенства $\xi_1(\varepsilon_1) = \xi_2(\varepsilon_2)$ находим, что

$$\varepsilon_1 = 2\sqrt{\vartheta}. \quad (2.159)$$

Следовательно, в окрестности критической точки бинодаль описывается параболой. Показатель степени ϑ называется *критическим индексом*, который в модели Ван дер Ваальса равен 0.5 (экспериментальное значение этого параметра 1/3).

Дифференцируя уравнение состояния (2.157) по безразмерному объему v при постоянной температуре ($\tau = \text{const}$), получим для изотермической

сжимаемости выражение (при $V = V_c$):

$$-\frac{1}{V_c} \left(\frac{\partial V}{\partial P_c} \right)_T = \frac{T}{6P_c(T_c - T)}, \quad (2.160)$$

которое при температурах $T < 0.96T_c$ хорошо согласуется с экспериментальными данными. Подставляя равенство (2.159) в (2.157), получим для безразмерного давления насыщенного пара следующее выражение

$$\xi_s = 1 - 4\vartheta - 36\vartheta^2. \quad (2.161)$$

Отсюда следует, что

$$(d\xi_s/d\tau)_{\tau=1} = 4. \quad (2.162)$$

Эксперимент показывает, что эта величина близка к 7. Кроме того, уравнение состояния Ван дер Ваальса не объясняет возрастание изохорной теплоемкости C_V при движении по критической изотерме к точке перехода.

Другой метод исследования поведения вещества в окрестности критической точки фазового перехода газ-жидкость (отнесена к фазовым переходам II рода [181]) продемонстрирован в работах Ландау [227, с.234-261]. Согласно Ландау, при фазовом переходе второго рода изменяется внутренняя симметрия системы, которая определяется одной из характеристик (*параметром порядка*) исследуемого физического объекта. Для системы газ-жидкость параметр порядка определяет разность удельных объемов фаз (или их плотностей $\eta = \rho_1 - \rho_2$). Симметрия системы при фазовых переходах II рода меняется плавным образом, в отличие от ее скачкообразного изменения при фазовых переходах I рода. Непрерывность фазового перехода II рода связана с тем, что параметр порядка η может принимать сколь угодно малые значения. Отсюда следует возможность разложения любой характеристической функции в ряд Маклорена по степеням малой величины η . Так ряд для свободной энергии имеет вид

$$F = F_0 + a_1(T)\eta + a_2(T)\eta^2 + a_3(T)\eta^3 + \dots \quad (2.163)$$

Теория Ландау приводит к выражению вида (2.159) с критическим индексом $1/2$.

Следовательно, модель Ван дер Ваальса и теория Ландау можно отнести к приближению самосогласованного, молекулярного поля, которое игнорирует влияние флуктуаций на формировании критических явлений. В рамках теории среднего поля флуктуации можно учесть путем введения в разложение (2.163) малой поправки, пропорциональной квадрату градиента параметра порядка $(\nabla\eta)^2$ (модель Орнштейна-Цернике, см., например, [228]). Однако экспериментальные данные показали, что флуктуации в окрестности критической точки играют более существенную роль и их влияние не описывается малыми поправками к теории среднего поля. В этой связи была

выдвинута и реализована идея масштабной инвариантности в работах Паташинского, Покровского и Каданова [181, 182]. Эта модель позволила получить правильные значения критических индексов и установить, что они зависят от размерности пространства, в котором протекают критические явления, и размерности параметра порядка. Это позволило выделить классы универсальности для различных критических явлений. Жидкости, растворы и некоторые другие физические системы входят в один класс универсальности с моделью Изинга, для которого параметр порядка является скалярной величиной. Недостатком метода ренорм-группы является использование асимптотических рядов, сходимость которых остается невыясненной. В работе [228] отмечена близость критического индекса для непроводящих жидкостей и критического индекса, который был получен в модели “решеточного” газа.

§ 12. Равновесие химических реакций

Пребывание изолированной системы в состоянии термодинамического равновесия не означает, что она находится в покое. Согласно принципу детального равновесия (§ 2, п. 2.2), в системе могут протекать процессы, которые не нарушают условий равновесия (§ 3). К таким процессам относятся переходы частиц из одной фазы в другую (*фазовые превращения*), а также образование и распад химических соединений (*химическая реакция*). Химические реакции не нарушают термодинамического равновесия, так как алгебраическая сумма воздействий на систему при этом равна нулю. Химические реакции не приводят также к появлению новых компонентов в системе, между химическими потенциалами компонентов существует дополнительные связи (в случае протекания нескольких химических реакций), которые указывают на наличие химической реакции между компонентами. При протекании химических реакций (фазовые переходы можно рассматривать как частный случай химической реакции) одни компоненты системы преобразуются в другие по формуле

$$\sum_{i=1}^l \nu_i X_i \rightleftharpoons \sum_{i=l+1}^m \nu_i Y_i, \quad (2.164)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты; X_i – реагенты, Y_i – продукты реакции (для реагентов стехиометрические коэффициенты $\nu_i > 0$, а для продуктов реакции – $\nu_i < 0$); стрелки обозначают, что реакция обратима, т.е. реакция может протекать как в прямом направлении с образованием продуктов реакции, так и в обратном направлении – с диссоциацией продукта реакции на исходные реагенты. В этом случае говорят об *обратимых* реакциях, в про-

тивном случае – реакции *необратимы*. Необратимость химической реакции с предпочтительным направлением ее протекания в одну из сторон (или образования продукта, или его распада) определяется условиями, при которых протекает химическая реакция. Протекание химических реакций может сопровождаться выделением и поглощением тепла. Если изменение энтропии системы при реализации химических реакций равно нулю, то реакции не нарушают термодинамического равновесия. Кроме того, химическая реакция протекает в соответствии с законом сохранения массы (или сохранения числа частиц).

Если закрытая система находится в тепловом равновесии с термостатом, то изменение числа частиц в ней возможно только при протекании химических реакций. Протекание химических превращений веществ в m -компонентной системе при изобарно-изотермических условиях описывается изменением термодинамического потенциала Гиббса

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i, \quad (2.165)$$

причем в силу закона сохранения массы выполняются равенства

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \frac{dN_l}{\nu_l} \dots \frac{dN_{l+1}}{-\nu_{l+1}} = \dots = \frac{dN_m}{-\nu_m} = d\xi, \quad (2.166)$$

где $d\xi$ – изменение *полноты протекания* (обобщенная координата) реакции по де Донде [229]. Если изменение полноты реакции положительно ($d\xi > 0$), то реакция идет в сторону образования продуктов, а противном случае – реагентов. Используя (2.166), перепишем (2.165) в виде

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i d\xi = A d\xi, \quad (2.167)$$

здесь $A = \sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i$ – химическое сродство (обобщенная сила). При протекании химической реакции (2.164) слева направо сродство положительно ($A > 0$), а при отрицательном сродстве ($A < 0$) реакция протекает в обратном направлении. Определим скорость протекания химической реакции как скорость изменения полноты реакции: $\dot{\xi} = d\xi / dt$. Химическая реакция будет находиться в метастабильном состоянии при отличном от нуля сродстве и нулевой скорости протекания химической реакции ($A \neq 0$, $\dot{\xi} = 0$). Если обобщенная сила химической реакции равна нулю ($A = 0$), то химическая реакция находится в равновесии. Отсюда следует закон действующих масс Гульдберга-Вааге (открыт в 1867 г.) (см., например, [90]):

$$\sum_{i=1}^m \mu_i \nu_i = 0. \quad (2.168)$$

Для взаимодействующих частиц сорта i химический потенциал μ_i за-

писывается в виде (см., например, [97]):

$$\mu_i = \mu_{is}(P, T) + \theta \ln a_i, \quad (2.169)$$

здесь $\mu_{is}(P, T)$ – значение химического потенциала компонента i при стандартных внешних условиях, $a_i = x_i \gamma_i$ – активность, x_i – концентрация, γ_i – коэффициент активности компонента i , соответственно. Стандартное состояние обычно выбирают по Гильдебранду: при стандартном внешнем давлении $P = 1 \text{ атм} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ и комнатной температуре $T = 20^\circ \text{C} = 293.15 \text{ К}$ активность чистого компонента равна единице. Активность компонента отражает его способность не только к смещению, но и к его взаимодействию с другими компонентами (коэффициент активности γ_i).

Подстановка формулы (2.169) в равенство (2.168) после простых преобразований приводит к выражению закона действующих масс через активности компонентов и константу реакции:

$$\frac{\prod_{i=1}^l a_i^{v_i}}{\prod_{i=l+1}^m a_i^{v_i}} = K(P, T), \quad (2.170)$$

где $K(P, T) = \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^m \mu_{is}(P, T)\right)$ – константа реакции, $\beta = \theta^{-1}$. Отметим, что в

формуле для константы равновесия безразлично какие компоненты считать реагентами, а какие продуктами химической реакции. Формула (2.170) показывает, что при фиксированных значениях внешнего давления и температуры константа реакции постоянна и изменение активностей реагентов реакции приводит к изменениям активностей продуктов реакции. Эта формула показывает, что химическая реакция никогда не идет до полного исчерпания реагентов или продуктов реакции.

Знание температурной зависимости константы реакции при фиксированном значении внешнего давления позволяет вычислить тепловой эффект ΔH_p химической реакции по формуле [230]:

$$(\partial(\ln K(P, T))/\partial T)_P = \Delta H_p / (RT^2). \quad (2.171)$$

Если энтальпия реакции ΔH_p положительна, то в результате протекания химической реакции происходит поглощение выделяемого тепла (*эндотермическая* реакция). В противоположном случае, когда энтальпия реакции отрицательна ($\Delta H_p < 0$), протекание химической реакции сопровождается выделением тепла (*экзотермическая* реакция). Если $\Delta H_p = 0$, то константа химической реакции зависит только от внешнего давления.

В общем случае влияние внешних факторов на изолированную систему определяется принципом Ле Шателье-Брауна (см., например, [97]), кото-

рый можно переформулировать в виде: *реакция системы на внешние воздействия всегда направлена на уменьшение изменений, вызванных влиянием внешних факторов*. С развитием компьютерной техники возникли вычислительные методы, позволяющие не только смоделировать поведение системы при внешнем воздействии, но и провести статистические испытания.

§ 13. Метод Монте-Карло (метод статистических испытаний)

Развитие технических средств ускорения расчетов привело к созданию компьютерных методов моделирования *стохастических* явлений и процессов. В методе Монте-Карло математические вычисления (решение алгебраических систем и дифференциальных уравнений, интегрирование функций, и т.п.) проводятся над полем случайных чисел. Суть метода Монте-Карло состоит в получении последовательности случайных чисел с заданным законом их распределения (равномерное распределение, нормальное и экспоненциальное распределения и др.). Наиболее часто поиск случайных последовательностей базируется на использовании равномерного распределения случайных чисел на заданном отрезке.

Пусть случайная величина X принимает произвольным образом выбранный ряд случайных значений (*случайная последовательность*) $x_1, x_2, \dots, x_n = \{x_n\}$ на интервале $[0; 1]$ с фиксированным числом знаков у дробной части. Рассмотрим любой другой открытый интервал $(a; b)$ внутри отрезка $[0; 1]$ (математическая запись: $(a; b) \subset [0; 1]$), на котором наблюдается $\rho_n(a, b)$ чисел из последовательности $\{x_n\}$. Если случайная величина X равномерно распределена на отрезке $[0; 1]$, то при значительном числе значений ($n \gg 1$) последовательности $\{x_n\}$ случайная величина $\rho_n(a, b)/n$ с точностью до статистической ошибки совпадает со значением длины отрезка $(a; b)$, равным $b - a$, независимо от выбора интервала $(a; b)$. Независимость распределения случайной величины X от выбора интервала $(a; b)$ определяется разнообразием последовательностей случайных чисел, реализующих равномерное распределение случайной величины X .

Метод статистических испытаний был применен для расчета средних величин канонического ансамбля механических систем. Сценарий вычисления канонических средних величин при учете реализации случайных конфигураций размещения частиц в объеме системы был предложен Метрополисом с сотр. (1953). Авторы ввели гипотезу о пропорциональности частоты появления той или иной конфигурации величине $\exp(-\beta \Pi_i)$, которая связана с взаимодействием неточечных частиц. Эта схема позволяет исключить из рассмотрения конфигурации, связанные с перекрытием твердых сердцевин

частиц при равновероятности остальных способов размещения. Переход от одной конфигурации к другой осуществляется заданием условных вероятностей перехода, которые определяют зависимость появления нового размещения частиц от предыдущего состояния системы. Такая конструкция случайного процесса называется *цепью Маркова*: каждое последующее случайное событие зависит от его предыстории. Использование цепи Маркова при статистических испытаниях приводит к важному выводу: среднее значение случайной величины по конфигурациям с точностью до статистической погрешности совпадает со средним по каноническому ансамблю.

С развитием компьютерной техники метод статистических испытаний получает все более широкое использование как для расчета свойств реальных систем, так и для проверки моделей, использующих статистический метод. Этот подход позволил получить результаты, которые хорошо согласуются с экспериментом, например, для систем, частицы которых взаимодействуют в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса.

Метод Монте-Карло вызывает ряд возражений: малое число частиц и постоянство их числа в каждой ячейке, способ учета поверхностных эффектов, возрастание времени расчета с увеличением числа частиц. В этой связи вызывает сомнение правильность полученных результатов. В методе статистических испытаний используют не более 1000 случайных точек, а в реальных системах число частиц – порядка числа Авогадро. Поверхностные эффекты учитываются *заданием периодических граничных условий*, которые сводятся к следующему:

- весь объем системы разбивается на равные части, в каждой из которых находится равное число частиц;
- одна из ячеек выбирается в качестве основной;
- смещения частиц в основной ячейке приводит к аналогичным изменениям местоположения частиц в остальных ячейках;
- учитываются взаимодействия не только между частицами основной ячейки, но и их взаимодействия с частицами соседних ячеек.

Такое исключение поверхностных эффектов не учитывает особый статус границы системы и отличие состояния частицы на границе от состояния частицы в объеме системы. Постоянство частиц в ячейках исключает из рассмотрения не только фазовые и химические превращения, но и крупномасштабные флуктуации плотности частиц. Компьютерный статистический метод позволяет вычислять термодинамические и структурные свойства изолированной системы. Однако этот метод не позволяет рассчитать статистическую сумму, найти выражения для свободной энергии, энтропии и получить уравнение состояния вещества.

§ 14. Метод молекулярной динамики

В данном методе решается задача о распределении частиц в закрытой системе на базе решения системы уравнений Ньютона с N частицами. Разностное уравнение для описания движения частицы i имеет вид:

$$q_i^{n+1} = q_i^n + \dot{q}_i^n \Delta t + \frac{F_i^n (\Delta t)^2}{2m}, \quad (2.172)$$

где $q_i^n = q_i(t_0 + n\Delta t)$ – положение частицы на n -ом итерационном шаге вычислений с длиной шага Δt , t_0 – начальный момент времени, для которого задаются начальные положения и скорости частиц, \dot{q}_i^n – скорость частицы в момент времени $t_0 + n\Delta t$, m – масса частицы, $F_i = -\sum_{j \neq i} \nabla \Pi(|q_i - q_j|)$ – сила, действующая на частицу i со стороны всех остальных частиц, $\Pi(|q_i - q_j|)$ – потенциальная энергия взаимодействия, вид которой считается известным. Зная начальное распределение частиц в фазовом пространстве, решают уравнения (2.172), налагая на получаемые решения периодические граничные условия.

Эти условия обеспечивают процесс постоянного пребывания какой-либо молекулы (атома) в фазовой ячейке, что приводит к неизменности числа частиц и энергии системы. Размер ячейки определяется конкретным видом потенциала взаимодействия. При больших плотностях системы ячейки располагаются регулярно по пространству системы, симулируя появление кристаллической решетки. Выбор начальных и граничных условий позволяет моделировать поведение различных ансамблей механических систем.

Методом молекулярной динамики (ММД) было показано, что распределение Максвелла (распределение частиц по скоростям) устанавливается за малое время, в течение которого происходит всего несколько столкновений между частицами. При изучении изотермических процессов стабильность температуры поддерживается путем увеличения и снижения скоростей частиц. Кроме того, было показано возможность возникновения многочастичных взаимодействий и роль больших флуктуаций плотности в формировании критической точки фазового перехода.

Применение ММД позволяет при известном потенциале взаимодействия рассчитать не только термодинамические, но и транспортные свойства системы многих частиц. Существовавшее ранее представление о том, что диффузию можно рассматривать как скачки на межмолекулярные расстояния не подтверждается молекулярной динамикой. Наоборот, атом диффундирует из одного положения в другое место, совершая большое число мелких прыжков, при этом он сопровождается некоторой группой ближайших соседей, что ранее было установлено рентгенографическими исследованиями.

ми. Это означает, что континуальный подход к описанию диффузии отображает этот процесс более адекватно, чем дискретная концепция. При описании вязкости и теплопроводности ММД указывает на существенную роль потенциальной энергии частиц в формировании этих свойств. Притяжение частиц вызывает образование вакансий и кластеров с их нерегулярным распределением по объему системы и приводит к соизмеримости времени движения между очередным столкновением и временем столкновения. Существование кластеров было установлено даже при температурах выше температуры фазового перехода. Методом молекулярной динамики была рассмотрена также проблема корреляции в состояниях движения частиц и установлено, что столкновения со слабым изменением импульсов сталкивающихся частиц не приводит к снижению корреляции в состояниях движения частиц.

Глава 3. ТЕОРИЯ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Многокомпонентная система (число компонентов $m \geq 2$), образованная из различающихся частиц, в зависимости от типа взаимодействия частиц и агрегатного состояния системы называется *смесью*, *раствором* или *сплавом*. Состав системы можно определить перечислением заданного количества частиц того или иного сорта, но равновесные свойства изолированной системы одинаковы во всех ее частях при неизменных внешних условиях. Это свидетельствует о том, что состав заданной области системы определяется относительным содержанием компонента i (его *концентрацией*).

Мольной концентрацией x_i компонента i называется отношение числа частиц N_i сорта i к общему числу частиц $N_p = \sum_{i=1}^m N_i$ в системе: $x_i = N_i / N_p$. Отметим, что сумма мольных концентраций компонентов равна единице:

$$\sum_{i=1}^m x_i = 1. \quad (3.1)$$

Состав системы может характеризоваться также массовыми или весовыми концентрациями, которые определяются аналогичным образом, или объемной долей $\varphi_i = V_i / V$, где V_i – объем, занимаемый компонентом i в объеме системы V .

Каждый компонент системы определяется парциальными величинами: парциальной внутренней энергией ε_i ; парциальной энтропией s_i ; парциальным объемом Ω_i ; химическим потенциалом μ_i . Связь между парциальными величинами и характеристиками системы и ее термодинамическими потенциалами определяется термодинамикой. Например, внутренняя энергия системы $U = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i N_i$, энтропия $S = \sum_{i=1}^m s_i N_i$, объем $V = \sum_{i=1}^m \Omega_i N_i$ (закон Амага), потенциал Гиббса $G = \sum_{i=1}^m \mu_i N_i$.

В соответствии с теоремой Эйлера об однородных функциях изменения экстенсивных величин равны (при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$)

$$dU = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i dN_i \quad \left(\sum_{i=1}^m N_i d\varepsilon_i = 0 \right), \quad (3.2)$$

$$dS = \sum_{i=1}^m s_i dN_i \quad \left(\sum_{i=1}^m N_i ds_i = 0 \right), \quad (3.3)$$

$$dV = \sum_{i=1}^m \Omega_i dN_i \quad \left(\sum_{i=1}^m N_i d\Omega_i = 0 \right), \quad (3.4)$$

$$dG = \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad \left(\sum_{i=1}^m N_i d\mu_i = 0 \right), \quad (3.5)$$

В формулах (3.2)-(3.5) выражения в скобках равны нулю только при фиксированных значениях давления и температуры (см. уравнение (2.65)). Следовательно, парциальные характеристики определяются при постоянстве некоторых внешних параметров и могут варьироваться при их изменении [231].

Химические потенциалы компонентов определяются формулой (2.139), однако для реальных газовых смесей вместо активности a_i принято использовать *летучесть (фугитивность)* f_i по Льюису, сохраняя структуру записи (2.139). Для смеси идеальных или сильно разреженных реальных газов фугитивность равна

$$f_i = P_i / P_s, \quad (3.6)$$

где P_s – внешнее давление при стандартных условиях, парциальное давление P_i газа i связано с общим давлением соотношением

$$P_i = x_i P. \quad (3.7)$$

Суммирование по всем компонентам приводит к *закону Дальтона*:

$$P = \sum_{i=1}^m P_i. \quad (3.8)$$

Отметим, что для смеси плотных реальных газов закон Дальтона не выполняется.

При смешении компонентов выделяется (поглощается) тепло, количество которого определяется изменением *энтальпии смешения* (одна из *функций смешения* или *избыточных функций*), которая связана с парциальными теплотами смешения соотношением

$$H = \sum_{i=1}^m x_i H_i. \quad (3.9)$$

Парциальные теплоты связаны с температурной зависимостью коэффициентов активности и определяются по формуле

$$H_i = RT^2 \left(\partial (\ln \gamma_i) / \partial T \right)_{P, x_i}. \quad (3.10)$$

Многокомпонентные системы разделяются на *разбавленные, концентрированные, регулярные (растворы неэлектролитов), атермальные, ассоциированные* растворы и *растворы электролитов*. В *разбавленных* растворах молярные концентрации всех компонентов, за исключением одного, называемого растворителем, невелики ($x_i \ll 1$, $i = 1 \div (m-1)$, $x_m \approx 1$). При исследовании разбавленных бинарных растворов были установлены линейные концентрационные зависимости фугитивности растворенного вещества и растворителя, названные *законами Генри* и *Рауля*. В конденсированных бинарных растворах и твердых сплавах под *законом Рауля* понимается равенство коэффи-

циентов активности единице. Отображением закона Рауля являются прямые линии $y = x$ и $y = 1 - x$. Под *концентрированными* растворами понимают системы, в которых концентрации всех компонентов близки друг к другу. Под понятием “*регулярные растворы*” объединены системы, для которых энтропия определяется конфигурациями размещения частиц по объему системы, а энтальпия смешения отлична от нуля. Растворы *электролитов* в каждом отдельном случае демонстрируют индивидуальное поведение, которое требует для описания привлечения различных моделей. Описание других многокомпонентных систем будет приводиться при необходимости их исследования.

§ 1. Совершенная (идеальная) система

Совершенным раствором называется m -компонентная система, *избыточные функции* которой равны нулю, за исключением энтропии. *Избыточные функции* определяются в виде разности между параметрами (а также характеристическими функциями) раствора и чистых веществ до их смешения. Например, избыточный объем V_e равен

$$V_e = V - \sum_{i=1}^m x_i V_{i0}, \quad (3.11)$$

где V – объем раствора, V_{i0} – объем компонента i до смешения. Для совершенного раствора $V_e = 0$.

Статистическая сумма совершенного раствора задается только конфигурациями размещения частиц m сортов и равно числу способов, которыми можно разместить N_i частиц сорта i по N местам:

$$\Lambda = N! / \left(\prod_{i=1}^m N_i! \right). \quad (3.12)$$

Равенство (3.12) показывает количество комбинаций, которые отличаются лишь взаимным расположением i компонентов. Это соответствует вырождению взаимного расположения компонентов в пространстве [232]. Это вырождение связано со слабой различимостью частиц разных сортов. При тождественности частиц невозможно было бы различить разные конфигурации их размещения в пространстве. Если же частицы различимы, то вряд ли образуемые ими конфигурации будут одинаковыми. В этом заключена противоречивость модели совершенных растворов. Однако совершенная система используется для сравнительного анализа при построении модели реальной системы. Исключение из рассмотрения взаимодействия частиц, близость их индивидуальных объемов, пренебрежение внутренними степенями свободы у молекул должно приводить к слабой различимости частиц и к характеристическим функциям совершенной системы.

С учетом формулы Стирлинга (см. § 6 главы 2) и соотношения (3.12) свободная энергия смешения совершенного раствора равна

$$F_a = -\theta \ln \Lambda = -\theta N \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i. \quad (3.13)$$

Энтропия смешения по определению (см. § 4 главы 2) задается формулой

$$S_a = -(\partial F_a / \partial T)_{V, N} = k_B N \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i, \quad (3.14)$$

а химические потенциалы компонентов

$$\mu_{ia} = -(\partial F_a / \partial N_i)_{V, T} = \theta \ln x_i. \quad (3.15)$$

Формула (3.15) показывает, что компоненты совершенной системы имеют коэффициенты активности равные единице, следовательно, компоненты такой системы подчиняются закону Рауля. Если эти соотношения справедливы лишь в ограниченном интервале концентраций, то говорят об *идеальном* растворе. Разница между совершенным и идеальным растворами заключается в разном задании стандартного состояния.

§ 2. Силы и потенциалы межчастичных взаимодействий

Экспериментально установлено, что частицы притягиваются при определенных расстояниях между ними и отталкиваются – при малых расстояниях. Притяжение частиц проявляется, например, при конденсации газа с понижением температуры или его сжатии; определяет энергии фазовых переходов и энергии смешения при образовании раствора; формирует дальний порядок и ответственно за ряд других кооперативных явлений и процессов. Отталкивание частиц приводит, например, к малой сжимаемости жидкостей и твердых тел, что свидетельствует о невозможности полного сближения частиц и указывает на *существование объема у частиц*.

В изолированной системе, состоящей из огромного числа частиц, атомы (молекулы) взаимодействуют со всеми частицами системы, следовательно, взаимодействия частиц носят *многочастичный* характер. Для простоты рассуждений рассмотрим взаимодействие между двумя частицами (*парное взаимодействие*). Если сила, с которой частицы действуют друг на друга, зависит только от расстояния r между атомами (молекулами, ионами), то она называется *центральной*. В общем случае сила взаимодействия зависит не только от расстояния между частицами, но и от их взаимного расположения (*ориентации*). Если сила $F(r)$ определяется частной производной от потенциальной энергии $u(r)$, то она называется *потенциальной* и определяется выражением

$$F(r) = -\partial u(r) / \partial r. \quad (3.16)$$

На рис. 7 показаны различные виды потенциальной энергии [138].

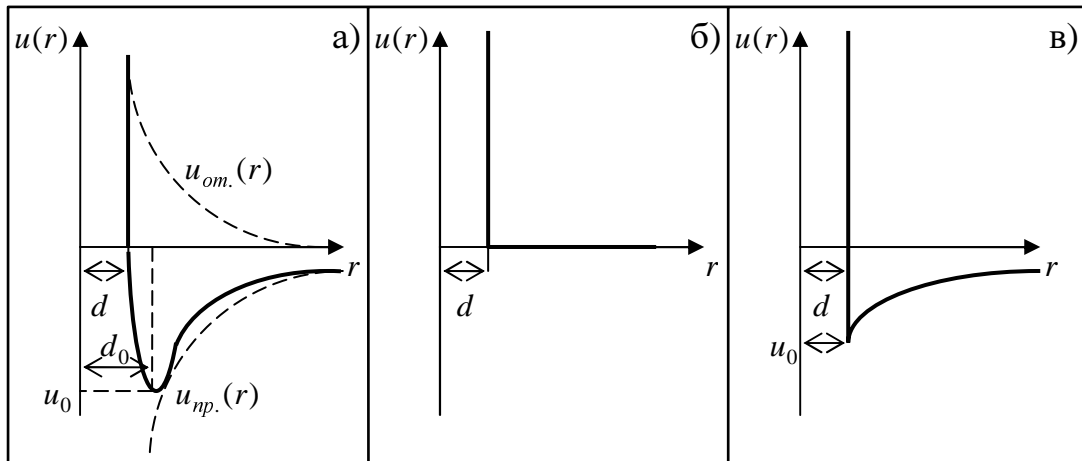


Рис. 7. Потенциальная энергия парного взаимодействия: а) – потенциал Леннард-Джонса; б) – потенциал твердых непритягивающихся шаров;

в) – потенциал $u(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ r^{-6}, & r \geq d \end{cases}$

Наличие “ям” на рис. 7а и 7в отвечает энергетически выгодному расстоянию между частицами, определяющее равновесное расположение частиц. Длина отрезка от начала координат до точки d , в которой $u(d)=0$, называется *эффективным радиусом* частицы. Если расстояние между взаимодействующими частицами становится меньше d_0 ($r < d_0$), определяющего положение минимума потенциальной энергии u_0 ($u(d_0)=u_0$), то сила взаимодействия атомов становится положительной и приводит к их отталкиванию. В противоположном случае ($r > d_0$) сила взаимодействия отрицательна и частицы притягиваются. С ростом расстояния между молекулами (атомами) сила взаимодействия убывает до нуля. Без учета ориентационных эффектов (*нет зависимости от углов*) общий вид потенциальной энергии показан на рис. 7а. На рис. 7а также показано представление реального потенциала в виде суммы потенциалов притяжения $u_{нр.}(r)$ и отталкивания $u_{ом.}(r)$: $u(r) = u_{нр.}(r) + u_{ом.}(r)$.

а) *потенциал отталкивания*. Если частицы сближаются на расстояния $r < d_0$, то это приводит к перекрытию электронных оболочек частиц и кулоновскому отталкиванию ядер. Если перекрываются валентные электронные оболочки, то это приводит либо к образованию *химического соединения* (*химические силы*), либо в противном случае – происходит отталкивание частиц за счет уменьшения электронной плотности между сближающимися ядрами и снижения экранировки ядер электронными оболочками. Поведение потенциала отталкивания в зависимости от расстояния между частицами можно описать простейшей функцией, которая имеет вид $u_{ом.}(r) = ae^{-br}$ (параметры a

и b – положительные константы). При статистических расчетах потенциал отталкивания аппроксимируется зависимостью $u_{om.}(r) = ar^{-n}$ (n – целое положительное число, см. рис. 7в). В самой грубой модели твердых несжимаемых шаров потенциал отталкивания задается в виде $u_{om.}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ 0, & r \geq d \end{cases}$ (см. рис. 7б).

б) *потенциал притяжения*. Потенциал притяжения действует между частицами на расстояниях $r > d_0$. Сила, порождаемая этим потенциалом, называется *силой Ван дер Ваальса*. Эта сила представляется в виде суммы трех составляющих: *ориентационной, индукционной и дисперсной*. Ориентационная и индукционная компоненты силы Ван дер Ваальса определяются асимметрией электронных оболочек частиц, что позволяет в нулевом приближении рассматривать неточечные частицы как диполи. Ориентационная часть силы Ван дер Ваальса связана с наличием у частиц постоянных электрических моментов. Ориентационные и индукционные силы присутствуют в системах, состоящих из полярных частиц с постоянными мультипольными моментами. Дисперсионные силы наблюдаются во всех системах, и они значительно преобладают по величине над ориентационными и индукционными силами.

В качестве *потенциалов парных взаимодействий* используют:

– потенциал (6-12) Леннарда-Джонса $u(r) = u_0((d_0/r)^{12} - 2(d_0/r)^6)$;

– потенциал Сюзерленда $u(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -ar^{-n}, & r \geq d \end{cases}$;

– потенциал прямоугольной потенциальной ямы $u(r) = \begin{cases} \infty, & r < d \\ -u_0, & d \leq r \leq 1.5d \\ 0, & r > 1.5d \end{cases}$

и другие потенциалы. Взаимодействия в системе многих частиц нельзя свести только к парным взаимодействиям и записать потенциальную энергию системы $\Pi = \sum_{i < j} u_{ij}$ в виде суммы потенциальных энергий парных взаимодействий $u_{ij} = u(|r_i - r_j|) = u(r_{ij})$ между частицами, расположенными в точках r_i и r_j . В частности, квантовомеханические расчеты энергии отталкивания для трех атомов гелия, которые были расположены в вершинах равностороннего треугольника, показало, что эта энергия на 20 % меньше суммы попарных потенциальных энергий. Следовательно, представление потенциальной энергии системы в виде суммы потенциальных энергий парных взаимодействий является приближенным и требует своего уточнения.

Помимо химических и Ван дер Ваальсовских сил существуют промежуточные силы, приводящие к образованию *ассоциатов* (совокупность из

нескольких частиц). Ассоциативные силы характеризуются пространственной локализацией связи и ее меньшей энергией в сравнении с энергией химического соединения. Отсюда следует тот факт, что ассоциаты образуются при возникновении “слабой” химической связи. *Потенциальная энергия взаимодействия в ассоциированных растворах неаддитивна и требует учета не только парных взаимодействий частиц.*

§ 3. Решеточные и конформальные растворы

Взаимодействие неточечных тождественных (или различных) частиц (например, с потенциалом Леннарда-Джонса $\Pi = \frac{C_l}{r^l} - \frac{C_k}{r^k}$, где C_l, C_k – константы потенциала, r – расстояние между частицами; так потенциал ($l=12, k=6$) Леннарда-Джонса хорошо описывает взаимодействие неполярных, сферически симметричных частиц) оказывает влияние на размещение и перераспределение молекул (атомов) в объеме системы. В частности, это проявляется в формировании не равной нулю энергии взаимообмена, которая для бинарного (двухкомпонентного) регулярного раствора имеет вид

$$\varepsilon = Q_{12} - 0.5(Q_{11} + Q_{22}) \quad (3.17)$$

($Q_{ij} < 0$ – параметры взаимодействия соответствующих компонентов; величина $w = -\varepsilon$ называется *энергией смешения*), и отличием коэффициентов активности компонентов от единицы. Выражение (3.17) позволяет рассмотреть окружение частицы в зависимости от знака энергии смешения. Если эта величина отрицательна, то преобладают взаимодействия между (атомами) молекулами разных сортов. Таким образом, энергетически выгодной конфигурацией является окружение частицы определенного сорта частицами другого типа. В противном случае (энергия смешения положительна) частицы одного сорта пытаются собраться в единое целое, что приводит к расслоению газовых смесей, жидких растворов и распаду твердых сплавов. Отличие активностей компонентов от концентраций приводит к отклонению свойств реальных систем от свойств совершенной системы.

Учет взаимодействия частиц и ряда дополнительных гипотез приводит к построению простых решеточных моделей растворов, использующих следующие гипотезы [232]:

– частицы располагаются в узлах геометрической решетки и их движения сводятся к колебаниям в окрестности узла. Это предположение справедливо для сплавов, может быть использовано в приложении к жидкостям, где наблюдается ближний порядок, и неприменимо к газовым смесям, в которых наблюдается броуновское движение частиц. Однако появление решетки с понижением температуры отражает фундаментальное свойство потенциа-

ла взаимодействия. В газе атомы (молекулы) обладают тепловой энергией достаточной для того, чтобы не локализовываться в потенциальных “ямах”. Это означает, что время, которое отвечает пребыванию частицы в окрестности решеточного узла, бесконечно мало по сравнению со временем ее нахождения вне “ямы”. Поэтому решеточный подход к газам уместен, но требует учета мобильности частиц;

- решетка считается жесткой (постоянная решетки при смешении остается неизменной). Выполнение этой гипотезы возможно только при достаточно низких температурах;

- каждая частица занимает только один узел решетки (пренебрежение присутствием ассоциатов);

- возможна факторизация суммы по состояниям, при этом внутренняя энергия смешения зависит только от конфигурационной суммы по состояниям. Эта гипотеза исключает из рассмотрения внутренние степени свободы и приводит к неизменности статистической суммы по внутренним степеням свободы при смешении компонентов.

На макроуровне эти допущения сводятся к тому, что энтропия системы равна энтропии совершенного раствора; отсутствует объемный эффект смешения; энтальпия смешения компонентов бинарного раствора описывается кривой, которая симметрична относительно прямой равных концентраций.

а) *строгорегулярный* раствор (нулевое приближение квазихимической модели Гуггенгейма (1935)). Дополнительными гипотезами являются предположения о практически равных объемах частиц и об образовании разночастичных пар по квазихимической реакции в соответствии с законом действующих масс (2.145) при полном отсутствии дальнедействующих сил. Количество пар X вида 1–2 определяется по квазихимическому уравнению

$$X^2 = (N_1 - X)(N_2 - X) \exp(-2\beta w/z), \quad (3.18)$$

где z – координационное число, определяющее количество ближайших соседей. Отличие от совершенного раствора состоит в том, что энергия смешения (3.16) не равна нулю. Для бинарного раствора внутренняя энергия смешения в нулевом приближении (*модель строгорегулярных растворов*) определяется формулой

$$F_a = (w - T(dw/dT))N x(1-x) + \theta N(x \ln x + (1-x) \ln(1-x)), \quad (3.19)$$

где x – концентрация первого компонента ($x_2 = 1-x$ с учетом равенства (3.1)). Нулевое приближение квазихимической теории не учитывает влияние броуновского движения на распределение частиц. Объемный эффект смешения оказывает существенное влияние на энтропию и энтальпию смешения. Основной вывод теории строгорегулярных растворов состоит в том, что хаотизация размещения частиц по объему системы не влияет на избыточные функции раствора [90]. К недостаткам теории строгорегулярных растворов от-

носится то, что энергия смешения и ее производная по температуре не вычисляются в рамках предложенной модели. Однако это не мешает их определению по экспериментальным точкам для дальнейшего расчета избыточных свойств раствора.

б) *регулярный* раствор (Гильдебранд (1929)). Гильдебранд постулировал независимость энергии взаимодействия частиц от температуры, от числа и природы частиц, находящихся между взаимодействующими атомами (молекулами); наличие шаровой симметрии для потенциала взаимодействия [9]; распределение частиц полностью хаотично. Согласно Гильдебранду, наугад выбранная частица взаимодействует с другими частицами, расположенными в шаровом слое вокруг этой частицы. В результате расчета Гильдебранд и Скэтчард получили для теплоты смешения для двухкомпонентного раствора следующее выражение:

$$H_a = V\varphi_1\varphi_2\left[\sqrt{E_{10}V_1^{-1}} - \sqrt{E_{20}V_2^{-1}}\right]^2, \quad (3.20)$$

где $\varphi_1 = \frac{V_1x}{V_1x + V_2(1-x)}$, $\varphi_2 = \frac{V_2(1-x)}{V_1x + V_2(1-x)}$; V_i и E_{i0} – мольный объем и молекулярные энергии чистых компонентов, соответственно; V – объем системы. Коэффициенты активности определяются формулами

$$\theta \ln \gamma_1 = w(1-x)^2; \quad \theta \ln \gamma_2 = wx^2, \quad (3.21)$$

где w – энергия смешения. Достоинством модели Гильдебранда-Скэтчарда является установленная зависимость энтальпии смешения от мольно-объемных долей компонентов φ_1 и φ_2 . Однако, существование растворов с отрицательной и знакопеременной энтальпией смешения, ограничивает область практического использования теории регулярных растворов.

в) *субрегулярный* раствор (Харди (1953)). Харди ввел в теорию растворов субрегулярные системы. Он предположил, что энергия смешения двухкомпонентного раствора линейно зависит от концентрации [90]

$$w = A_1x + A_2(1-x), \quad (3.22)$$

где A_1 и A_2 – константы, определяемые по экспериментальным данным. Теория субрегулярных растворов хорошо описывает системы как с однотипными отклонениями от законов совершенных растворов, так и системы, для которых энтальпия смешения изменяет свой знак при определенной концентрации первого компонента. Модель субрегулярных растворов плохо описывает термодинамические свойства сплавов переходных металлов [9].

г) *квазихимическая модель*. Если теория строгорегулярных растворов определяет распределение частиц как полностью хаотичное, то в квазихимической модели учитывается наличие эффекта упорядочения с помощью вычисления по формуле (3.18) количества пар, составленных из разносортных частиц. В модели учитываются взаимодействия выделенной частицы только

с ближайшими соседями, дальнедействующими взаимодействиями молекул пренебрегают. Энергия взаимодействия не зависит от концентрации частиц, что возможно только в случае компонентов с близкими молярными объемами. Одной из гипотез модели является неограниченная растворимость компонентов друг в друге, что приводит к необходимости одинаковой структуры компонентов в разных агрегатных состояниях. В квазихимической модели предпринята попытка учета эффекта упорядочения. Оценка вклада в избыточные функции явления упорядочения показывает его незначительность. Основным недостатком квазихимической модели является необходимость проведения геометрического интегрирования при вычислении парциальных характеристик смешения.

д) *полимерная модель* или *модель атермальных (атермических) растворов* (Чанг (1939), Флори, Хиггинс (1942), Миллер (1943)). Частицу, занимающая один узел решетки, называют *мономером*, а частицу, которая располагается на α узлах, – α -мером (*полимером*). Отличие атермальных растворов от регулярных систем состоит в том, что в этих растворах частицы имеют различные размеры, а теплота смешения равна нулю (*атермальный раствор*). Взаимодействие полимеров различных компонентов соответствует взаимодействию между тождественными частицами, что приводит к подобности конфигураций их размещения в объеме системы. При статистическом подсчете возможных конфигураций группа из α мономеров заменяется одним полимером, что приводит к возникновению комбинационного фактора, расчет которого имеет свои сложности [239]. Флори и Хиггинс при расчете комбинационного фактора фиксировали в решетке положение $(i-1)$ сегментов цепочечной молекулы и рассчитывали местоположение i -го фрагмента. Для бинарного атермического раствора Флори и Хиггинс вычислили коэффициенты активности [90]:

$$\ln \gamma_i = \ln(\varphi_i / x_i) + (1 - \varphi_i)(1 - (l_i / l_j)), \quad (j \neq i, i, j = 1, 2) \quad (3.23)$$

где $\varphi_i = \frac{l_i x_i}{l_1 x_1 + l_2 x_2}$ – объемная доля частиц сорта i , l_i – число мест, которые занимает частица сорта i в квазирешетке. Величина $l_1 / l_2 \cong V_{10} / V_{20}$, т.е. вычисляется как отношение молярных объемов чистых компонентов.

Нулевой тепловой эффект смешения полимеров (комплексов) является существенным недостатком этой модели. Полимерная модель показала, что геометрические различия частиц оказывают влияние на отклонение свойств реального раствора от свойств совершенной системы. Достоинством модели является учет образования α -меров.

е) модель “*окруженного атома*” (Бонье с сотр. (1964)). В этой модели рассматривается частица (“*окруженный атом*”), которая занимает один узел квазирешетки, которая находится в силовом поле своего окружения. Энер-

гия взаимодействия выделенного атома зависит как от принадлежности к тому или иному компоненту, так и от количественного состава атомов различных компонентов в его окружении. Данная модель позволяет рассчитывать избыточные функции и среднее число частиц разных компонентов в окружении центральной частицы, которое согласуется с рентгенографическими данными. Модель содержит четыре параметра, которые определяются по экспериментальным данным, что является недостатком этого подхода.

ж) *конформальный* раствор (Лонге, Хиггинс, Браун, Кук (1951)). Конформальные растворы не используют решеточный подход и определяются на основе гипотезы о подобии свойств различных по своей физико-химической природе систем. Использование закона соответственных состояний для веществ, у которых параметры, определяющие химические свойства компонентов, равны единице и энергия смешения определяется формулой (3.16) позволило развить формализм теории конформальных растворов. В этой модели кроме геометрического (комбинационного) фактора был учтен объемный эффект смешения, что привело к уточнению формулы (3.21)

$$\ln \gamma_i = \ln(\varphi_i / x_i) + \varphi_j (1 - (l_i / l_j)) + \varphi_j^2 \beta l_i w, \quad (j \neq i, \quad i, j = 1, 2), \quad (3.24)$$

здесь $\beta = \theta^{-1}$.

Исследованные модели демонстрируют необходимость использования решеточного подхода и закона соответственных состояний к описанию тепловых свойств реальных систем, учета различий в геометрических размерах частиц и наличия их объединений в виде полимерных цепочек (ассоциатов или α -меров). В этих моделях не учтено наличие свободных узлов квазирешетки (*вакансий*), их влияние на вид функций смешения; не учтена мобильность частиц; не определены формулы расчета энергии смешения.

§ 4. Ячеечная, дырочная и другие модели растворов

Понижение температуры раствора ниже некоторой критической температуры приводит к регуляризации размещения частиц по объему системы. Исследованные потенциалы взаимодействия частиц приводят к запрету их сближения на расстояния, меньшие полусумме их диаметров, и малой вероятности их взаимодействия при значительных расстояниях. Появление периодического распределения частиц приводит к необходимости введения ячеек. Раствор с регулярным распределением частиц по ячейкам, часть из которых остается вакантными, называется *ячеечным*. Ячеечная система была исследована Леннардом-Джонсом (1937) и Девоншайром (1938).

а) *ячеечная* модель. Частица в ячейке находится в силовом поле с известным потенциалом (например, (6-12) Леннарда-Джонса), создаваемом остальными частицами системы. При расположении частицы в центре ячейки

ее взаимодействие с ближайшим окружением является сферически симметричным (на значительных расстояниях потенциал быстро затухает). Смещение частицы из узла решетки приводит к появлению асимметрии во взаимодействии частицы с ближайшими соседями. Введя гипотезу о “сглаженном потенциале” Пригожин с сотрудниками (1948-1952) показал, что смещение частицы на определенное расстояние не изменяет энергию взаимодействия частицы с ближайшим окружением. Однако при превышении этого расстояния потенциал резко возрастает, порождая асимметрию во взаимодействии частиц. Вычисление статистической суммы для ячеечной модели представляет довольно громоздкую процедуру, в этой связи параметры модели приводятся в виде таблиц, удобных для численных расчетов. Расхождение теоретических и экспериментальных данных составляет 10-20 % [239]. Например, расчет энтропии испарения показывает ее отличие от истинного значения на 8.4 – 12.6 Дж/моль. Это указывает на явный недостаток ячеечной модели, связанный с неправильным учетом возможных конфигураций размещения частиц. Анализ ячеечной модели, проведенный Кирквудом (1950), показал, что этот недостаток связан с распределением по ячейкам только одной частицы (*одночастичная ячеечная модель*), при игнорировании возможности занятия ячейки несколькими атомами (*многочастичная ячеечная модель*), а также с пренебрежением корреляциями в перемещениях частиц. Статистическое вычисление способов размещения n_k ячеек с k частицами по n ячейкам дает для конфигурационного интеграла выражение

$$Q = \sum_{\{n_k\}} \frac{n!}{n_k!} \prod_k \Psi(k, \varphi) \exp(-\beta E_0), \quad (3.25)$$

где $\Psi(k, \varphi)$ – ячеечный статистический интеграл, зависящий от числа частиц (k) в объеме φ ячейки, E_0 – потенциальная энергия всех частиц в состоянии, когда частицы неподвижны. Ячеечный объем считается или постоянным параметром, или варьируемой переменной при минимизации свободной энергии системы. Отметим, что соотношение (3.24) не учитывает *различия ячеек между собой*, т.е. ячейки имеют одинаковый объем. Такой подход сопровождается появлением дополнительной энтропии, которая была названа *кооперативной*. На макроуровне кооперативной энтропии соответствует появление флуктуаций плотности. “Конденсация” k частиц в одной ячейке возможна в том случае, когда размеры ячейки достаточно велики. Это связано с тем, что на малых расстояниях действуют силы отталкивания. Следовательно, этот эффект может наблюдаться только вблизи критической точки [239]. Увеличение размера ячейки должно привести к истинному значению статистического интеграла, однако этот путь сопровождается большими вычислительными трудностями. С другой стороны, “измельчение” ячеек приводит к

непрерывному (континуальному) подходу к вычислению конфигурационного интеграла [141].

б) *ячеечно-кластерная* модель (де Бур (1954)). В модели де Бура ячейка с числом частиц более одной разбивается на кластеры, размеры которых практически совпадают с размерами частиц. Образование кластера связывается с протеканием квазихимической реакции. Основной трудностью модели де Бура является расчет комбинационного фактора, особенно в трехмерном пространстве. В силу малости размера кластера и его практическое совпадение с размером частицы приводит к тому, что модель де Бура сводится к теории Леннарда-Джонса и Девоншайра.

в) *дырочная* модель (Оно (1947), Пик и Хилл (1950)). В отличие от одностичной ячейечной модели в дырочной модели некоторые ячейки остаются незанятыми частицами (заполнены *дырками*). Эта модель приводит к тем же результатам, что и многочастичная ячейечная модель при устремлении объема незаполненной ячейки к нулю. Присутствие в решетке вакансий (*дырок*) приводит к снижению “решеточной” энергии, что позволяет говорить об энергетически более выгодном состоянии системы с вакансиями, нежели без них. Однако дырочная модель также, как и ячейечная, не учитывает корреляций в перемещениях частиц. Наличие пустых ячеек в дырочной модели растворов при квазикристаллическом подходе интерпретируется в физике твердого тела как *вакансии* [110]. Их число в простых кристаллах достигает величины 10^{-4} ат. %. Одним из способов введения вакансий является их формальное определение в виде дополнительного компонента, к которому применимы все принципы равновесной термодинамики. Другой подход состоит в объяснении появления вакансий как результата *хаотизации первоначально упорядоченного состояния* системы.

г) модель *среднего поля* (Пригожин, Беллеманс, Энглерт-Квол (1956)). Модель среднего поля является своеобразным сочетанием ячейечной модели и теории конформальных растворов: из ячейечной модели взята концентрационная зависимость параметров взаимодействия, а из теории конформальных растворов – использование закона соответственных состояний. Пренебрежение эффектами упорядочения в двухкомпонентном растворе позволяет записать среднее значение энергии парного взаимодействия частиц в виде

$$\langle u(r) \rangle = u_{11}(r)x_1^2 + 2u_{12}(r)x_1x_2 + u_{22}(r)x_2^2, \quad (3.26)$$

где $u_{ij}(r)$ – парциальные энергии парных взаимодействий частиц сортов i и j , r – расстояние между частицами.

Использование свойства подобия веществ требует представления энергий парных взаимодействий в виде простых соотношений вида $u^* f(r/r^*)$, где u^* и r^* – некоторые характерные для исследуемой задачи энергетический па-

раметр и расстояние, соответственно. В случае частиц с одинаковыми геометрическими размерами формула (3.26) совпадает с результатом, который был получен в ячеечной модели. Для частиц с различающимися размерами, но без учета различий в энергетических параметрах, выражение (3.26) значительно усложняется и зависит от вида используемого потенциала взаимодействия частиц. Недостатком теории среднего поля является графический способ расчета избыточных функций.

Различия в эффективных объемах частиц и параметрах их взаимодействия друг с другом приводит к локальным искажениям решетки. Учет искажений равносильен учету эффектов упорядочения-разупорядочения, *но не через* зависимость микроскопических параметров от внешних характеристик, а *в зависимости от изменений параметров межчастичного взаимодействия*. Отклонения от упорядоченного расположения частиц возникают или за счет различий в геометрических размерах молекул (атомов), или их парциальных энергий взаимодействия. Этих факторов, по-видимому, достаточно для искажения формы ячейки. Теория среднего поля успешно применялась к твердым сплавам, где помимо ближнего порядка присутствует и дальний порядок в пространственном расположении частиц.

Предпосылки теории среднего поля вызывают ряд возражений [239]:

- флуктуации не влияют на величину средней энергии (такая гипотеза вполне разумна, если число ближайших соседей довольно велико);

- средний потенциал представляется в виде комбинации потенциалов для чистых веществ (в случае сложных потенциалов, отличных от потенциала Леннарда-Джонса, средний потенциал будет зависеть от дополнительных параметров, которые возникают при смешении чистых компонентов);

- сомнительно использование закона соответственных состояний, если число параметров в уравнении состояния раствора будет более двух (возникает проблема определения необходимых и достаточных условий соответствия);

- не учитывается наличие дырок (как указывалось выше, учет вакансий может привести к энергетически более выгодному состоянию системы).

д) модель “свободного объема” (Леннард-Джонс и Девоншайр (1937), варианты модели: Эйринг и Чернуши, Оно, Пик и Хилл [6, 138]). Пусть частица в ячейке движется в поле, создаваемом ее ближайшими соседями, движением которых пренебрегаем. Гипотеза о неподвижности частиц из окружения выбранной ячейки определяет потенциальное поле ближайших соседей, находящихся в состоянии покоя в центрах своих ячеек. Создаваемое окружением потенциальное поле всегда рассчитывается при фиксированной конфигурации вокруг ячейки. Выбирая начало координат в центре ячейки, определяя конфигурации размещений частицы в выбранной ячейке дискрет-

ным набором значений радиус-вектора $\bar{r}_i : \bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n$ (изменяются в пределах от нуля до границы объема $v = V/N$, N – число частиц в системе), запишем потенциальную энергию частицы в виде $\chi(\bar{r}_i) = zu(r_i)$, где z – число ближайших соседей. Вид этой функции одинаков для всех ячеек. Отклонение частицы от центрального положения охарактеризуем энергетической функцией

$$\Psi(\bar{r}_i) = \chi(\bar{r}_i) - \chi(0), \quad (3.27)$$

где $\chi(0)$ – потенциальная энергия частицы при ее расположении в узле ячейки. Энергия межчастичных взаимодействий определяется формулой:

$$\Pi(\bar{r}_i) = 0.5 N \chi(0) + \sum_i \Psi(\bar{r}_i). \quad (3.28)$$

Учитывая неразличимость атомов (молекул) одного вида, вводя “свободный объем”, доступный для движения частицы (возникает проблема учета “исключенного объема”, который недоступен для движения частицы), по формуле

$$v_f = \int_v \exp(-\beta \Psi(\bar{r})) d^3 r, \quad (3.29)$$

приходим после нахождения выражения для свободной энергии к следующему уравнению состояния реального вещества

$$P = -0.5 N (\partial \chi(0) / \partial V)_{N,T} + N \theta (\partial \ln v_f / \partial V)_{N,T}. \quad (3.30)$$

Различные оценки параметров $\chi(0)$ и v_f приведены в монографии [138].

е) модель *ассоциированных* растворов. Системы, в которых проявляются сильные ориентационные эффекты, называются *ассоциированными* растворами. Типичными представителями таких систем являются растворы, частицы которых образуют водородные связи. Принадлежность атома водорода двум соседним частицам определяет достаточно слабую химическую (*водородную*) связь между этими частицами. Разделение таких агрегатов на мономеры и ассоциаты производится по их влиянию на колебательный спектр: мономеры не меняют колебательный спектр, а ассоциаты – изменяют, что устанавливается с помощью рентгенографических методов исследования.

В ассоциированных растворах энергия взаимодействия частиц зависит не только от расстояния между частицами, но от их ориентации. Ассоциаты описываются как самостоятельные компоненты со своими значениями колебательных и вращательных сумм по состояниям. Существование этого компонента возможно только в том случае, когда время жизни ассоциата достаточно для его идентификации. Тогда необходимо рассматривать существование ассоциатов как результат протекания квазихимической реакции между мономерами и ассоциатами. Это, в свою очередь, приводит к необходимости определения константы равновесия квазихимической реакции и ее зависимости от внешних параметров. Ячеечная и дырочная модели вводят в

рассмотрение ограниченные пространственные области. Ячейка занята или одной частицей (либо несколькими частицами), или остается пустой. Ячеечно-кластерная модель и теория ассоциированных растворов указывают на существование кластеров и комплексов, а также определяют их влияние на формирование избыточных функций и тепловых свойств растворов.

§ 5. Электролиты

Система, компоненты которой несут разноименные электрические заряды при условии локальной электронейтральности, называется *электролитом*. Растворение электролитических веществ приводит к их диссоциации на ионы и катионы (например, водный раствор поваренной соли). Степень диссоциации зависит от вида растворителя, растворяемого компонента и его концентрации в растворе. Характерной особенностью электролитов является их электропроводность, изучение которой дает информацию о степени диссоциации и термодинамических свойствах электролитов. Раствор называют *сильным* электролитом, если степень его диссоциации близка к единице. Такой раствор нельзя представить как совершенную систему диссоциированных молекул, так как электростатические силы, действующие между ионами, достаточно слабо убывают с увеличением расстояния между частицами [231]. Рассмотрим процесс диссоциации соединения AB как химическую реакцию его распада на катион A^+ и анион B^- :



(ν^\pm – стехиометрические коэффициенты, z_\mp – валентности). Тогда по формуле (2.170) можно записать, что активность a_{AB} соединения AB равна

$$a_{AB} = K(P, T) a_{A^+}^{\nu^-} a_{B^-}^{\nu^+}, \quad (3.32)$$

где a_{A^+} и a_{B^-} – активности катиона A^+ и аниона B^- , соответственно. Реакция (3.31) должна происходить при обязательном условии электронейтральности:

$$\nu^- z_- + \nu^+ z_+ = 0. \quad (3.33)$$

При достаточно сильном разбавлении (число молекул электролита мало по сравнению с общим числом частиц в системе) активности соединения и ионов практически равны их концентрациям. Отличие активностей от концентраций даже при сильном разбавлении обусловлено сильным электростатическим взаимодействием заряженных частиц. В этой связи возникает проблема расчета коэффициентов активности.

Наиболее удачной попыткой построения теории сильных электролитов является *модель Дебая-Хюккеля* (1923). В этой теории растворитель представляется в виде непрерывной среды с постоянной диэлектрической прони-

цаемостью, а электролит – в виде заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона. Предположив незначительность энергии взаимодействия ионов по сравнению с их поступательной энергией, Дебай и Хюккель перешли к представлению об ионных атмосферах. Использование уравнения Пуассона, которое связывает потенциал поля объемных зарядов с их плотностью в любой точке системы, позволило авторам модели заменить дискретные заряды их непрерывным распределением по объему системы.

Эта гипотеза вызвала резкую критику со стороны Фаулера (1925-1927), который выступил против применения уравнения Пуассона. Он считал, что ошибочность такой замены тем очевиднее, чем меньший диаметр имеют ионы. Для нахождения зависимости плотности заряда от потенциала авторы применили экспоненциальный закон Больцмана, что противоречит закону электростатики, который определяет эту связь как линейную. Несмотря на это, авторы модели разложили функцию распределения в ряд Маклорена и ограничились линейными членами, что привело их к правильной линейной зависимости. Отметим, что такое разложение возможно при слабом взаимодействии ионов в сравнении с их тепловой энергией. Крамерс (1927) и Кирквуд (1936) определили границу применимости модели Дебая-Хюккеля разбавленными растворами, что было подтверждено и другими исследователями.

Параллельно с созданием модели Дебая-Хюккеля была выдвинута гипотеза об образовании ассоциатов (квазидиполей) при сближении ионов на определенное расстояние (Бьеррум (1920), Семенченко (1922)). Развитие гипотезы о термодинамическом равновесии между ионами и ассоциатом позволило получить более реальные оценки параметров наибольшего сближения ионов, несмотря на отсутствие учета короткодействующих сил и поляризационных эффектов.

Поиск полуэмпирических моделей, способных прогнозировать индивидуальные свойства сильных электролитов, был проведен Питцером (1973-1977), который предложил разбить потенциал взаимодействия на коротко- и дальнодействующие части. Вклад короткодействующей части потенциала в энергию Гиббса близок к аналогичному выражению в модели Дебая-Хюккеля, а вклад дальнодействующей части был определен в виде вириальных коэффициентов. Этот подход не был воспринят в силу большого числа подгоночных параметров и его неприменимости к многокомпонентным системам.

В настоящее время сильные электролиты исследуются в рамках квазикристаллической модели, так как экспериментально подтверждено наличие решетки в концентрированных электролитах [233].

§ 6. Геометрическое и аналитическое описание фазовых равновесий

Диаграммой фазовых равновесий называется геометрическое место точек, отображающих функциональную связь между внешними и внутренними параметрами системы, которые определяют ее фазовое равновесие. Рассмотрим фазовое равновесие идеальной бинарной системы. Химические потенциалы компонентов в фазах α и β с учетом (3.15) равны

$$\mu_i^{\alpha(\beta)} = \mu_{is}^{\alpha(\beta)}(P, T) + \theta \ln x_i^{\alpha(\beta)} \quad (i=1, 2). \quad (3.34)$$

Равенство химических потенциалов компонентов в фазах (см. § 3 формула (2.59)) с учетом связи разности стандартных значений химических потенциалов компонентов в разных фазах $\Delta\mu_{is} = \mu_{is}^{\alpha} - \mu_{is}^{\beta}$ с теплотой фазового перехода L_i и температурой превращения T_{ia} ($\Delta\mu_{is} = L_i(T - T_{ia})/T_{ia}$) принимает вид

$$L_i(T - T_{ia})/T_{ia} + \theta \ln(x_i^{\alpha}/x_i^{\beta}) = 0. \quad (3.35)$$

Из (3.35) найдем связь между концентрациями компонента i в фазах α и β

$$x_i^{\beta} = x_i^{\alpha} \exp(-q_i(T - T_{ia})/T), \quad (3.36)$$

здесь параметр $q_i = L_i/\theta_{ia}$. Выполнив суммирование по i с учетом равенства (3.1), получим

$$x^{\alpha} \exp(-q_1(T - T_{1a})/T) + (1 - x^{\alpha}) \exp(-q_2(T - T_{2a})/T) = 1. \quad (3.37)$$

Из равенства (3.37) найдем зависимость концентрации первого компонента от температуры

$$x^{\alpha}(T) = \frac{1 - \exp(-q_2(T - T_{2a})/T)}{\exp(-q_1(T - T_{1a})/T) - \exp(-q_2(T - T_{2a})/T)}. \quad (3.38)$$

Если фаза α представляет собой жидкость, а фаза β – твердое тело, то уравнение (3.38) описывает линию, которая называется *ликвидусом*, а уравнение аналогичной линии для фазы β – *солидусом*. Эти линии разделяют всю область $x-T$ на три части, показанные на рис. 8 (давление $P = \text{const}$) [231].

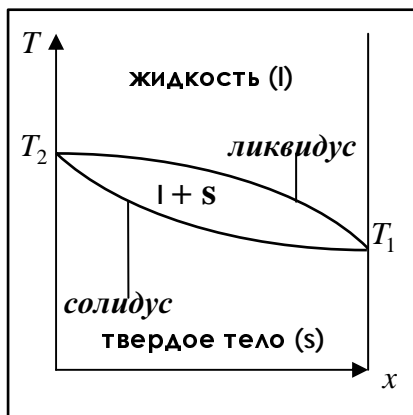


Рис. 8. Равновесие жидкой и твердой фаз

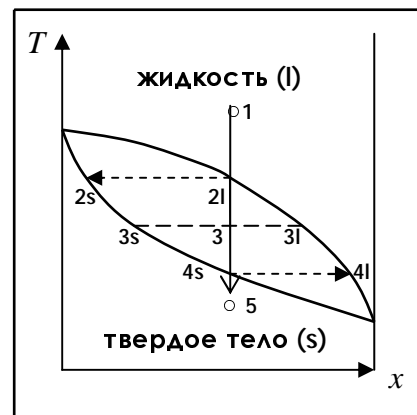


Рис. 9. Процесс затвердевания жидкой фазы

Рассмотрим процесс затвердевания жидкой фазы с составом 1 (рис. 9). При снижении температуры до точки 2l из жидкой фазы начинают выпадать первые кристаллы с составом 2s. Дальнейшее понижение температуры до точки 3 сопровождается образованием механической смеси жидкой фазы с составом 3l и твердой фазы с составом 3s. При температуре, определяющей точку солидуса 4s, начинает исчезать жидкая фаза с составом 4l. В точке 4s образуется гомогенный твердый раствор. Дальнейшее понижение температуры до точки 5 происходит уже в твердом состоянии. Данный процесс должен происходить достаточно медленно, потому что первоначальные кристаллы отличаются составом от конечного твердого раствора. Поэтому вокруг первоначальных кристаллов (*зародышей*) образуются кристаллы с другим составом, что приводит к неоднородности твердого раствора. Выравнивание составов зародыша и образовавшегося на нем кристаллического слоя происходит в результате диффузии неточечных частиц, которая протекает достаточно медленно. Следовательно, равновесный процесс затвердевания фазы, лимитируемый диффузией, происходит очень медленно. Если компоненты твердого раствора имеют близкие парциальные объемы и кристаллизуются с образованием решеток одинаковой структуры, то твердый раствор будет гомогенным. Плавление гомогенного твердого тела представляет собой обратный процесс к его затвердеванию.

Равновесные диаграммы состояния двухкомпонентного раствора будут отличаться от “сигары” (рис. 8), если учесть взаимодействие между частицами, которое влияет на равновесие жидкой и твердой фаз. Взаимодействие частиц приводит к разнообразным диаграммам состояния в зависимости от знака и величины энергий смешения компонентов в фазах. В приближении модели регулярных растворов авторы работ [171-173] получили определяющее уравнение для описания возможных типов диаграмм фазовых равновесий в двухкомпонентных системах с химически индифферентными атомами (химические реакции не учитывались):

$$T = \frac{q_1 T_1 + Q(1-x^2) - Q'(1-y^2)}{q_1 - \ln(x/y)} = \frac{q_2 T_2 + Qx^2 - Q'y^2}{q_2 - \ln((1-x)/(1-y))}, \quad (3.39)$$

где q_i – параметры, которые определяют фазовые переходы в чистых веществах, T_i – температура агрегатного превращения для чистого компонента i , Q и Q' – энергии смешения в соответствующих фазах, x и y – концентрация первого компонента для разных фаз. Это уравнение в неявной форме определяет кривые $T(x)$ и $T(y)$, которые описывают линии фазовых равновесий: *ликвидус* и *солидус*, соответственно.

Уравнение (3.39) описывает следующие типы диаграмм:

1) типа “сигара” (рис. 8), при значениях параметров $Q = Q' < 0$ и $T_1 \neq T_2$;

2) типа “бабочка”, при значениях параметров $Q < Q' < 0$ – с минимальной точкой равных концентраций (рис. 10), при $Q' < Q < 0$ – с максимальной точкой равных концентраций (рис. 11);

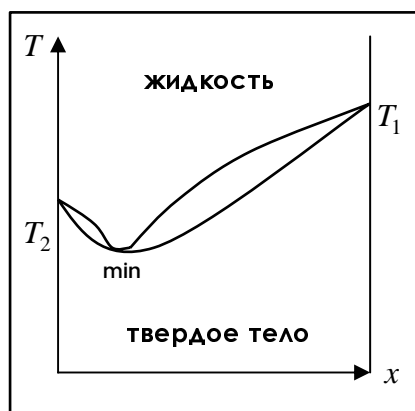


Рис. 10. “Бабочка” с минимальной точкой равных составов

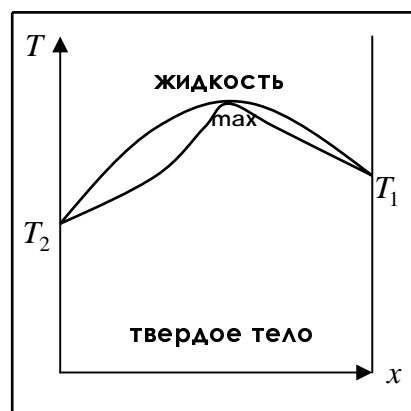


Рис. 11. “Бабочка” с максимальной точкой равных составов

Диаграммы 1) и 2) описывают растворы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях.

3) диаграмма с эвтектической точкой – при $Q < 0 < Q'$ и отсутствием растворимости ($y = 0$) в твердом состоянии ($Q' \ll 2\theta$) (рис. 12);

4) диаграмма с перитектической точкой – при $Q' < 0 < Q$ (рис. 13);

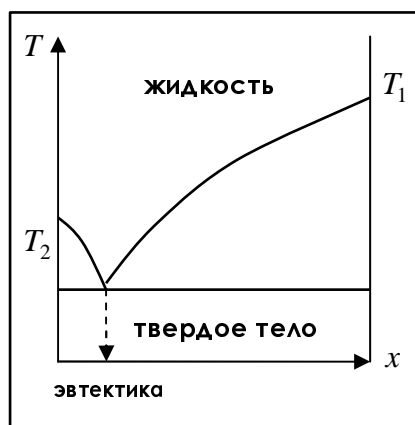


Рис. 12. Диаграмма фазовых равновесий с эвтектической точкой

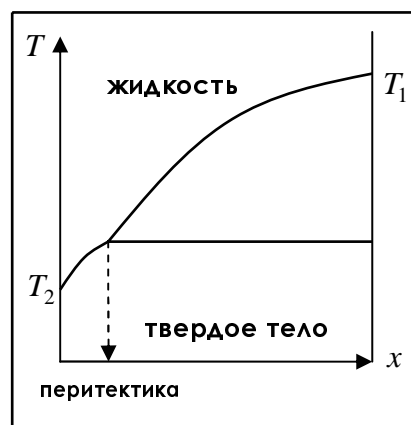


Рис. 13. Диаграмма фазовых равновесий с перитектической точкой

Положительность энергии смешения приводит к распаду системы на механическую смесь компонентов: для систем с эвтектикой – в твердой фазе; для систем с перитектикой – в жидкой фазе. Если компоненты ограниче-

но растворимы друг в друге ($y \neq 0$), то диаграммы с эвтектикой и перитектикой принимают вид (рис. 14 и 15).

Особый интерес вызывают системы, у которых кривая растворимости

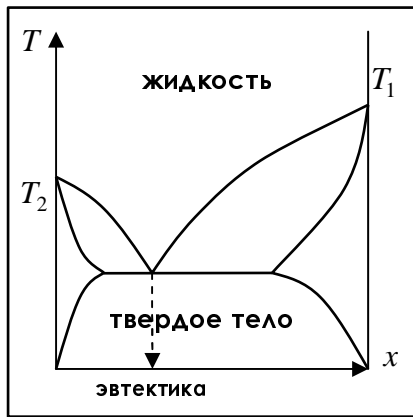


Рис. 14. Диаграмма фазовых равновесий с эвтектической точкой и ограниченной растворимостью компонентов в твердой фазе

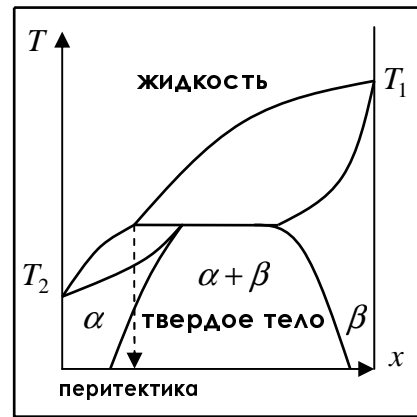


Рис. 15. Диаграмма фазовых равновесий с перитектической точкой и ограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе

(сольвус) имеет специфический вид (рис. 16). Такой вид сольвуса называется *ретроградным*. На рис. 17 показан процесс ретроградного затвердевания.



Рис. 16. Диаграмма с ретроградным сольвусом

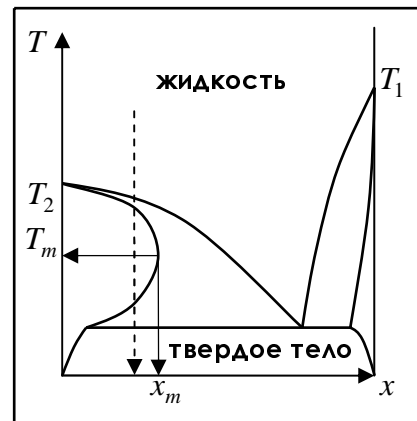


Рис. 17. Процесс затвердевания при наличии ретроградного сольвуса

При ретроградном затвердевании жидкости с составом меньше x_m вначале выделяется твердая фаза, которая плавится при температуре ниже температуры T_m . Ретроградный сольвус (*отрицательная растворимость*) установлен экспериментально в растворах ряда полупроводников, в системе кадмий-цинк (со стороны цинка) и в некоторых металлических системах. Появление *ретроградного сольвуса* связывается с низкими значениями темпера-

туры эвтектики и растворимости компонентов в твердом состоянии.

Вид диаграммы усложняется при распаде (расслоении) твердых (жидких) растворов, образовании промежуточных фаз и протекании химических реакций. На рис. 18 и 19 показаны возможные виды диаграмм состояния бинарного раствора при наличии распада твердого раствора и при протекании химической реакции.

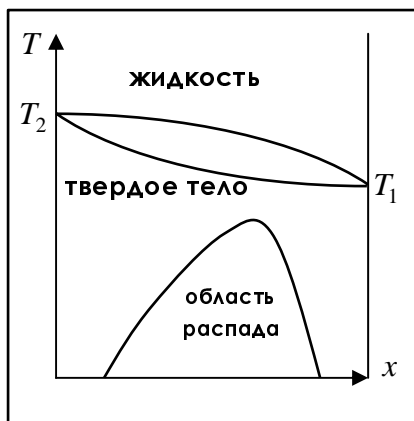


Рис. 18. *Диаграмма состояния бинарного раствора с областью распада*



Рис. 19. *Дистектическая диаграмма состояния при образовании химического соединения*

Проведенное геометрическое и аналитическое описание диаграмм фазовых равновесий в двухкомпонентной системе показало зависимость вида диаграммы состояния: от величины и знака энергии смешения; от наличия фазовых и химических превращений; от растворимости компонентов друг в друге, а также от других внутренних и внешних параметров. Расчет диаграммы состояния двухкомпонентной системы позволяет определить постоянные параметры модели и использовать их для прогноза диаграмм фазовых равновесий в системах с большим числом компонентов. Кроме того, эти параметры могут быть использованы для расчета (или оценки) величин избыточных термодинамических функций многокомпонентных систем.

§ 7. Кристаллы

Системы, частицы которых располагаются в окрестности точек, периодически расположенных по объему системы, называются *кристаллами*. При фиксированных внешних условиях температурный диапазон существования кристалла простирается от 0 К до температуры плавления T_m , при которой начинается разрушение решеточной структуры кристалла.

В зависимости от вида межчастичного взаимодействия кристаллы разделяются на 5 классов: 1) ионные; 2) с ковалентной связью; 3) молекуляр-

ные; 4) с водородной связью; 5) металлы. Если система состоит из мономеров, то они колеблются вблизи узлов внутри ячеек Вигнера-Зейтца. Наличие в системе α -меров приводит к необходимости принимать во внимание (помимо учета их колебаний в окрестности узла) внутренние колебания составных частей полимера и его вращение. Эти движения определяют *степени свободы* частицы в ячейке. При большом числе частиц в кристалле вращения полимеров “заторможены”, а вклад от внутренних колебаний достаточно мал по сравнению с колебательной энергией в окрестности узла. Поэтому энергия кристалла складывается из энергии нулевых колебаний E_0 (*решеточная составляющая*) при температуре 0 K и энергии колебаний частиц вблизи узлов решетки $E_{\text{кол.}}$. Минимуму энергии кристалла отвечает энергия нулевых колебаний, которая считается постоянной величиной. Этот минимум определяет равновесное состояние, в котором частицы находятся в узлах решетки практически все время. В зависимости от типа кристалла решеточная составляющая имеет различный вид.

При температурах выше абсолютного нуля частица начинает смещаться из положения равновесия, что приводит к изменению положений других частиц. Эти изменения затрагивают весь кристалл, который можно представить в виде совокупности связанных осцилляторов (или квазичастиц – *фононов*). Таким образом, изменение местоположения одной частицы приводит к кооперативной реакции всего кристалла. Статистический подход к системе, которая состоит из $3N$ гармонических осцилляторов, определяет ее статистическую сумму в виде:

$$Z_{\text{кол.}} = \prod_{i=1}^{3N} \exp(-0.5\beta h\nu_i)(1 - \exp(-\beta h\nu_i))^{-1}, \quad (3.48)$$

а среднюю энергию –

$$\langle E_{\text{кол.}} \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{h\nu_i}{2} + \frac{h\nu_i}{\exp(-\beta h\nu_i) - 1} \right), \quad (3.49)$$

где $h = 6.6254 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{сек}$ – постоянная Планка, ν_i – частота колебания i -ой частицы. Формулы (3.48) и (3.49) получены в *гармоническом приближении*, когда не учитывается зависимость энергии кристалла от расстояния между ближайшими соседями. Если энергия решетки зависит от этого расстояния, то возникает ангармоническая составляющая энергии кристалла, с помощью которой можно объяснить тепловое расширение твердых тел, их поведение вблизи точки плавления и ряд других тепловых свойств кристаллов.

С увеличением температуры возрастает амплитуда колебаний частиц. Следовательно, существует *минимальная частота колебаний*, начиная с которой частица покидает свою ячейку и мигрирует по решетке. Освободившийся узел создает локальный энергетический минимум, который стремятся

занять ближайшие соседи, что приводит к локальному нарушению регулярности в расположении частиц. Любые нарушения периодичности в распределении частиц называют *дефектами* решетки.

Мономерными (одноатомными) дефектами называются локальные изменения структуры решетки при удалении одной частицы из ее узла. К таким дефектам относятся: а) *вакансия* (“дырка”) – пустая (свободная) ячейка; б) *междоузельный атом*; в) атом другого сорта в ячейке, предназначенной для мономера определенного сорта – “*неправильный атом*”; г) *примесь* – частица, отличающаяся от основных мономеров. Наиболее распространенными дефектами в кристаллах является вакансии. Оценка их влияния на энергию Гиббса приводит к тому, что каждая вакансия понижает эту энергию на величину $-\theta$ [110]. Вакансии дают вклад (иногда неаддитивный) во все термодинамические функции системы и ее характеристики, например, в объем системы, в котором находится N_0 вакансий с объемом ω_0 и N_1 частиц с объемом ω_1 , равен

$$V = \omega_1 N_1 + \omega_0 N_0. \quad (3.50)$$

Формула (3.50) показывает, что с появлением большого числа вакансий объем кристалла увеличивается. Следовательно, при приложении внешнего давления к системе число вакансий будет уменьшаться согласно формуле

$$N_0(P) = N_0(0) \exp(-\beta_m P \omega_0), \quad (3.51)$$

где $\beta_m = (k_B T_m)^{-1}$. Отметим, что число вакансий возрастает в одной из фаз при агрегатных превращениях. Реальные кристаллы обычно состоят из зерен, границы которых являются источниками и стоками вакансий. Наличие источника вакансий может привести к тому, что концентрация вакансий в некоторой локальной области при определенных условиях начнет нарастать. Это приведет к образованию макроскопических пор, которые создают большие механические напряжения внутри кристалла, что, в свою очередь, может являться причиной саморазрушения твердого образца. Если поток вакансий направлен от поры внутрь кристалла, то вакансии перераспределяются по объему системы, вакансионная “полость” исчезает, и напряжения снимаются. Вакансии дают поправки не только к тепловым свойствам системы, но и влияют на процессы, происходящие в кристалле. Эффекты образования и “залечивания” макроскопических пор называются *эффектами Френкеля I и II родов*, соответственно.

Колебания частиц в решетке оказывают значительное влияние на величину теплоемкости кристалла. Экспериментальное изучение кристаллов, состоящих из одноатомных частиц, привело к открытию эмпирического *закона Дюлонга-Пти*: теплоемкость $C = 3R$ (R – универсальная газовая постоянная). Этот закон не выполняется при низких температурах, а для некоторых

кристаллов – и для средних температур (напомним, что температурный интервал для кристаллов от 0 до T_m). Начиная с некоторой температуры, теплоемкость кристалла C плавно уменьшается до нуля. Вблизи абсолютного нуля теплоемкость простых кристаллов пропорциональна кубу температуры $C = aT^3$, здесь a – постоянная величина для выбранного кристалла. При высоких температурах теплоемкость также изменяется, но согласно линейному закону ($C \sim T$). Если рассматривать фононный газ как идеальный газ и учесть тот факт, что на каждую колебательную степень свободы приходится энергия θ , то средняя энергия фононной системы, состоящей из $3N$ квазичастиц, равна $\langle E_{\text{кол.}} \rangle = 3N\theta$. Аналогичное выражение получается из (3.49) при условии малости энергии колебания частицы i по сравнению с ее тепловой энергией ($\beta h\nu_i \ll 1$). Следовательно, теплоемкость системы при ее постоянном объеме равна величине, определяемой законом Дюлонга-Пти. Для выяснения причин отклонений от закона Дюлонга-Пти поведения теплоемкости исследуем модели Эйнштейна и Дебая:

а) *модель Эйнштейна (1907)*. Опираясь на квантовую теорию Планка и выдвинув гипотезу о независимости колебаний атомов (молекул) и равенстве частот этих колебаний, Эйнштейн определил характеристическую температуру $\theta_E = h\nu$ и вывел формулу для теплоемкости в виде закона соответственных состояний:

$$C_V = 3R(\beta\theta_E)^2 \frac{\exp(\beta\theta_E)}{(\exp(\beta\theta_E) - 1)^2}. \quad (3.52)$$

При достаточно высоких температурах (выполняется неравенство $\theta \gg \theta_E$) формула (3.52) переходит в закон Дюлонга-Пти, а при низких температурах ($\theta \ll \theta_E$) равенство Эйнштейна принимает вид

$$C_V = 3R(\beta\theta_E)^2 \exp(-\beta\theta_E). \quad (3.53)$$

Из этой формулы видно, что понижение температуры до нуля сопровождается стремлением к нулю и теплоемкости. Однако модель Эйнштейна все же не смогла объяснить стремление теплоемкости к нулю по закону $C \sim T^3$, что связано с принятием гипотезы о независимости колебаний взаимодействующих атомов.

а) *модель Дебая (1912)*. Дебай рассмотрел кристалл как упругий континуум, в котором могут распространяться продольные и поперечные колебания. Затем он предположил независимость скорости перемещения упругих волн от направления, т.е. анизотропия кристалла не учитывалась. Введя ограничение на спектр возможных частот, Дебай задал характеристическую температуру в виде $\theta_D = h\nu_{\text{max}}$ и определил функцию, зависящую от отношения температуры Дебая к температуре кристалла $x = \beta\theta_D$:

$$D(x) = 3x^{-3} \int_0^x y^3 (e^y - 1)^{-1} dy. \quad (3.54)$$

Функция Дебая вычислена приближенными методами и представлена в виде таблицы. Теплоемкость в этой модели определяется формулой

$$C_V = 3R[D(x) - xD'(x)]. \quad (3.55)$$

Формула (3.55) правильно описывает поведение теплоемкости одноатомных кристаллов на всем интервале $(0; T_D)$. Соотношение $C = aT^3$ получило название *закона Дебая*. Недостатками модели Дебая является экспериментально обнаруженная зависимость характеристики θ_D от температуры и невозможность объяснения линейной зависимости теплоемкости от температуры при высоких температурах. Модель Дебая также неприменима к сильно анизотропным кристаллам. Уравнение состояния кристалла в модели Дебая имеет вид

$$P = -(dE_0 / dV) + (\gamma E_{\text{кол.}} / V) \quad (3.56)$$

($\gamma = -V(d \ln v_{\text{max}} / dV)$ – *постоянная Грюнайзена*) и называется *уравнением Ми-Грюнайзена* [67].

§ 8. Эффекты упорядочения

Рассмотрим бинарную систему, для которой энергия смешения компонентов определяется формулой (3.17). В зависимости от величин энергетических параметров Q_{ij} ($Q_{ij} < 0$) возможны следующие ситуации:

- 1) $Q_{11} = Q_{12} = Q_{22}$ ($w = 0$) – полностью неупорядоченная фаза, все конфигурации частиц равновероятны (рис. 20а);
- 2) $Q_{12} > 0.5(Q_{11} + Q_{22})$ ($w < 0$) – полностью упорядоченная фаза, каждая частица сорта **1** пытается окружить себя частицами сорта **2** (рис. 20б), кристалл имеет *сверхструктуру*, составленную из двух *подрешеток*;
- 3) $Q_{12} < 0.5(Q_{11} + Q_{22})$ ($w > 0$) – распад системы на две фракции (*механическая смесь* компонентов), каждая частица определенного сорта создает окружение из частиц того же сорта (рис. 20в).

Возникновение сверхструктур, распад сплава и другие явления, которые возникают при взаимодействии большого числа частиц, называются *кооперативными явлениями*, а возникновение упорядоченного состояния системы – *эффектом упорядочения*. Если эффект упорядочения наблюдается в локальных областях системы, то говорят о наличии *ближнего порядка*. Возникновение упорядоченного состояния в пределах всей системы приводит к понятию *дальнего порядка*.

Теорию упорядочения бинарного сплава исследуем в приближении те-

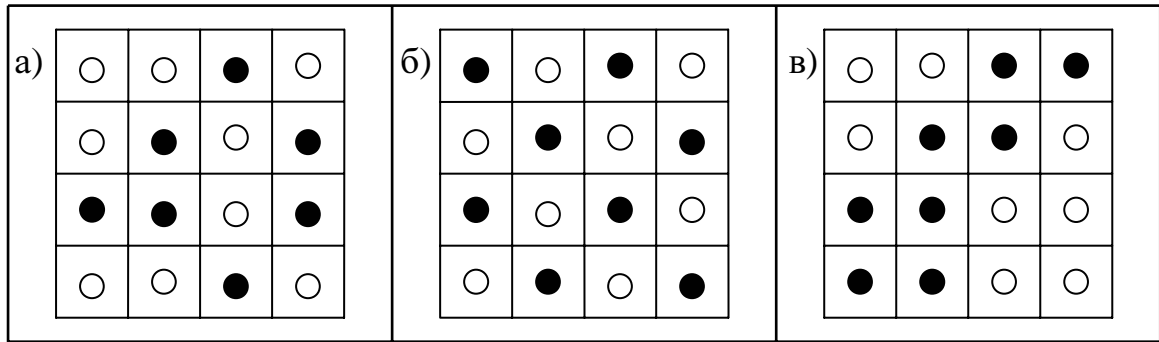


Рис. 20. Возможные конфигурации частиц в бинарном сплаве: а) – полностью неупорядоченное состояние; б) – упорядоченное распределение частиц; в) – распад сплава на механическую смесь компонентов

ории среднего молекулярного поля (Горский, Брэгг и Вильямс (1934), другие модели: Изинга, Бете, Гугенгейма, Кирквуда – см. в работах [6, 67, 138]). Пусть решетка бинарного сплава состоит из двух подрешеток, которые обозначим α и β . При полной упорядоченности ($T \cong 0 K$) все узлы α -подрешетки заняты N_1 частицами 1 сорта, а все узлы β -подрешетки – N_2 частицами 2 сорта. Для простоты рассуждений будем считать, что $N_1 = N_2 = N/2$, где $N = N_1 + N_2$ – общее число узлов в решетке. При повышении температуры некоторое число частиц переходит из одной подрешетки в другую, их число обозначим $N_{1\beta}$ (аналогично $N_{2\alpha}$). Доля тех частиц, которые остаются в узлах своей подрешетки, равна

$$p = (N_1 - N_{1\beta}) / N_1. \quad (3.57)$$

Очевидно, что для частиц 2 сорта доля частиц этого сорта в своей подрешетке также определяется формулой (3.57). Из формулы (3.57) видно, что значение $p=1$ ($N_{1\beta}=0$) отвечает полной упорядоченности частиц, а $p=0$ – полному беспорядку. Переход “*порядок-беспорядок*” происходит при температуре T_c . Полностью неупорядоченное состояние системы является энергетически более выгодным состоянием, так как оно обладает дополнительной симметрией. Величина

$$s = 2p - 1 \quad (3.58)$$

называется *степенью дальнего порядка*. При температурах ниже температуры упорядочения ($T < T_c$) степень дальнего порядка отлична от нуля ($s \neq 0$), а при температурах $T \geq T_c$ – $s=0$. Если при температурах $T \geq T_c$ (дальний порядок отсутствует) произвольный соседний узел частицы сорта 1 занят частицей сорта 2, то говорят о наличии *ближнего порядка*. Используя формулу (3.57), найдем число частиц в каждой из подрешеток:

$$N_{1\alpha} = N_{2\beta} = N_1 p = \frac{N}{2} \frac{1+s}{2} = \frac{N(1+s)}{4}; \quad N_{2\alpha} = N_{1\beta} = N_1 (1-p) = \frac{N}{2} \frac{1-s}{2} = \frac{N(1-s)}{4}. \quad (3.59)$$

Статистическое исследование системы в *приближении Горского-Брэга-Вильямса* (использование формулы (3.26) теории среднего поля дает для потенциальной энергии системы выражение $\Pi = \Pi_0 + 0.25 w z N s^2$) приводит к следующей формуле для степени дальнего порядка

$$s = th(sT_c/T), \quad (3.60)$$

где критическая температура $T_c = -0.5 w z / k_B$, z – координационное число или число ближайших соседей. Формула для критической температуры показывает, что эффект упорядочения происходит в системах, для которых энергия смещения отрицательна ($w < 0$). Уравнение (3.60) в неявной форме определяет функцию $s(T)$, проходящую через нуль при критической температуре T_c . Фазовый переход “порядок-беспорядок” относится к фазовым переходам II рода.

Несовершенство теории смесей, растворов и сплавов связано с широким разнообразием взаимодействий как между частицами одного компонента, так и между атомами (молекулами) разных компонентов. В приближении парных короткодействующих потенциалов взаимодействия смещение компонентов приводит к формированию энергии взаимообмена (энергии смешения). Однако существование кластеров и ассоциатов требует учета многочисленных взаимодействий, что подтверждается также исследованием поведения системы многих частиц методом молекулярной динамики (см. § 14 главы 2). Кроме того, появление вакансий является результатом динамического поведения большого числа частиц. Таким образом, в последовательной термодинамической модели изолированной системы необходимо учитывать наличие вакансий в системе. Последовательное введение вакансий должно базироваться на том, что вакансии – это *продукт взаимодействия неточечных частиц*, а не самостоятельный компонент системы. Следовательно, этот компонент является “квазичастицей” и ему можно приписать ряд парциальных характеристик, например, объем вакансии ω_0 и их число N_0 . Присвоение вакансии энергетических характеристик выглядит сомнительным, но не противоречащим общему термодинамическому подходу. Единственным замечанием является то, что эта энергия обеспечивается взаимодействием частиц, т.е. энергетические параметры вакансий связаны с энергетическими характеристиками частиц. Поэтому возможен такой подход, при котором вакансии считаются идеальным компонентом системы, который не взаимодействует с другими компонентами и дает вклад лишь в объем и энтропию системы. Естественным выглядит и вопрос о связи “свободного” и “исключенного” объемов с составом системы, так как сумма этих величин определяет избыточный объем системы при смешении компонентов. Объемный фактор, оказывает существенное влияние на формирование равновесных свойств m -компонентной системы.

Глава 4. ПРОЦЕССЫ В ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЕ

Отклонение изолированной системы от ее термодинамического равновесия сопровождается протеканием неравновесных эволюционных преобразований системы (теплопроводность, диффузия, химические реакции), которые изучаются различными методами неравновесной статистической физикой, термодинамикой необратимых процессов и молекулярно-кинетической теорией. Изолированность объекта исследования приводит к тому, что кинетические процессы стремятся вернуть систему в состояние термодинамического равновесия (*релаксация*). Одним из самых медленных перестроенных процессов является диффузионный процесс выравнивания химических потенциалов различных частей системы. Для макроскопической системы время ее перехода в равновесное состояние значительно превышает время установления равновесия в локальной области. Поэтому система может разделиться на ряд “саморавновесных” областей (в смысле выполнения условий равновесия § 3 главы 2 внутри областей, но не на их границах). В таком случае говорят о *локально-равновесном* состоянии системы. Это состояние является нестабильным, поэтому его характеризуют как промежуточное звено при переходе в истинное, термодинамически равновесное состояние, которое устанавливается в системе.

К исследованию диффузии применяют дискретный или континуальный подходы. В первом варианте рассматривают элементарные акты перескоков частицы из одного положения в другое место за определенный промежуток времени, что позволяет установить взаимосвязь между микроскопическими параметрами частиц и макроскопическими величинами (например, коэффициента диффузии с подвижностью частиц и средней длиной свободного пробега). Дискретный подход невозможен без определения механизмов диффузии: вакансионный, краудинный (перемещение частиц совместно с дефектом), релаксационный и другие. Диффузия частиц может представляться в виде цепочки случайных блужданий по решетке. Возникновение преимущественного движения молекул (атомов) вынуждает исследователей вводить дополнительные гипотезы, которые не подтверждаются ни опытом, ни компьютерным моделированием. При втором подходе (термодинамика необратимых процессов) диффундирующее вещество представляется в виде непрерывной среды, которая характеризуется переменными в пространстве и времени термодинамическими величинами, например, изменением состава системы и потоками компонентов в выбранной точке. При непрерывном подходе нет необходимости выяснять механизмы диффузии, важен сам факт ее протекания. Вывод уравнений диффузии базируется на использовании закона сохранения массы и закона производства энтропии.

Наличие в многочастичных системах вакансий поставило вопрос об их влиянии на диффузионный процесс. Вакансии принимают участие в образовании и исчезновении макроскопических пор, влияют на формирование границ метастабильности и диффузионное перераспределение частиц. В зависимости от наличия или отсутствия корреляций в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем диффузия частиц происходит по разным сценариям. В этой связи важно выяснить как влияют на эволюцию системы равновесные и неравновесные вакансии при учете и без учета корреляций в состояниях движения частиц и вакансий.

§ 1. Броуновское движение

Наблюдая за поведением микроскопических частиц вещества, взвешенных в вязкой жидкости, Броун (1827) установил их постоянное и хаотическое движение (рис. 21). Развитие молекулярно-кинетической теории вещества позволило объяснить движение коллоидных частиц как результат воздей-

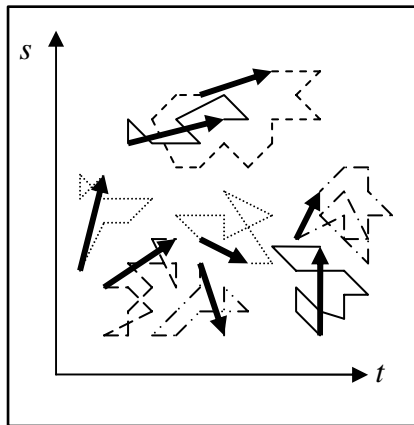


Рис. 21. Броуновское движение коллоидных частиц

ствия на них атомов (молекул) среды. Экспериментальное исследование броуновского движения показало, что его интенсивность возрастает с повышением температуры и с уменьшением размеров коллоидных частиц и вязкости среды. Эйнштейн (1905) и Смолуховский смоделировали поведение броуновской частицы в виде случайного процесса блуждания: частица находится под воздействием беспорядочных толчков со стороны окружающей среды. Средняя кинетическая энергия броуновской частицы равна 1.5θ . Установим зависимость смещения (на рис. 21 смещения показаны стрелками) броуновской частицы

за большой промежуток времени, превышающий время между ее двумя последовательными столкновениями с частицами среды.

Пусть за отрезок времени $(0, t_1)$ броуновская частица переместилась на расстояние s_1 , а за интервал времени (t_1, t_2) – на расстояние s_2 . Тогда среднее значение (по всей совокупности броуновских частиц с учетом независимости смещений $\langle s_1 s_2 \rangle = \langle s_1 \rangle \langle s_2 \rangle = 0$) квадрата смещения s за промежуток времени $(0, t_2)$ будет равно [100, 111]

$$\langle s^2 \rangle = \langle (s_1 + s_2)^2 \rangle = \langle s_1^2 \rangle + 2\langle s_1 s_2 \rangle + \langle s_2^2 \rangle = \langle s_1^2 \rangle + \langle s_2^2 \rangle. \quad (4.1)$$

Введем обозначения $\langle s^2 \rangle = \psi(t_2)$, $\langle s_1^2 \rangle = \psi(t_1)$, $\langle s_2^2 \rangle = \psi(t_2 - t_1)$ и перепишем (4.1) в

виде функционального уравнения

$$\psi(t_2) = \psi(t_1) + \psi(t_2 - t_1). \quad (4.2)$$

Зафиксируем время t_2 и продифференцируем (4.2) по $t_1 = t$

$$0 = \psi'(t) - \psi'(t_2 - t). \quad (4.3)$$

Из равенства производных в разные моменты времени определяем ее постоянство, т.е. $\psi'(t) = \psi'(t_2 - t) = \text{const} = 2D$ (множитель 2 введен для удобства). Интегрируя это равенство с нулевым начальным значением, находим, что

$$\psi(t) = \langle s^2(t) \rangle = 2Dt. \quad (4.4)$$

Коэффициент D называется *коэффициентом диффузии* броуновской частицы. Равенство (4.4) было подтверждено экспериментально.

Для установления связи коэффициента диффузии D броуновской частицы с параметрами системы и самой частицы составим уравнение ее движения в среде. На броуновскую частицу действуют квазиупругая сила $F_{\text{упр.}} = -kx$, сила сопротивления среды $F_{\text{np.}} = -l\dot{x}$ и случайная сила $F_{\text{сл.}}(t)$ со стороны атомов (молекул) жидкости. Согласно второму закону Ньютона

$$m\ddot{x} = -l\dot{x} - kx + F_{\text{сл.}}(t), \quad (4.5)$$

где m – масса броуновской частицы. Если пренебречь объемной силой $m\ddot{x}$ в силу малости размеров броуновской частицы, то уравнение (4.5) примет вид

$$\dot{x} = (F_{\text{сл.}}(t) - kx)/l. \quad (4.6)$$

Решение уравнения (4.6) будем искать методом вариации постоянной в виде $x(t) = C \exp(-kt/l)$ при начальном условии $x(0) = x_0$. С учетом того, что $\langle F_{\text{сл.}}^2 \rangle = 2At$, решение уравнения (4.6) имеет вид

$$\langle (x - x_0 \exp(-kt/l))^2 \rangle = A(1 - \exp(-2kt/l))/(kl). \quad (4.7)$$

Частными случаями этого решения являются:

а) *свободная* броуновская частица ($k \rightarrow 0$). Решение (4.7) после раскрытия неопределенности $[0/0]$ принимает вид

$$\langle (x - x_0)^2 \rangle = 2At/l^2. \quad (4.8)$$

Следовательно, коэффициент диффузии $D = A/l^2$.

б) *связанная* броуновская частица ($k \neq 0$). При бесконечно больших временах ($t \rightarrow \infty$) экспонентой в равенстве (4.7) можно пренебречь в силу ее малости. Тогда решение уравнения (4.7) принимает вид $\langle x^2 \rangle = A/(kl)$. За бесконечно большой интервал времени частица придет в статистическое равновесие со средой и ее средняя потенциальная энергия $k\langle x^2 \rangle/2 = \theta/2$. Отсюда находим, что константа $A = \theta l$. Таким образом, коэффициент диффузии броуновской частицы равен

$$D = \theta/l, \quad (4.9)$$

где величина $u = l^{-1}$ называется *подвижностью* частицы, а равенство (4.9) – *соотношением Эйнштейна*.

Если сферическая частица с радиусом a движется в жидкости с коэффициентом вязкости η , то коэффициент трения можно вычислить по *формуле Стокса*:

$$l = 6\pi a\eta. \quad (4.10)$$

Подставив (4.10) в (4.9) получим

$$D = \frac{\theta}{6\pi a\eta}. \quad (4.11)$$

Формула (4.11) показывает, что коэффициент диффузии броуновской частицы увеличивается при возрастании температуры, уменьшается с ростом ее размера и вязкости жидкости и не зависит от массы частицы (это связано с пренебрежением объемной силой $m\ddot{x}$).

§ 2. Модели неравновесной статистической физики

а) *модель Смолуховского*. Исследуем поведение макроскопической системы, состояние которой в момент времени t определяется набором характеристик χ [94]. Пусть в начальный момент времени t_0 система находится в состоянии, которое задается параметрами от χ_0 до $\chi_0 + d\chi_0$. Плотность вероятности ее обнаружения в этом состоянии обозначим через $f(\chi_0, t_0)$. В момент времени $t = t_0 + \Delta t$ система находится в состоянии, которому отвечают параметры от χ до $\chi + d\chi$. Плотность вероятности ее обнаружения в этом состоянии равна $f(\chi, t)$. Предположим, что вероятность перехода системы из состояния χ_0 в состояние χ не зависит от всех предыдущих состояний системы и траектории перехода. Следовательно, плотность вероятности перехода $g(\chi_0, \chi, \Delta t)$ зависит только от начального и конечного состояний, но не зависит от того, каким образом система за интервал времени Δt перешла из начального в конечное состояние. В математике такой переход называется *марковским процессом*, а совокупность процессов – *цепью Маркова*. Плотность вероятности для описанного сложного события определим по теоремам умножения и сложения вероятностей

$$f(\chi, t) = \int_{(\chi_0)} f(\chi_0, t_0) g(\chi_0, \chi, \Delta t) d\chi_0. \quad (4.12)$$

Уравнение (4.12) называется *интегральным уравнением Смолуховского*. Это уравнение достаточно хорошо описывает кинетические процессы в плотных газах и жидкостях.

б) *модель Фокера-Планка*. Для описания медленных процессов в плотных газах уравнение Смолуховского преобразовывается в уравнение Фоке-

ра-Планка. *Медленными процессами* называются такие переходы системы из одного состояния в другое, при которых вероятность марковского процесса резко убывает с ростом различия между начальным и конечным состояниями ($|\chi - \chi_0|$) системы. Введем в рассмотрение функцию $\Pi(\chi)$ и следующие ограничения на ее поведение

$$\lim_{|\chi| \rightarrow \infty} \Pi(\chi) = 0; \quad \lim_{|\chi| \rightarrow \infty} \Pi'(\chi) = 0; \quad \lim_{|\chi| \rightarrow \infty} \Pi''(\chi) = 0. \quad (4.13)$$

Умножив уравнение (4.12) на величину $\Pi(\chi)/\Delta t$, проинтегрировав полученное выражение по χ с учетом разложения функции $\Pi(\chi)$ в ряд Тейлора и ограничившись членами второго порядка малости по величине $|\chi - \chi_0|$, получим уравнение

$$\int \frac{\partial f(\chi, t)}{\partial t} \Pi(\chi) d\chi = \int a(\chi) \Pi'(\chi) f(\chi, t) d\chi + \int D(\chi) \Pi''(\chi) f(\chi, t) d\chi, \quad (4.14)$$

где $a(\chi) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \frac{\Delta \chi}{\Delta t} g(\chi_0, \chi, \Delta t) d\chi$, $D(\chi) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \int \frac{(\Delta \chi)^2}{\Delta t} g(\chi_0, \chi, \Delta t) d\chi$, $\Delta \chi = \chi - \chi_0$.

Выполняя в правой части (4.14) интегрирование по частям, получим *дифференциальное уравнение Фокера-Планка*

$$\partial f / \partial t = -\partial J / \partial \chi, \quad (4.15)$$

где величина $J = -\partial(Df)/\partial \chi + af$ называется *поток* изобразительных точек в фазовом пространстве, a – их *подвижность*, определяющая среднюю скорость движения фазовых точек, D – *коэффициент диффузии*. Если коэффициенты a и D не зависят от параметров конечного состояния системы, то поток равен

$$J = -D(\partial f / \partial \chi) + af. \quad (4.16)$$

Формула (4.16) обобщает *первый эмпирический закон Фика* ($a=0$), а уравнение (4.15) – *второй эмпирический закон Фика*. В случае движения броуновской частицы в вязкой жидкости решение уравнения (4.15) приводит к соотношению (4.9). Если коэффициент диффузии зависит от параметров состояния системы опосредованно через функцию f , то поток все равно можно записать в виде (4.16), но с коэффициентом диффузии $\tilde{D} = D + f(\partial D / \partial f)$.

в) *модель Больцмана*. Рассмотрим другой предельный случай – разреженный газ. Обозначим через $f(\bar{r}, \bar{p}, t)$ ($\bar{p} = m\dot{\bar{r}}$ – импульс частицы с массой m , которая движется со скоростью $\dot{\bar{r}}$) дифференциальную функцию распределения частиц одноатомного газа. Согласно Больцману, эта функция определяет число частиц в момент времени t :

$$\int f(\bar{r}, \bar{p}, t) d\bar{r} d\bar{p} = N(t). \quad (4.17)$$

Следовательно, число частиц, находящихся в фазовом объеме $d\chi = d\bar{r} d\bar{p}$ в момент времени t , определяется формулой

$$dN(t) = f(\bar{r}, \bar{p}, t) d\chi. \quad (4.18)$$

Изменение величины $dN(t)$ с течением времени обусловлено столкновениями частиц или разностью между числом приходящих и уходящих в объем $d\chi$ фазовых точек, которую определим в виде $I d\chi$. Величина I называется *интегралом столкновений*. Уравнение, определяющее изменение числа частиц в объеме $d\chi$, имеет вид

$$d f / d t = I . \quad (4.19)$$

С учетом того, что $\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \frac{d\bar{p}}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} \frac{\bar{p}}{m} + \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \bar{F}$, уравнение (4.19) принимает окончательный вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \bar{r}} \frac{\bar{p}}{m} + \frac{\partial f}{\partial \bar{p}} \bar{F} = I . \quad (4.20)$$

Конкретизация вида интеграла столкновений I связана с детализацией процесса рассеяния одной частицы на другой частице. Интеграл столкновений I определяется потенциалом взаимодействия частиц, который определяет вид (упругое или неупругое) и сечение рассеяния.

С помощью модели Больцмана было показано, что скорость производства энтропии в изолированной системе является неубывающей функцией; в приближении твердых сфер (потенциал см. рис. 7б, § 2 главы 3) была продемонстрирована зависимость коэффициента диффузии от давления, температуры и микроскопических параметров частиц; проведено решение ряда других задач [84, 112, 210, 234].

§ 3. Диффузия в чистых веществах и многокомпонентных системах

Транспортные, структурные и термодинамические свойства чистых веществ являются теоретико-экспериментальной базой для создания рациональной теории многокомпонентных систем. Одним из важнейших эволюционных процессов является диффузия. При изотермических условиях протекания она нивелирует поток химического потенциала частиц. При диффузионном процессе в твердых образцах наблюдается целый ряд эффектов: возникновение упругих напряжений, пластическое течение вещества в диффузионной зоне [203], образование и рассасывание макроскопических пор, гофрирование диффузионной зоны. Диффузия играет важную роль при формировании границ метастабильности и оказывает влияние на другие транспортные процессы (перекрестные эффекты). Диффузия используется для решения технических проблем: поверхностное упрочнение металлов, создание новых сплавов из смесей порошковых материалов и т.п.

Диффузионные процессы можно разделить на следующие виды:

– *самодиффузия* (диффузия частиц однородного вещества при отсутствии градиентов движущих сил);

– *концентрационная диффузия* (перемещение частиц под воздействием градиента концентрации, частицы переходят из области с высокой концентрацией вещества в область, где концентрация этого вещества низка; другое название – *нисходящая диффузия*, в противном случае – *восходящая диффузия*);

– *реактивная диффузия* (диффузионный процесс сопровождается химическими реакциями);

– *перекрестная диффузия* (возникает при наличии корреляции между градиентами движущих сил различной термодинамической природы);

При исследовании диффузионного процесса в жидкости или в твердом теле необходимо учитывать влияние взаимодействия частиц на эволюционную перестройку системы. Для описания диффузии используют “квазикристаллический” (решеточный, дискретный) и статистико-механический (непрерывный, континуальный) подходы.

При дискретном подходе используют ячеечные модели, модели свободного объема и абсолютных скоростей процессов. В рамках последней модели Аррениус получил для коэффициента диффузии выражение вида

$$D = L \exp(-\beta E_a), \quad (4.21)$$

которое называется *формулой Аррениуса* (здесь множитель L и энергия активации диффузии E_a не зависят от температуры, величина $\beta = \theta^{-1}$). Эмпирическое исследование чистых веществ позволило связать энергию активации диффузии E_a с температурой плавления кристалла $E_a = 18\theta_{пл}$. Коэффициент D , определяемый формулой (4.21), называется *коэффициентом самодиффузии*. При использовании декартовых координат (T^{-1} ; $\ln D$) зависимость (4.21) представляется в виде прямой линии. Однако расширение температурного интервала исследования показало отклонение поведения коэффициента самодиффузии от зависимости Аррениуса (рис. 22). Такое поведение коэффициента диффузии связывают с изменением механизма диффузионного перемещения частиц. Смещение чистых веществ усложняет диффузионный процесс, так как он определяется диффузионными параметрами компонентов. При отсутствии корреляций в состояниях движения компонентов в рассмотрение вводится *коэффициент взаимной диффузии*, который зависит от состава системы, ее температуры и других параметров. Проведение экспериментов по взаимной диффузии в системах, компоненты которых имеют разные коэффициенты самодиффузии, позволило установить появление результирующего потока вещества через любую плоскость диффузионной зоны. Это вызывает разбухание кристалла с одной стороны этой плоскости и его усадку с другой стороны.

Данный эффект связан с разнонаправленностью диффузионного перемещения компонентов. Если смещение компонент сопровождается возник-

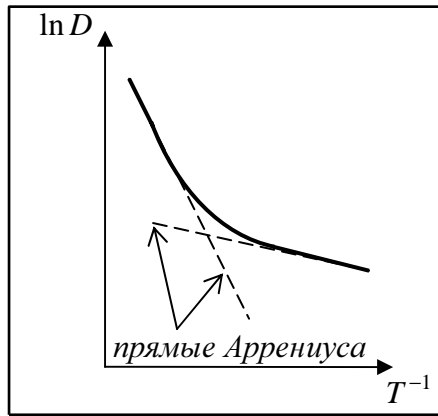


Рис. 22. Отклонение от прямой Аррениуса

новением корреляций в состояниях движения компонентов, то нельзя ввести коэффициент взаимной диффузии. В этом случае процесс характеризуется *матрицей диффузионных коэффициентов Неймана*, а потоки компонентов связаны между собой.

Как было показано в § 14 главы 2, в процессе динамической перестройки многочастичной системы возникают “дырки” (вакансии). В кристаллах процесс образования вакансии можно представить в виде внутреннего “испарения” частиц из узлов кристаллической решетки. Если частица

уходит из узла решетки, который находится на поверхности кристалла, а вакансия перемещается вглубь кристалла, то происходит процесс “растворения пустоты” в кристалле. Это приводит к увеличению объема кристалла и снижению его энергии. Отметим, что наличие оксидной пленки на поверхности кристалла препятствует проникновению вакансий в кристалл. Источниками и стоками вакансий являются не только поверхность кристалла, но и дислокации, межзеренные границы и другие дефекты кристалла. Количество вакансий в кристалле в зависимости от давления P оценивается по формуле [211]

$$N_0(P) = N_0(P=0) \exp(-\beta P \Omega), \quad (4.22)$$

где Ω – атомный объем. Формула (4.22) показывает также уменьшение числа вакансий с понижением температуры, т.е. наблюдается “вымораживание” вакансий.

Вакансии участвуют и в диффузионной перестройке системы. В зависимости от их равновесности или неравновесности, наличия скоррелированного перемещения (или его отсутствия) с частицами диффузионный процесс описывается разными дифференциальными уравнениями в частных производных. В зависимости от направленности потоков вакансий возникают, или исчезают поры (эффекты Френкеля I и II родов), наличие или отсутствие вакансий влияет на форму границы метастабильности многокомпонентной системы. Поэтому выяснение роли вакансий в процессах эволюционной перестройки системы является одной из актуальных задач теории диффузии.

Совместное протекание диффузии с другими транспортными процессами приводит к возникновению *перекрестных эффектов*, например, термодиффузионные эффекты Соре и Дюфура. Объяснение этих и других эффектов дает феноменологическая *термодинамика необратимых процессов*, базирующаяся на вариационном принципе Дьярмати и линейной теории Онсагера (§ 5 этой главы).

Статистико-механическое рассмотрение диффузионного процесса использует либо уравнения Больцмана, либо цепочки уравнений ББГКИ. Применение уравнения Больцмана наталкивается на необходимость знания истинного потенциала взаимодействия, вида рассеивания (упругое или неупругое) одной частицы на другой и вычисления сечений рассеивания. Цепочка уравнений теории ББГКИ требует обоснованного расщепления. В этой связи будем использовать *феноменологическую термодинамику необратимых процессов* при описании диффузии и сопутствующих ей эффектов.

§ 4. Эффект Киркендалла-Смигельскаса. Теория Даркена и ее модификации

Исследуем движение инертных меток (проволочки из молибдена), размещенных на границе раздела двух металлов: латуни (30% цинка и 70% меди) и меди (рис. 23). Латунь была выбрана в виде бруска, к боковым граням

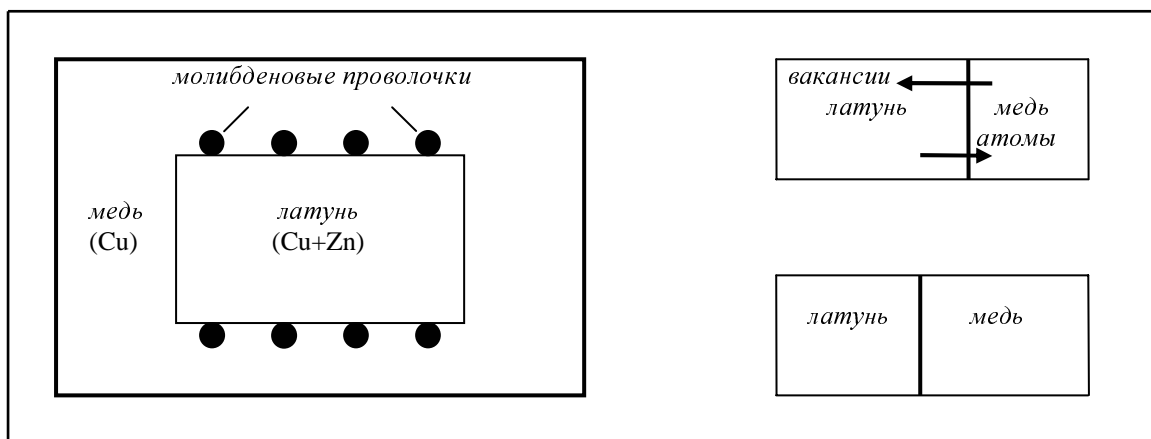


Рис. 23. Эффект Киркендалла-Смигельскаса и схема смещения границы раздела двух металлов по модели Маннинга

которого прикреплялись молибденовые проволочки. После чего боковые поверхности покрывались чистой медью. Приготовленный образец подвергали длительному диффузионному отжигу, в результате которого молибденовые проволочки сместились навстречу друг к другу на расстояние, которое пропорционально корню квадратному из времени отжига. Смещение проволочек оказалось больше значения, которое ожидалось при диффузии цинка из латуни в медь. Это явление было названо *эффектом Киркендалла-Смигельскаса (эффектом пластического течения вещества)*, которые открыли его в 1947 году. Причина эффекта Киркендалла-Смигельскаса состоит в различии парциальных потоков компонентов.

Первая модель эффекта пластического течения вещества в диффузионной зоне была предложена Даркеном. Будем считать цинк первым, а медь —

вторым компонентом системы. В лабораторной системе отсчета при постоянном объеме образца потоки компонентов равны по величине, но противоположны по направлению. Потоки компонентов определим согласно формуле (4.16):

$$J_1 = -D_1(\partial c_1 / \partial x) + v c_1 = -J_2 = D_2(\partial c_2 / \partial x) - v c_2, \quad (4.23)$$

где c_i – концентрация компонента i ($c_1 + c_2 = 1$); v – скорость пластического течения вещества в диффузионной зоне (скорость движения молибденовых проволок). Из формулы (4.23) найдем скорость v (с учетом соотношения $\partial c_2 / \partial x = -\partial c_1 / \partial x$):

$$v = (D_1 - D_2) \partial c_1 / \partial x. \quad (4.24)$$

Формула (4.24) показывает, что равенство коэффициентов самодиффузии компонентов приводит к отсутствию эффекта Киркендалла-Смигельскаса. Если подставить формулу (4.24) в выражение для потока первого (или второго) компонента, то найдем формулу для *коэффициента взаимной диффузии* (при этом введено обозначение $c = c_1$):

$$D(c) = D_1(1 - c) + D_2 c. \quad (4.25)$$

Это выражение имеет правильные предельные значения в случае сильно разбавленных растворов: $D(c \equiv 0) \equiv D_1$; $D(c \equiv 1) \equiv D_2$ – процесс взаимной диффузии продуцируется разбавленным элементом. Линейная зависимость коэффициента взаимной диффузии (по уравнению (4.25)), встречается крайне редко (хорошее согласие с экспериментом наблюдается для сплавов с г.ц.к. решеткой). Теория Даркена верно описывает качественную сторону эффекта Киркендалла-Смигельскаса, но существование бинарных систем (например, $\text{Cu} - \text{Au}$), для которых концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии описывается кривой линией, указывает на ограниченность модели Даркена.

Попытки улучшения теории Даркена были предприняты Маннингом [23], Бокштейном и Швиндлерманом [211], Назаровым и Гуровым [215], а также другими авторами. Маннинг предложил учитывать “вакансионный ветер” при равновесном распределении вакансий (химический потенциал вакансий практически равен нулю $\mu_0 \equiv 0$). Поток вакансий противоположен по направлению результирующему потоку частиц (см. схему на рис. 23). Такой подход приводит к тому, что в латуни возникают “лишние” вакансии, которые должны исчезать, например, в результате переползания дислокаций. Такой процесс приводит к удалению ряда атомных плоскостей, что и заставляет смещаться молибденовые проволочки вглубь латуни. Оценка предложенного Маннингом механизма поглощения вакансий дислокациями приводит к достаточно большим скоростям утилизации вакансий. Если реальные скорости поглощения вакансий дислокациями значительно меньше, то данная мо-

дель оказывается неверной. Модель Маннинга не учитывает влияние термодинамического фактора, связанного с энергией смешения, на диффузионный процесс. Бокштейн и Швиндлерман предложили диффузионную модель с учетом осмотического давления. Это давление появляется в результате выравнивания химических потенциалов компонентов и разных подвижностей молекул (атомов). При равных подвижностях молекул (атомов) осмотическое давление обращается в нуль. Воспользовавшись линейной теорией Онсагера, авторы получили для коэффициента взаимной диффузии выражение

$$D(c) = \frac{D_1 D_2}{D_1 c + D_2 (1 - c)}, \quad (4.26)$$

которое имеет правильные предельные значения для разбавленных систем и нелинейно зависит от концентрации. В модели Назарова-Гурова коэффициент взаимной диффузии задается формулой

$$D(c) = \frac{D_1 D_2}{D_1 c + D_2 (1 - c)} g \quad (4.27)$$

и зависит от термодинамического фактора

$$g = 1 + c(1 - c) (\partial(\ln(D_1 / D_2)) / \partial c), \quad (4.28)$$

концентрации и коэффициентов самодиффузии D_1 и D_2 компонентов. Следовательно, линейная теория Онсагера приводит к *нелинейной концентрации-зависимости коэффициента взаимной диффузии*.

§ 5. Термодинамика необратимых процессов. Линейная теория Онсагера

В § 3 главы 2 было показано, что равновесие изолированной системы обеспечивается действием на нее обобщенных термодинамических сил, которые здесь обозначим через X_i . Если система смещается из положения равновесия, то действие обобщенных сил X_i вида i приводит к появлению потоков J_k типа k . Потоки J_k вызывают перераспределение энергии и частиц, которое способствует переходу системы в равновесное состояние. Возникновение термодинамических сил и потоков обусловлено выполнением принципов наименьшего рассеяния энергии и наименьшего производства энтропии. Для характеристики неравновесного состояния системы введем потенциалы рассеяния Рэля (1873)-Онсагера (1931) [22]

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{\alpha} L_{ij} X_i X_j \geq 0, \quad (4.29)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^{\alpha} L_{ij}^{-1} J_i J_j \geq 0 \quad (4.30)$$

и функцию производства энтропии

$$\Pi = \sum_{i=1}^{\alpha} X_i J_i, \quad (4.31)$$

где L_{ij} и L_{ij}^{-1} – матрица кинетических коэффициентов и ей обратная матрица, соответственно. Функции (4.29)-(4.31) объединяются в единую *функцию Онсагера-Махлупа*

$$O = \Pi - (\Psi + \Phi). \quad (4.32)$$

Принцип наименьшего рассеяния энергии и наименьшего производства энтропии определяется равенством $\delta O = 0$ или $O = \max$. В интегральной форме это утверждение было сформулировано Дьярмати [21, 22].

Положительность функций Ψ и Φ приводит к тому, что кинетические коэффициенты должны удовлетворять условиям

$$L_{ii} \geq 0; L_{ii}L_{jj} - \frac{(L_{ij} + L_{ji})^2}{4} \geq 0; \det L_{ij} \geq 0. \quad (4.33)$$

В силу равенства вторых смешанных производных от функции Ψ (аналогично для функции Φ) выполняются условия взаимности для кинетических коэффициентов

$$L_{ij} = L_{ji}, \quad (4.34)$$

которые отображают обратимость во времени уравнений движения частиц (инвариантность второго закона Ньютона относительно *операции инверсии времени*, при которой время t заменяется на $-t$). Соотношения (4.34) были обобщены Казимиром на случай действия на систему векторных и тензорных сил (помимо скалярных сил), которые им были разделены на четные и нечетные силы относительно инверсии времени:

$$L_{ij} = \xi_i \xi_j L_{ji}, \quad (4.35)$$

где $\xi_i = \begin{cases} 1, & \text{четные силы} \\ -1, & \text{нечетные силы} \end{cases}$. В работе [206] было показано, что

$$L_{ij} \sim \int_0^{\infty} \langle \bar{u}_i(t) \bar{u}_j(t-\tau) \rangle d\tau, \quad (4.36)$$

здесь угловые скобки означают усреднение по локально равновесному ансамблю произведения скоростей \bar{u} частиц различного типа. Следовательно, коэффициенты Онсагера учитывают корреляцию в состояниях движения молекул различных сортов [207]. Оценка корреляций в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем показывает [79], что кинетические коэффициенты для этих подсистем одного порядка. Это означает, что присутствие в системе неравновесных вакансий оказывает влияние на перераспределение частиц.

Пренебрежение корреляциями в состояниях движения атомов (молекул) приводит к диагональному виду матрицы кинетических коэффициентов

$$L_{ij} = L_i \delta_{ij}, \quad (4.37)$$

где $\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$ – символ Кронекера (изотропная система). Это соотношение верно для большинства практически важных случаев [202]. Явный вид коэффициентов L_i находят двумя способами: либо при использовании статистических теорий, либо в рамках физико-математического моделирования явлений и процессов эволюционной кинетики [84, 114, 208-211]. Термодинамические силы определяются формулами (см. стр. 93 работы [91]): тепловая сила $X_T = \nabla(1/T)$; барическая сила $X_P = \nabla(P/T)$; химическая сила $X_i = -\nabla(\mu_i/T)$ (под T понимается энергетическая температура θ) и внешняя сила $X_\alpha = F_\alpha$.

Если поток J_i компонента i определяется формулой

$$J_i = \sum_{j=1}^{m+q} L_{ij} X_j \quad (4.38)$$

($i=1 \div (m+q)$, m – число компонентов в системе, q – число термодинамических сил, отличающихся от химической силы), то говорят о *линейной теории Онсагера*. Соотношения (4.38) определяют протекание эволюционных процессов в окрестности равновесного состояния системы. Следовательно, возникает проблема границ применимости модели Онсагера. Ответ на этот вопрос находится в рамках статистической теории [103, 106, 108, 110, 116, 117, 138]. Например, рассмотрим рамки этой теории для газа, в котором частица свободно пробегает расстояние l за время пробега τ . Если изменения термодинамической функции F удовлетворяют условиям [99]

$$|\partial F / \partial \bar{r}| l \ll F \text{ и } |\partial F / \partial t| \tau \ll F, \quad (4.39)$$

то линейная теория кинетических процессов применима. Оценки приведенных неравенств для различных газов показывают, что теория Онсагера имеет достаточно широкие пределы применимости.

Связь коэффициентов Онсагера с кинетическими коэффициентами различных транспортных процессов установим при сопоставлении уравнений сохранения экстенсивных величин B [99]

$$\partial B / \partial t = -\text{div} J_B + \zeta_B \quad (4.40)$$

при отсутствии источников (стоков) для этой величины ($\zeta_B = 0$) с феноменологическими законами. Напомним, что внутренняя энергия U , объем системы V и число частиц N являются обобщенными координатами системы в термодинамическом пространстве (см. § 3 главы 2). Отсутствие источников (или стоков) для этих величин означает их сохранение.

Пусть в системе происходит перенос тепла, а остальные необратимые процессы не протекают ($V = \text{const}$, $N = \text{const}$). В этом случае в качестве экстенсивной величины выступает внутренняя энергия, изменение которой

$$dU = T dS = T (\partial S / \partial T)_V dT = \rho c_V dT \quad (4.41)$$

(ρ – плотность вещества, c_V – теплоемкость системы при постоянном объеме). Поток тепла J_T связан с “силой” $X_T = \nabla(1/T)$ соотношением (4.38), т.е.

$$J_T = L_{TT} X_T = -(L_{TT} / T^2) \nabla T. \quad (4.42)$$

Подстановка (4.41) и (4.42) в уравнение (4.40) приводит к уравнению

$$\rho c_V (\partial T / \partial t) = \text{div}((L_{TT} / T^2) \nabla T) \text{ или } \rho c_V (\partial T / \partial t) = \text{div}(\chi \nabla T), \quad (4.43)$$

где последнее уравнение является *уравнением теплопроводности Фурье*, а коэффициент теплопроводности χ связан с коэффициентом Онсагера L_{TT} равенством

$$\chi = L_{TT} / T^2. \quad (4.44)$$

Рассмотрим диффузию частиц в разреженном газе при изохорно-изотермических условиях ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$). В данном случае экстенсивной величиной является число частиц N в газе. Химический потенциал частиц задается формулой (3.15), где $x = N / N_{st}$ (N_{st} – число частиц при стандартных внешних условиях). Поток частиц в модели Онсагера равен

$$J_N = L_{NN} X_N = -(L_{NN} k_B / N) \nabla N. \quad (4.45)$$

Следовательно, уравнение диффузии имеет вид

$$\partial N / \partial t = \text{div}((L_{NN} k_B / N) \nabla N) \text{ или } \partial N / \partial t = \text{div}(D \nabla N), \quad (4.46)$$

здесь второе уравнение (4.46) является *уравнением диффузии Фика*, а коэффициент самодиффузии D связан с коэффициентом Онсагера L_{NN} соотношением

$$D = L_{NN} k_B / N. \quad (4.47)$$

В заключение исследуем изотермическое ($T = \text{const}$) сжатие (расширение) замкнутой ($N = \text{const}$) системы. В этом процессе изменяется экстенсивная величина, определяющая объем V системы. Ее изменение вызвано градиентом давления, который связан с градиентом объема соотношением

$$\nabla P = (\partial P / \partial V)_T \nabla V = -\nabla V / (\beta_T V), \quad (4.48)$$

где β_T – коэффициент сжатия, определяемый формулой (2.68). Поток объема по Онсагеру определяется формулой

$$J_V = L_{VV} X_V = \frac{L_{VV}}{T} \nabla P = -\frac{L_{VV}}{\beta_T T V} \nabla V. \quad (4.49)$$

Таким образом, уравнение изотермического сжатия (расширения) замкнутой системы описывается уравнением

$$\partial V / \partial t = \text{div}((L_{VV} / (\beta_T T V)) \nabla V) \text{ или } \partial V / \partial t = \text{div}(\Xi \nabla V). \quad (4.50)$$

Коэффициент Ξ , который назовем *баропроводностью* среды, связан с коэффициентом Онсагера формулой

$$\Xi = L_{VV} / (\beta_T T V). \quad (4.51)$$

Если считать коэффициент L_{VV} постоянной величиной, то баропроводность

системы падает при увеличении ее изотермического коэффициента сжатия, температуры или объема системы.

Формализм модели Онсагера позволяет исследовать кинетические процессы в чистых веществах и многокомпонентных системах, а также описать возникающие в транспортной зоне перекрестные эффекты [23, 68-81, 91, 99, 190, 203-205, 211-221].

§ 6. Перекрестные эффекты транспортных процессов

Рассмотрим некоторые перекрестные эффекты, возникающие в транспортной зоне:

а) *эффект Соре*. Этот эффект связан с появлением диффузионного потока при наличии градиента температуры ($P = const$). Введем новые обозначения для термодинамических сил с целью упрощения формы записи:

$$X_1 = -\nabla(\mu/T) \quad \text{и} \quad X_2 = \nabla(1/T). \quad (4.52)$$

Тогда диффузионный поток по теории Онсагера равен

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 = -(L_{11}/T)\nabla\mu + (L_{11}(\mu - \varepsilon^*)/T^2)\nabla T, \quad (4.53)$$

где параметр $\varepsilon^* = L_{12}L_{11}^{-1}$ называется *энергией переноса*. Градиент химического потенциала представим в виде $\nabla\mu = (\partial\mu/\partial c)_T \nabla c + (\partial\mu/\partial T)_c \nabla T$ и учтем, что кинетический коэффициент $L_{11} = k_B^{-1}Dc$ ($c = N/N_{st}$). Уравнение (4.53) примет вид

$$J_1 = -\beta Dc(\partial\mu/\partial c)_T \nabla c - (\beta Dc/T)(\varepsilon^* - \mu + T(\partial\mu/\partial T)_c)\nabla T. \quad (4.54)$$

Химический потенциал частиц по Льюису определяется формулой

$$\mu = \mu_{st}(P, T) + \theta \ln c + \theta \ln \gamma, \quad (4.55)$$

где $\mu_{st}(P, T)$ – значение химического потенциала в состоянии, выбранного в качестве стандартного; γ – коэффициент активности, связанный с взаимодействием частиц и определяющий отклонение свойств реального вещества от свойств совершенной системы, для которой величина $\gamma = 1$. Отметим, что формула (4.45) была получена для идеальной системы. Это означает, что Фик при выводе уравнения диффузии пренебрегал зависимостью коэффициента диффузии от взаимодействия и концентрации частиц, считая его постоянной величиной. Поэтому для сохранения связи (4.45) коэффициента самодиффузии с коэффициентом Онсагера представим коэффициент диффузии частиц в реальном веществе в виде

$$\tilde{D} = D(1 + g), \quad (4.56)$$

где g – термодинамический фактор, учитывающий отличие реального раствора от идеальной системы, для которой $g = 0$. Такой подход снимает проблему отрицательных коэффициентов самодиффузии. Если воспользоваться формулой (4.56), то коэффициент диффузии в реальном веществе равен

$$\tilde{D} = (L_{cc}/T) ((\theta/c) + \theta(\partial \ln \gamma / \partial c)) = (L_{cc} k_B / c) (1 + c(\partial \ln \gamma / \partial c)). \quad (4.57)$$

Сравнивая формулу (4.57) с (4.56), находим

$$D = L_{cc} k_B / c; \quad g = c(\partial \ln \gamma / \partial c). \quad (4.58)$$

Отметим, что наличие термодинамического фактора и его изменение с температурой могут привести к отклонениям от закона Аррениуса (см. § 3 этой главы). Кроме того, аналогичные выражения можно записать и для других коэффициентов транспортных процессов.

Поведение сильно разреженного раствора близко к поведению идеальной системы. Для сильно разреженного вещества химический потенциал молекул (атомов) приводит к выполнению равенства $\beta c(\partial \mu / \partial c)_T = 1$, а

$$\mu - T(\partial \mu / \partial T)_c = \mu_{st} - T(\partial \mu_{st} / \partial T)_{c \ll 1}. \quad (4.59)$$

С учетом приведенных соотношений перепишем формулу (4.54) в виде

$$J_1 = -D \nabla c - (\beta D c / T) (\varepsilon^* - \mu_{st} + T(\partial \mu_{st} / \partial T)_{c \ll 1}) \nabla T = -D \nabla c - \chi_c \nabla T, \quad (4.60)$$

где χ_c – *диффузионная теплопроводность* среды. В общем случае эта величина равна

$$\chi_c = (\beta D c / T) (\varepsilon^* - \mu + T(\partial \mu / \partial T)_c). \quad (4.61)$$

Выражение

$$K_S = (\varepsilon^* - \mu + T(\partial \mu / \partial T)_c) / (T(\partial \mu / \partial c)_T) \quad (4.62)$$

называется *коэффициентом Соре*. Легко видеть, что диффузионная теплопроводность χ_c связана с коэффициентом Соре соотношением

$$K_S = \chi_c / (\beta D c (\partial \mu / \partial c)_T). \quad (4.63)$$

Эффект Соре отсутствует в системах, в которых выполняется равенство

$$\nabla c = -K_S \nabla T. \quad (4.64)$$

Формула (4.64) показывает, что система компенсирует возникший градиент концентрации путем создания градиента температуры.

б) *эффект Дюфура*. Противоположный к эффекту Соре процесс (возникновение градиента температуры при наличии концентрационного градиента) называется эффектом Дюфура ($P = const$). Запишем поток тепла

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 = -(L_{21} / T) \nabla \mu + (L_{22} (\mu - \phi^*) / (\phi^* T^2)) \nabla T, \quad (4.65)$$

где параметр $\phi^* = L_{22} L_{21}^{-1}$ назовем *энергией теплопереноса*. Выполняя вышеприведенные преобразования для градиента химического потенциала, перепишем уравнение (4.65) в виде

$$J_2 = -\frac{L_{21}}{T} (\partial \mu / \partial c)_T \nabla c - \frac{L_{22} (\phi^* - \mu + T(\partial \mu / \partial T)_c)}{T^2 \phi^*} \nabla T. \quad (4.66)$$

Для идеальной системы $(\partial \mu / \partial c)_T = \theta / c$, а величина $(\phi^* - \mu + T(\partial \mu / \partial T)_c) / \phi^*$ должна равняться единице в силу выполнения закона Фурье. Отсюда следует, что $(\mu - T(\partial \mu / \partial T)_c)_{c \ll 1} = 0$. Это означает, что для этих растворов диффузионная те-

плопроводность χ_c и коэффициент Соре определяются формулами

$$\chi_{c \ll 1} = \beta D c \varepsilon_{c \ll 1}^* / T \quad (4.67)$$

и (4.63), соответственно. С учетом приведенных рассуждений перепишем равенство (4.66) для сильно разбавленных растворов в виде

$$J_2 = -D_T \nabla c - \chi \nabla T, \quad (4.68)$$

где коэффициент термодиффузии $D_T (c \ll 1) = L_{12} k_B / c$. В общем случае данный коэффициент определяется формулой

$$D_T = (\chi T (\partial \mu / \partial c)_T) / \phi^*. \quad (4.69)$$

Коэффициент термодиффузионного процесса

$$K_D = T / (\phi^* - \mu + (\partial \mu / \partial T)_c) \quad (4.70)$$

назовем *коэффициентом Дюфура*. Эффект Дюфура не наблюдается в том случае, когда возникающий градиент температуры гасится градиентом концентрации

$$\nabla T = -K_D \nabla c. \quad (4.71)$$

Пусть совместное протекание диффузии и теплопроводности приводит к подавлению эффектов Соре и Дюфура. Тогда система переходит в стационарное состояние (при отсутствии необратимых процессов), при этом коэффициенты Соре и Дюфура связаны простым соотношением

$$K_S K_D = 1. \quad (4.72)$$

Проведенное исследование показывает, что коэффициенты Онсагера равны

$$L_{11} = D c / k_B; \quad L_{12} = L_{11} \varepsilon^*; \quad L_{22} = \chi T^2; \quad L_{21} = L_{22} / \phi^*. \quad (4.73)$$

Из условий взаимности (4.34) следует, что

$$\varepsilon^* \phi^* = \chi k_B T^2 / (D c). \quad (4.74)$$

Из условий (4.33), определяющих положительность квадратичных форм (4.29) и (4.30), установим следующие неравенства

$$(\varepsilon^*)^2 \leq \frac{\chi k_B T^2}{D c} \leq (\phi^*)^2 \quad (4.75)$$

или с учетом равенства (4.74)

$$0 \leq (\varepsilon^* / \phi^*)^2 \leq (\varepsilon^* / \phi^*) \leq 1. \quad (4.76)$$

В заключение отметим, что невыполнение соотношения (4.72) приводит к тому, что подавляется либо один из эффектов, либо диффузия и теплопроводность протекают совместно.

в) *эффект вырождения объемной диффузии в диффузию по поверхности*. При совместном протекании диффузии и теплопроводности их потоки равны:

$$J_1 = -\tilde{D} \nabla c - \chi_c \nabla T, \quad (4.77)$$

$$J_2 = -D_T \nabla c - \tilde{\chi} \nabla T. \quad (4.78)$$

Выразим градиент концентрации из (4.77) через диффузионный поток и градиент температуры и подставим полученное выражение в (4.78), в результате получим

$$J_2 = AJ_1 + B\nabla T, \quad (4.79)$$

где $A = D_T / \tilde{D}$, $B = (D_T \chi_c - \tilde{D} \chi) / \tilde{D}$. Для стационарного процесса ($\partial B / \partial t = 0$) выполняются равенства (см. уравнение (4.40), напомним, что источники и стоки экстенсивной величины отсутствуют)

$$\operatorname{div} J_1 = 0 \text{ и } \operatorname{div} J_2 = 0. \quad (4.80)$$

Если тепловой эффект процесса равен нулю ($\operatorname{div}(B\nabla T) = 0$), то выполняется равенство (здесь учтено, что $\operatorname{div}(AJ_1) = J_1 \nabla A + A \operatorname{div} J_1 = J_1 \nabla A$)

$$J_1 \nabla A = 0. \quad (4.81)$$

Формула (4.81) показывает, что векторы J_1 и ∇A перпендикулярны друг другу. Следовательно, диффузионный поток находится в плоскости, нормальным вектором к которой является вектор ∇A . Это означает, что объемная диффузия вырождается в диффузию по поверхности при стационарном протекании термодиффузионного процесса и отсутствии теплового эффекта.

§ 7. Методы решения простейшего уравнения диффузии

Если коэффициент диффузии постоянен, то уравнение Фика для одномерного случая принимает вид

$$\partial c / \partial t = D (\partial^2 c / \partial x^2). \quad (4.82)$$

Для неограниченного тела уравнение (4.82) дополняется только начальным условием

$$c(x, 0) = f(x), \quad (4.83)$$

где $f(x)$ – известная функция. Для тела конечных размеров условие (4.83) дополняется граничными соотношениями.

Покажем методы решения уравнения (4.82) при условии (4.83) [78, 235]:

а) *метод разделения переменных*. Представим искомую функцию $c(x, t)$ в виде произведения двух функций, каждая из которых зависит от одного из аргументов: $c(x, t) = X(x)T(t)$. Подставим это выражение в уравнение (4.82) и разделим получившееся уравнение на функцию $c(x, t)$, в результате получим

$$\frac{1}{DT} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\lambda^2, \quad (4.84)$$

здесь λ – некоторое число. Отметим, что в правой части (4.84) стоит функция, зависящая только от времени, а слева – только от пространственной координаты. Это равенство может выполняться только тогда, когда обе части равенства равны числу $-\lambda^2$ (знак “–” выбран для удобства дальнейших рассуждений). Исходное уравнение в частных производных распадается на два

обыкновенных дифференциальных уравнения (будем в дальнейшем обозначать производные штрихом). Решим их в порядке следования:

$$T' + \lambda^2 DT = 0. \quad (4.85)$$

Подставляя в это уравнение $T(t) = e^{\kappa t}$, получим алгебраическое уравнение относительно константы κ :

$$\kappa + \lambda^2 D = 0, \quad (4.86)$$

решение которого очевидно. Следовательно, $T(t) = e^{-\lambda^2 Dt}$. Аналогичное решение второго уравнения приводит к функции

$$X(x) = A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \sin(\lambda x), \quad (4.87)$$

где $A(\lambda)$ и $B(\lambda)$ – произвольные константы. Так как для неограниченного тела параметр λ произволен, то окончательное решение можно представить в виде интеграла по λ :

$$c(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2 Dt} [A(\lambda) \cos(\lambda x) + B(\lambda) \sin(\lambda x)] d\lambda. \quad (4.88)$$

Для нахождения констант $A(\lambda)$ и $B(\lambda)$ воспользуемся начальным условием (4.83) и интегральным представлением функции $f(x)$ по Фурье. В результате найдем, что

$$A(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \cos(\lambda \xi) d\xi \text{ и } B(\lambda) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \sin(\lambda \xi) d\xi. \quad (4.89)$$

Подставив (4.89) в (4.88) и выполнив интегрирование по λ , получим окончательный ответ

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\xi) \exp\left[-\frac{(\xi - x)^2}{4Dt}\right] d\xi. \quad (4.90)$$

б) *метод автомодельной переменной*. Этот метод реализует закон соответственных состояний для диффузионного процесса. Перейдем в уравнении (4.82) к безразмерным переменным $t = \tau t^*$ и $x = 2\sqrt{D\tau} x^*$, где τ – характерное время диффузионной задачи. После введения переменной Больцмана $\zeta = x^* / \sqrt{t^*}$ безразмерное уравнение (4.82) принимает вид

$$c'' + 2\zeta c' = 0. \quad (4.91)$$

где $c' = dc/d\zeta$ и $c'' = d^2c/d\zeta^2$. Обыкновенное дифференциальное уравнение (4.91) допускает понижение порядка, которое с помощью замены $z = c'$ сводится к дифференциальному уравнению первого порядка с разделяющимися переменными

$$z' + 2\zeta z = 0. \quad (4.92)$$

Решение уравнения (4.92) имеет вид

$$z = c' = A e^{-\zeta^2}, \quad (4.93)$$

где A – постоянная интегрирования.

Первообразная решения уравнения (4.93) не представима в элементарных функциях

$$c(\zeta) = A \int e^{-\zeta^2} d\zeta + B \quad (4.94)$$

здесь B – константа. При малых значениях величины ζ ($\zeta \ll 1$) подынтегральную экспоненту разложим в ряд Маклорена и представим решение (4.94) в виде бесконечного знакочередующегося ряда по ζ

$$c(\zeta) = A \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k \zeta^{2k+1}}{k!(2k+1)} + B, \quad (4.95)$$

где $k! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (k-2) \cdot (k-1) \cdot k$. Знакочередующийся ряд в равенстве (4.95) сходится по признаку Лейбница.

Отметим, что поиск решения на ограниченной группе функций, допускающих представление в виде произведения двух функций или зависимость от автомодельной переменной, является отысканием частных решений уравнения (4.82). Компьютерное моделирование поведения диффузионного перемещения взаимодействующих частиц показывает более сложную эволюционную картину при независимом изменении пространственно-временных координат.

Анализ основных представлений линейной теории Онсагера о кинетических процессах указывает на ее приемлемость для адекватного описания эволюционной перестройки реальной системы.

Глава 5. НЕПРЕРЫВНО-РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ m -КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Ячеечные модели являются наиболее перспективными теоретическими построениями для описания термодинамических и кинетических свойств реальных систем, однако в них существует ряд принципиальных положений, требующих коррекции:

- адекватность механического и вероятностного описаний;
- целочисленность частиц в системе (не подтверждено опытом);
- задание геометрически правильной решетки, в узлах которой жестко закреплены частицы, что исключает возможность их перемещения;
- явно не учитываются объемы частиц и вакансий;
- используется только парный потенциал взаимодействия выделенного атома с ближайшими соседями (игнорируются многочастичные взаимодействия);
- не учитывается нелокальность потенциалов взаимодействия для случая неоднородных термодинамических систем;
- энтропия системы задается конфигурационным вкладом (тот же тип приближения, который был использован в модели Горского-Брэгга-Вильямса, или теории “среднего поля”).

Первая гипотеза не вызывает сомнения, так как она подтверждена всеми достижениями статистической механики. Остальные положения требуют переосмысливания для согласования теории с экспериментальными данными. Целью глав 5-8 является построение *единой феноменологической модели тепловых явлений, а также процессов перестройки в многокомпонентных системах*. Эта модель должна отображать известные результаты, учитывать лучшие качества существующих моделей непрерывной и решеточной групп и адекватно описывать поведение m -компонентных систем. В работах [236-262] была разработана феноменологическая модель тепловых свойств и эволюционной перестройки многокомпонентных растворов, которые находятся в различных агрегатных состояниях. Адекватность модели реальным системам, ее прогностические возможности и дальнейшие пути развития модели продемонстрированы в работах [239-250, 253, 260, 262]. Использование прогностических расчетов и эмпирического моделирования тепловых свойств и кинетических процессов в реальных многокомпонентных системах привело к созданию новых технологических приемов получения чистых металлов и сплавов, что зафиксировано в 9 авторских свидетельствах СССР [263-271].

Рассмотрим предположения континуально-дискретной модели, связанные с введением вакансий, самосогласованностью модели, вероятностью обнаружения частицы в выбранной ячейке и необходимостью учета многочас-

тичных взаимодействий.

§ 1. Термодинамическое обоснование необходимости учета вакансий

Дискретный подход к наличию в веществе “свободного” объема, занятых частицами, требует его представления в виде совокупности неточечных квазичастиц, наделенных термодинамическими параметрами и называемых *вакансиями*. Наличие у вакансий парциального объема не означает, что они обладают “твердым ядром”, взаимодействуют между собой или с частицами, вследствие чего препятствуют перемещению атомов по объему системы. С континуальной точки зрения множество вакансий образует идеальную “вакансионную жидкость”, которая лишена вязких свойств и поэтому не сопротивляется перераспределению частиц по объему системы. С другой стороны, появление “свободного объема” определяется взаимодействием молекул (атомов), следовательно, парциальные характеристики вакансий связаны с термодинамическими функциями состояния системы и микроскопическими параметрами взаимодействующих, неточечных частиц.

Введение вакансий осуществляется либо формально (дополнительный компонент), либо посредством исследования поведения системы при бесконечно малом смещении из положения равновесия. При этом устанавливаются связь между парциальными параметрами вакансий и термодинамическими функциями подсистемы взаимодействующих частиц. В связи с этим рассмотрим переход от решеточного состояния системы к континуальному распределению частиц, вызванному их тепловым перемещением.

Пусть дана гомогенная, однородная m -компонентная система объемом V , содержащая N_i взаимодействующих, неточечных частиц сорта i (объем одной частицы ω_i). Считая вакансии самостоятельным компонентом (число вакансий N_0 , объем одной вакансии ω_0), запишем внутреннюю энергию системы в виде

$$U = ST - PV + \sum_{i=0}^m \mu_i N_i, \quad (5.1)$$

где S – энтропия, T – температура по шкале Кельвина, P – давление, μ_i – химический потенциал компонента i .

Из равенства (5.1) следует: устойчивость системы определяется уравнением Дюгема-Гиббса (с учетом вида дифференциала внутренней энергии)

$$-V dP + S dT + \sum_{i=0}^m N_i d\mu_i = 0. \quad (5.2)$$

Выбирая в качестве независимых переменных давление P , температуру T и число частиц N_j вида j , запишем дифференциалы химических потенциалов

$d\mu_i$ частиц сорта i :

$$d\mu_i = \left(\partial\mu_i/\partial P\right)_{T, N_j} dP + \left(\partial\mu_i/\partial T\right)_{P, N_j} dT + \sum_{j=0}^m \left(\partial\mu_i/\partial N_j\right)_{P, T} dN_j, \quad (5.3)$$

С учетом того факта, что парциальный объем $(\partial\mu_i/\partial P)_{T, N_j} = \omega_i$ и парциальная энтропия $(\partial\mu_i/\partial T)_{P, N_j} = -s_i$ компонента i , соответственно, подставим (5.3) в уравнение (5.2), получим

$$\left(\sum_{i=0}^m \omega_i N_i - V\right) dP + \left(S - \sum_{i=0}^m s_i N_i\right) dT + \sum_{i,j=0}^m \left(\partial\mu_i/\partial N_j\right)_{P, T} N_i dN_j = 0. \quad (5.4)$$

В силу независимости переменных выполняются равенства:

$$\sum_{i=0}^m \omega_i N_i = V \quad \text{и} \quad \sum_{i=0}^m s_i N_i = S, \quad (5.5)$$

следовательно, уравнение (5.4) принимает вид

$$\sum_{i,j=0}^m \left(\partial\mu_i/\partial N_j\right)_{P, T} N_i dN_j = 0. \quad (5.6)$$

Следовательно, изменение числа частиц сорта j в системе компенсируется изменением числа вакансий. При постоянстве числа частиц изменение объема системы, согласно первому равенству (5.5), возможно только при изменении числа вакансий. Из первого соотношения (5.5) находим, что число пустых ячеек и общее число ячеек, на которые разбивается весь объем системы в равновесной системе, определяются формулами

$$N_0 = \frac{V - \sum_{i=1}^m \omega_i N_i}{\omega_0}, \quad N = N_0 + \sum_{i=1}^m N_i = \frac{V + \sum_{i=1}^m (\omega_0 - \omega_i) N_i}{\omega_0}.$$

Второе равенство (5.5) указывает на то, что энтропия вакансий дает вклад в энтропию системы. Однако энтропия и “свободный объем” должны определяться взаимодействием частиц. Такой способ введения вакансий является формальным, декларативным и требует своего термодинамического обоснования.

Если выбрать в качестве аргументов объем V , температуру T и число частиц N_i сорта i , то термодинамической функцией, определяющей состояние m -компонентной системы, будет свободная энергия [9]

$$F = U - ST, \quad (5.7)$$

значение которой определяется взаимодействием и парциальными параметрами частиц, входящими в состав системы. Наличие области отталкивания в потенциале взаимодействия частиц приводит к появлению “свободного объема”. Этот объем можно представить в виде совокупности идеальных вакансий, не взаимодействующих ни между собой, ни с частицами. С целью пос-

ледовательного учета влияния частиц и вакансий на вид свободной энергии (5.7) рассмотрим два случая бесконечно малого смещения системы из положения термодинамического равновесия: 1) величина свободной энергии изменяется только за счет прироста (убыли) внутренней энергии (выполняется равенство $d(ST) = 0$); 2) при смещении системы из положения термодинамического равновесия внутренняя энергия остается постоянной величиной (выполняется равенство $dU = 0$).

Для первого случая смещения из положения термодинамического равновесия ($P = const$, $T = const$ и $\mu_i = const$) с учетом равенства (5.2) и выражения для дифференциала энтропии dS

$$dS = (\partial S / \partial P)_{T, N_j} dP + (\partial S / \partial T)_{P, N_j} dT + \sum_{j=1}^m (\partial S / \partial N_j)_{P, T} dN_j, \quad (5.8)$$

получим равенство

$$\begin{aligned} \left(V - \sum_{i=1}^m \omega_i N_i + T (\partial S / \partial P)_{T, N_i} \right) dP + \left(T (\partial S / \partial T)_{P, N_i} + \sum_{i=1}^m s_i N_i \right) dT + \\ + \sum_{j=1}^m \left(T (\partial S / \partial N_j)_{P, T} - \sum_{i=1}^m N_i (\partial \mu_i / \partial N_j)_{P, T} \right) dN_j = 0. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Из (5.9) видно, что оно может выполняться при реализации равенств:

$$\sum_{i=1}^m \omega_i N_i - T (\partial S / \partial P)_{T, N_i} = V, \quad (5.10)$$

$$\sum_{i=1}^m s_i N_i = -T (\partial S / \partial T)_{P, N_i}, \quad (5.11)$$

$$\sum_{i=1}^m N_i (\partial \mu_i / \partial N_j)_{P, T} = T (\partial S / \partial N_j)_{P, T}. \quad (5.12)$$

Из равенства (5.10) видно, что только часть объема системы занята атомами (молекулами). Наличие при температуре T “свободного объема” обусловлено энтропией взаимодействующих частиц.

Введя обозначение для “свободного объема” $-T (\partial S / \partial P)_{T, N_i} = \omega_0 N_0$ и разделив (5.10) на объем системы V , перепишем это равенство в виде условия плотной упаковки

$$\omega_0 n_0 + \sum_{i=1}^m \omega_i n_i = 1, \quad (5.13)$$

здесь $n_0 = N_0 / V$ и $n_i = N_i / V$ — плотности вакансий и частиц типа i , соответственно. Если обозначить $s_0 N_0 = T (\partial S / \partial T)_{P, N_i}$, то (5.11) запишется в виде

$$S = -s_0 N_0, \quad (5.14)$$

отсюда следует, что энтропия вакансий обусловлена энтропией взаимодействующих частиц. Возрастание энтропии частиц компенсируется уменьшени-

ем энтропии вакансий.

Соотношение (5.12) показывает, что при постоянных значениях давления и температуры изменение химического потенциала вакансий (после введения обозначения $N_0(\partial\mu_0/\partial N_j)_{P,T} = T(\partial S/\partial N_j)_{P,T}$) в зависимости от числа молекул (атомов) связано с изменениями химических потенциалов частиц. Следовательно, система подстраивается к изменяющимся внешним условиям за счет изменения энтропии взаимодействующих, неточечных частиц (статическое равновесие).

Для второго случая смещения системы из положения равновесия внутренней энергия системы постоянна, т.е. выполняется равенство

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0. \quad (5.15)$$

Используя (5.8) и выражение для дифференциала объема

$$dV = (\partial V/\partial P)_{T,N_j} dP + (\partial V/\partial T)_{P,N_j} dT + \sum_{j=1}^m (\partial V/\partial N_j)_{P,T} dN_j, \quad (5.16)$$

перепишем (5.15) в виде

$$\begin{aligned} & (T(\partial S/\partial P)_{T,N_i} - P(\partial V/\partial P)_{T,N_i}) dP + (T(\partial S/\partial T)_{P,N_i} - P(\partial V/\partial T)_{P,N_i}) dT + \\ & + \sum_{i=1}^m (T(\partial S/\partial N_i)_{P,T} - P(\partial V/\partial N_i)_{P,T} + \mu_i) dN_i = 0. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Из равенства (5.17) находим следующие соотношения

$$T(\partial S/\partial P)_{T,N_i} = P(\partial V/\partial P)_{T,N_i}, \quad (5.18)$$

$$T(\partial S/\partial T)_{P,N_i} = P(\partial V/\partial T)_{P,N_i}, \quad (5.19)$$

$$\mu_i = -s_i T + \omega_i P, \quad (5.20)$$

где введены обозначения $s_i = (\partial S/\partial N_i)_{P,T}$ и $\omega_i = (\partial V/\partial N_i)_{P,T}$. Равенство (5.18) перепишем в виде

$$-T(\partial S/\partial P)_{T,N_i} = \beta_T P V, \quad (5.21)$$

здесь $\beta_T = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$ – коэффициент изотермической сжимаемости. С учетом определения $-T(\partial S/\partial P)_{T,N_i} = \omega_0 N_0$ перепишем формулу (5.21) в виде

$$\omega_0 N_0 = P V \beta_T. \quad (5.22)$$

Выражая “свободный объем” $\omega_0 N_0$ из (5.13) и подставив его в (5.22), после простых преобразований получим

$$\sum_{i=1}^m \omega_i N_i = V(1 - \beta_T P). \quad (5.23)$$

Для чистого вещества при заданных значениях давления, объема системы и числа частиц (5.23) позволяет определить объем частицы

$$\omega_1 = V(1 - \beta_T P)/N_1. \quad (5.24)$$

Изменение объема в случае открытой системы возможно как за счет изменения числа частиц, так и числа вакансий. Для закрытой системы числа частиц всех сортов сохраняются и изменение объема (с учетом экстенсивности этой величины) системы возможно только за счет изменения числа пустых ячеек. В силу экстенсивности объема выполняются равенства ($P = const$, $T = const$)

$$dV = \sum_{i=0}^m \omega_i dN_i \quad \text{и} \quad N_0 d\omega_0 = - \sum_{i=1}^m N_i d\omega_i. \quad (5.25)$$

Первая формула (5.25) показывает, что в системах с сохраняющимся числом частиц всех сортов изменение объема системы возможно только за счет изменения числа вакансий. Вторая формула (5.25) показывает, что изменение объема пустой ячейки (объема вакансии) компенсируется изменением объемов всех частиц, образующих систему.

Сравнение дифференциала от (5.10) (с учетом введенных обозначений) с выражением (5.16) приводит к формуле

$$dV = \omega_0 dN_0 = V(\alpha_P dT - \beta_T dP), \quad (5.26)$$

где коэффициент расширения $\alpha_P = V^{-1}(\partial V / \partial T)_P$. Из (5.26) находим, что

$$(\partial N_0 / \partial T)_P = \alpha_P V \omega_0^{-1} \quad \text{и} \quad (\partial N_0 / \partial P)_T = -\beta_T V \omega_0^{-1}. \quad (5.27)$$

Следовательно, коэффициенты расширения и изотермической сжимаемости определяют изменение числа вакансий в системе. Это означает, что для второго случая смещения системы из положения термодинамического равновесия вакансии учитываются опосредованно. Постоянство внешнего давления и коэффициента расширения приводит по формуле (5.26) к соотношению

$$V = V_{T=T_0} \exp(\alpha_P T). \quad (5.28)$$

При выполнении неравенства $\alpha_P T \ll 1$ выражение (5.28) переходит в известную формулу $V = V_{T=T_0} (1 + \alpha_P T)$. При постоянных значениях температуры и коэффициента изотермического сжатия из (5.26) получим, что

$$V = V_{P=P_0} \exp(-\beta_T P). \quad (5.29)$$

Выполнение неравенства $\beta_T P \ll 1$ приводит формулу (5.29) к классическому выражению $V = V_{P=P_0} (1 - \beta_T P)$.

С учетом первого равенства (5.5), определений коэффициентов расширения α_P и изотермической сжимаемости β_T и равенств (5.27) найдем, что

$$\sum_{i=1}^m \omega_i (\partial N_i / \partial T)_P = 0 \quad \text{и} \quad \sum_{i=1}^m \omega_i (\partial N_i / \partial P)_T = 0. \quad (5.30)$$

Если числа частиц в системе не зависят от температуры и давления, то равенства (5.30) обращаются в тождества.

Для энтропии, которая также является экстенсивной величиной, имеем выполнение следующих равенств:

$$dS = \sum_{i=0}^m s_i dN_i \quad \text{и} \quad N_0 d s_0 = - \sum_{i=1}^m N_i d s_i. \quad (5.31)$$

Используя обозначение коэффициента расширения α_P , приведем (5.19) к виду

$$\frac{T}{PV} (\partial S / \partial T)_{P, N_i} = \alpha_P. \quad (5.32)$$

Учитывая определение $s_0 N_0 = T (\partial S / \partial T)_{P, N_i}$, преобразуем (5.32) к виду

$$s_0 N_0 = PV \alpha_P. \quad (5.33)$$

Из формул (5.32) и (5.33) установим связь между парциальными значениями энтропии и объема вакансии

$$\omega_0 = \frac{\beta_T}{\alpha_P} s_0. \quad (5.34)$$

Соотношения (5.21) и (5.32) показывают, что энтропия взаимодействующих неточечных частиц определяет коэффициенты сжимаемости и расширения. Таким образом, в данном случае система подстраивается под изменяющиеся внешние условия путем сжатия и расширения (динамическое равновесие).

Из определения энтропии вакансий с учетом (5.30) и (5.34) находим

$$s_0 N_0 = \frac{\alpha_P^2 TV}{\beta_T} = \gamma \alpha_P T c_V, \quad (5.35)$$

где γ – постоянная Грюнайзена, c_V – удельная теплоемкость системы при постоянном объеме системы (см. стр. 265 работы [104]). Следовательно, энтропия вакансий определяет разность между удельными теплоемкостями вещества при постоянных значениях давления и объема системы

$$\Delta c = c_P - c_V = s_0 N_0. \quad (5.36)$$

Без учета (5.34) определения энтропии вакансий и “свободного” объема приводят к одному и тому же соотношению

$$\alpha_P T = \beta_T P, \quad (5.37)$$

где давление $P = P_{кин}$. Равенство (5.37) определяет обращение в нуль химического потенциала вакансий, т.е. внутренняя энергия системы определяется характеристиками частиц (см. формулу (5.43) пункта § 2).

В заключение отметим, что полученные формулы показывают самосогласованность предлагаемой модели при сшивании двух предельных случаев смещения системы из положения термодинамического равновесия и указывают на совместимость положений непрерывных и решеточных моделей. Исследование предельных случаев бесконечно малого смещения системы из положения термодинамического равновесия показывает, что при феноменологическом моделировании реальных систем надо учитывать два указанных аспекта поведения системы; математическое описание тепловых свойств и

транспортной эволюции m -компонентной системы должно отображать возможность его реализации как с позиций решеточных моделей, так и с позиций бесструктурных непрерывных моделей.

§ 2. Парциальные характеристики компонентов

Пусть частицы сорта i имеют парциальную энергию ε_i , тогда внутренняя энергия U системы имеет вид [97]

$$U = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i N_i. \quad (5.38)$$

Из сравнения выражения (5.38) с формулой (5.1) для внутренней энергии с учетом экстенсивности энтропии и объема найдем, что

$$\varepsilon_i = \mu_i + s_i T - \omega_i P. \quad (5.39)$$

Для системы невзаимодействующих частиц парциальная энергия $\varepsilon_i = 0$, следовательно, (5.39) переходит в формулу (5.20). Таким образом, эта формула имеет место только в том случае, когда пренебрегают взаимодействием частиц. Самосогласованность термодинамики, например, для чистого вещества приводит к выполнению равенства (с учетом определений уравнения состояния вещества и химических потенциалов частиц)

$$(\partial \varepsilon_1 / \partial N_1)_{V,T} N_1 + (\partial \varepsilon_1 / \partial V)_{N_1,T} V = 0, \quad (5.40)$$

которое, автоматически выполняется при зависимости парциальной энергии частиц от их плотности.

Для идеальных вакансий ($\varepsilon_0 = 0$) уравнение (5.39) имеет вид

$$\mu_0 = s_0 T - \omega_0 P. \quad (5.41)$$

С учетом формулы (5.34) найдем, что

$$\mu_0 = \frac{\alpha_P T - \beta_T P}{\beta_T} \omega_0. \quad (5.42)$$

Использование равенства (5.37) показывает, что в положении термодинамического равновесия химический потенциал вакансий равен нулю, т.е.

$$s_0 T = \omega_0 P. \quad (5.43)$$

Изменение внутренней энергии в силу ее экстенсивности

$$dU = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i dN_i, \quad (5.44)$$

при этом выполняется уравнение Дюгема-Гиббса

$$\sum_{i=1}^m N_i d\varepsilon_i = 0, \quad (5.45)$$

здесь дифференциал парциальной энергии частиц сорта i имеет вид

$$d\varepsilon_i = T ds_i - P d\omega_i. \quad (5.46)$$

При выполнении соотношения

$$d\omega_i = (T/P) ds_i \quad (5.47)$$

изменение парциальной энергии частиц сорта i равно нулю. Таким образом, при изменении объемов частиц только за счет изменения парциальной энтропии взаимодействующих частиц их парциальная энергия остается постоянной величиной.

Дифференциалы химических потенциалов частиц и вакансий равны

$$d\mu_i = -s_i dT + \omega_i dP \quad (5.48)$$

и обращают (5.2) в тождество. Из равенства (5.48) следует, что химический потенциал частиц сорта i зависит от давления, температуры и числа частиц всех сортов, при этом выполняются равенства

$$(\partial\mu_i/\partial T)_P = -s_i, \quad (5.49)$$

$$(\partial\mu_i/\partial P)_T = \omega_i, \quad (5.50)$$

Используя выражение для химических потенциалов частиц [2]

$$\mu_i = \mu_{ic}(P, T) + RT \ln a_i, \quad (5.51)$$

(здесь $\mu_{ic}(P, T)$ – стандартное значение химического потенциала компонента i , a_i – активность частиц вида i) с учетом $(\partial\mu_{ic}/\partial P)_T = \omega_{ic}$ и $(\partial\mu_{ic}/\partial T)_P = -s_{ic}$, получим для избыточных величин парциальных объемов и энтропий компонента сорта i формулы

$$\Delta s_i = -R(\partial(T \ln a_i)/\partial T)_P, \quad (5.52)$$

$$\Delta \omega_i = RT(\partial \ln a_i / \partial P)_T, \quad (5.53)$$

Формулы (5.52) и (5.53) показывают изменение парциальных значений энтропии и объема частицы сорта i при смешивании компонентов.

Проведенное в § 1 и § 2 исследование показывает, что гипотеза о появлении вакансий как результата взаимодействия частиц подтверждается получением известных соотношений. “Свободный” объем и дополнительная энтропия являются эффектами, возникающими при смешении неточечных частиц, взаимодействие которых препятствует плотной упаковке частиц в объеме системы.

§ 3. Вероятность обнаружения частицы в выделенной ячейке. Влияние ассоциатов (“полимеров”) на вид свободной энергии чистого вещества

Статическое равновесие наблюдается в кристаллических телах, в которых частицы располагаются в узлах некоторой решетки (рис. 24). При таком виде равновесия частицы колеблются относительно равновесных положений

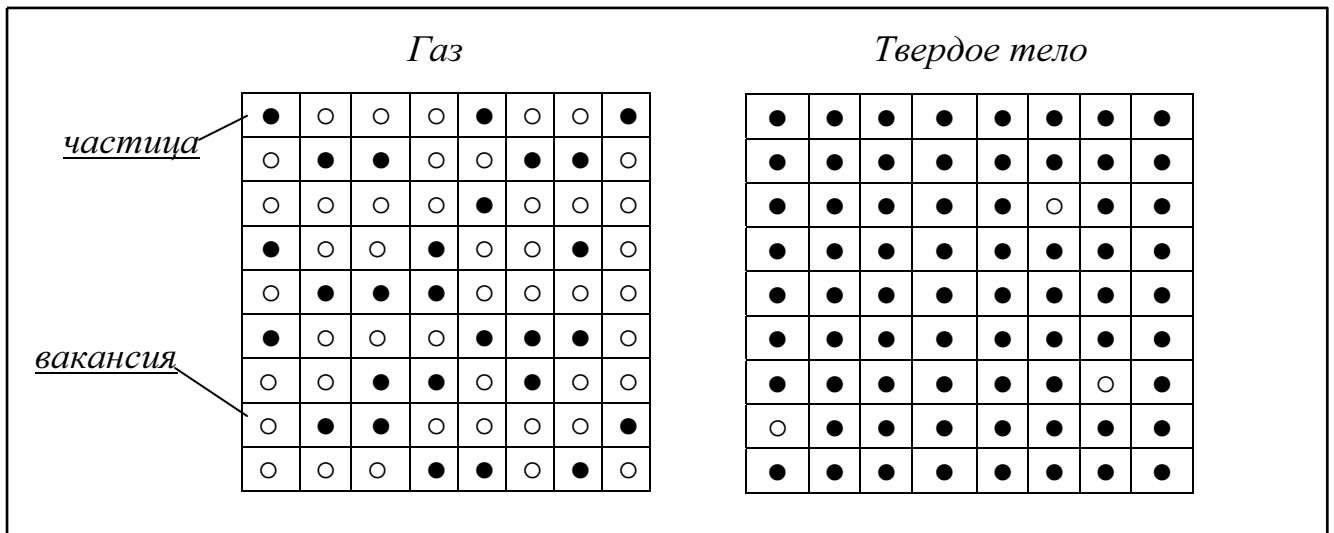


Рис. 24. Двумерное представление агрегатных состояний вещества в "решеточной" модели

(узлов кристаллической решетки), каждое из которых находится внутри ячеек Вигнера-Зейтца, ограниченных полиэдрами Вороного [5]. Частота колебаний зависит от внешних макроскопических параметров системы. Например, повышение температуры системы приводит к возрастанию амплитуды и частоты колебаний, что может привести к уходу частицы из ячейки и ее миграции по объему системы без (рис. 25а) или с (рис. 25б) образованием ассоциатов.

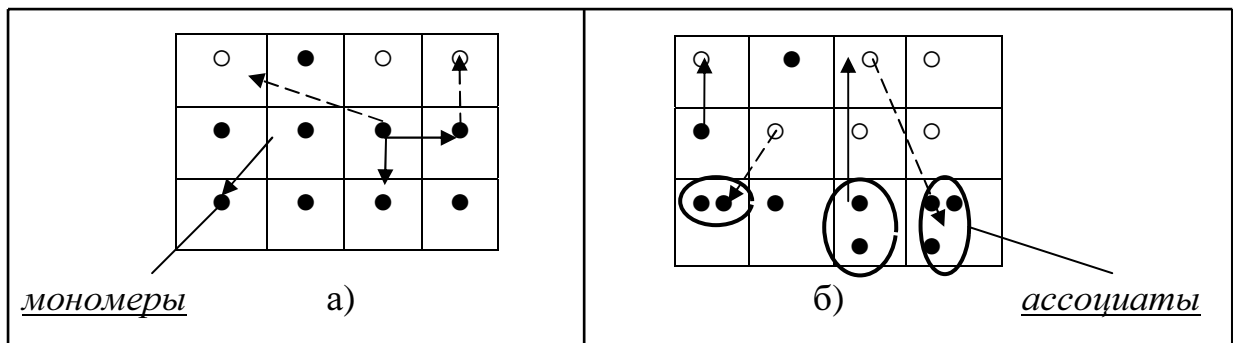


Рис. 25. Перемещение частиц по решетке без (а) и с (б) образованием ассоциатов

Данный процесс возможен в том случае, когда частота колебаний достигает уровня минимальной кинетической энергии, вызывающей уход частицы из ячейки:

$$h\nu = mu_{\min}^2 / 2, \quad (5.54)$$

где h — постоянная Планка, ν — частота колебаний, m — масса частицы, u_{\min} — минимальная скорость движения, при которой частица покидает ячейку.

Число частиц M_p , которые обладают скоростью, необходимой для выхода из своей ячейки ($u \geq u_{\min}$) и миграции по решетке, определяется распре-

делением Максвелла и прямо пропорционально общему числу частиц в системе N_p . После интегрирования по скоростям имеем

$$M_p = g N_p \sqrt{\frac{\theta}{2\pi m}} \exp\left(-\frac{h\nu}{\theta}\right), \quad (5.55)$$

здесь g – статистический вес, определяемый окружением выделенной ячейки, $\theta = k_B T$ – температура в энергетических единицах измерения. Отношение числа частиц, покидающих ячейку, к общему числу молекул (атомов) в системе определяет вероятность того, что наугад взятая ячейка окажется пустой (или частично занятой). Из формулы (5.55) (после деления на число частиц в системе) следует, что частота ухода частицы из ячейки (с учетом того факта, что вероятность любого события принимает значения из интервала от нуля до единицы) определяется формулой

$$\nu \geq 0.5 \theta \ln(g^2 \theta / (2\pi m)) / h = \nu_0, \quad (5.56)$$

где ν_0 – частота колебаний, начиная с которой частица покидает ячейку. Величина $\varepsilon_{\min} = 0.5 \theta \ln(g^2 \theta / (2\pi m))$ определяет минимальную энергию в расчете на одну частицу, которую надо внести в систему, чтобы частица начала мигрировать по решетке. Тогда вероятность того, что частица будет отсутствовать в ячейке, можно записать в виде

$$p = \zeta \exp(-\beta \varepsilon_p), \quad (5.57)$$

где ζ – статистический коэффициент, зависящий от потенциала взаимодействия частиц и их микроскопических параметров, а также от макроскопических характеристик системы, величина $\beta = \theta^{-1}$, ε_p – парциальная энергия частиц. При фиксированных внешних условиях вероятность (5.57) не изменяется от опыта к опыту. Если при заданной температуре системы парциальная энергия частицы равна значению (5.54), то атом покидает ячейку и начинает перемещаться по объему системы. Из (5.57) следует, что при значительном превышении парциальной энергии атома (молекулы) над его тепловой энергией вероятность отсутствия частицы в ячейке стремится к нулю. Таким образом, парциальная энергия частицы зависит от потенциала взаимодействия с другими частицами, который фиксирует глубину потенциальной ямы в выбранной ячейке. Если парциальная энергия частицы значительно меньше ее тепловой энергии, то в нулевом приближении вероятность ухода частицы из ячейки равна статистическому коэффициенту и отлична от нуля и единицы. Это означает, что существует вероятность перехода частицы из одной ячейки в другую, т.е. частица может мигрировать по объему системы, при этом термодинамическое равновесие системы не нарушается (динамическое равновесие). Следовательно, взаимодействие частиц и их перемещение по объему системы может приводить не только к появлению “свободного объема”,

но и к возникновению ассоциатов (частицы, скоррелировано движущиеся по объему системы), упругих напряжений в твердых телах, зародышей новой фазы и других физических эффектов, которые экспериментально наблюдаются в газах, жидкостях и твердых телах. В связи с этим исследуем вклад ассоциатов в большую статистическую сумму.

Переход взаимодействующих частиц из одной ячейки в другую может привести к тому, что в наугад взятой ячейке окажется 2 и более частиц, которые могут скоррелированно мигрировать по объему системы. Такие группы частиц называют *ассоциатами* (комплексамми, “полимерами”), в отличие от одиноких частиц, называемых “мономерами”. Присутствие ассоциатов в системе может быть объяснено наличием области притяжения в потенциале взаимодействия частиц и возможностью неупругого рассеяния одних частиц на других. Процесс возникновения “полимеров”, по-видимому, наиболее интенсивно происходит в окрестности критической точки фазового перехода. Образование комплексов можно объяснить также в рамках квазихимической теории, как реакцию образования α -меров, состоящих из α частиц. В силу того, что химические реакции не протекают с исчерпанием реагентов и продуктов реакции (см. § 6 главы 5, закон Гульдберга-Вааге, формула (6.153)), то существование “полимеров” вполне достоверно, однако их число определяется константой реакции и может быть достаточно малым по сравнению с числом “мономеров” вдали от критической точки.

Если в веществе присутствует β видов “полимеров”, состоящих из N_α ассоциатов типа α , то общее число частиц в системе определится формулой

$$N_p = \sum_{\alpha=1}^{\beta} \alpha N_\alpha = N_1 \left(1 + \sum_{\alpha=2}^{\beta} \frac{\alpha N_\alpha}{N_1} \right) = q_1 N_1, \quad (5.58)$$

где N_1 – число “мономеров”. Если число мономеров значительно превышает число ассоциатов, то коэффициент ассоциации частиц q_1 близок к единице. В силу того, что ассоциаты возникают в результате взаимодействия частиц, то коэффициент ассоциации должен определяться парциальной энергии частиц, температурой, числом “мономеров” и общим числом ячеек в системе.

Пусть N_p частиц размещаются по N ячейкам, из которых вакантными остаются N_0 ячеек, т.е.

$$N = N_p + N_0 = q_1 N_1 + N_0. \quad (5.59)$$

В силу того, что при постоянных внешних параметрах системы, вероятность (5.57) не изменяется от опыта к опыту по исследованию термодинамического равновесия, то вероятность размещения N_p частиц по N ячейкам определяется распределением Бернулли [100]:

$$W = \frac{N!}{N_0! (q_1 N_1)!} p^{q_1 N_1} (1-p)^{N_0}. \quad (5.60)$$

С учетом формулы Стирлинга $N! \approx (N e^{-1})^N$ (число $e = 2,7182 \dots$) свободная энергия чистого вещества задается выражением

$$F = -\theta \ln W = \varepsilon_p N_1 + \theta [N_0 \ln(N_0 / N) + N_1 \ln(N_1 / N)] + \theta N_0 \ln(1 - \zeta \exp(-\beta \varepsilon_p)) + \theta N_1 [q_1 \ln(\zeta / q_1) - (q_1 - 1) \ln((N_1 / N) \exp(\beta \varepsilon_p))] \quad (5.61)$$

В силу того, что ассоциаты в явном виде не должны давать вклад в выражение для свободной энергии (5.61), так как взаимодействия частиц и их подвижность определяют парциальную энергию частиц и вероятность (5.57), то подчеркнутое слагаемое в (5.61) должно равняться нулю. Отсюда находим, что статистический коэффициент

$$\zeta = q_1 ((N_1 / N) \exp(\beta \varepsilon_p))^{(q_1 - 1) / q_1} \quad (5.62)$$

Пренебрежение образованием ассоциатов (параметр $q_1 \equiv 1$) приводит к тому, что статистический коэффициент равен 1. Следовательно, при выполнении неравенства, определяющего малое число ассоциатов ($q_1 - 1 = \chi \ll 1$), формула (5.62) принимает вид

$$\zeta = ((N_1 / N) \exp(\beta \varepsilon_p))^\chi \quad (5.63)$$

Следовательно, формула (5.57) переходит в равенство

$$p = (N_1 / N)^\chi \exp(-\beta \varepsilon_p) \quad (5.64)$$

При значительном превышении тепловой энергии частицы над ее парциальной энергией ($\varepsilon_p \ll \theta$) вероятность того, что наугад выбранная ячейка не занята частицами, близка к единице и равна

$$p = (N_1 / N)^\chi \quad (5.65)$$

Следовательно, возникновение ассоциатов снижает вероятность ухода молекулы (атома) из выбранной ячейки и увеличивает вероятность обнаружения частиц в данной ячейке.

§ 4. Континуально-дискретная модель многокомпонентной системы

Введение в рассмотрение вакансий позволяет разделить агрегатные состояния вещества: 1) $N_p \ll N_0$ – разреженный (совершенный, идеальный) газ; 2) $N_p < N_0$ – реальный газ; 3) $N_p \sim N_0$ – жидкость; 4) $N_p > N_0$ – твердое тело; 5) $N_p \gg N_0$ – практически идеальный кристалл ($N_p = \sum_{i=1}^m N_i$ – число частиц, $N = N_p + N_0$ – общее число ячеек). Приведенная классификация фазовых состояний вещества указывает на наличие ближнего и дальнего порядка в системе “частицы + вакансии”. Ближний порядок, образующийся при фазовых пе-

реходах второго рода, будет рассмотрен в § 3 (пункт 2) главы 6. В приложении 4 показана возможность появления дальнего порядка в системе “частицы + вакансии”, что соответствует наличию фазовых переходов II рода. Перечисленный реестр агрегатных состояний чистого вещества является следствием взаимодействия частиц, наличия условия плотной упаковки (5.13) и закона распределения вакансий (см. (6.5)).

Взаимодействие частиц может быть описано разными потенциалами в зависимости от внутреннего устройства системы и самих частиц [272]. При этом существенными признаками потенциалов являются наличие областей отталкивания и притяжения. Отталкивание частиц заметно проявляется на малых расстояниях и приводит при построении феноменологической модели изолированной системы к необходимости введения парциального объема ω_i частицы сорта i (“твердой сферы”), что приводит к ограничению локальной плотности $n_i \leq \omega_i^{-1}$ частиц сорта i . Таким образом, элемент объема ω_i исключается из общего объема системы для размещения другой частицей того или другого сорта. Введение парциальных объемов частиц разбивает объем системы V на различающиеся ячейки (типа Вигнера-Зейтца [5]) с объемами ω_i . За счет теплового движения частиц часть ячеек остается свободной (“энтропийный эффект” взаимодействующих, неточечных частиц), т.е. в системе присутствуют пустые ячейки с объемами ω_{0i} . Введение вакансий для каждого сорта частиц при термодинамическом подходе является излишним. Незаполненную частицами область пространства можно разбить на ячейки с парциальными объемами ω_0 , число которых N_0 . Заполненность объема системы частицами и вакансиями отображено в условии плотной упаковки (5.13), появление которого обусловлено короткодействующей частью потенциала взаимодействия (*неточечность частиц*). При фиксированных значениях внешних параметров изменение объема системы связано с вариацией количества частиц и вакансий. Постоянство числа частиц (закрытая система) приводит к тому, что изменение объема системы определяется изменением числа вакансий. Таким образом, вариации термодинамических функций по переменным N_i ($i \neq 0$) и V для закрытых систем должна осуществляться с учетом формулы (5.13). Вторым важным моментом является тот факт, что при равенстве всех парциальных объемов частиц и вакансий, их распределение происходит по геометрически правильной решетке.

Взаимодействия частиц приводят к фазовым равновесиям, расслоению газовых смесей, спинодальному распаду твердых растворов и другим кооперативным явлениям, которые проявляются в молекулярных растворах. Притяжение частиц в первом приближении можно описать с помощью парного потенциала взаимодействия. Он определяет основной вклад во внутреннюю

энергию системы. Реальный парный потенциал взаимодействия заменим на эффективный псевдопотенциал взаимодействия элементарных объемов для того, чтобы не учитывать в явном виде геометрическое строение решетки, а также конфигурации распределения ближайших соседей (рис. 26).

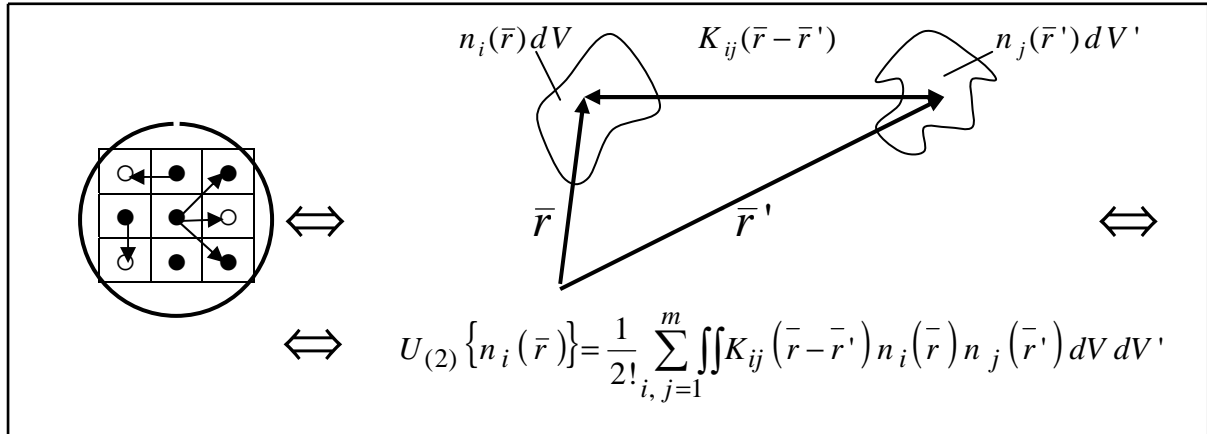


Рис. 26. Введение эффективного взаимодействия элементарных объемов

Усредняя по объему системы совокупность допустимых межчастичных взаимодействий (Ван дер Ваальсовское, Леннард-Джонсовское и др.), получим эффективный потенциал взаимодействия. Введение эффективного потенциала взаимодействий частиц позволяет не выделять отдельные составляющие реального потенциала и не выяснять физическую суть совокупного действия частиц друг на друга. Существование двухкомпонентных систем с переменной энтальпией смешения указывает на необходимость учета многочастичного характера взаимодействий.

Основными допущениями данного теоретического построения являются следующие предположения:

- 1) система находится в (локальном) термодинамическом равновесии;
- 2) наличие “свободного” объема обусловлено межчастичными взаимодействиями;
- 3) объем m -компонентной системы разбивается на ячейки $m+1$ сортов, в каждой из которых располагается либо одна частица сорта i (число частиц N_i , парциальный объем ячейки ω_i), либо вакансии (число вакантных мест в решетке равно N_0 , объем пустой ячейки равен ω_0), т.е. число “ассоциатов” в системе пренебрежимо мало по сравнению с числом “мономеров” ($\chi \approx 0$);
- 4) объемы ячеек не зависят от макроскопических характеристик системы;
- 5) ячейки образуют произвольную геометрическую решетку, структура которой явным образом не учитывается;
- 6) идеальные вакансии (не взаимодействуют ни между собой, ни с час-

тицами) дают вклад только в энтропию и объем системы;

7) межчастичные взаимодействия (многочастичные и нелокальные) определяют парциальную энергию ε_i частиц сорта i (возможность перемещения частиц по ячейкам);

8) парциальная энергия частиц сорта i зависит от температуры и плотности частиц, но не вакансий;

9) размещение частиц по ячейкам имеет вид распределения Бернулли. Перечисленные предположения показывают, что гипотеза Френкеля о “кристаллоподобности” вещества осуществляется в рамках модели с произвольной решеткой, по которой распределены идеальные вакансии и взаимодействующие частицы.

Если в качестве аргументов выбрать объем системы V , температуру T и число частиц в системе N_i , то термодинамической функцией, определяющей состояние системы, будет свободная энергия

$$F = -\theta \ln W, \quad (5.66)$$

где $\theta = k_B T$, W – большая статистическая сумма. Будем считать, что конфигурация размещения частиц с парциальной энергией ε_i ($\varepsilon_0 = 0$ – для вакансий в силу их идеальности) по ячейкам системы при фиксированных значениях температуры, давления и химических потенциалов компонентов не изменяется от опыта к опыту. Вероятность отсутствия частицы в ячейке сорта i определим формулой $p_i = \zeta_i \exp(-\beta \varepsilon_i)$. Действительно, при увеличении парциальной энергии частицы по сравнению с ее тепловой энергией вероятность p_i стремится к нулю. Следовательно, вероятность обнаружения частицы в выделенной ячейке равна $q_i = 1 - p_i$. С учетом тождественности частиц одного вида получим для большой статистической суммы выражение, являющееся распределением Бернулли [100]:

$$W = \frac{N!}{N_0!} \prod_{i=1}^m \frac{(p_i)^{N_i} (q_i)^{N-N_i}}{N_i!}, \quad (5.67)$$

Согласно (5.66) и (5.67) и с учетом формулы Стирлинга $N! \approx (N e^{-1})^N$ (трансцендентное число $e = 2,7182 \dots$) свободная энергия системы задается выражением

$$F = \sum_{i=1}^m \tilde{\varepsilon}_i N_i + \theta \sum_{i=0}^m N_i \ln(N_i / N) - \theta \sum_{i=1}^m (N - N_i) \ln(1 - \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_i)), \quad (5.68)$$

где $\tilde{\varepsilon}_i = \varepsilon_i - \theta \ln \zeta_i$ ($i = 1 \div m$, для вакансий $\varepsilon_0 = 0$, $\zeta_0 = 1$), т.е. парциальная энергия частиц зависит от плотности частиц и температуры. Сравнивая (5.68) с классической формулой (5.7), найдем, что первая сумма определяет внутреннюю энергию, вторая и третья суммы – произведение температуры на энтропию взаимодействующих частиц.

Введем новую парциальную характеристику ϵ_i согласно формуле

$$\epsilon_i = -\theta \ln(1 - \exp(-\beta \tilde{\epsilon}_i)), \quad (5.69)$$

которую будем называть *динамической* парциальной энергией частиц сорта i . При изменении парциальной энергии $\tilde{\epsilon}_i$ частиц сорта i от нуля до бесконечности их динамическая энергия ϵ_i изменяется от бесконечности до нуля. Если $\tilde{\epsilon}_i$ и ϵ_i являются монотонными функциями температуры, то можно утверждать существование единственной температуры T_h , при которой парциальная и динамическая парциальные энергии совпадают ($\epsilon_i = \tilde{\epsilon}_i = u_{ih}$):

$$T_{ih} = \frac{u_{ih}}{k_B \ln 2}. \quad (5.70)$$

Формула (5.70) определяет температуру, при которой в веществе i проявляется тенденция к хаотизации ($T > T_{ih}$) или упорядочению ($T < T_{ih}$).

По виду свободная энергия, определяемая формулой (5.68), соответствует свободной энергии твердого тела (см. стр. 158 работы [67]) для случая, когда парциальная энергия частицы вида i определяется ее колебаниями в окрестности узла решетки. Если в положении термодинамического равновесия все частицы колеблются вблизи центров ячеек (статическое положение равновесия), то парциальная энергия частицы значительно превышает ее тепловую энергию ($\tilde{\epsilon}_i \gg \theta$ ($\epsilon_i \ll \theta$)). Отсюда следует, что в любой решеточной модели последней суммой в формуле (5.68) пренебрегают. Таким образом, в этом приближении модель дает для свободной энергии системы выражение

$$F = \sum_{i=1}^m \tilde{\epsilon}_i N_i + \theta \sum_{i=0}^m N_i \ln(N_i / N), \quad (5.71)$$

Формула (5.71) определяет свободную энергию системы в приближении решеточной модели [238].

“Газоподобные” (континуальные, непрерывные) модели имеют место в том случае, когда парциальная энергия частиц гораздо меньше их тепловой энергии (при выполнении условия $\tilde{\epsilon}_i \ll \theta$ ($\epsilon_i \gg \theta$)). В непрерывных моделях термодинамическое равновесие следует понимать, как динамическое состояние системы, при котором не нарушаются условия равновесия (случай хаотического перераспределения частиц в системе). Свободная энергия определяется формулой

$$F = \sum_{i=1}^m \epsilon_i (N - N_i) + \theta \sum_{i=0}^m N_i \ln(N_i / N), \quad (5.72)$$

где $\epsilon_i \equiv -\theta \ln(\beta \tilde{\epsilon}_i)$. Ниже будет показано, что уравнение состояния чистого вещества имеет один и тот же структурный вид вне зависимости от используемой модели.

Проведенное исследование показывает, что данное теоретическое построение объединяет два вида моделей, что позволяет рассматривать агрегатные состояния вещества с единой точки зрения. Другими словами, континуально-решеточная модель учитывает как “газоподобность”, так и “квазикристалличность” вещества. С целью выявления связи непрерывно-решеточной модели с другими теоретическими построениями рассмотрим уравнение состояния чистого вещества.

§ 5. Термодинамические функции состояния чистого вещества

Согласно формуле (5.68) свободная энергия чистого вещества равна

$$F = \tilde{\varepsilon}_1 N_1 + \theta (N_0 \ln(N_0/N) + N_1 \ln(N_1/N)) - \theta N_0 \ln(1 - \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_1)). \quad (5.73)$$

Переходя к мольной доле частиц $x = (\omega_1 N_1)/V$ и учитывая соотношение (5.13), перепишем (5.73) в виде

$$f = \frac{F}{V} = \omega_0^{-1} \left[x \xi + \theta \left\{ (1-x) \ln \left(\frac{1-x}{1+(\lambda-1)x} \right) + \lambda x \ln \left(\frac{\lambda x}{1+(\lambda-1)x} \right) \right\} \right], \quad (5.74)$$

где $\xi = \lambda \tilde{\varepsilon}_1 + \varepsilon_1 (1-x)/x$, $\varepsilon_1 = -\theta \ln(1 - \exp(-\beta \tilde{\varepsilon}_1))$, $\lambda = \omega_0/\omega_1$ – отношение объемов вакансии и частицы, которые будем полагать независимыми от давления, температуры и числа частиц. Уравнение состояния вещества (с учетом термодинамического определения $P = -(\partial F/\partial V)_{N_1, T} = x^2 (\partial(f/x)/\partial x)_{N_1, T}$) задается равенством

$$P = \theta (\alpha + x^2 q) / \omega_0, \quad (5.75)$$

где $\alpha = \ln((1+\nu x)/(1-x))$ – функция, связанная с конфигурациями распределения частиц, параметр $\nu = \lambda - 1$, $q = \beta(\partial \xi/\partial x)$ – функция взаимодействия. Уравнение состояния чистого вещества (5.75) показывает, что для континуальных и решеточных моделей вид уравнения состояния не изменяется, а меняется вид функции взаимодействия. Таким образом, уравнение (5.75) показывает, что бесструктурные континуальные и решеточные модели приводят к одному и тому же уравнению состояния чистого вещества. В случае постоянства функции взаимодействия ($q = -\frac{\omega_0 a}{\omega_1^2 N_1^2 \theta}$) уравнение (5.75) переходит в уравнение

“решеточного” газа [12, 13]. Если мольная доля частиц мала по сравнению с единицей (конфигурационная функция $\alpha \approx \lambda x/(1-x)$), то уравнение (5.75) преобразуется в уравнение Ван дер Ваальса. Следовательно, модель Ван дер Ваальса является первой моделью, в которой неявным образом был учтен тот факт, что жидкость близка по своим свойствам и к газу, и к твердому телу. Если конфигурационной энтропией системы пренебречь по сравнению с энтропией взаимодействующих частиц ($\alpha = 0$) и функция взаимодействия име-

ет вид $q = \frac{\lambda}{x(1-x)} \exp\left(\frac{ax}{\omega_1 N_1 T}\right)$, то уравнение состояния (5.75) переходит в уравнение Дитеричи (см. также § 1 главы 6).

Химический потенциал частиц согласно определению равен

$$\mu_1 = (\partial F / \partial N_1)_{V,T} = \omega_1 (\partial f / \partial x)_{V,T} = \lambda^{-1} (\xi + xq) + \theta \left[\ln \left(\frac{\lambda x}{1 + \nu x} \right) + \frac{\alpha}{\lambda} \right]. \quad (5.76)$$

Выразим функцию α из (5.75) и подставим в равенство (5.76), получим

$$\mu_1 = P \omega_1 + \theta \ln(\lambda x / (1 + \nu x)) + \lambda^{-1} (\xi + x(1-x)q). \quad (5.77)$$

При равенстве объемов частиц и вакансий соотношение (5.77) переходит в выражение

$$\mu_1 = \mu_{10} + \theta \ln x + \tilde{\xi} + x(1-x)\tilde{q}, \quad (5.78)$$

где $\mu_{10} = P \omega_1$, а $\tilde{\xi}(\tilde{q}) = \xi|_{\lambda=1}(\tilde{q}|_{\lambda=1})$. Для случая малой мольной доли невзаимодействующих частиц формула (5.78) с учетом (5.74) принимает классический вид $\mu_1 = \mu_{10} + \theta \ln(P/P_m)$, где $P_m = \theta/\omega_1$.

Энтродия частиц $S = -(\partial F / \partial T)_{T,N_1} = -V(\partial f / \partial T)_{T,N_1} = S_g + S_\kappa$, где энтропия взаимодействующих частиц $S_g = -(Vx/\omega_0)(\partial \xi / \partial T)_{T,N_1}$, конфигурационная энтропия

$$S_\kappa = -\frac{k_B V}{\omega_0} \left[(1-x) \ln \left(\frac{1-x}{1+\nu x} \right) + \lambda x \ln \left(\frac{\lambda x}{1+\nu x} \right) \right].$$

Для системы с одинаковыми ячейками ($\lambda = 1$) получим: $S_g = 0$ и $S_\kappa = -\frac{k_B V}{\omega_0} [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$. Отметим, что полученная формула для свободной энергии согласуется с классическим выражением $F = -PV + \mu_1 N_1$.

Изучение фазового перехода второго рода на основе уравнения состояния (5.75) связано с исследованием поведения вещества в непосредственной окрестности критической точки. Рассмотрим определение критической точки, установим связь критической сжимаемости вещества с параметрами модели на основе уравнения состояния (5.75).

§ 6. Критическая точка и критическая сжимаемость системы “частицы + вакансии”

Переходя к безразмерному давлению $\xi = \beta P \omega_0$, запишем (5.75) в виде

$$\xi = \alpha + x^2 q, \quad (5.79)$$

при этом сжимаемость чистого вещества $Z = \frac{PV}{N_1 \theta} = \frac{\xi}{\lambda x}$. Так как вид функции

взаимодействий неизвестен, то неизвестны значения ее первой и второй производных в критической точке. Изучение поведения вещества в окрестности

критической точки на основе безразмерного уравнения состояния (5.79) может быть проведено двумя способами: либо разложением неизвестной функции q в ряд Тейлора по малым отклонениям объема системы и температуры от их критических значений или методом последовательного приближения с уточнением определения критической точки и учетом ее устойчивости. Выберем второй способ и в связи с этим вычислим частные производные от (5.79) по мольной доле частиц

$$\begin{aligned}\xi' &= \alpha' + 2xq + x^2 q' \\ \xi'' &= \alpha'' + 2q + 4xq' + x^2 q'' \\ \xi''' &= \alpha''' + 6q' + 6xq'' + x^2 q''' \\ \xi^{IV} &= \alpha^{IV} + 12q'' + 8xq''' + x^2 q^{IV} \\ \xi^V &= \alpha^V + 20q''' + 10xq^{IV} + x^2 q^V \\ &\dots\dots\dots\end{aligned}\tag{5.80}$$

где $\alpha' = \frac{\nu+1}{\eta}$, $\alpha'' = (\nu+1)\frac{\gamma}{\eta}$, $\alpha''' = 2(\nu+1)\frac{\nu\eta+\gamma^2}{\eta}$, $\alpha^{IV} = 6(\nu+1)\frac{\gamma(2\nu\eta+\gamma^2)}{\eta}$, ..., а величины $\eta = (1-x)(1+\nu x)$, $\gamma = 1-\nu(1-2x)$. Рассмотрим различные приближения при определении критической точки.

1. Нулевое приближение. Если критическая точка определяется уравнениями $\xi' = \xi'' = 0$, то для самосогласованности системы уравнений положим $q' = q'' = \dots = 0$ (постоянство функции взаимодействия). Система уравнений принимает вид

$$\begin{cases} \alpha' + 2yq = 0 \\ \alpha'' + 2q = 0 \end{cases}, \tag{5.81}$$

где $y = x_c$ – критическое значение мольной доли частиц. Отсюда находим, что величина $2f = -\alpha''$. Уравнение, связывающее критическое значение мольной доли частиц y с параметром λ , имеет вид

$$\alpha' - \alpha'' y = 0. \tag{5.82}$$

Из уравнения (5.82) найдем, что

$$\lambda = 1 + \frac{1-2y}{y(3y-2)}. \tag{5.83}$$

Так как параметр λ положителен, то критическая мольная доля частиц y изменяется согласно уравнению (5.83) в пределах от $1/3$ до $2/3$, что соответствует данным, полученным в рамках решеточной модели [238]. Критическая сжимаемость вещества в этом случае определяется формулой

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{N_p \theta_c} = \frac{1}{\lambda y} \left[\alpha - \frac{\alpha'' y^2}{2} \right]. \tag{5.84}$$

Экспериментальные значения критической сжимаемости для различных, реальных газов лежат в пределах от 0.21 до 0.31. Этим величинам согласно со-

отношению (5.84) соответствуют значения параметра λ от 6 до 14, которые являются завышенными по отношению к единице. Кроме того, как было показано в [238], уравнение (5.75) адекватно описывает реальные газы до критической точки и плохо отображает свойства жидкой фазы.

2. Первое приближение. Пусть критическая точка определяется уравнениями $\xi' = \xi'' = \xi''' = 0$, для замкнутости системы уравнений положим $q'' = q''' = \dots = 0$. Функция взаимодействия в этом случае является переменной, а система уравнений принимает вид

$$\begin{cases} \alpha' + 2yq + y^2 q' = 0 \\ \alpha'' + 2q + 4yq' = 0 \\ \alpha''' + 6q' = 0 \end{cases} \quad (5.85)$$

Легко показать, что система (5.85) вещественных решений не имеет.

3. Второе приближение. Если критическая точка определяется уравнениями $\xi' = \xi'' = \xi''' = \xi^{IV} = 0$, то замкнутость системы уравнений достигается при выполнении равенств $q''' = q^{IV} = \dots = 0$. Тогда система уравнений принимает вид

$$\begin{cases} \alpha' + 2yq + y^2 q' = 0 \\ \alpha'' + 2q + 4yq' + y^2 q'' = 0 \\ \alpha''' + 6q' + 6yq'' = 0 \\ \alpha^{IV} + 12q'' = 0 \end{cases} \quad (5.86)$$

Следовательно, $q'' = -\frac{\alpha^{IV}}{12}$, $q' = -\frac{\alpha'''}{6} + \frac{\alpha^{IV}y}{12}$, $2q = -\alpha'' + \frac{2\alpha'''}{3}y - \frac{\alpha^{IV}y^2}{4}$, а уравнение для критического значения мольной доли частиц y имеет вид

$$\alpha' - \alpha''y + \frac{\alpha'''}{2}y^2 - \frac{\alpha^{IV}}{3!}y^3 = 0, \quad (5.87)$$

которое отвечает кубическому уравнению относительно величины $t = \nu y$

$$a_3 t^3 + a_2 t^2 + a_1 t + a_0 = 0, \quad (5.88)$$

Вещественный корень уравнения (5.88) определяет параметр λ :

$$\lambda = 1 + \frac{\sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{D}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{D}} - \frac{b}{3a}}{y}, \quad (5.89)$$

здесь $D = \left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3$, $q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a}$, $p = \frac{3ac - b^2}{3a^2}$, $a = 10y^3 - 20y^2 + 15y - 4$,

$b = 20y^3 - 35y^2 + 24y - 6$, $c = 15y^3 - 24y^2 + 16y - 4$, $d = 4y^3 - 6y^2 + 4y - 1$.

Для указанного выше промежутка изменения критической сжимаемости реальных газов, которая в этом случае определяется формулой

$$Z_c = \frac{1}{\lambda y} \left[\alpha - \frac{\alpha'' y^2}{2} + \frac{\alpha''' y^3}{3} - \frac{\alpha^{IV} y^4}{8} \right], \quad (5.90)$$

критическая мольная доля частиц согласно (5.90) для реальных газов лежит в пределах от 0.4984 до 0.5002, что близко к значению критической мольной доле частиц в модели Дитеричи. В соответствии с формулами (5.89) и (5.90) значения параметра λ принадлежат интервалу от 0.9747 до 1.0032, т.е. параметр λ близок к единице для всех реальных газов, что соответствует разбиению всего объема системы на ячейки практически одинакового размера.

Отметим, что функция взаимодействия вблизи критической точки имеет вид ряда Тейлора $q = q(y) + q'(y)(x - y) + \frac{q''(y)(x - y)^2}{2}$, значения функции взаимодействия q , а также ее первой и второй производных в критической точке определяются формулами

$$q(y) = -\frac{\alpha''(y)}{2} + \frac{\alpha'''(y)y}{3} - \frac{\alpha^{IV}(y)y^2}{8}, \quad q'(y) = -\frac{\alpha'''(y)}{6} + \frac{\alpha^{IV}(y)y}{12}, \quad q''(y) = -\frac{\alpha^{IV}(y)}{12}.$$

Уравнение состояния вещества в окрестности критической точки имеет вид

$$\xi = \alpha + \frac{Q_{(2)}x^2}{2} + \frac{Q_{(3)}x^3}{3!} + \frac{Q_{(4)}x^4}{4!},$$

здесь параметры $\frac{Q_{(2)}}{2} = q(y) - q'(y)y + \frac{q''(y)y^2}{2}$, $\frac{Q_{(3)}}{3!} = q'(y) - q''(y)y$, $\frac{Q_{(4)}}{4!} = \frac{q''(y)}{2}$, в соответствии с решеточной моделью [238] интерпретируются как параметры, отображающие двух-, трех- и четырехчастичные взаимодействия частиц.

Отметим, что в l -ом приближении уравнение, связывающее критическое значение мольной доли частиц y с параметром λ имеет вид:

$$\sum_{k=0}^{l+1} (-1)^k \frac{\alpha^{(k+1)} y^k}{k!} = 0. \quad (5.91)$$

Из формулы (5.91) следует, что критическая мольная доля частиц определяется в любом приближении отношением парциальных объемов вакансий и частиц. Следовательно, критическая мольная доля частиц обусловлена короткодействующей частью потенциала взаимодействия и объемом вакансии.

Термодинамически равновесное состояние системы можно рассматривать как статическое состояние в том случае, когда частицы колеблются относительно узлов решетки. Если частицы мигрируют по объему системы, то термодинамическое равновесие можно интерпретировать как динамическое состояние системы. Учет подвижности частиц осуществляется путем введения вероятности ухода частицы из наугад выбранной ячейки системы. Вероятность определяется статистическим коэффициентом, учитывающим окружение выделенной ячейки, температурой системы и парциальной энергией компонента. Статистический коэффициент ζ_i связан с возникновением комплексов (ассоциатов, полимеров) из нескольких частиц. Показано, что переход частицы из одной ячейки в другую может приводить к возникновению

ассоциатов, т.е. образование комплексов вполне возможно в любой системе взаимодействующих частиц. Гипотеза о том, что возникновение ассоциатов обусловлено взаимодействием молекул (атомов) позволяет увязать статистический коэффициент с коэффициентом ассоциации.

В результате математической реализации физических ограничений было получено выражение для свободной энергии, которая в оговоренных предельных случаях учитывает “газоподобность” и “квазикристалличность” вещества. Свободная энергия системы стремится к нулю при удалении частиц из ее объема. Анализ проблемы “свободного” объема, порождаемого смешением взаимодействующих неточечных частиц (энтропийный эффект), показывает необходимость введения идеального, дополнительного компонента – вакансий. Парциальные параметры вакансий определяются микроскопическими характеристиками взаимодействующих частиц. Ни между собой, ни с частицами вакансии не взаимодействуют.

Непрерывно-решеточная модель содержит результаты, ранее полученные в рамках других теоретических построений. Это свидетельствует о том, что гипотезы развиваемой модели о физической структуре вещества приемлемы и соответствуют ранее развитым представлениям. Следовательно, непрерывно-решеточная модель является синтетическим продолжением признанных теорий. В рамках непрерывно-решеточной модели удалось доказать, что в бесструктурных и в решеточных моделях уравнение состояния чистого вещества имеет один и тот же структурный вид.

Исследование чистого вещества в окрестности критической точки указывает на необходимость учета многочастичных взаимодействий и переопределения критической точки ввиду неопределенности функции взаимодействий. Переопределение критической точки с учетом многочастичных взаимодействий приводит к тому, что в чистом веществе занятые и пустые ячейки имеют практически одинаковые парциальные объемы.

Для сравнения теоретических результатов с опытными данными надо конкретизировать вид парциальной энергии частиц в рамках ячеечной модели. Эта модель считается наиболее перспективной в отношении адекватного описания термодинамических свойств реальных растворов, т.е. необходимо установить зависимость парциальной энергии компонента от плотности других компонентов, а также от микро- и макроскопических характеристик системы. Дальнейшие исследования будем проводить в рамках решеточной модели, которая считается в научной литературе наиболее перспективной, и в которой будет конкретизирован вид парциальной энергии. В связи с этим в главах 6-8 проведено исследование термокинетических свойств однородных и неоднородных решеточных систем, находящихся в равновесном и локально равновесном состояниях, соответственно.

Глава 6. РЕШЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ

В решеточных моделях парциальная энергия частиц значительно превышает их тепловую энергию, что приводит к игнорированию энтропии взаимодействующих, неточечных частиц. Для сравнения теоретических результатов с экспериментальными данными введем ряд дополнительных гипотез:

1) объемы частиц и вакансий будем считать постоянными параметрами модели;

2) внутренняя энергия системы зависит только от плотностей частиц, но не вакансий;

3) вклад во внутреннюю энергию системы дают не только парные, но и многочастичные взаимодействия частиц;

4) потенциалы взаимодействия определяют центральные силы.

Гипотеза постоянства объемов частиц и вакансий соответствует представлению системы в виде совокупности “твердых шаров”. Потенциалы взаимодействия обуславливают взаимное влияние частиц, расположенных в точке \bar{r}' , на частицы, местоположение которых задается радиус-вектором \bar{r} (в теории регулярных растворов взаимодействие частиц описывается парными потенциалами $K_{ij}(|\bar{r}-\bar{r}'|)$). Кроме того, результаты, полученные в § 5 главы 5, указывают на необходимость учета многочастичных взаимодействий частиц.

В силу того, что в главе 7 будет рассмотрена диффузионная эволюция многокомпонентной системы и ряд транспортных задач, рассмотрим вначале неоднородную m -компонентную систему, которая находится в состоянии локального равновесия. Свободная энергия $F(\bar{r})$ неоднородной равновесной системы имеет вид

$$F(\bar{r}) = U(\bar{r}) - S(\bar{r})T(\bar{r}), \quad (6.1)$$

где $U(\bar{r})$ – внутренняя энергия, $S(\bar{r})$ – энтропия, $T(\bar{r})$ – абсолютная температура по шкале Кельвина. Будем полагать, что внутренняя энергия зависит от пространственных координат опосредованно через плотности частиц, но не вакансий, т.е.

$$U(\bar{r}) = U\{n_1(\bar{r}), n_2(\bar{r}), \dots, n_m(\bar{r})\}. \quad (6.2)$$

Так в работе [135] при исследовании модели твердых сфер с межчастичным потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса равенство (6.2) аппроксимируется формулой $U\{n(\bar{r})\} = \frac{1}{2} \iint \Phi_s(\bar{r}-\bar{r}') n(\bar{r}) n(\bar{r}') dV dV'$, где $\Phi_s(\bar{r}-\bar{r}')$ – потенциал притяжения. Учитывая многочастичные, нелокальные взаимодействия и внешние поля, запишем внутреннюю энергию m -компонентной системы в виде

$$\begin{aligned}
U\{n_i(\bar{r})\} &= \sum_{i=1}^m \int K_i(\bar{r}) n_i(\bar{r}) dV + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m \iint K_{ij}(\bar{r}-\bar{r}') n_i(\bar{r}) n_j(\bar{r}') dV dV' + \\
&+ \frac{1}{3!} \sum_{i,j,l=1}^m \iiint K_{ijl}(\bar{r}-\bar{r}', \bar{r}'-\bar{r}'', \bar{r}''-\bar{r}) n_i(\bar{r}) n_j(\bar{r}') n_l(\bar{r}'') dV dV' dV'' + \dots = \\
&= \sum_{i=1}^m \int \varepsilon_i(\bar{r}) n_i(\bar{r}) dV,
\end{aligned} \tag{6.3}$$

где $K_i(\bar{r})$ – эффективные потенциалы внешних сил, которые обеспечивают наличие ограничительных стенок; $K_{ij}(\bar{r}-\bar{r}')$ – эффективные псевдопотенциалы двухчастичных центральных взаимодействий частицы сорта i , расположенной в точке \bar{r} , и частицы сорта j , которая помещена в точке $\bar{r}' \neq \bar{r}$; параметры $K_{ijl}(\bar{r}-\bar{r}', \bar{r}'-\bar{r}'', \bar{r}''-\bar{r}), \dots$ задают многочастичные взаимодействия. Для обоснования (6.3) рассмотрим взаимодействие двух выделенных малых объемов dV и dV' , содержащих точки \bar{r} и $\bar{r}' \neq \bar{r}$, соответственно. Заметим, что в этих объемах система находится в разных равновесных состояниях. Энергия взаимодействия объемов dV и dV' будет прямо пропорциональна количеству частиц, которые содержатся в бесконечно малых объемах, т.е. величинам $n_i(\bar{r})dV$ и $n_j(\bar{r}')dV'$. Следовательно, энергия парного взаимодействия имеет вид второго слагаемого в формуле (6.3), которая отображает представление парциальной энергии частиц сорта i в виде ряда, учитывающего нелокальный характер взаимодействия частиц в соответствии с предложением Власова [115] $\varepsilon_i(\bar{r}) = K_i(\bar{r}) + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\bar{r}-\bar{r}') n_j(\bar{r}') dV' + \dots$. Формула (6.3) показывает,

что вакансии не дают вклада во внутреннюю энергию системы и не взаимодействуют с частицами (идеальные вакансии). Следовательно, реальные потенциалы взаимодействия заменяются эффективными псевдопотенциалами, которые зависят в общем случае не только от расстояний между частицами, но и от их взаимной ориентации, температуры и других параметров системы.

В силу того, что в любой решеточной модели энтропией взаимодействующих частиц пренебрегают, то конфигурационная энтропия неоднородной системы

$$S = -k_B \sum_{i=0}^m \int n_i(\bar{r}) \ln \left(\frac{n_i(\bar{r})}{n(\bar{r})} \right) dV. \tag{6.4}$$

Движущей силой диффузионного перемещения частиц является градиент отношения химического потенциала компонента к температуре в энергетических единицах. В связи с этим получим выражения для химических потенциалов компонентов неоднородной, локально равновесной, многокомпо-

нентной системы в решеточной модели. Наличие условия плотной упаковки (5.13) указывает на то, что вариацию свободной энергии (6.1) надо производить с учетом этого условия. Из условия плотной упаковки (5.13) следуют очевидные равенства для отношения вариаций плотности вакансий и общей плотности ячеек в системе к плотности частиц

$$\left(\frac{\delta n_0(\bar{r}')}{\delta n_i(\bar{r})} \right)_{n_j(j \neq i), T} = -\frac{\omega_i}{\omega_0} \delta(\bar{r}' - \bar{r}) \text{ и } \left(\frac{\delta n(\bar{r}')}{\delta n_i(\bar{r})} \right)_{n_j(j \neq i), T} = \frac{\omega_0 - \omega_i}{\omega_0} \delta(\bar{r}' - \bar{r}), \quad (6.5)$$

здесь $\delta(\bar{r}' - \bar{r})$ – δ -функция Дирака. Локальные химические потенциалы молекул (атомов) вычислим в виде вариационной производной от свободной энергии (6.1) с учетом формул для внутренней энергии (6.3), энтропии (6.4) и соотношений (6.5):

$$\begin{aligned} \mu_i(\bar{r}) &= \left(\frac{\delta F(\bar{r})}{\delta n_i(\bar{r})} \right)_{n_j(\bar{r})(j \neq i), T} + \int \left(\frac{\delta F(\bar{r})}{\delta n_0(\bar{r}')} \right)_{n_l(\bar{r}')(l \neq 0), T} \left(\frac{\delta n_0(\bar{r}')}{\delta n_i(\bar{r})} \right)_{n_u(\bar{r})(u \neq 0, u \neq i), T} = \\ &= \varphi_i(\bar{r}) + \theta \left\{ \ln \left(\frac{n_i(\bar{r})}{n(\bar{r})} \right) - \frac{\omega_i}{\omega_0} \ln \left(\frac{n_0(\bar{r})}{n(\bar{r})} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (6.6)$$

где функции

$$\begin{aligned} \varphi_i(\bar{r}) &= K_i(\bar{r}) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') n_j(\bar{r}') dV' + \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_{j,l=1}^m \iint K_{ijl}(\bar{r} - \bar{r}', \bar{r}' - \bar{r}'', \bar{r}'' - \bar{r}) n_j(\bar{r}') n_l(\bar{r}'') dV' dV'' + \dots \end{aligned} \quad (6.7)$$

определяются эффективными потенциалами взаимодействия и плотностями частиц. Отметим, что химический потенциал вакансий ($i = 0$) по формуле (6.6) равен нулю. Таким образом, идеальные вакансии влияют на локально равновесное состояние системы через химические потенциалы частиц. Следовательно, можно утверждать, что распределение вакансий в исследуемой системе соответствует их равновесному распределению, несмотря на неоднородность системы в целом.

Локально равновесное состояние системы сохраняется при отсутствии градиентов химических потенциалов, т.е. при постоянных значениях химических потенциалов ($\mu_i(r) = C_i$). Постоянство химических потенциалов определяет распределение частиц. Для чистого вещества неоднородное распределение частиц имеет вид

$$\frac{\lambda x(\bar{r})}{1 + (\lambda - 1)x(\bar{r})} \left(\frac{1 + (\lambda - 1)x(\bar{r})}{1 - x(\bar{r})} \right)^{\lambda - 1} = \exp \left(\frac{C_p - \varphi_p(\bar{r})}{\theta} \right), \quad (6.8)$$

где введены обозначения $\lambda = \omega_0 / \omega_p$ – отношение объемов вакансии и частицы, $x(\bar{r}) = \omega_p n_p(\bar{r})$ – объемная доля частиц, $n_p(\bar{r})$ – плотность частиц в систе-

ме. При $\lambda = 1$ и учете только внешних полей формула (6.8) принимает вид

$$\frac{x(\bar{r})}{1-x(\bar{r})} = \exp\left(\frac{C_p - \varphi_p(\bar{r})}{\theta}\right), \quad (6.9)$$

следовательно, распределение частиц в чистом веществе имеет вид распределения Ферми, которое свидетельствует о том, что выделенная ячейка решетки занята только одной частицей или вакансией. Если мольная доля частиц мала (выполняется неравенство $x(\bar{r}) \ll 1$) и учитываются только парные взаимодействия частиц, то формула (6.9) соответствует данным работ [115, 251], в которых отмечают, что уравнение типа (6.9) определяет условие начала кристаллизации жидкости.

Если система однородна, то плотности частиц не зависят от пространственных координат. Свободная энергия однородной m -компонентной системы в решеточной модели определяется формулой (5.71). Исследуем уравнение состояния; окрестность критической точки; получим уравнение спинодали; изучим тепловые свойства вещества, а также покажем синтетическую связь уравнения состояния системы с уравнениями состояния других моделей.

§ 1. Уравнение состояния среды и его предельные случаи

Для пространственно-однородной системы ($n_i = \text{const}$) свободная энергия принимает вид

$$F = \sum_{i=1}^m Q_i N_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} N_i N_j / V + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,l=1}^m Q_{ijl} N_i N_j N_l / V^2 + \dots + \theta N_0 \ln(N_0 / N) + \theta \sum_{i=1}^m N_i \ln(N_i / N), \quad (6.10)$$

где $Q_i = V^{-1} \int K_i(\bar{r}) dV$, $Q_{ij} = V^{-1} \iint K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') dV dV'$, ... – усредненные по объему системы эффективные потенциалы взаимодействия. В данном параграфе основное внимание уделим уравнению состояния многокомпонентной системы, химическим потенциалам и коэффициентам активности компонентов системы. Уравнение состояния m -компонентной системы, содержащей взаимодействующие частицы, найдем согласно формуле:

$$P = -(\partial F / \partial V)_{N_i (i=1 \div m), T} - (\partial F / \partial N_0)_{N_i (i=1 \div m), T, V} (\partial N_0 / \partial V)_{N_i (i=1 \div m), T}, \quad (6.11)$$

так как при фиксированном числе частиц изменение объема системы V обусловлено изменением числа вакансий. По первой формуле (5.5) имеем

$$(\delta V)_{N_i (i=1 \div m)} = \omega_0 (\delta N_0)_{N_i (i=1 \div m)}. \quad (6.12)$$

Вычисляя производную от свободной энергии (6.10) по объему с учетом (6.11) и (6.12), получим уравнение состояния многокомпонентной системы

$$P = \xi + (\theta / \omega_0) \ln(n / n_0), \quad (6.13)$$

здесь функция $\xi = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} n_i n_j + \frac{2}{3!} \sum_{i,j,l=1}^m Q_{ijl} n_i n_j n_l + \dots$. В силу того, что $n \geq n_0$,

то выполняется неравенство $P \geq \xi$. Формула (6.13) позволяет установить распределение вакансий:

$$n_0 = \frac{n_p}{\exp(\beta(P - \xi)\omega_0) - 1} \quad (6.14)$$

и общего числа ячеек

$$n = \frac{n_p \exp(\beta(P - \xi)\omega_0)}{\exp(\beta(P - \xi)\omega_0) - 1} \quad (6.15)$$

в зависимости от плотности частиц, давления и температуры. С учетом условия плотной упаковки (5.13) получим следующие соотношения, связывающие плотности частиц и вакансий с парциальными характеристиками частиц:

$$n_p = \frac{\exp(\beta(P - \xi)\omega_0) - 1}{\omega_0 + \omega_p [\exp(\beta(P - \xi)\omega_0) - 1]} \quad \text{и} \quad n_0 = \frac{1}{\omega_0 + \omega_p [\exp(\beta(P - \xi)\omega_0) - 1]}. \quad (6.16)$$

Если $P \equiv \xi$, то система “частицы + вакансии” практически не содержит частиц (разреженная фаза). При выполнении условия

$$\exp(\beta(P - \xi)\omega_0) \gg 1 \quad (6.17)$$

вакансии в системе практически отсутствуют (по (6.15) число ячеек стремится к числу частиц – конденсированное состояние вещества) и они распределены по закону Больцмана (согласно формуле (6.14)), при этом плотность частиц $n_p \equiv \omega_p^{-1}$. Этот случай соответствует практически идеальному кристаллу. Формула (6.14) показывает, что вакансии распределяются по закону вида закона Бозе-Эйнштейна, следовательно, им присуща “конденсация” при $P \rightarrow \xi$ и при условии неизменности числа частиц в системе. Этот предельный случай соответствует переходу системы в разреженное состояние (идеальный газ). Таким образом, уравнение состояния (6.13) должно описывать различные агрегатные состояния системы.

При учете только парных взаимодействий и совпадении парциальных объемов всех частиц и вакансий ($\omega_0 = \omega_i = \omega$) уравнение состояния (6.13) переходит в уравнение состояния “решеточного газа” [13]

$$P = 0.5 \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} n_i n_j + \theta \omega^{-1} \ln(V / (V - \omega N_p)) \quad (6.18)$$

Существенное уменьшение парциального объема пустых ячеек (объемы вакансий стремятся к нулю: $\omega_0 \rightarrow 0$) при сохранении величины “свободного” объема (число вакансий становится большим: $N_0 \rightarrow \infty$) и использование пра-

вила Лопиталья для раскрытия неопределенности вида $[0/0]$ переводит уравнение (6.18) в уравнение Ван дер Ваальса для многокомпонентных систем:

$$P = 0.5 \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} n_i n_j + \theta N_p / (V - \omega N_p) . \quad (6.19)$$

или

$$P = - \frac{a}{V^2} + \frac{\theta N_p}{V - b} , \quad (6.20)$$

где параметр взаимодействия $a = -0.5 \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} N_i N_j$, а объем, занятый частицами,

определяется формулой $b = \omega N_p$, величина $V - b$ определяет “свободный объем”. Отметим, что формулу (6.19) можно переписать также в виде:

$$P = \sum_{i=1}^m x_i \left(\frac{\theta n_p}{1 - \frac{b}{V}} + \frac{n_p^2}{2!} \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j \right) , \quad (6.21)$$

где $x_i = N_i / N_p$ – концентрация частиц сорта i , n_p – плотность частиц в системе. Такая форма записи позволяет ввести парциальное давление компонента i и показать, что многокомпонентный газ Ван дер Ваальса удовлетворяет закону Рауля. Нетрудно показать, что учет многочастичных взаимодействий приводит к уравнению Камерлинг-Оннеса (вириальное разложение). Приведенные рассуждения демонстрируют возможность перехода от уравнения (6.13) к уравнению Ван дер Ваальса, применимость уравнения Ван дер Ваальса к исследованию многокомпонентных систем и совместимость предлагаемой модели с широко используемыми уравнениями состояния.

Химические потенциалы компонентов в соответствии с формулой (6.6) равны

$$\mu_i = \varphi_i + \theta \left\{ \ln(n_i / n) - (\omega_i / \omega_0) \ln(n_0 / n) \right\} , \quad (6.22)$$

где $\varphi_i = Q_i + \sum_{j=1}^m Q_{ij} n_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,l=1}^m Q_{ijl} n_j n_l + \dots$. Ниже будет показано, что при определенных ограничениях формула (6.22) позволяет получить формулы теории регулярных растворов, описать диаграммы состояния бинарных растворов по методу Данилова и Каменецкой, а также получить результаты других моделей. Перепишем (6.22) для газовой фазы в виде

$$\mu_i^{(g)} = Q_i + \theta \ln f_i , \quad (6.23)$$

где $f_i = l_i P$ – летучесть (фугитивность), l_i – коэффициент летучести компонента i . В положении термодинамического равновесия химические потенциалы компонентов в газовой фазе и в конденсированном состоянии совпадают:

$$\mu_i^{(g)} = Q_i + \theta \ln f_i = \mu_i^{(k)} = \tilde{Q}_i + \theta \ln a_i, \quad (6.24)$$

где $a_i = x_i \gamma_i$ – активность, x_i – концентрация, γ_i – коэффициент активности компонента i . При экспериментальном изучении растворов выбирают некоторое состояние системы в качестве стандартного состояния (давление P_s и температура T_c). С учетом того факта, что

$$\beta(\tilde{Q}_i - Q_i) = q_i \left((T_{ic}/T) - 1 \right) \quad (6.25)$$

(здесь $q_i = \Delta H_i / (RT_{ic})$ коэффициент, связанный с теплотой ΔH_i фазового перехода, происходящего при температуре T_{ic}), уравнение (6.24) перепишем в виде

$$\ln(P/P_s) = q_i \left((T_{ic}/T) - 1 \right) + \ln(a_i / (l_i P_s)). \quad (6.26)$$

Это уравнение определяет давление насыщенных паров над раствором. Для раствора фугитивность компонента i с учетом формулы (6.22) равна

$$f_i = (n_i/n) (n/n_0)^{\omega_i/\omega_0} \exp(\beta \psi_i), \quad (6.27)$$

$\psi_i = \sum_{j=1}^m Q_{ij} n_j + \frac{1}{2!} \sum_{j,l=1}^m Q_{ijl} n_j n_l + \dots$, $\beta = \theta^{-1}$. В случае чистого вещества формулу (6.27) запишем в виде

$$P/P_s = (n_1/n) (n/n_0)^{\omega_1/\omega_0} \exp(\beta \psi_1), \quad (6.28)$$

где $\psi_1 = Q_{(2)} n_1 + \frac{1}{2!} Q_{(3)} n_1^2 + \dots$, при условии, что коэффициент летучести в (6.26) равен

$$l_D = P_s^{-1} \exp[q((T_c/T) - 1)]. \quad (6.29)$$

При учете только парных взаимодействий и равенстве парциальных объемов частиц и вакансий уравнение (6.29) принимает вид

$$P/P_s = (n_1/n_0) \exp(\beta Q_{(2)} n_1). \quad (6.30)$$

Пусть мольная доля частиц невелика ($x = \omega_1 n_1 \ll 1$, при этом плотность вакансий определим по условию (5.13) формулой $n_0 \cong \omega_0^{-1}$), взаимодействия частиц пренебрежем по сравнению с их тепловой энергией ($Q_{(2)} n_1 \ll \theta$), тогда уравнение (6.30) примет вид

$$P = P_s \omega_0 n_1. \quad (6.31)$$

Сравнивая уравнение (6.31) с уравнением Клапейрона-Менделеева, записанным в виде $P = n_1 \theta$, найдем, что $P_s = \theta / \omega_0$. Уравнение (6.30) принимает вид

$$P = \theta \omega_0^{-1} (n_1/n) (n/n_0)^{\omega_1/\omega_0} \exp(\beta Q_{(2)} n_1), \quad (6.32)$$

Отметим, что при равенстве парциальных объемов частиц и вакансий уравнение (6.32) переходит в уравнение Дитеричи.

В случае, когда не выполняется формула (6.29) давление насыщенных

паров вещества над его конденсированной фазой с учетом определения величины P_s вычисляется по формуле

$$\ln(P/P_s) = q_i \left((T_{ic}/T) - 1 \right) - \ln(T/T_c) + \ln(\gamma \omega_0 / (l_i \theta_c)), \quad (6.33)$$

которая соответствует экспериментальному выражению [59, 155].

Формулы (6.13), (6.22) и (6.23) позволяют определить коэффициент летучести чистого вещества

$$l = \frac{[(n_1/n)(n/n_0)^{\omega_1/\omega_0} \exp(\beta \psi_1)] l_s P_s}{[\xi + (\theta/\omega_0) \ln(n/n_0)] \gamma_s}. \quad (6.34)$$

Далее рассмотрим связь химических потенциалов частиц с давлением. Подставим формулы (6.14) и (6.15) в (6.22), получим следующее соотношение для термодинамически равновесного состояния системы

$$\mu_i = \mu_{0i}(P, T) + \theta \ln x_i + \theta \ln(\exp(\beta(\varphi_i - \omega_i \xi - Q_i))(1 - \exp(-\beta(P - \xi)\omega_0))), \quad (6.35)$$

где $\mu_{0i}(P, T) = Q_i + P \omega_i$ – стандартный химический потенциал частиц сорта i .

Сравнение равенства (6.35) с термодинамическим выражением для химических потенциалов компонентов сорта i (см., например, [9])

$$\mu_i = \mu_{0i}(P, T) + \theta \ln x_i + \theta \ln \gamma_i$$

(γ_i – коэффициенты активности), дает следующее выражение для коэффициентов активности частиц сорта i

$$\gamma_i = \exp(\beta(\varphi_i - \omega_i \xi - Q_i))(1 - \exp(-\beta(P - \xi)\omega_0)). \quad (6.36)$$

Полученное соотношение демонстрирует зависимость коэффициентов активности от концентрации частиц, их плотности, температуры и давления. При выполнении неравенства (6.17) (практически безвакуансионная конденсированная среда) коэффициенты активности по формуле (6.36)

$$\gamma_i = \exp(\beta(\varphi_i - \omega_i \xi - Q_i)) \quad (6.37)$$

и не зависят явным образом от давления. Проведенный анализ показывает синтетическую связь непрерывно-решеточной модели с существующими теоретическими моделями веществ и их растворов. Данное теоретическое построение содержит как частные случаи уравнения состояния газов Клапейрона-Менделеева, Ван дер Ваальса, Дитеричи, Камерлинга-Оннеса и “решеточного газа”. Кроме того, полученные выражения для уравнения состояния и химических потенциалов компонентов указывают на необходимость исследования разреженной и конденсированной фаз.

§ 2. Разреженный газ и конденсированная фаза

Так как двухчастичные взаимодействия частиц дают основной вклад во внутреннюю энергию системы, то изучим предельные случаи уравнений (6.13) и (6.22) в приближении регулярных растворов. Вводя концентрации ком-

понентов $x_i = n_i / n_p$ ($i = 1 \div m$, состав определяется плотностями частиц, но не вакансий) и объемную долю вакансий $z_0 = \omega_0 n_0$, перепишем уравнения (6.13) в виде

$$P = \frac{(1-z_0)^2}{2\omega^2(x)} \sum_{j,l=1}^m Q_{jl} x_j x_l + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{1+(\nu(x)-1)z_0}{\nu(x)z_0} \right), \quad (6.38)$$

здесь $\omega(x) = \sum_{k=1}^m \omega_k x_k$ – эффективный размер частицы раствора, $\nu(x) = \omega(x) / \omega_0$ – отношение эффективных объемов частицы и вакансии. Уравнение (6.22) переходит в уравнение

$$\mu_i = Q_i + \frac{1-z_0}{\omega(x)} \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j + \theta \left\{ \ln \left(\frac{x_i (1-z_0)}{1+(\nu(x)-1)z_0} \right) + \frac{\omega_i}{\omega_0} \ln \left(\frac{1+(\nu(x)-1)z_0}{\nu(x)z_0} \right) \right\}. \quad (6.39)$$

Рассмотрим предельные случаи: а) $1-z_0 \ll 1$ – основная доля объема занята вакансиями (разреженный газ); б) $z_0 \ll 1$ – число вакансий невелико (конденсированная среда).

а) Разложим функции (6.38) и (6.39) по малому параметру $\varepsilon = 1-z_0$. Ограничиваясь линейным членом в формуле (6.38), главным и линейным членами в формуле (6.39), найдем

$$P = \theta \omega^{-1}(x) \varepsilon \quad (6.40)$$

$$\mu_i = Q_i + \frac{\varepsilon}{\omega(x)} \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j + \theta \left\{ \ln \left(\frac{x_i \varepsilon}{\nu(x)} \right) + \frac{\omega(x) + \omega_i - \omega_0}{\omega(x)} \varepsilon \right\}. \quad (6.41)$$

Если подставить в уравнение (6.40) значение малого параметра $\varepsilon = n_p \omega(x)$, то оно переходит в уравнение Менделеева-Клапейрона (уравнение состояния идеального газа). Выражая малый параметр ε из уравнения (6.40) и подставляя его в (6.41), получим

$$\mu_i = \mu_{is}(P, T) + \theta \ln x_i + P \omega(x) \left(1 + \beta \omega^{-1}(x) \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j \right), \quad (6.42)$$

где стандартный химический потенциал $\mu_{is}(P, T) = Q_i + \theta \ln(\beta P \omega_0) + P(\omega_i - \omega_0)$, а коэффициенты активности равны

$$\gamma_i = \exp \left(\beta P \omega(x) \left(1 + \beta \omega^{-1}(x) \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j \right) \right). \quad (6.43)$$

Формула (6.43) показывает зависимость коэффициентов активности компонентов разреженной многокомпонентной системы от состава системы, давления, температуры и микроскопических характеристик частиц. Если взаимодействие частиц пренебрежимо мало по сравнению с их тепловой энергией (выполняется неравенство $\omega^{-1}(x) \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j \ll \theta$) и размеры частиц одинаковы

($\omega_j \equiv \omega_l = \omega_p$, $j \neq l$), то коэффициенты активности компонентов равны между собой и задаются формулой

$$\gamma_i = \exp(\beta P \omega_p). \quad (6.44)$$

Этот эффект приводит к перенормировке стандартного состояния, при этом раствор становится идеальным. Для чистого вещества при совпадении размеров частиц и вакансий ($\omega_p = \omega_0 = \omega$) химический потенциал принимает известный вид

$$\mu(P, T) = Q_p + \theta \ln(\beta P \omega) + P \omega = \mu_0(P, T) + \theta \ln P^*, \quad (6.45)$$

где $P^* = \beta P \omega$ – приведенное давление. Таким образом, непрерывно-решеточная модель демонстрирует известные результаты в приближении идеальных газовых смесей.

б) Если объемная доля вакансий невелика ($z_0 \ll 1$), то система представляет собой совершенный кристалл. Разложим функции (6.38) и (6.39) по малому параметру z_0 ; ограничившись главными членами в указанных формулах, получим

$$P = 0.5 \omega^{-2}(x) \sum_{j,l=1}^m Q_{jl} x_j x_l - (\theta / \omega_0) \ln(v(x) z_0), \quad (6.46)$$

$$\mu_i = Q_i + \omega^{-1}(x) \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j + \theta \{ \ln x_i - (\omega_i / \omega_0) \ln(v(x) z_0) \}. \quad (6.47)$$

Из уравнения (6.46) находим, что $(\theta / \omega_0) \ln(v(x) z_0) = 0.5 \omega^{-2}(x) \sum_{j,l=1}^m Q_{jl} x_j x_l - P$. Подставив эту величину в уравнение (6.47), получим

$$\mu_i = \mu_{is}(P, T) + \theta \ln x_i + \omega^{-1}(x) \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j - 0.5 \omega_i \omega^{-2}(x) \sum_{j,l=1}^m Q_{jl} x_j x_l, \quad (6.48)$$

здесь стандартное значение химического потенциала $\mu_{is}(P, T) = Q_i + P \omega_i$. Следовательно, коэффициент активности частиц сорта i в почти совершенном кристалле определяется равенством

$$\gamma_i = \exp \left(\beta \left(\omega^{-1}(x) \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j - 0.5 \omega_i \omega^{-2}(x) \sum_{j,l=1}^m Q_{jl} x_j x_l \right) \right), \quad (6.49)$$

не зависит от давления и определяется составом, температурой и микроскопическими характеристиками частиц.

Если все частицы и вакансии имеют одинаковый парциальный объем ω , тогда уравнение состояния совершенного кристалла имеет вид

$$P = 0.5 Q_{(2)} n_p^2 - \theta \omega^{-1} \ln(\omega n_0), \quad (6.50)$$

где $Q_{(2)}$ – характеристика парных взаимодействий, отнесенная к единице объема. Так как этот параметр описывает притяжение, то его величина отри-

цательна. При сохранении объема системы существует температура, при которой $P = 0$:

$$\theta_s = \frac{Q_{(2)} \omega n_p^2}{2 \ln(\omega n_0)}. \quad (6.51)$$

Такой эффект возможен только при снижении температуры, так как увеличение температуры приводит к сильным отклонениям частиц от равновесных положений, а затем и к уходу от этого положения. Таким образом, эффект “обнуления внешнего давления” возможен только при снижении температуры. При понижении температуры возникают отрицательные давления, которые соответствуют расширению тела.

§ 3. Уравнение состояния и тепловые свойства вещества

Ниже предпринято исследование поведения чистого вещества в окрестности критической точки для выяснения роли многочастичных взаимодействий и необходимости их учета в уравнении состояния вещества. Полагая $m = 1$, получим из (6.13) уравнение состояния чистого вещества, которое является уравнением состояния псевдобинарной системы, состоящей из частиц и вакансий, а из уравнения (6.22) – химический потенциал частиц.

3.1. Псевдобинарный раствор частиц и вакансий

Уравнение состояния чистого вещества в рамках решеточной модели имеет вид

$$P = \frac{1}{2} Q_{(2)} n_p^2 + \frac{1}{3} Q_{(3)} n_p^3 + \dots + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{1 + (\omega_0 - \omega_p) n_p}{1 - \omega_p n_p} \right), \quad (6.52)$$

где параметры $Q_{(2)}$, $Q_{(3)}$, ... определяют двух-, трех-, ...-частичные взаимодействия частиц; n_p – плотность частиц в системе. Химический потенциал частиц равен

$$\mu_p = Q_p + Q_{(2)} n_p + \dots + \theta \left\{ \ln \left(\frac{\omega_0 n_p}{1 + (\omega_0 - \omega_p) n_p} \right) - \frac{\omega_p}{\omega_0} \ln \left(\frac{1 - \omega_p n_p}{1 + (\omega_0 - \omega_p) n_p} \right) \right\}, \quad (6.53)$$

Введем обозначения $y = \omega_p n_p$ – мольная доля частиц, $\lambda = \omega_0 / \omega_p$ – отношение парциальных объемов вакансии и частицы, параметры двух-, трех-, ...-частичных взаимодействий: $G_{(2)} = Q_{(2)} / \omega_p^2$, $G_{(3)} = Q_{(3)} / \omega_p^3$, ... Выражая последнее слагаемое уравнения (6.52) через давление и подставляя полученное выражение в формулу (6.53) с учетом введенных обозначений, найдем уравнение состояния чистого вещества (для простоты записи ограничимся трехчастичными взаимодействиями)

$$P = \frac{1}{2} G_{(2)} y^2 + \frac{1}{3} G_{(3)} y^3 + \frac{\theta}{\omega_0} \ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y}{1 - y} \right), \quad (6.54)$$

и химический потенциал частиц

$$\mu_p = \mu_0(P, T) + A_1 y + \frac{1}{2} A_2 y^2 + \frac{1}{3} A_3 y^3 + \theta \ln \left(\frac{\lambda y}{1 + (\lambda - 1)y} \right), \quad (6.55)$$

где $\mu_0(P, T) = Q_p + P \omega_p$, $A_1 = G_{(2)} \omega_p$, $A_2 = (G_{(3)} - G_{(2)}) \omega_p$, $A_3 = -G_{(3)} \omega_p$.

В силу соотношения Дюгема-Гиббса (5.2) локально равновесное состояние будет устойчивым при выполнении неравенства $(\partial \mu_p / \partial N_p)_{P, T} \geq 0$, которое эквивалентно условию

$$\left(\frac{\partial \mu_p}{\partial y} \right)_{P, T} = A_1 + A_2 y + A_3 y^2 + \frac{\theta}{y(1 + (\lambda - 1)y)} \geq 0. \quad (6.56)$$

Из неравенства (6.56) видно, что при температурах выше критической температуры θ_c ($\theta \geq \theta_c$) фаза будет устойчивой, а при выполнении неравенства $\theta < \theta_c$ — неустойчивой. Так как равенство в (6.56) достигается при критической температуре θ_c и критическом составе системы y_c , то критическая температура

$$\theta_c = - (A_1 + A_2 y_c + A_3 y_c^2) y_c (1 + (\lambda - 1) y_c). \quad (6.57)$$

Следовательно, ниже критической температуры равенство (6.56) определяет кривую абсолютной неустойчивости фазы (спинодаль), т. е. при $\theta < \theta_c$ спинодаль будет описываться уравнением

$$\theta = - (A_1 + A_2 y + A_3 y^2) y (1 + (\lambda - 1) y). \quad (6.58)$$

Таким образом, система частиц, уравнение состояния которой определяется уравнением (6.54), имеет критическую точку. Из формулы (6.58) видно, что *асимметричность спинодали* определяется многочастичными взаимодействиями и различием парциальных объемов частиц.

В соответствии с термодинамическим определением критической точки

$$(\partial P / \partial V)_{T=T_c} = (\partial^2 P / \partial V^2)_{T=T_c} = 0. \quad (6.59)$$

Тождественными к (6.59) являются равенства

$$(\partial P / \partial y)_{T=T_c} = (\partial^2 P / \partial y^2)_{T=T_c} = 0 \quad (6.60)$$

в виду очевидного неравенства $(\partial y / \partial V)_{T=T_c} \neq 0$. Легко проверить, что

$$y (\partial \mu_p / \partial y)_T = (1 - y) (\partial (P \omega_p) / \partial y)_T. \quad (6.61)$$

Продифференцируем равенство (4.3.9) по переменной y , получим

$$(\partial \mu_p / \partial y)_T + y (\partial^2 \mu_p / \partial y^2)_T = - (\partial (P \omega_p) / \partial y)_T + (1 - y) (\partial^2 (P \omega_p) / \partial y^2)_T. \quad (6.62)$$

Из (6.61) и (6.62) видно, что в критической точке выполняются равенства

$$(\partial \mu_p / \partial y)_{T=T_c} = (\partial^2 \mu_p / \partial y^2)_{T=T_c} = 0, \quad (6.63)$$

которые выше критической точки определяют устойчивость чистых веществ по отношению к бесконечно малым флуктуациям и стационарность неоднородного распределения по отношению к диффузии.

Для получения явных зависимостей ограничимся в уравнении состояния (6.54) только двухчастичными взаимодействиями. Исходя из (6.60), получим систему уравнений, с помощью которой определим критические значения мольной доли частиц и температуры:

$$\begin{cases} A_1 y_c + \frac{\theta_c}{(1-y_c)(1+(\lambda-1)y_c)} = 0 \\ A_1 + \theta_c \frac{2-\lambda+2(\lambda-1)y_c}{((1-y_c)(1+(\lambda-1)y_c))^2} = 0 \end{cases} \quad (6.64)$$

Из системы уравнений (6.64) следует, что критическая мольная доля частиц определяется параметром λ согласно формуле

$$y_c = \left[2 - \lambda + \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1} \right]^{-1}. \quad (6.65)$$

Функция $y_c(\lambda)$ монотонно возрастает для всех положительных значений параметра λ . Критическая мольная доля частиц y_c принадлежит интервалу от $1/3$ до $2/3$, что согласуется с данными, полученными в § 6 главы 5, т.е. критическая плотность n_c веществ изменяется в интервале от $1/(3\omega_p)$ до $2/(3\omega_p)$.

Критическая сжимаемость веществ $Z_c = P_c/(n_{1c}\theta_c)$ тоже определяется параметром λ и равна

$$Z_c(\lambda) = \frac{2-\lambda+\sqrt{\lambda^2-\lambda+1}}{\lambda} \left\{ \ln\left(\lambda+\sqrt{\lambda^2-\lambda+1}\right) + \frac{2-\lambda-2\sqrt{\lambda^2-\lambda+1}}{2\lambda} \right\} \quad (6.66)$$

Схематичное поведение этой функции от аргумента λ показано на рис. 27. Наибольшего значения критическая сжимаемость $Z_c(\lambda)$ достигает при значении параметра $\lambda_g \cong 1.64$. При изменении отношения парциальных объемов вакансии и частиц от нуля до λ_g критическая сжимаемость $Z_c(\lambda)$ возрастает от значения $Z_c(+0) = 0,375$ до величины $Z_c(\lambda_g) \cong 0,392$. При дальнейшем увеличении параметра λ функция монотонно и медленно убывает, приближаясь к нулю по закону $Z_c(\lambda) \sim 1.5\lambda^{-1} \ln \lambda$. Следовательно, критическая сжимаемость вещества положительна, определяется отношением парциальных объемов вакансии и частицы, $Z_c(\lambda) \leq 0,392$ и стремится к нулю при неограниченном возрастании параметра λ . Известные из опыта значения $Z_c < Z_g$. В силу того, что экспериментальные значения коэффициента критической сжимаемости лежат в интервале от 0.21 до 0.31, то такой промежуток соответствует значениям параметра λ в пределах от 6 до 14. Такие большие значения параметра λ указывают на возможность хорошо описывать только реальный газ

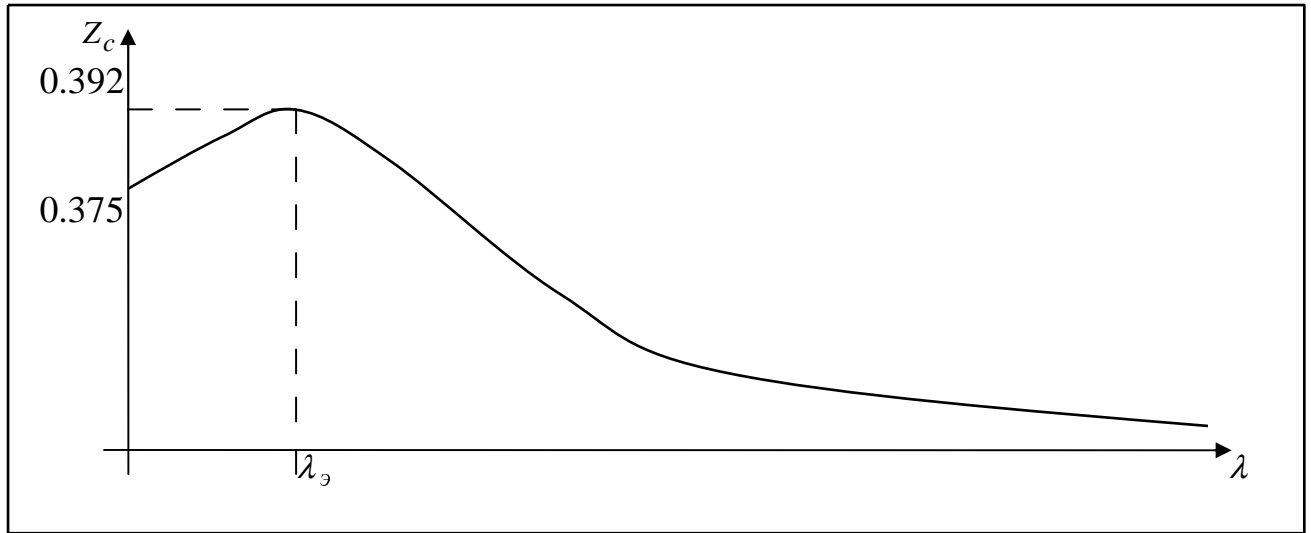


Рис. 27. Поведение критического коэффициента сжимаемости Z_c в зависимости от значения параметра λ

(вплоть до критической точки), но не жидкость, для которой значения параметра λ должны быть ниже. В табл. 1 приведены критические характеристики веществ и параметры теоретической модели. Из табл. 1 видно, что параметр парных взаимодействий $-Q_{(2)}/(k_B \omega_p) \sim (0.5-1)T_c$, что дает возможность оценивать этот параметр по критической температуре.

Таблица 1.

Критические характеристики веществ [273] и параметры модели

Вещество	P_c , бар	$v_c \cdot 10^3$ м ³ /кг	T_c , К	Z_c	λ	y_c	$-\frac{Q_{(2)}}{k_B \omega_p}$
Азот, N_2	33.96	3.289	126.25	0.298	6.654	0.648	118.68
Аммиак, NH_3	112.9	4.255	405.55	0.243	10.54	0.651	248.45
Аргон, Ar	50.00	1.866	150.86	0.297	6.702	0.641	140.88
Бензол, C_6H_6	49.24	3.289	562.60	0.271	8.377	0.646	426.64
Вода, H_2O	221.2	3.147	647.27	0.233	11.43	0.652	366.33
Двуокись углерода, CO_2	73.82	2.136	304.19	0.275	8.106	0.646	237.90
Кислород, O_2	50.90	2.464	154.77	0.312	5.900	0.637	162.35
Ксенон, Xe	58.30	0.909	289.74	0.289	7.193	0.643	396.74
Метан, CH_4	46.41	6.173	190.55	0.290	7.154	0.643	262.81
Хлор, Cl	77.10	1.745	417.15	0.275	8.060	0.645	328.05
Фреон-40, CH_3Cl	66.72	2.700	416.25	0.263	8.921	0.647	296.41

В табл. 2 приведены экспериментальные данные и теоретические значения давления для газообразного азота (для других веществ данные приведены в приложении 1). Расхождение теоретических и экспериментальных

Таблица 2.

Сравнение опытных $P_{\text{эсп.}}$ [273] и теоретических $P_{\text{теор.}}$ значений давления для газообразного азота

T, K	$v_{\text{ж}} \cdot 10^3$ $\frac{м^3}{кг}$	$v_{\text{г}} \cdot 10^3$ $\frac{м^3}{кг}$	$P_{\text{эсп.}}$, бар	$P_{\text{теор.}}$, бар
70,00	1.193	552.600	0.39	0.39
85,00	1.297	101.700	2.29	2.33
105,00	1.514	22.230	10.83	11.00
115,00	1.714	11.470	19.40	19.46
125,00	2.324	5.016	32.05	31.85
126,25	3.289	3.289	33.96	33.96

данных для жидкого азота связаны либо с неприменимостью уравнения состояния для жидкости, либо с необходимостью учитывать многочастичные взаимодействия, приводящие к сильным ориентационным эффектам в жидкости. Расчетные данные для других газов из табл. 1 приведены в приложении 1. Сравнение экспериментальных данных и теоретических расчетов показывает, что погрешность расчета давления в газовой фазе по предлагаемому уравнению состояния не превышает $2 \div 5\%$, что лежит в пределах экспериментальной погрешности. На рис. 28 приведены изотермы ксенона при различных температурах. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показывает, что при малых давлениях наблюдается хорошее согласие теории с экспериментом, а при высоких давлениях непрерывно-решеточная модель в приближении регулярных растворов дает качественно верную картину поведения реального газа. Предложенная модель в приближении парных взаимодействий (*регулярный газ*) адекватно отображает газовую фазу чистых веществ и плохо описывает жидкое состояние вещества, что указывает на *необходимость учета многочастичных взаимодействий* для адекватного описания тепловых явлений в конденсированной фазе.

В заключение отметим, что система уравнений (6.64) и уравнение состояния регулярного газа содержит три параметра: $Q_{(2)}$, ω_0 и ω_p . Вследствие этого вещества, которые описываются таким уравнением состояния, не являются термодинамически подобными веществами [274]. Закон соответственных состояний имеет место или при равенстве параметров λ , или при равенстве коэффициентов критической сжимаемости Z_c , причем первое условие является необходимым и достаточным, а второе – только необходимым. Равенство параметров λ приводит для подобных веществ к совпадению критических мольных долей частиц, отношений параметров эффективных парных взаимодействий к температуре и критических сжимаемостей Z_c . В этой связи исследуем в пункте 3.2 поведение двух равновесных фаз в ок-

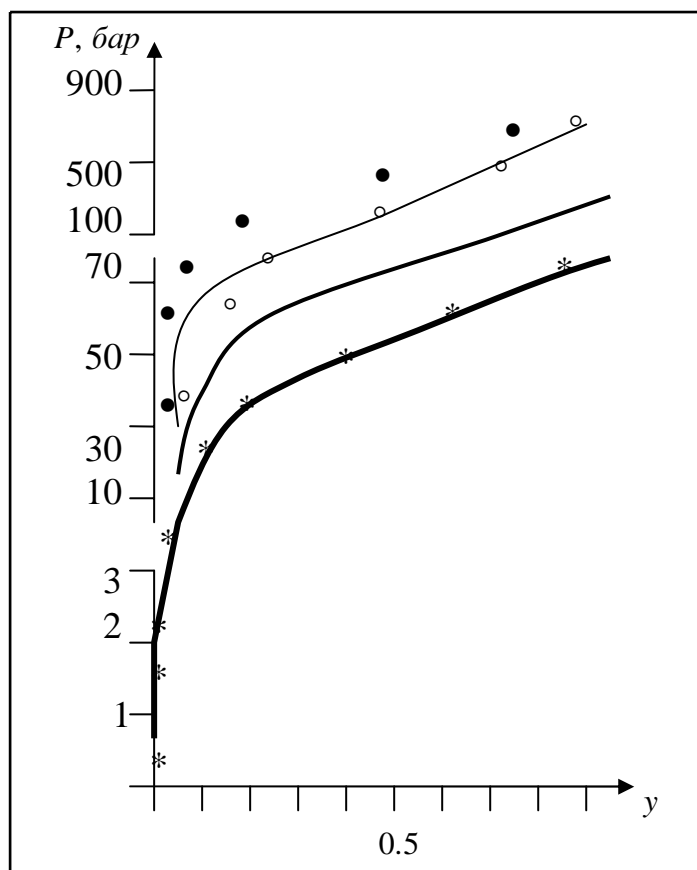


Рис. 28. Изотермы ксенона при различных температурах (* – 300 K; ° – 700 K; • – 1100 K; данные взяты из [273])

рестности критической точки.

3.2. Критический индекс параметра порядка

Равновесное, устойчивое, гетерогенное состояние системы характеризуется неизменностью по отношению к конечным флуктуациям. Кривая устойчивости системы по отношению к конечным флуктуациям называется *бинодалью*. Метастабильные состояния системы (переохлажденный пар, перегретая жидкость и т.п.) определяются неустойчивостью системы по отношению к конечным и устойчивостью по отношению к бесконечно малым флуктуациям. На диаграмме состояния чистого вещества такие состояния отделяются от устойчивых состояний системы бинодалью и кривой абсолютной неустойчивости (кривой метастабильности, *спинодалью*, рис. 29).

Состояние системы под спинодалью неустойчиво и она распадается на две фазы. Экстремальная точка бинодали называется *критической точкой фазового перехода*. Математически критическая точка определяется одновременным равенством нулю первой и второй производных от давления по объему системы при критической температуре. Если рассматривать крити-

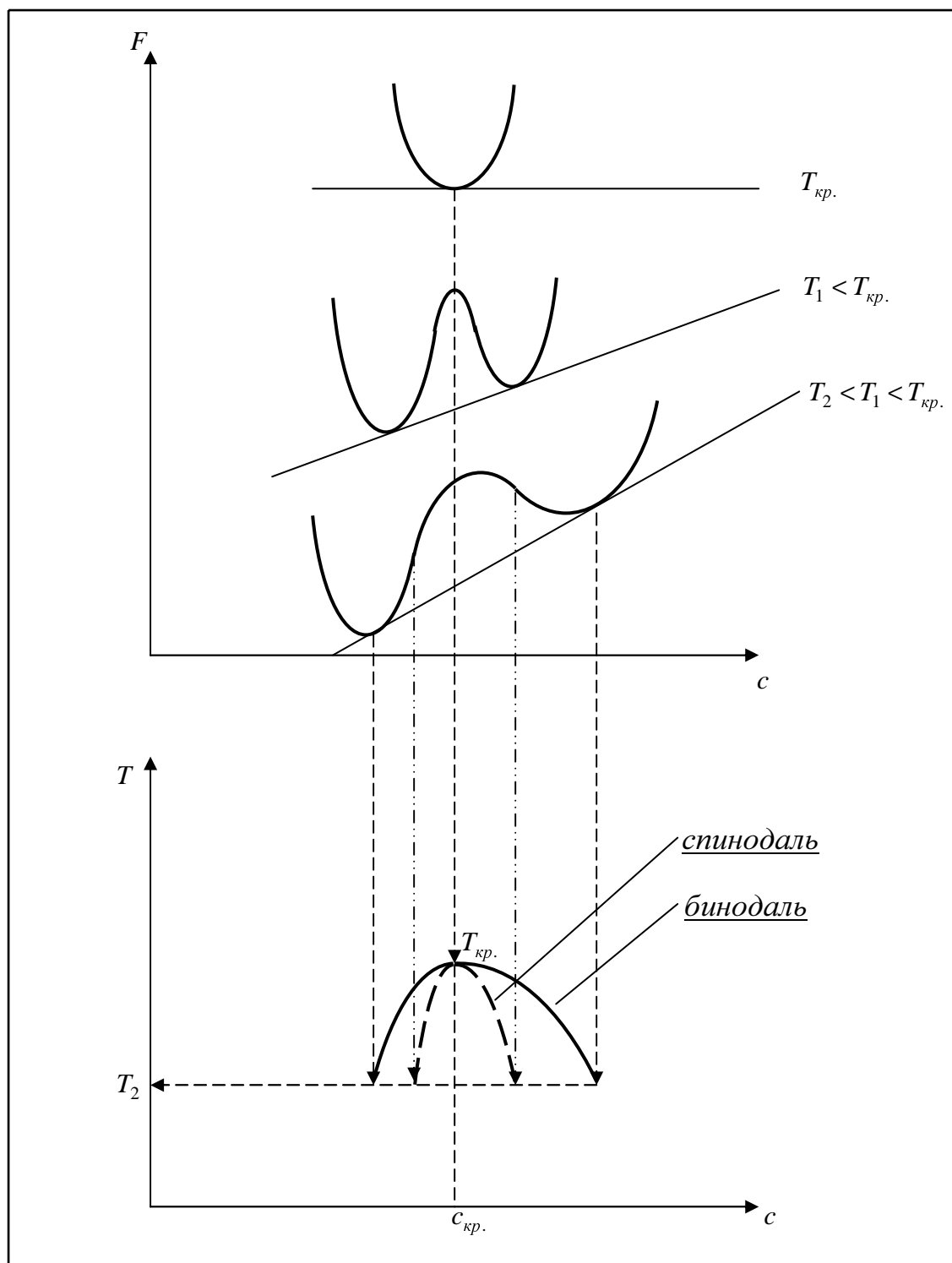


Рис. 29. Бинодаль и спинодаль

ческую точку фазового перехода с позиций химической теории, то она характеризуется равенством скоростей перехода частиц из одной фазы в другую, что приводит к флюидному состоянию вещества.

Исследуем поведение чистого вещества в окрестности ниже критической точки. Классическое исследование уравнения состояния в окрестности

критической точки фазового перехода сводится к разложению давления в ряд Тейлора по малым величинам $T - T_c$ и $V - V_c$ при игнорировании устойчивости системы по отношению к диффузии или бесконечно малым флуктуациям, что обеспечивается равенством химических потенциалов частиц в обеих фазах. В связи с последним замечанием рассмотрим поведение решеточного газа в окрестности критической точки, исходя из термодинамических условий равновесия фаз.

Будем считать, что параметры взаимодействия частиц в фазах в непосредственной близости к точке фазового превращения одинаковы. При этом фазы различаются взаимодействием частиц с внешним полем, т.е. теплота перехода, выделяемая при преобразовании системы из однофазного состояния в двухфазное состояние, определяется работой, совершаемой частицами против внешних сил при пересечении межфазной границы.

Ограничившись четырехчастичными взаимодействиями, воспользуемся условиями фазового равновесия и уравнениями (6.52) и (6.53) для фазы 1 и фазы 2 с мольными долями частиц y и z , соответственно. Из условий термодинамического равновесия ($P^{(1)} = P^{(2)}$ и $\mu_p^{(1)} = \mu_p^{(2)}$) после несложных преобразований получим 2 уравнения, содержащих параметр порядка $\eta = (z - y)/2$ и полусумму мольных долей частиц $\xi = (z + y)/2$:

$$\begin{cases} B_1 \eta + B_2 \eta^3 = 0 \\ C_1 \eta + C_2 \eta^3 = q \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \end{cases} \quad (6.67)$$

где $\mu_{0p}^{(2)} - \mu_{0p}^{(1)} = q(1 - (T/T_c))$; $q = \Delta H_p / N_A$ определяется теплотой фазового пере-

хода ΔH_p ; $B_1 = 2\xi \left(G_{(2)} + G_{(3)} \xi + \frac{G_{(4)}}{2} \xi^2 + \frac{\theta}{\omega_p \xi (1 - \xi)(1 + (\lambda - 1)\xi)} \right)$;

$$B_2 = \frac{2}{3} G_{(3)} + G_{(4)} \xi + \frac{2\theta}{3\omega_0} \frac{(\lambda - 1)^3 (1 - \xi)^3 + (1 + (\lambda - 1)\xi)^3}{[(1 - \xi)(1 + (\lambda - 1)\xi)]^3}; \quad C_1 = \frac{1 - \xi}{\xi} \omega_p B_1;$$

$$C_2 = \left[\frac{G_{(4)} - 2G_{(3)}}{3} - G_{(4)} \xi \right] \omega_p - \frac{2\theta}{3} \frac{(1 + (\lambda - 1)\xi)^3 - (\lambda - 1)^3 \xi^3}{[\xi(1 + (\lambda - 1)\xi)]^3}.$$

Отметим тот факт, что уравнения системы (6.67) не содержат четных степеней параметра порядка в соответствии с теорией Ландау. Нулевое (тривиальное) значение параметра порядка наблюдается только при достижении критической точки фазового перехода ($\eta = 0$ при $T = T_c$). В окрестности критической точки существует нетривиальное решение, которое удовлетворяет уравнениям

$$\begin{cases} B_1 + B_2 \eta^2 = 0 \\ C_1 \eta + C_2 \eta^3 = q(1 - (T/T_c)) \end{cases} \quad (6.68)$$

С целью нахождения величины параметра порядка, которая является решением обеих уравнений системы (6.67), умножим первое уравнение системы на выражение $-\omega_p(1-\xi)/\xi$ и найдем сумму полученного уравнения со вторым уравнением системы (6.67), тогда параметр порядка

$$\eta = K (1 - (T/T_c))^{1/3}, \quad (6.69)$$

где $K = 3 \sqrt{\frac{q\xi}{C_2\xi - B_2\omega_p(1-\xi)}}$. Таким образом, решение системы уравнений (6.

68) приводит к экспериментальному значению критического индекса $\beta = 1/3$ [181, 275] для температурной зависимости параметра порядка. Если коэффициент K постоянен, то теплота перехода определяется формулой

$$\Delta H_p = N_A K^3 (C_2 - (B_2 \omega_p (1-\xi)/\xi)). \quad (6.70)$$

Подставляя параметр порядка (6.69) в первое уравнение системы (6.68) получим уравнение для определения температурной зависимости величины ξ :

$$f(\xi, T) = B_1 + B_2 K^2 (1 - (T/T_c))^{2/3} = 0, \quad (6.71)$$

которое устанавливает связь между величиной ξ и температурой T . В непосредственной близости к критической точке фазового перехода уравнение (6.71) переходит в уравнение $B_1 = 0$, так как по первому уравнению системы (6.68)

$$\eta_{1,2} = \pm \sqrt{-B_1/B_2}. \quad (6.72)$$

В бесконечно малой окрестности критической точки параметр порядка приближается к нулю по формуле (6.69). Следовательно, коэффициент B_1 (и коэффициент C_1) при подходе системы к критической точке стремится к нулю. Таким образом, при критической температуре уравнение $B_1 = 0$ определяет связь между критической температурой и критическим значением мольной доли частиц в системе

$$\theta_c = -(G_{(2)} + G_{(3)} y_c + 0.5 G_{(4)} y_c^2) \omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1) y_c). \quad (6.73)$$

Отметим, что уравнение $B_1 = 0$ ниже критической точки определяет спинодаль, на которой параметр порядка отличен от нуля. В приближении парных взаимодействий ($G_{(3)} = G_{(4)} = 0$) и равенства парциальных объемов частиц и вакансий ($\lambda = 1$) уравнение $B_1 = 0$ определяет симметричную спинодаль (приближение Кана-Хачатуряна)

$$\theta = -G_{(2)} \omega_p y(1 - y). \quad (6.74)$$

Формула (6.73) имеет такой же вид, который характерен для фазового перехода порядок-беспорядок [68].

Для исследования уравнения кривой абсолютной неустойчивости (спинодали), полученного из уравнения $B_1 = 0$, ограничимся парными взаимодей-

ствиями ($G_{(3)} = G_{(4)} = 0$), при этом запишем уравнение спинодали в безразмерном виде:

$$\tau = -\frac{\theta}{G_{(2)} \omega_p} = y(1-y)(1-(\lambda-1)y). \quad (6.75)$$

Рис. 30 отображает спинодали при различных значениях параметра λ .

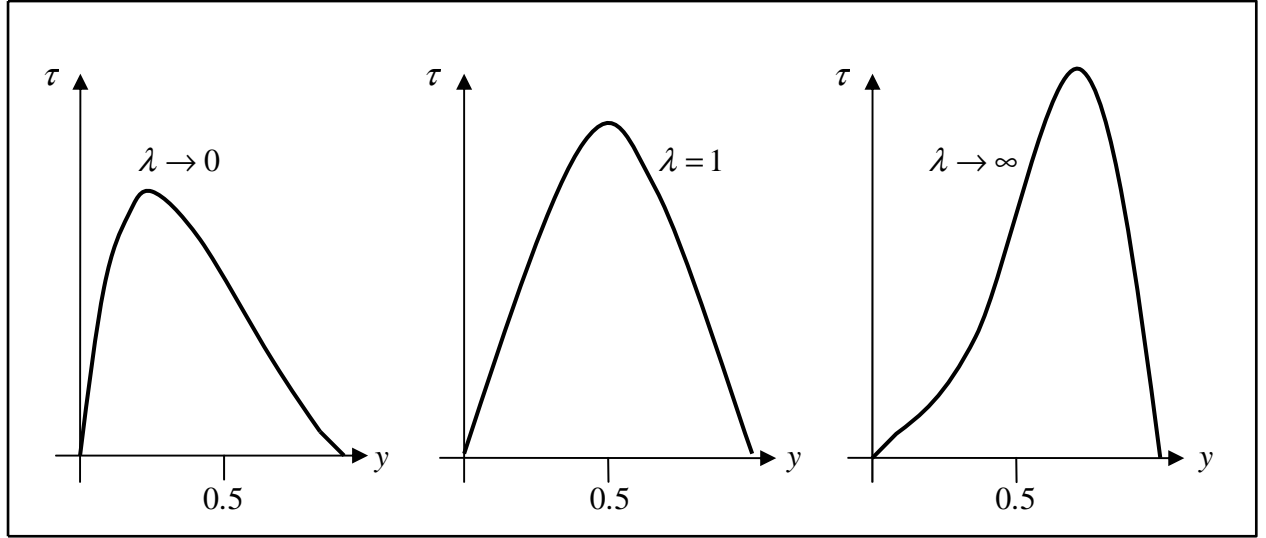


Рис. 30. Кривые абсолютной неустойчивости при изменении параметра y

Из рис. 30 видно, что с увеличением параметра λ экстремум спинодали возрастает и смещается из области малых мольных долей частиц в область больших значений этой величины. При значениях $\lambda \neq 1$ спинодаль описывается асимметричной относительно прямой равных составов кривой (наблюдается для большинства чистых веществ). Следовательно, различие парциальных объемов вакансий и частиц приводит к асимметрии бинодали и спинодали чистого вещества. Критическая температура в этом приближении определяется параметром двухчастичных взаимодействий и параметром λ (см. формулу (6.65)).

Используя формулу (6.73) перепишем уравнение $B_1 = 0$ в виде

$$\left(G_{(3)} + \frac{1}{2} G_{(4)} (\xi + y_c) \right) (\xi - y_c) - \frac{\theta_c}{\omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1) y_c)} \left(1 - \frac{T y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1) y_c)}{T_c \xi (1 - \xi) (1 + (\lambda - 1) \xi)} \right) = 0.$$

Так как в непосредственной близости к критической точке $\xi \cong y_c$, то полученное равенство можно переписать в виде (выполнена линеаризация по малому параметру $\xi - y_c$)

$$\xi = y_c + 0.5 g (1 - (T/T_c)), \quad (6.76)$$

где $g = 2\theta_c \left[(G_{(3)} + G_{(4)} y_c) \omega_p y_c (1 - y_c) (1 + (\lambda - 1) y_c) \right]^{-1}$. С учетом определений величин ξ и y_c перепишем равенство (6.76) в виде

$$\frac{1}{v^{(1)}} + \frac{1}{v^{(2)}} = \frac{2}{v_c} + \tilde{g} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (6.77)$$

где $v^{(\alpha)} = V^{(\alpha)} / m^{(\alpha)}$ – удельный объем фазы α , занимающей объем $V^{(\alpha)}$ и массу $m^{(\alpha)}$, v_c – критический удельный объем, коэффициент $\tilde{g} = \frac{g\mu}{\omega_p N_A}$. Равенство

(6.77) отображает известное правило “прямолинейного диаметра” Кальете-Матиаса [126].

Проведенный анализ поведения вещества в непосредственной окрестности критической точки показывает, что самосогласованная непрерывно-решеточная модель приводит к экспериментальному значению критического индекса параметра порядка, если применять условия фазового равновесия, а не разложение в ряд Тейлора уравнения состояния в окрестности критической точки. Кроме того, такой подход приводит к *правилу Кальете-Матиаса* для суммы плотностей сосуществующих фаз. Отметим необходимость учета в уравнении состояния многочастичных взаимодействий для адекватного описания жидкого состояния вещества, и их влияние на формирование критической точки.

3.3. Теплофизические свойства чистого вещества

Анализ поведения кривых устойчивости в малой окрестности критической точки показал необходимость учета многочастичных взаимодействий. В этой связи запишем уравнение состояния (6.52) в виде

$$P\omega_p = -\frac{1}{2}A_0 y^2 - \frac{1}{3}A_1 y^3 - \frac{1}{8}A_2 y^4 + \frac{\theta}{\lambda} \ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y}{1 - y} \right), \quad (6.78)$$

где учтены взаимодействия частиц вплоть до четырехчастичных: параметры $A_0 = -G_{(2)}\omega_p$, $A_1 = -G_{(3)}\omega_p$, $A_2 = -G_{(4)}\omega_p$. В этом приближении химический потенциал частиц (6.53) равен

$$\mu_p = \mu_{0p} - A_0 y + \frac{1}{2}(A_0 - A_1)y^2 + \frac{1}{6}(2A_1 - A_2)y^3 + \frac{1}{8}A_2 y^4 + \theta \ln \left(\frac{\lambda y}{1 + (\lambda - 1)y} \right). \quad (6.79)$$

Рассмотрим некоторые теплофизические свойства чистого вещества.

1. *Критическая мольная доля частиц.* Воспользуемся уравнениями (6.60), исключим из уравнений критическую температуру, получим уравнение для критической доли частиц y_c в системе

$$A_0 \left(3(\lambda - 1)y_c^2 - 2(\lambda - 2)y_c - 1 \right) + A_1 y_c \left(4(\lambda - 1)y_c^2 - 3(\lambda - 2)y_c - 2 \right) + \frac{1}{2}A_2 y_c^2 \left(5(\lambda - 1)y_c^2 - 4(\lambda - 2)y_c - 3 \right) = 0. \quad (6.80)$$

Из уравнения (6.80) видно, что формирование критической точки фазового перехода определяется не только короткодействующей частью потенциала

взаимодействия (ω_0, ω_p), но и дальнедействующей частью ($G_{(2)}, G_{(3)}, G_{(4)}, \dots$), ответственной за появление кооперативных движений. При $\lambda=1$ продемонстрируем влияние иерархии взаимодействий на возникновение критической точки. Если параметры $G_{(2)} \neq 0, G_{(3)} = G_{(4)} = \dots = 0$, то $y_c = 0.5$, что соответствует соотношению (6.65). Для случая, когда параметры взаимодействий $G_{(2)} \neq 0, G_{(3)} \neq 0, G_{(4)} = \dots = 0$, критическое значение

$$y_{c(1,2)} = \frac{1 - g \mp \sqrt{1 + g + g^2}}{3}, \quad (6.81)$$

где $g = G_{(2)}G_{(3)}^{-1}$. Так как величина y_c принадлежит интервалу $[0; 1]$, то первое решение (знак “–” перед квадратным корнем) имеет смысл при $g \in (-\infty; 0]$, а второе – при значениях параметра $g \in [-1; \infty)$. Зависимость критического значения объемной доли частиц от параметра g показана на рис. 31. Из рис. 31

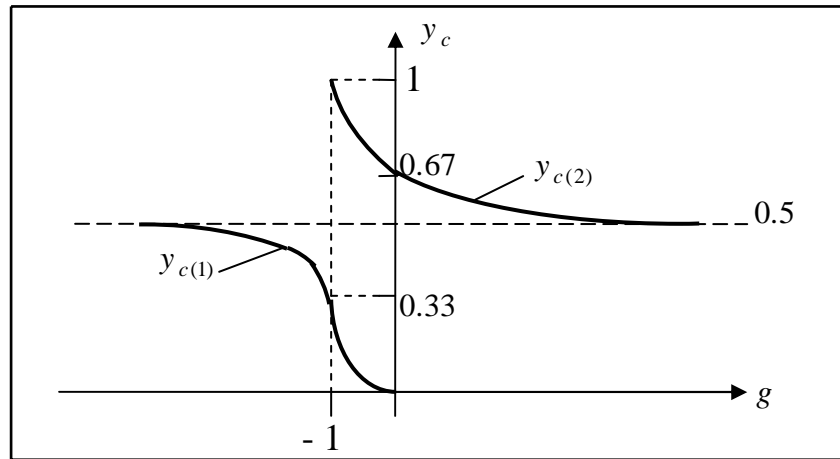


Рис. 31. Влияние значения параметра g на наличие критической точки

видно, что имеется область параметра g , в которой реализуются оба решения ($G_{(2)}$ и $G_{(3)}$ имеют разные знаки). Это означает существование замкнутых кривых устойчивости. При отлчии от нуля и четырехчастичных взаимодействиях возможны 3 случая в зависимости от значения величин

$$p = -[0.75(g_2 - 0.5)^2 + g_2 - g_1] \text{ и } q = 0.25(g_2 - 0.5)^3 + 0.5(g_2 - 0.5)(g_2 - g_1) - g_1,$$

где параметры $g_1 = G_{(2)}G_{(4)}^{-1}$ и $g_2 = G_{(2)}G_{(3)}^{-1}$. Величина y_c при этом удовлетворяет приведенному кубическому уравнению $z_c^3 + pz_c + q = 0$, ($z_c = y_c + 0.5(g_2 - 0.5)$). В зависимости от знака дискриминанта уравнения $E = (q/2)^2 + (p/3)^3$ реализуется одна из ситуаций: одна критическая точка; замкнутая кривая устойчивости с одинаковыми значениями объемных долей частиц, определяющих верхнюю и нижнюю критические точки; наличие трех критических точек.

Анализ поведения вещества в окрестности критической точки фазово-

го перехода демонстрирует иерархию взаимодействий и их влияние на формирование критических явлений. Уравнение (6.80) получается как при исключении критической температуры из уравнений (6.63), так и при использовании уравнений, определяющих равенство нулю первой производной от давления (6.60) и второй производной от химического потенциала частиц (6.63). Таким образом, (6.60) и (6.63) указывают на особый характер критической точки, в которой система неустойчива как по отношению к конечным, так и бесконечно малым флуктуациям состава системы. Уравнение (6.80) преобразуем к виду

$$y_c^4 + b y_c^3 + c y_c^2 + d y_c + f = 0, \quad (6.82)$$

где коэффициенты $b = 0.8(\vartheta_1 - \alpha)$; $c = 0.6(\vartheta_0 - \vartheta_1 \alpha + \alpha - 1)$; $d = -0.4(\vartheta_0 \alpha + \vartheta_1(1 - \alpha))$; $f = 0.2 \vartheta_0(\alpha - 1)$; $\vartheta_0 = 2A_0/A_2$; $\vartheta_1 = 2A_1/A_2$; $\alpha = (\lambda - 2)/(\lambda - 1)$ (в данном исследовании $\lambda \neq 1$). Исключая величины ϑ_0 и ϑ_1 из этих определений, найдем связь между коэффициентами уравнения (6.82):

$$d = -\frac{2\alpha}{3}c - \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{2}b - \frac{2\alpha(\alpha^2 - 2\alpha + 2)}{5} \text{ и } f = (\alpha - 1)\left(\frac{1}{3}c + \frac{\alpha}{4}b + \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{5}\right). \quad (6.83)$$

Перепишем (6.82) в виде тождественной системы уравнений

$$\begin{cases} y_c^2 + \frac{b-H}{2}y_c + u - \frac{bu-d}{H} = 0 \\ y_c^2 + \frac{b+H}{2}y_c + u + \frac{bu-d}{H} = 0 \end{cases}, \quad (6.84)$$

здесь $H = \sqrt{8u + b^2 - 4c}$, а u — какой-либо вещественный корень кубического уравнения $8u^3 - 4cu^2 + 2bdu - H^2f - d^2 = 0$. Вычисляя сумму уравнений системы (6.84), получим

$$y_c^2 + 0.5by_c + u = 0, \quad (6.85)$$

корни которого равны

$$y_{c(1,2)} = -(b/4) \mp \sqrt{(b/4)^2 - u}. \quad (6.86)$$

В силу единственности критической точки фазового перехода для чистых веществ из (6.86) следует:

$$u = (b/4)^2 \text{ и } y_c = -(b/4). \quad (6.87)$$

Так как критическая мольная доля частиц y_c лежит в пределах от нуля до единицы, то значения параметра b принадлежат интервалу от -4 до 0 . Для того чтобы коэффициент b был отрицательным, необходимо и достаточно выполнения неравенства $-5 + \alpha < \vartheta_1 < \alpha$. Если параметр $\alpha < 0$, то эффективные трехчастичные взаимодействия определяют силы отталкивания.

Вычисляя величину H и подставляя величины (6.87) в любое уравнение системы (6.84), найдем, что

$$d = b(4c - b^2)/8. \quad (6.88)$$

Подстановка выражения для критической мольной доли y_c (6.87) и коэффициента (6.88) в уравнение (6.82) дает для параметра f выражение

$$f = b^2(16c - 5b^2)/256. \quad (6.89)$$

При найденной связи между коэффициентами уравнения и с учетом первого равенства (6.87) уравнение для величины u обращается в тождество. Сравнение (6.88) и (6.89) с соответствующими равенствами (6.83) дает для коэффициента c равенства

$$c = \frac{\frac{5b^4}{256} + \frac{\alpha(\alpha-1)}{4}b + \frac{\alpha^3 - 2\alpha^2 + 2\alpha - 1}{5}}{\frac{b^2}{16} - \frac{\alpha-1}{3}} = \frac{\frac{b^3}{8} - \frac{\alpha^2 - \alpha + 1}{2}b - \frac{2\alpha(\alpha^2 - 2\alpha + 2)}{5}}{\frac{b}{2} + \frac{2\alpha}{3}}. \quad (6.90)$$

Из второго равенства (6.90) после простых преобразований найдем приведенное кубическое уравнение для величины α :

$$\alpha^3 + p\alpha + q = 0, \quad (6.91)$$

где коэффициенты уравнения равны

$$p = \frac{3C - B^2}{3}; \quad q = \frac{2B^3 + 27E - 9BC}{27}; \quad B = \frac{1}{4} \frac{b^3 + 36b^2 - 16b - 64}{3b^2 + 12b + 16};$$

$$C = \frac{1}{6} \frac{25b^4 + 20b^3 + 144b^2 - 256b + 256}{3b^2 + 12b + 16}; \quad E = \frac{1}{64} \frac{b^5 - 80b^3 + 512b}{3b^2 + 12b + 16}.$$

Уравнение (6.91) имеет единственное решение в том случае, когда дискриминант

$$E = (q/2)^2 + (p/3)^3 > 0, \quad (6.92)$$

при этом вещественный корень уравнения (6.91) равен

$$\alpha = \sqrt[3]{-(q/2) + \sqrt{E}} + \sqrt[3]{-(q/2) - \sqrt{E}}. \quad (6.93)$$

Для значений параметра b от -4 до 0 параметр λ изменяется от 1.5 до 1.6 . Такой узкий диапазон изменения параметра λ говорит о том, что для любого чистого вещества парциальный объем вакансии должен в 1.5 раза превышать парциальный объем частицы. Знание значения критического коэффициента сжимаемости $Z_c = P_c/(n_c\theta_c)$ вещества позволяет определить параметры

$$A_2 = \frac{24\theta_c \left[\ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y_c}{1 - y_c} \right) - \lambda Z_c y_c \right]}{\lambda (6\vartheta_0 + 4\vartheta_1 y_c + 3y_c^2)y_c^2}; \quad A_1 = \frac{A_2 \vartheta_1}{2}; \quad A_0 = \frac{A_2 \vartheta_0}{2}. \quad (6.94)$$

Используя уравнение состояния, найдем парциальный объем частиц

$$\omega_p = \frac{\theta_c \ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y_c}{1 - y_c} \right) - \lambda \left(\frac{1}{2} A_0 y_c^2 + \frac{1}{3} A_1 y_c^3 + \frac{1}{8} A_2 y_c^4 \right)}{\lambda P_c} \quad (6.95)$$

и парциальный объем вакансий

$$\omega_0 = \lambda \omega_p. \quad (6.96)$$

Расчетную формулу для давления запишем в виде

$$P = -\frac{A_0}{2\omega_p} \left(\frac{y_c V_c}{V} \right)^2 - \frac{A_1}{3\omega_p} \left(\frac{y_c V_c}{V} \right)^3 - \frac{A_2}{8\omega_p} \left(\frac{y_c V_c}{V} \right)^4 + \frac{m}{\lambda y_c V_c} \frac{RT}{M} \ln \left(\frac{V + (\lambda - 1) y_c V_c}{V - y_c V_c} \right), \quad (6.97)$$

где m и M – масса и молекулярная масса вещества, соответственно; R – универсальная газовая постоянная.

2. *Температура Бойля.* Разлагая логарифмическую функцию $\ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y}{1 - y} \right)$ в ряд Маклорена в формуле (6.78) с точностью до членов $\sim y^4$, получим вириальное уравнение состояния

$$P = \frac{\theta y}{\omega_p} [1 + B_2 y + B_3 y^2 + B_4 y^3], \quad (6.98)$$

здесь $B_2 = \frac{1}{2} \left(2 - \lambda - \frac{A_0}{\theta} \right)$ – второй, $B_3 = \frac{1}{3} \left(\lambda^2 - 3\lambda + 3 - \frac{A_1}{\theta} \right)$ – третий, $B_4 = -\frac{1}{4} \left(\lambda^3 - 4\lambda^2 + 6\lambda - 4 + \frac{A_2}{\theta} \right)$ – четвертый вириальные коэффициенты. Температура, при кото-

рой обращается в нуль второй вириальный коэффициент, называется *температурой Бойля* T_B . При малых давлениях и температуре Бойля реальный газ описывается уравнением идеального газа. При повышении давления происходит отклонение свойств реального газа от свойств идеального газа. Из определения второго вириального коэффициента находим, что

$$T_B = \frac{A_0}{(2 - \lambda)k_B}, \quad (6.99)$$

Так как температура Бойля является положительной величиной и по данным для критической мольной доли частиц параметр λ изменяется от 1.5 до 1.6, то двухчастичные потенциалы определяют силы отталкивания $A_0 > 0$.

3. *Разность между изобарной и изохорной теплоемкостями.* Разность между изобарной теплоемкостью и изохорной теплоемкостями определяется общей термодинамической формулой вида

$$C_P - C_V = -\frac{T(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}. \quad (6.100)$$

В рамках самосогласованной решеточной модели формула (6.100) принимает вид

$$C_P - C_V = R \frac{(1 - y)(1 + (\lambda - 1)y) \ln^2 \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y}{1 - y} \right)}{\lambda^2 y^2 \left(1 - \frac{(A_0 + A_1 y + 0,5 A_2 y^2) y (1 - y) (1 + (\lambda - 1)y)}{\theta} \right)}. \quad (6.101)$$

Для разреженной фазы $\ln \left(\frac{1 + (\lambda - 1)y}{1 - y} \right) \sim \lambda y$, а знаменатель дроби (6.101) $\sim \lambda^2 y^2$.

Следовательно, для идеального газа получаем хорошо известное соотношение $C_p - C_v = R$. Отметим, что при температуре и составе системы, отвечающем условию (уравнению спинодали)

$$\theta = (A_0 + A_1 y + 0.5 A_2 y^2) y (1 - y) (1 + (\lambda - 1) y), \quad (6.102)$$

разность изобарной теплоемкости и изохорной теплоемкости стремится к бесконечности. Уравнение (6.102) определяет область спинодального распада системы. Следовательно, можно использовать эксперименты по измерению теплоемкостей системы для построения кривой абсолютной неустойчивости чистого вещества и определения параметров решеточной модели.

4. *Коэффициенты расширения, давления и сжимаемости чистого вещества и кинетическое давление в конденсированной среде.* Коэффициенты расширения, давления и сжимаемости вычисляются по формулам (см., например, [114]):

$$\alpha_p = V^{-1} (\partial V / \partial T)_p; \quad \gamma_v = P^{-1} (\partial P / \partial T)_v \quad \text{и} \quad \beta_T = -V^{-1} (\partial V / \partial P)_T, \quad (6.103)$$

соответственно. Используя уравнение состояния (6.78), введем в рассмотрение функцию

$$f = P \omega_p + \frac{1}{2} A_0 y^2 + \frac{1}{3} A_1 y^3 + \frac{1}{8} A_2 y^4 - \frac{\theta}{\lambda} \ln((1 + (\lambda - 1) y) / (1 - y)). \quad (6.104)$$

Тогда коэффициент расширения (с учетом соотношения $\partial y / \partial V = -y / V$)

$$\alpha_p = \frac{1}{y} \frac{(\partial f / \partial T)_p}{(\partial f / \partial y)_p} = \frac{1}{T} \frac{(1 - y)(1 + (\lambda - 1) y) \ln((1 + (\lambda - 1) y) / (1 - y))}{\lambda y \left(1 - \frac{(A_0 + A_1 y + 0.5 A_2 y^2) y (1 - y) (1 + (\lambda - 1) y)}{\theta} \right)}. \quad (6.105)$$

Из соотношения (6.105) для идеального газа получаем $\alpha_p = T^{-1}$, что соответствует известному результату. Коэффициент давления γ_v определяется формулой

$$\gamma_v = \frac{R}{PV} \frac{\ln((1 + (\lambda - 1) y) / (1 - y))}{\lambda y}. \quad (6.106)$$

В случае идеального газа формула (6.106) приводит к известной формуле для коэффициента давления $\gamma_v = T^{-1}$. Коэффициент сжимаемости определяется по коэффициентам расширения α_p и давления γ_v [114]: $\beta_T = -\frac{\alpha_p}{P \gamma_v}$. На

спинодали коэффициент расширения α_p и коэффициент сжимаемости β_T бесконечно возрастают. Следовательно, эксперименты по измерению этих величин могут использоваться для построения спинодали и определения параметров решеточной модели по этой кривой.

В работе [276] было показано, что для конденсированной системы при атмосферном давлении $P = P_a$ выполняется неравенство $P_a (\alpha_p T / \beta_T)^{-1} \leq 10^{-3}$. С учетом полученных соотношений найдем формулу для кинетического дав-

ления ($P_{kin.} = -\alpha_p T / \beta_T$, см. формулу (2.78)): $P_{kin.} = \frac{RT}{V} \frac{\ln((1+(\lambda-1)y)/(1-y))}{\lambda y}$. При

значительном уменьшении объемной доли частиц полученное соотношение переходит в уравнение Клапейрона-Менделеева.

5. *Эффект Джоуля-Томсона*. Изменение температуры газа при адиабатическом дросселировании называют *эффектом Джоуля-Томсона* [277, 278]. Для большинства газов при их продавливании через пористую перегородку наблюдается понижение температуры, причем для разных газов этот эффект различен, что позволяет разделять газовые смеси путем сжижения ее составляющих. Условие отсутствия исследуемого эффекта сводится к выполнению равенства $\alpha_p = T^{-1}$, что соответствует кривой, на которой реальный газ ведет себя как идеальный газ. Использование формулы для коэффициента расширения (6.105) приводит к следующему выражению, связывающему температуру “идеализации” реального газа с объемной долей частиц в чистом газе

$$\theta = \frac{\lambda(A_0 + A_1 y + 0.5A_2 y^2) y^2 (1-y)(1+(\lambda-1)y)}{\lambda y - (1-y)(1+(\lambda-1)y) \ln((1+(\lambda-1)y)/(1-y))}. \quad (6.107)$$

При $\lambda=1$ и учете парных эффективных взаимодействий (6.107) имеет вид:

$$\theta = \frac{A_0 y^2 (1-y)}{y + (1-y) \ln(1-y)}. \quad (6.108)$$

Следовательно, изучение теплофизических свойств чистых веществ позволяет проверить адекватность модели реальным системам.

§ 4. Бинарные растворы

Изучение гетерогенного состояния конденсированной системы упрощается при наличии равновесной диаграммы состояния. Получим определяющее уравнения для описания равновесия жидкой и твердой фаз и рассмотрим возможные типы диаграмм состояния. Для простоты рассуждений ограничимся парными взаимодействиями и воспользуемся формулой (6.48) для химических потенциалов компонентов конденсированной фазы.

4.1. Расчет диаграмм состояния

Для двухкомпонентного конденсированного раствора химические потенциалы компонентов равны (формула (6.48) [240, 241, 244, 248, 249]):

$$\mu_1 = \mu_{01}(P, T) + \theta \ln x + \frac{W \lambda (1-x)^2}{(x + \lambda(1-x))^2}, \quad (6.109)$$

$$\mu_2 = \mu_{02}(P, T) + \theta \ln(1-x) + \frac{W x^2}{(x + \lambda(1-x))^2}, \quad (6.110)$$

здесь $\mu_{0i}(P, T) = Q_i + P\omega_i + 0.5Q_{ii}\omega_i^{-1}$ – стандартное значение химического потенциала частиц сорта i , выбираемое по Гильдебранду: при концентрации компонента i равной единице ($x_i = 1$) его активность равна 1; x – концентрация первого компонента в фазе **1**; параметр $\lambda = \omega_2 / \omega_1$ – отношение парциальных объемов частиц, образующих раствор; величина $\tilde{W} = \omega_1^{-1} [Q_{12} - 0.5(Q_{11}\lambda + Q_{22}\lambda^{-1})]$ – энергия смешения. Для раствора, образованного частицами с одинаковыми объемами ($\lambda = 1$), энергия смешения соответствует выражению модели Брэга-Вильямса [145] и энергии образования регулярного раствора Гильдебранда [9, 10]. Для фазы **2** формулы (6.109) и (6.110) имеют такой же вид, но энергия образования раствора будет равна \tilde{U} , а концентрация первого компонента y . Отличие энергии смешения в фазе **2** от энергии образования раствора в фазе **1** связано с тем, что усреднение эффективных потенциалов взаимодействия производится по объемам этих фаз. С физической точки зрения параметр \tilde{W} определяет энергетически выгодное окружение выделенной молекулы (атома). Положительному значению энергии смешения ($\tilde{W} > 0$) соответствует окружение выделенной молекулы (атома) частицами того же сорта. Это приводит к объединению частиц одного сорта с образованием механической смеси компонентов. При отрицательном значении \tilde{W} энергетически выгодной конфигурацией является окружение выбранной частицы частицами другого сорта.

Использование равенства химических потенциалов компонентов в фазах **1** и **2** приводит к уравнению, определяющему возможные типы диаграмм состояния:

$$T = \frac{q_1 T_1 + W \lambda \left[\frac{1-x}{x + \lambda(1-x)} \right]^2 - U \lambda \left[\frac{1-y}{y + \lambda(1-y)} \right]^2}{q_1 T_1 - \ln(x/y)} = \frac{q_2 T_2 + W \left[\frac{x}{x + \lambda(1-x)} \right]^2 - U \left[\frac{y}{y + \lambda(1-y)} \right]^2}{q_2 T_2 - \ln((1-x)/(1-y))}, \quad (6.111)$$

где $W(U) = \tilde{W}(\tilde{U})/k_B$, T_i – температура фазового перехода чистого компонента i , величины $q_i = \Delta\mu_{0i}/(\theta_i - \theta)$ определяют тангенсы углов наклона ликвидуса для сильно разбавленных растворов и связаны с выделением (поглощением) тепла при фазовом переходе первого рода. Отметим, что при значении параметра $\lambda = 1$ уравнения (6.111) переходят в уравнения Данилова и Каменецкой [171-173]. Если энергетические параметры фаз $W = U = 0$ и $T_2 = T_1$, то температура фазового перехода постоянна. В этом случае диаграмма состояния представляет собой прямую линию, которая параллельна оси концентраций.

Применение любой феноменологической модели для расчета термоди-

налических свойств растворов, находящихся в различных агрегатных состояниях, ограничивается нахождением параметров модели. Параметры модели вычисляются по экспериментальным данным, например, по термодинамическим функциям смешения или диаграммам состояния. Рассмотрим методику нахождения параметров модели по некоторым типам диаграмм состояния:

а) *диаграмма состояния эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии* (рис. 32). Диаграмма такого вида

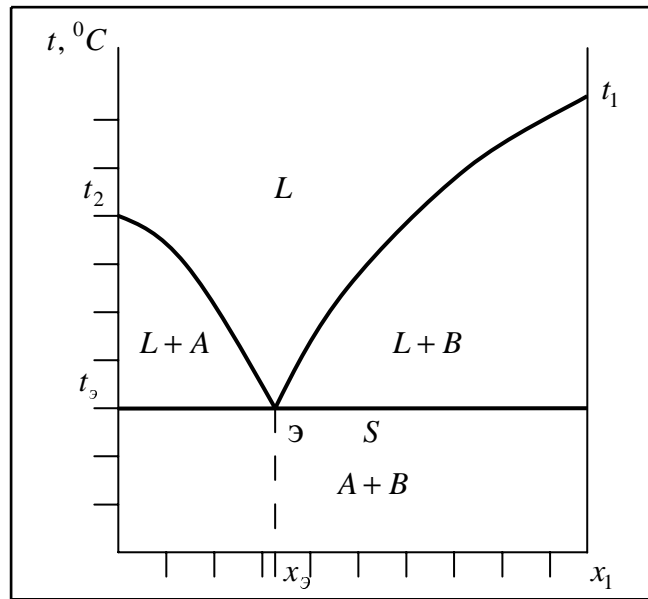


Рис. 32. *Диаграмма эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии*

возникает при неограниченной растворимости обоих компонентов в жидком состоянии, которые в твердом состоянии образуют механическую смесь (эвтектику) при отсутствии химических соединений. Следует отметить, что для металлических растворов диаграмм такого типа практически не существует (примером таких диаграмм могут служить водные солевые растворы). Однако существует много таких растворов металлов, для которых растворимость металлов в твердом состоянии пренебрежимо мала (например, редкоземельный металл-хром). Физика возникновения диаграмм такого вида заключается в том, что при температурах ниже эвтектической температуры энергия взаимодействия частиц одного сорта значительно превышает взаимодействие разноименных частиц. Параметры модели для такого типа диаграммы состояния вычисляются по координатам эвтектической точки (x_e, T_e) (причем величину температуры эвтектики приводят к значению по абсолютной шкале $T_e = t_e + 273,15$) по формулам:

$$\lambda = \frac{q_1(T_e - T_1) - T_e \ln x_e}{q_2(T_e - T_2) - T_e \ln(1 - x_e)} \left[\frac{x_e}{1 - x_e} \right]^2, \quad (6.112)$$

$$W/R = (q_1(T_0 - T) - T_0 \ln x_0)(x_0 + \lambda(1 - x_0)/(1 - x_0))^2 / \lambda, \quad U/R = 0. \quad (6.113)$$

Например, в работе [249] автором были рассчитаны диаграммы состояния в системах Cr – РЗЭ (рис. 33) на основе данных табл. 3. Расчет диаграмм фазо-

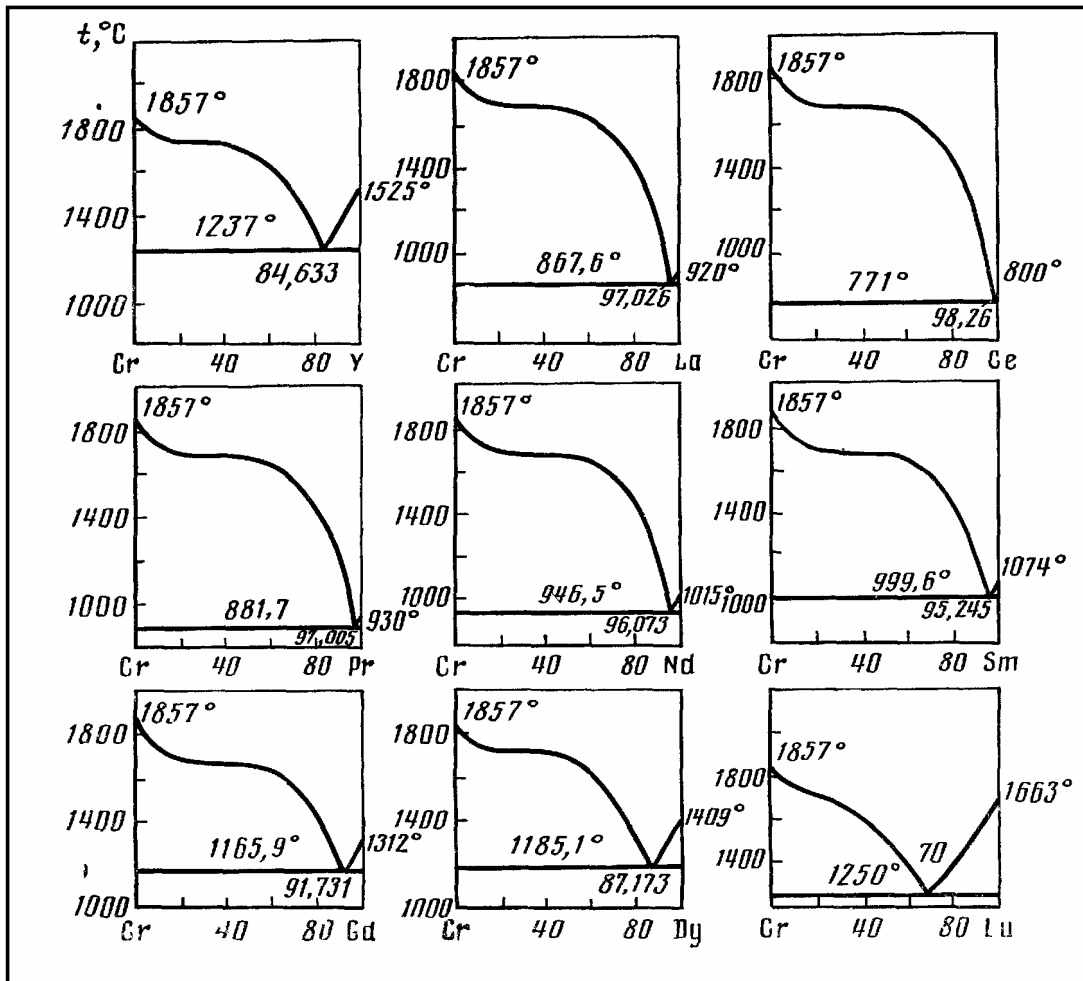


Рис. 33. Диаграммы эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии в системах Cr – РЗЭ

Таблица 3.

Параметры модели и опытные данные систем Cr – РЗЭ.

РЗЭ	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$T_{пл}$, К	q_1	λ	W/R , К
Y	11,40	1798	0,763	0,464	2481
La	6,20	1193	0,625	0,621	2974
Ce	5,46	1073	0,612	0,649	3047
Pr	6,89	1203	0,689	0,647	3040
Nd	7,14	1288	0,667	0,651	3050
Sm	8,62	1347	0,770	0,662	3078
Eu	9,21	1095	1,012	0,550	2761
Gd	10,05	1585	0,763	0,663	3077
Dy	11,06	1682	0,791	0,480	2541
Lu	18,65	1936	1,159	0,311	1453

Примечание. Для хрома $T_{пл} = 2130$ К, $\Delta H_{пл} = 20,5$ кДж/моль, $q_2 = 1,158$.

вых равновесий проводился в предположении отсутствия растворимости в твердом состоянии, потому что существенно различаются эффективные объемы атомов хрома и редкоземельного элемента. Исследование различных диаграмм фазовых равновесий в системах $Cr-PЗЭ$ позволило оценить параметры модели для сплава $Cr-Eu$ и построить ориентировочные равновесные области этого сплава, которые отсутствовали в литературе (рис. 34, см. также приложение 2). Более детальное исследование системы $Cr-Ce$ показывает наличие кривой сольвуса, отображающей наличие ретроградного солидуса (см. главу 8). Аналогичные рассуждения при изучении металлошлаковых систем вида $Me-MeF_2$ ($Me = Ca, Ba, Mg$) позволили рассчитать диаграмму фазовых равновесий в системе $Mg-MgF_2$ (рис. 35), рафинирующие возможности флюсов и выяснить, что наиболее перспективной по всей совокупности параметров в электрошлаковом переплаве металлов и их сплавов является система $Ca-CaF_2$ (см. также главу 8).

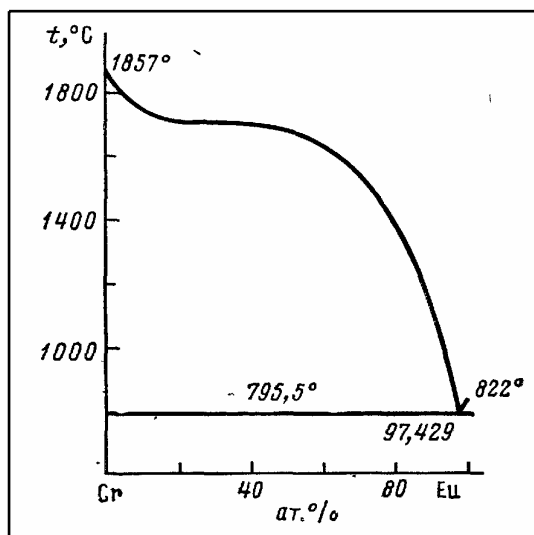


Рис. 34. Диаграмма состояния системы $Cr-Eu$

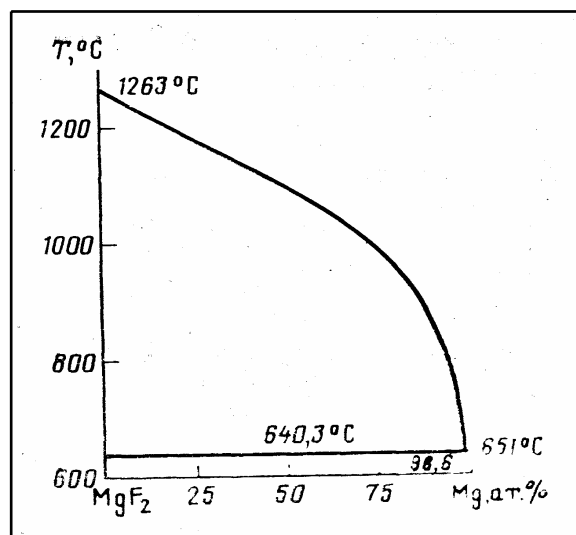


Рис. 35. Диаграмма фазовых равновесий в системе $Mg-MgF_2$

б) диаграмма состояния с минимальной (максимальной) точкой (“бабочка”) (рис. 36). Диаграмма состояния с минимальной (или максимальной) точкой (“бабочка”) возникает тогда, когда разноименные частицы связаны в жидкой фазе сильнее по сравнению с одноименными частицами, чем в твердой фазе. С математической точки зрения реализация диаграммы состояния типа “бабочка” состоит в том, что при $W < U$ возникает диаграмма состояния с минимумом, а при $W > U$ – с максимумом. Параметры модели для такого типа диаграммы состояния могут быть вычислены по координатам минимальной (максимальной) точки (x_m, T_m) (причем при вычислениях температура выбранной точки берется по абсолютной шкале Кельвина $T_m = t_m + 273.15$) и лю-

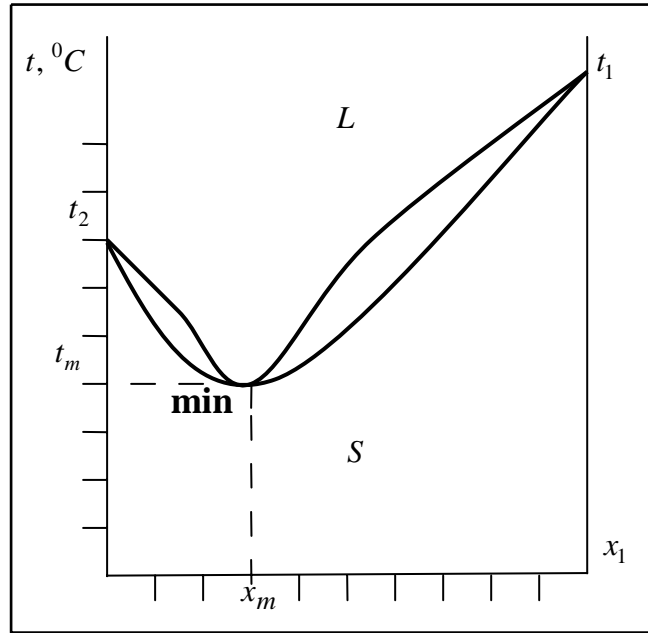


Рис. 36. Диаграмма состояния с минимальной точкой (“бабочка”)

бых двух произвольных точек ликвидуса (x, T) и солидуса (y, T) при фиксированной температуре T левых (или правых) ветвей диаграммы состояния по формулам:

$$\lambda = \frac{q_1 (T_m - T_1)}{q_2 (T_m - T_2)} \left[\frac{x_m}{1 - x_m} \right]^2, \quad (6.114)$$

$$\frac{U}{R} = \frac{Q_2 - q_2 (T_m - T_2) \left[\frac{x(x_m + \lambda(1 - x_m))}{x_m(x + \lambda(1 - x))} \right]^2}{\left[\frac{x}{x + \lambda(1 - x)} \right]^2 - \left[\frac{y}{y + \lambda(1 - y)} \right]^2}, \quad (6.115)$$

$$\frac{W}{R} = \frac{U}{R} + q_2 (T_m - T_2) \left[\frac{x_m + \lambda(1 - x_m)}{x_m} \right]^2, \quad (6.116)$$

здесь параметр $Q_2 = q_2 (T - T_2) - T \ln((1 - x)/(1 - y))$. Расчет реальных диаграмм состояния с минимальной и максимальной точкой приведен в главе 8.

в) *диаграмма состояния типа “сигара”*. Если энергии смешения компонентов W и U для жидкого и твердого состояний бинарного раствора совпадают, то возникает диаграмма состояния типа “сигара”. Диаграмма такого вида в системе с компонентами A и B показана на рис. 37. Параметры модели для диаграммы состояния типа “сигары” вычисляются по координатам двух произвольных точек ликвидуса (x, T) и солидуса (y, T) при фиксированной температуре $T = t + 273,15$ по формулам:

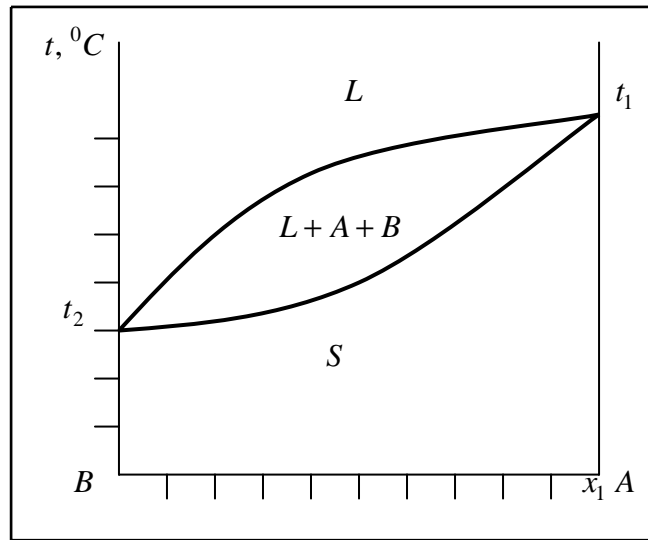


Рис. 37. Диаграмма состояния типа “сигара”
(L – жидкая, S – твердая фаза)

$$\lambda = -\frac{Q_2(x+y-2xy)+2Q_1xy}{2Q_2(1-x)(1-y)+Q_1(x+y-2xy)}, \quad (6.117)$$

$$\frac{W}{R} = \frac{U}{R} = \frac{Q_2}{\left[\frac{x}{x+\lambda(1-x)}\right]^2 - \left[\frac{y}{y+\lambda(1-y)}\right]^2}, \quad (6.118)$$

здесь параметры $Q_1 = q_1(T-T_1) - T \ln(x/y)$ и $Q_2 = q_2(T-T_2) - T \ln((1-x)/(1-y))$.

г) *диаграмма состояния при отсутствии фазовых переходов I рода.* Если параметры $q_1 = q_2 = 0$, то в такой бинарной системе отсутствуют фазовые переходы первого рода. В рамках решеточной модели эта кривая имеет место при выполнении условия равенства парциальных объемов компонентов ($\lambda = 1$) и описывается уравнением Беккера ($y = 1 - x$, $W = U > 0$)

$$T = \frac{W}{R} \frac{1-2x}{\ln((1-x)/x)}. \quad (6.119)$$

Так как уравнение Беккера получено из уравнений, определяющих равновесие жидкой и твердой фаз, то оно описывает бинараль, которая отделяет устойчивые состояния раствора от его метастабильных состояний.

Если энергетический параметр W (или U) положителен, то возможен спиноподальный распад двойной конденсированной системы, который определяется формулой:

$$\left[\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial x} \right]_{P,T} = 0 \Rightarrow T_{cn.} = 2\lambda \frac{W}{R} \frac{x(1-x)}{(x+\lambda(1-x))^3}. \quad (6.120)$$

Если параметр $\lambda = 1$, то кривая спиноподального распада симметрична относительно линии равных концентраций компонентов $x = 1 - x = 0.5$ также, как и кривая Беккера. В этом случае спиноподаль определяется уравнением Кана-Хачатуряна [189].

Если некоторые компоненты системы образуют химические соединения, то исследование диаграмм состояния требует изучения влияния микроскопических параметров частиц на константу равновесия химической реакции и ее энергию активации. Важным моментом является решение вопроса о влиянии межчастичных взаимодействий и микроскопических параметров частиц на скорости протекания прямой и обратной химических реакций (см. § 6 главы 6). Кроме того, протекание химических реакций вносит изменения в диаграммы фазовых равновесий за счет выделения или поглощения тепла, численное значение которого определяется производной от константы равновесия по температуре.

4.2. Термодинамические функции смешения и параметры модели

Сравнение формул (6.109) и (6.110) с общими термодинамическими формулами для химических потенциалов компонентов приводит к следующим соотношениям (см. также главу 8 и приложение 2):

а) *коэффициенты активности* (отличие коэффициентов активности от единицы демонстрируют отклонение реального конденсированного раствора от идеального раствора) определяются для моля вещества формулами

$$\theta \ln \gamma_1 = W \lambda \left(\frac{1-x}{x+\lambda(1-x)} \right)^2, \quad (6.121)$$

$$\theta \ln \gamma_2 = W \left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)} \right)^2, \quad (6.122)$$

где $\theta = RT$, R – универсальная газовая постоянная. Параметры модели могут быть определены, если известны коэффициенты активности компонентов.

Пусть заданы значения коэффициента активности второго компонента $\gamma_2^{(1)}$ при $x = x^{(1)}$ и $\gamma_2^{(2)}$ при $x = x^{(2)}$. Для фиксированной температуры θ параметры равны:

$$\lambda = \frac{x^{(1)}x^{(2)}(1-\Gamma)}{x^{(2)}\Gamma - x^{(1)} + x^{(1)}x^{(2)}(1-\Gamma)}, \quad \Gamma = \sqrt{\frac{\ln \gamma_2^{(1)}}{\ln \gamma_2^{(2)}}}, \quad W = \theta \ln \gamma_2^{(1)} \left(\frac{x^{(1)} + \lambda(1-x^{(1)})}{x^{(1)}} \right)^2. \quad (6.123)$$

Активности компонентов рассчитываются по формуле Льюиса [8, 89]:

$$a_i = x_i \gamma_i. \quad (6.124)$$

б) *парциальные теплоты смешения*. Для вычисления парциальных теплот смешения воспользуемся уравнением Вант-Гоффа [6]:

$$H_1 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \right)_x = W \lambda \left(\frac{1-x}{x+\lambda(1-x)} \right)^2, \quad (6.125)$$

$$H_2 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} \right)_x = W \left(\frac{x}{x+\lambda(1-x)} \right)^2. \quad (6.126)$$

По известным данным для парциальных теплот смешения найдем параметры модели. Пусть парциальная теплота смешения второго компонента при $x = x^{(1)}$ равна $H_2^{(1)}$ и при $x = x^{(2)}$ — $H_2^{(2)}$. Тогда параметры модели определяются по формулам:

$$\lambda = \frac{x^{(1)}x^{(2)}(1-\Gamma)}{x^{(2)}\Gamma - x^{(1)} + x^{(1)}x^{(2)}(1-\Gamma)}, \quad \Gamma = \sqrt{\frac{H_2^{(1)}}{H_2^{(2)}}}, \quad W = H_2^{(1)} \left(\frac{x^{(1)} + \lambda(1-x^{(1)})}{x^{(1)}} \right)^2. \quad (6.127)$$

в) *теплота смешения*. Теплота смешения вычисляется по формуле

$$H = \sum_{i=1}^2 x_i H_i = \frac{W x(1-x)}{x + \lambda(1-x)}. \quad (6.128)$$

Если известно экстремальное значение теплоты смешения H_9 при концентрации первого компонента $x = x_9$, то параметры модели находят по формулам:

$$\lambda = \left(\frac{x_9}{1-x_9} \right)^2, \quad W = \frac{H_9}{(1-x_9)^2}. \quad (6.129)$$

В заключение приведем формулы, по которым рассчитываются *избыточная энергия Гиббса G и конфигурационная составляющая энтропии TS* :

$$G = RT[x \ln a_1 + (1-x) \ln a_2] \quad (6.130)$$

$$TS = -RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (6.131)$$

Характеристики компонентов и параметры модели, найденные по диаграммам состояния и экстремумам энтальпии смешения для различных реальных растворов приведены в табл. 4.

В заключение приведем еще один способ определения параметров решеточной модели по акустическим данным (см. приложения 2 и 3). Для бинарных систем можно ввести в рассмотрение функцию флуктуаций. Функция флуктуаций характеризует отклонение свойств исследуемого реального раствора от свойств идеального раствора, для которого функция $\phi^{-1} = 1$. Если величина $\phi^{-1} < 1$, то отклонение от закона Рауля положительно, в противном случае — отрицательно. Функция флуктуаций определяется согласно равенству

$$\phi^{-1} = \beta x (\partial \mu_1 / \partial x)_{P,T} = -\beta (1-x) (\partial \mu_2 / \partial x)_{P,T}. \quad (6.132)$$

Для изучаемого приближения эта функция дается формулой

$$\phi^{-1} = 1 - 2\lambda \frac{W}{\theta} \frac{x(1-x)}{(x + \lambda(1-x))^3}. \quad (6.133)$$

Если энергетический параметр $W > 0$ (или $U > 0$), то полученную формулу с учетом формулы (6.120) можно переписать в виде

$$\phi^{-1} = 1 - (T_{cn.}/T). \quad (6.134)$$

Из формулы (6.134) видно, что на спинодали флуктуации становятся значи-

Таблица 4.

Параметры решеточной модели реальных двойных систем
(приближение парных взаимодействий)

№ п/п	Система	T_1, K	T_2, K	q_1	q_2	λ	$W/R, K$	$U/R, K$
1.	$CaO - CaF_2$	2843	1683	4.538	2.113	0.932	- 4375	
2.	$Al_2O_3 - CaF_2$	2345	1683	5.624	2.113	1.837	- 852	
3.	$Ca - CaF_2$	1111	1683	1.574	2.113	0.669	2621	
4.	$Ca - CaO$	1111	2843	1.574	4.538	0.718	- 2587	
5.	$Fe - Cr$					1.000	2506	
6.	$Fe - Ni$					0.348	-1474	
7.	$Ce - Cr$	1073	2130	0.612	1.158	0.632	2813	70290
8.	$Fe - Cu$					1.013	3835	
9.	$Fe - Mn$					1.000	604	
10.	$Fe - V$					1.055	-3057	
11.	$Ba - BaF_2$					0.994	2319	
12.	$MgO - CaF_2$					2.703	4628	
13.	$Cr - Al$	2130	933	1.158	1.379	1.335	-2860	-8751
14.	$Cr_2O_3 - Al_2O_3$	2548	2323	5.714	5.624	0.883	2038	2038
15.	$Mg - MgF_2$					1.402	1084	
16.	$Cr - Ti$	2130	1936	1.158	0.879	1.475	2	1914
17.	$Cr - Mo$	2130	2896	1.158	1.494	1.307	-21	1958
18.	$Zr - Ti$	2128	1936	1.182	0.879	0.755	-17501	-16762
19.	$Cr - Zr$	2130	2128	1.158	1.182	1.953	-9215	8512
20.	$Ti - Mo$	1936	2896	0.879	1.494	0.886	735	1141
21.	$Mo - Zr$	2896	2128	1.494	1.182	1.495	1200	5664
22.	$Y - Cr$	1798	2130	0.763	1.158	0.464	2481	
23.	$La - Cr$	1193	2130	0.625	1.158	0.621	2974	
24.	$Pr - Cr$	1203	2130	0.689	1.158	0.647	3040	
25.	$Nd - Cr$	1288	2130	0.667	1.158	0.651	3050	
26.	$Sm - Cr$	1347	2130	0.770	1.158	0.662	3078	
27.	$Eu - Cr$	1095	2130	1.012	1.158	0.550	2761	
28.	$Gd - Cr$	1585	2130	0.763	1.158	0.663	3077	
29.	$Dy - Cr$	1682	2130	0.791	1.158	0.480	2541	
30.	$Lu - Cr$	1936	2130	1.159	1.158	0.311	1453	

тельными, т.е. спинодальная кривая отделяет область неустойчивых состояний раствора от метастабильных состояний. Вне зависимости от знака энергетического параметра функция флуктуаций достигает своего экстремального значения при концентрации первого компонента

$$x_3 = \frac{\sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1} - 1}{\lambda - 1}. \quad (6.135)$$

Отсюда следует, что параметр

$$\lambda = \frac{x_3(2-x_3)}{1-x_3^2}. \quad (6.136)$$

При фиксированной температуре T энергетический параметр будет равен

$$W = \frac{27 \theta x_3}{2(2-x_3)(1+x_3)^2} (1-\phi_3^{-1}). \quad (6.137)$$

Из этой формулы видно, что при $\phi_3^{-1} < 1$ энергетический параметр будет положительным, а в противном случае – отрицательным. Отметим, что при фиксированной температуре T и концентрации первого компонента x_3 происходит аномальное поглощение звука и ультразвука. Таким образом, акустические исследования являются дополнительным инструментом проверки адекватности модели реальным системам.

Несмотря на способ определения модельных параметров, погрешность теоретического расчета по решеточной модели при учете только парных взаимодействий не превышает 10 %.

4.3. Границы неустойчивости бинарных систем

В предыдущих пунктах было показано наличие областей термодинамической неустойчивости бинарной системы. Эти области особенно важны при использовании газовых смесей и конденсированных растворов и сплавов в технологических процессах и технических аппаратах, так как определяют диапазон использования этих систем.

Устойчивость по отношению к диффузии (при отсутствии других кинетических процессов) в случае двойной системы определяется уравнением:

$$x(\partial\mu_1/\partial x)_{P,T} = (1-x)(\partial\mu_2/\partial x)_{P,T}, \quad (6.138)$$

которое перепишем в виде

$$x(\partial(\mu_1 - \mu_2)/\partial x)_{P,T} = (\partial\mu_2/\partial x)_{P,T}. \quad (6.139)$$

Из формулы (6.139) видно, что при выполнении условия

$$(\partial(\mu_1 - \mu_2)/\partial x)_{P,T} = 0 \quad (6.140)$$

система устойчива по отношению к бесконечно малым флуктуациям.

Использование формул (6.40) и (6.41) для разреженной фазы приводит к следующему выражению для химических потенциалов компонентов

$$\mu_1 = \mu_{01}(P, T) + \theta \ln x + P\omega(x) + \beta P(Q_{11}x + Q_{12}(1-x)), \quad (6.141)$$

$$\mu_2 = \mu_{02}(P, T) + \theta \ln(1-x) + P\omega(x) + \beta P(Q_{21}x + Q_{22}(1-x)). \quad (6.142)$$

Вычитая (6.142) из (6.141) и используя уравнение (6.140), получим уравнение, определяющее границы абсолютной неустойчивости разреженной газовой смеси (энергия смешения $W = Q_{12} - \frac{Q_{11} + Q_{22}}{2}$ положительна):

$$T = \sqrt{\frac{2PW}{R^2} x(1-x)}. \quad (6.143)$$

В случае конденсированного бинарного раствора химические потенциалы компонентов определяются формулами (6.109) и (6.110). Таким образом, уравнение спинодали имеет вид уравнения (6.120). Экстремальная температура спинодали определяется энергией смешения раствора и отношением парциальных объемов частиц:

$$T_s = \frac{2W}{R} \frac{\lambda}{\lambda-1} \frac{\lambda^2+1-(\lambda+1)\sqrt{\lambda^2-\lambda+1}}{\lambda+1-\sqrt{\lambda^2-\lambda+1}}. \quad (6.144)$$

§ 5. Прогнозирование свойств многокомпонентных растворов с использованием параметров бинарных систем

Используя параметры решеточной модели для бинарных конденсированных растворов, можно спрогнозировать свойства m -компонентных растворов, при условии неизменности параметров взаимодействия между частицами исходных компонентов при введении в систему нового компонента. В частности, для тройных растворов коэффициенты активности компонентов равны

$$\ln \gamma_1 = \frac{\lambda_1 W_{12} x_2^2 + \lambda_3^2 W_{31} x_3^2 + B_{23} x_2 x_3}{\lambda^2(x)\theta}, \quad (6.145)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{W_{12} x_1^2 + \lambda_1 \lambda_3 W_{23} x_3^2 + B_{31} x_3 x_1}{\lambda^2(x)\theta}, \quad (6.146)$$

$$\ln \gamma_3 = \frac{\lambda_1^2 W_{23} x_2^2 + \lambda_3 W_{31} x_1^2 + B_{12} x_1 x_2}{\lambda^2(x)\theta}, \quad (6.147)$$

где $\lambda_1 = \omega_2 / \omega_1$, $\lambda_2 = \omega_2 / \omega_3$, $\lambda_3 = \omega_3 / \omega_1$, $\lambda(x) = x_1 + \lambda_1 x_2 + \lambda_3 x_3$, W_{ij} – энергетические параметры смешения соответствующих компонентов бинарных растворов, а величины

$$B_{12} = \lambda_1 \lambda_3 W_{31} + \lambda_1 W_{23} - \lambda_3 W_{12}, \quad B_{23} = \lambda_1 \lambda_3 W_{31} - \lambda_1 W_{23} + \lambda_3 W_{12}, \\ B_{31} = -\lambda_1 \lambda_3 W_{31} + \lambda_1 W_{23} + \lambda_3 W_{12}.$$

Из формул (6.145)-(6.147) следует, что в приближении парных взаимодействий проводится оценка свойств тройных и многокомпонентных растворов при знании параметров модели для двухкомпонентных систем. Избыточные термодинамические функции рассчитываются по формулам вида (6.124)-(6.126), (6.128), (6.130) и (6.131). Кроме того, решеточная модель позволяет предсказать поведение ряда свойств растворов, необходимых при реализации той или иной технологической схемы (см. главу 8).

§ 6. Химические реакции и взаимодействия частиц

Взаимодействия частиц приводят как к кооперативным явлениям типа фазовых переходов первого и второго родов, так и к возникновению химических соединений. Появление химических соединений изменяет вид диаграмм состояния реальных систем в связи с выделением или поглощением тепла при протекании химических реакций. Например, если в двойной системе с эвтектической точкой возможно образование одного устойчивого химического соединения, то диаграмма состояния состоит из совокупности 2 диаграмм эвтектического типа [279]. Если соединение не диссоциирует на составляющие его вещества, то при концентрации первого компонента, соответствующей химическому соединению наблюдается острый максимум. При диссоциации соединения на составляющие вещества этот максимум закругляется. Если в двухкомпонентном растворе наблюдается неустойчивое химическое соединение, то равновесная диаграмма состояния содержит перитектическую точку, соответствующую скрытому максимуму. Кроме того, возникает вопрос о влиянии на скорость химической реакции химически индифферентных веществ, которые могут ускорять (катализаторы) или замедлять (ингибиторы) процесс получения новых соединений. При решении таких проблем надо учитывать влияние далеко- и короткодействующих потенциалов притяжения и отталкивания на скорости прямой и обратной реакций. Отметим, что снижение скорости обратной реакции до нуля приводит к образованию устойчивого химического соединения, в противном случае – химическое соединение неустойчиво. Еще одна проблема связана с влиянием микроскопических параметров частиц на энергии активации прямой и обратной реакций.

Рассмотрим обратимую химическую реакцию вида

$$\sum_{i=1}^l \nu_i X_i \Leftrightarrow \sum_{i=l+1}^m \nu_i Y_i, \quad (6.148)$$

где X_i – реагенты, а Y_i – продукты химической реакции; $\nu_i = \sum_{\alpha=1}^q \nu_i^{\alpha}$ – коэффициенты, некоторые из которых равны нулю, для реагентов эти коэффициенты отрицательны, а для продуктов реакции – положительны; ν_i^{α} – коэффициент компонента i в химической реакции α ; q – количество химических реакций. Из формулы (6.148) видно, что реагенты и продукты химической реакции являются равноправными составляющими m -компонентной системы. Протекание химической реакции приводит к отклонению системы из положения равновесия. Это смещение вызывает изменения мольных долей частиц сорта i , которые могут быть выражены через полноту реакции $d\zeta$ по

де Донде [229]:

$$d x_i = \tilde{v}_i d \zeta, \quad (6.149)$$

где $\tilde{v}_i = \frac{v_i M_i}{\sum_{k=1}^m v_k M_k}$ — относительные коэффициенты реакции, M_i — молекулярная

масса вещества i , причем для стехиометрических реакций коэффициенты v_i являются целыми числами. В этом случае интегрирование равенства (6.149) дает

$$x_i = x_i^0 + \tilde{v}_i \zeta_0, \quad (6.150)$$

где x_i^0 — мольная доля компонента i до начала протекания химической реакции, а ζ_0 — равновесное значение полноты реакции. Для нестехиометрических реакций коэффициенты v_i зависят от полноты протекания реакции и описываются дробными числами, однако, равенство (6.150) имеет вид

$$x_i = x_i^0 + \tilde{\tilde{v}}_i \zeta_0, \quad (6.151)$$

где $\tilde{\tilde{v}}_i = \frac{1}{\zeta_0} \int_0^{\zeta_0} \tilde{v}_i d \zeta$ — усредненные по полноте реакции коэффициенты химических реакций. Выполняя суммирование по i в формуле (6.150) (или (6.151)), найдем, что

$$\sum_{i=1}^m \tilde{v}_i = 0. \quad (6.152)$$

Формула (6.152) отображает закон сохранения массы при протекании химических реакций.

При протекании стехиометрических химических реакций условия фазового равновесия дополняются законом действующих масс [90], впервые сформулированным Гульдбергом и Вааге (1867):

$$\sum_{i=1}^m \tilde{v}_i \mu_i = 0. \quad (6.153)$$

Закон Гульдберга-Вааге утверждает, что химическая реакция никогда не протекает до полного исчерпания реагентов или продуктов реакции. Этот закон приводит к тому, что изменения реагентов и продуктов реакции связаны между собой посредством константы реакции, которая является постоянной величиной при данной температуре. Существует мнение, что химические соединения образуют отдельную фазу, в этом случае их коэффициенты активности равны единице. Такая точка зрения лишь упрощает оценочные расчеты, но лишена физического обоснования. Термодинамическое описание системы не выделяет какие-либо компоненты системы как особые, оно лишь фиксирует наличие дополнительной связи между химическими потен-

циалами компонентов, которая понижает число линейно-независимых химических потенциалов компонентов.

Формулы для химических потенциалов компонентов по Льюису позволяют переписать (6.153) в виде

$$\prod_{i=1}^m a_i^{\tilde{v}_i} = K(P, T), \quad (6.154)$$

где константа химического равновесия $K(P, T) = \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^m \tilde{v}_i \mu_{0i}(P, T)\right)$. Конс-

танта равновесия не зависит от состава системы, от обмена местами реагентов и продуктов реакции (ее численные значения при этом взаимно обратные) и от соотношений, в которых вещества введены в реакцию. Изменение концентрации одного из веществ, участвующих в химической реакции, приводит к изменению концентраций всех остальных компонентов системы в соответствии с законом действующих масс (6.154) и приводит к прежнему значению константы равновесия при заданных условиях протекания химической реакции. При практических расчетах константу химического равновесия обычно записывают в виде

$$\ln K(P, T) = A + (B/T), \quad (6.155)$$

в исследуемой решеточной модели для конденсированного состояния веще-

ства $A = \sum_{i=1}^m \tilde{v}_i \left(\ln x_i + \ln \left(\frac{\omega_0}{\Omega_p + \omega_0 - \omega(x)} \right) \right)$, $\Omega_p = n_p^{-1}$, $\omega(x) = \sum_{i=1}^m \omega_i x_i$ и B связаны с из-

менениями энтропии и теплоты реакции, соответственно. Используя уравне-

ние состояния (6.13) и выражения для химических потенциалов компонен-

тов (6.22), переходя к концентрациям частиц $x_i = n_i / n_p$ ($n_p = \sum_{j=1}^m n_j$ – плотность частиц в системе) и исключая плотности вакансий и ячеек в системе, получим следующее выражение для коэффициента B :

$$B = \frac{\sum_{i=1}^m \tilde{v}_i [\varphi_i - Q_i - \xi \omega_i]}{k_B}, \quad (6.156)$$

где $\varphi_i = Q_i + n_p \sum_{j=1}^m Q_{ij} x_j + \dots$, $\xi = \frac{n_p^2}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} x_i x_j + \frac{2n_p^3}{3!} \sum_{i,j,l=1}^m Q_{ijl} x_i x_j x_l + \dots$.

Тепловой эффект реакции определяется формулой [272]

$$H_p = k_B T^2 (\partial \ln K / \partial T)_P = -k_B B \quad (6.157)$$

В случае, когда энтальпия реакции $H_p > 0$, химическая реакция сопровождается поглощением тепла (эндотермическая реакция), а при $H_p < 0$ – происходит выделение тепла (экзотермическая реакция). При учете парных взаимо-

действий тепловой эффект реакции определяется соотношением

$$H_p = \sum_{i=1}^m \tilde{v}_i \left(\sum_{k=1}^m n_p \left(\frac{\omega_i n_p}{2} \sum_{j=1}^m Q_{jk} x_j x_k - Q_{ik} x_k \right) \right). \quad (6.158)$$

Переходя в формуле (6.158) к концентрациям компонентов и подставляя (6.150), получим квадратное уравнение относительно полноты реакции

$$a \zeta^2 + b \zeta + c = 0, \quad (6.159)$$

$$\text{где } a = \frac{n_p^2}{2} \sum_{i,j,k=1}^m \tilde{v}_i \omega_i Q_{jk} \tilde{v}_j \tilde{v}_k, \quad b = \sum_{i=1}^m \tilde{v}_i \left(\sum_{k=1}^m n_p \left(\frac{\omega_i n_p}{2} \sum_{j=1}^m Q_{jk} (x_j^0 \tilde{v}_k + x_k^0 \tilde{v}_j) - Q_{ik} \tilde{v}_k x_k^0 \right) \right),$$

$$c = \Delta H_p = H_p^0 - H_p, \quad H_p^0 = \sum_{i=1}^m \tilde{v}_i \left(\sum_{k=1}^m n_p \left(\frac{\omega_i n_p}{2} \sum_{j=1}^m Q_{jk} x_j^0 x_k^0 - Q_{ik} x_k^0 \right) \right).$$

В этом пределе химические реакции будут отсутствовать, если дискриминант уравнения $D = b^2 - 4ac < 0$. В противоположном случае ($D \geq 0$) химическому равновесию будут соответствовать два совпадающих или разных состава системы. Многочастичные взаимодействия могут привести к появлению в m -компонентной системе химических соединений различных стехиометрических составов.

Исследуем влияние взаимодействий и парциальных характеристик частиц на скорость протекания химических реакций. Скорость прямой реакции

$$w_{np.} = K_1 \prod_{i=1}^l a_i^{|v_i|} = K_1 \prod_{i=1}^l x_i^{|v_i|} \exp(|v_i| \ln \gamma_i) = w_{np. \text{ уд.}} \exp\left(A_l + \frac{B_l}{T}\right), \quad (6.160)$$

где K_1 – константа прямой реакции, $w_{np. \text{ уд.}} = K_1 \prod_{i=1}^l x_i^{|v_i|}$ – скорость прямой реакции без учета взаимодействия частиц,

$A_l = \sum_{i=1}^l |v_i| \ln \left(\frac{\omega_0}{\Omega_p + \omega_0 - \omega(x)} \right)$, величина

B_l задается формулой вида (6.156), в которой суммирование ведется только по реагентам до индекса l и определяет энергию активации прямой реакции. Такими же формулами описывается скорость обратной химической реакции. Равенство скоростей прямой и обратной реакций приводит к закону (6.153).

Проведенное исследование показало, что гипотеза постоянства парциальных объемов компонентов системы, представление парциальной энергии частиц в виде нелокального ряда по плотностям атомов (молекул) приводит к самосогласованной решеточной модели m -компонентных растворов. В условиях локального равновесия постоянство химических потенциалов компонентов для неоднородной системы приводит к условиям, которые определяют начало кристаллизации жидкого расплава. Установленная связь плотности частиц и общего числа ячеек в системе с микро- и макроскопическими параметрами системы позволяет провести классификацию различных агре-

гатных состояний вещества. Полученные уравнение состояния и выражения для химических потенциалов содержат в качестве предельных случаев результаты известных моделей, что указывает на синтетическую связь непрерывно-решеточной модели с ранее существовавшими теориями, и обосновывает ее теоретическую ценность и практическую полезность. Показано, что асимметричность спинодали чистого вещества определяется как различием объемов частиц и вакансий, так и параметрами, определяющими многочастичные взаимодействия.

Исследование поведения регулярного (учет только парных взаимодействий) вещества в окрестности критической точки приводит к завышенным значениям параметра λ , который определяет отношение объемов вакансии и частицы. Данное отношение определяет критическую мольную долю частиц при критической температуре. Сравнение теоретических и экспериментальных данных указывает на необходимость учета многочастичных взаимодействий. Учет многочастичных взаимодействий и использование условий фазового равновесия (а не разложения по малым величинам в окрестности критической точки уравнения состояния в ряд Тейлора) приводит к экспериментальному значению критического индекса параметра порядка, а также к известной формуле Кальете-Матиаса.

В приближении регулярных растворов получены определяющее уравнение для описания равновесных диаграмм состояния бинарных конденсированных растворов и выражения для термодинамических функций смешения, по которым определены параметры модели. Показано, что в зависимости от тех или иных соотношений, связывающих энергии смешения компонентов в фазах, диаграммы равновесия имеют различный вид. Для двойных растворов или сплавов, компоненты которых имеют близкие парциальные объемы, определяющее уравнение принимает вид уравнения Данилова-Каменецкой. Параметры непрерывно-решеточной модели бинарных конденсированных растворов были использованы для прогнозирования термодинамических свойств систем с большим числом компонентов.

Установлено, что энтальпия образования химического соединения в химически активных системах связана с энергиями смешения реагентов и продуктов, а также с микроскопическими параметрами компонентов растворов.

Глава 7. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ В ДИФФУЗИОННОЙ ЗОНЕ РЕШЕТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Диффузионная миграция частиц является одним из необратимых процессов, который необходимо учитывать при исследовании работы приборов [280], макрокинетики химических реакций [281], расслоения жидких и распада твердых растворов [282-284], пластической деформации металлов [285-287], роста зародышей новой фазы [288], процессов в пленках и мембранах [289-291] и т.д. Столь широкая область применения диффузионного процесса связано с тем, что он протекает достаточно медленно, оказывает влияние на другие кинетические свойства системы и окончательно формирует равновесное состояние. Исследователи выделяют нормальную и аномальную диффузию, хотя однозначного мнения на эти стороны исследуемого эволюционного механизма не выработано. Под нормальной диффузией понимается кинетический процесс, описываемый уравнениями Фика или линейной теорией Онсагера. В случае аномальной диффузии используется нелинейная теория Онсагера или диффузионные уравнения с дробными частными производными.

В данной главе исследована нормальная диффузия в рамках решеточной модели. Использована линейная теория Онсагера для изучения границ метастабильности m -компонентных систем; их диффузионной перестройки при отсутствии и наличии равновесных и неравновесных вакансий; установления связи коэффициента электропроводности с составом системы и коэффициентами самодиффузии в сильных электролитах; решения других задач. Наличие вакансий влияет на активационную стадию диффузионной миграции молекул (атомов) (подтверждено при компьютерной симуляции диффузии [292]), формирование областей неустойчивости, взаимную диффузию в бинарных растворах и другие транспортные процессы.

При протекании необратимых процессов возможна ситуация, когда локальные области системы находятся в термодинамическом равновесии, хотя система в целом является неравновесной. Локально равновесное состояние части системы может быть однородным или неоднородным, но стационарным. После установления механического и теплового равновесий в системе происходит диффузионное выравнивание химических потенциалов μ_i всех компонентов системы. Однако при диффузии частиц и вакансий в системе возникают напряжения, которые стабилизируют неоднородное распределение компонентов в локальной области. Для устойчивости системы по отношению к диффузии (стационарности распределения компонентов) в этом случае должны выполняться условия:

$$\left(\partial \mu_j / \partial c_i\right)_{T,V=const} = \left(\partial^2 \mu_j / \partial c_i^2\right)_{T,V=const} = 0 \quad \text{или} \quad \mu_j = const. \quad (7.1)$$

Таким образом, возникает необходимость кинетического анализа многокомпонентных систем в их локально равновесных областях. В связи с приведенными рассуждениями отметим принципиальное различие между термодинамическим равновесием системы и локальным равновесием ее частей. Если система находится в термодинамическом равновесии, то все ее части также находятся в равновесии. Обратное утверждение неверно: если отдельные области системы находятся в локальном равновесии, характеризуемом различающимися параметрами, то система в целом может быть и неравновесной.

В силу условия между концентрациями компонентов $\sum_{i=1}^m c_i = 1$ число независимых переменных для m -компонентной системы равно $m-1$, при этом нарушается симметрия относительно нумерации компонентов. Одним из путей устранения этой проблемы является введение в рассмотрение вакансий. Отношение числа вакансий к числу частиц в металлах даже вблизи температуры плавления является величиной порядка $\sim 10^{-4} \div 10^{-3}$ и быстро убывает с понижением температуры [69]. При учете равновесных (химический потенциал вакансий $\mu_0 = \text{const}$) или неравновесных вакансий ($\mu_0 \neq \text{const}$) проблема асимметрии в нумерации компонентов снимается, так как вакансии являются дополнительным компонентом, некоторые параметры которого исключаются в дальнейшем из рассмотрения тем или иным условием, налагаемым на плотности (концентрации) частиц и вакансий. Еще одной проблемой теории многокомпонентных растворов является влияние парциальных характеристик частиц на их кинетические коэффициенты, а также описание границ метастабильности и влияние на их вид микроскопических параметров частиц. Изучение диффузии в сильных электролитах (перенос заряда и диффузионный процесс осуществляется одними и теми же частицами) требует установления связи между коэффициентом электропроводности среды и микроскопическими параметрами частиц.

§ 1. Уравнения диффузионной перестройки многокомпонентной системы

При выводе уравнений диффузионной перестройки m -компонентной системы будем использовать линейную теорию Онсагера с применением решеточной модели неоднородной системы, находящейся в локальном равновесии. Локальная квазиравновесность диффузии с экспериментальной точки зрения подтверждается параболическим законом роста фаз, соответствием концентрационных кривых, получаемых при экспериментальном исследовании диффузии в двухкомпонентных растворах, с фазовыми полями равновесных диаграмм состояния этих растворов [76] и другими явлениями. Эти критерии являются необходимыми, но не достаточными условиями локальной

квазиравновесности диффузионной эволюции системы. Общий термодинамический подход к неравновесным процессам [99] показывает, что градиенты химических потенциалов на характерной длине задачи должны быть значительно меньше величин этих химических потенциалов. Поэтому для правильной интерпретации экспериментальных данных необходимо проводить эксперименты на сплавах, образующих диффузионную пару, с близкими составами, что приводит к неизменности коэффициента взаимной диффузии. Следовательно, изучение зависимости коэффициента взаимной диффузии от концентрации компонентов в бинарных растворах с различными исходными составами является единственно верным критерием локальной равновесности системы. В связи с этим предлагаемый полумикроскопический подход позволяет установить ряд полезных соотношений, а также исследовать диффузию и другие процессы, протекающие в неравновесных условиях. Отметим, что при использовании теории Онсагера безразлично по какому из механизмов происходит диффузионная перестройка системы, поэтому этот аспект диффузии игнорируется.

1.1. Условный экстремум функционала свободной энергии

Цель дальнейших рассуждений состоит в выводе и анализе уравнений временной эволюции распределения компонентов. Рассмотрим процессы в неоднородной и неравновесной системе на основе термодинамики необратимых явлений с использованием решеточной модели в приближении локального равновесия [236-238, 251, 252, 254, 255]. Будем считать, что время диффузионной релаксации системы в равновесное состояние значительно превышает время протекания других кинетических процессов, т.е. диффузия является самым медленным необратимым процессом. Эта гипотеза приводит к тому, что в многокомпонентной системе происходит только диффузионное перемещение частиц, а все остальные неравновесные процессы уже закончились. Следовательно, диффузия частиц происходит в изобарно-изотермических условиях.

При постоянных значениях температуры T и объема системы V равновесное распределение частиц определяется минимумом свободной энергии (6.1) с учетом выражений для внутренней энергии (6.3) и конфигурационной энтропии (6.4). Минимизация свободной энергии (6.1) в условиях локального равновесия системы, содержащей вакансии, надо проводить при следующих ограничениях:

- постоянство числа частиц каждого компонента и вакансий

$$\int n_i(\bar{r}) dV = N_i, \quad (i = 0 \div m); \quad (7.2)$$

- занятость каждого “узла” решетки частицей сорта i или вакансией

$$\sum_{i=0}^m \omega_i n_i(\bar{r}) = 1, \quad (7.3)$$

здесь $n_i(\bar{r})$ – плотность частиц сорта i с парциальным объемом ω_i .

В соответствии с методом Лагранжа поиска условного экстремума введем функционал свободной энергии F

$$F = F - \sum_{i=0}^m \mu_i \left[\int n_i(\bar{r}) dV - N_i \right] - \int \psi(\bar{r}) \left[\sum_{i=0}^m \omega_i n_i(\bar{r}) - 1 \right] dV, \quad (7.4)$$

где μ_i и $\psi(\bar{r})$ – неопределенные множители Лагранжа, причем μ_i являются химическими потенциалами компонента i . Отметим тот факт, что неопределенные множители Лагранжа определяют потенциалы полей, соответствующих вводимым условиям. В частности, неизвестную функцию $\psi(\bar{r})$ можно интерпретировать как потенциал поля механических напряжений. Приравняв нулю вариационную производную от функционала свободной энергии $\delta F / \delta n_i$, получим химический потенциал компонента i

$$\mu_i = \varphi_i(\bar{r}) - \omega_i \psi(\bar{r}) + \theta \ln(n_i(\bar{r}) / n(\bar{r})), \quad (7.5)$$

где $\varphi_i(\bar{r}) = K_i(\bar{r}) + \sum_{j=1}^m \int K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') n_j(\bar{r}') dV' + \dots$ (для вакансий $\varphi_0 = 0$).

Система интегральных уравнений (7.5) решается совместно с равенствами (7.2) и (7.3), при этом общее число уравнений равно $2m+3$ и равно числу неизвестных функций $n_i(\bar{r})$, μ_i и $\psi(\bar{r})$. Функция $\psi(\bar{r})$ исключается из рассмотрения с помощью условия (7.3). Однако при выводе уравнений эволюционной перестройки неравновесной системы легче получить результат при установлении связи между потоками частиц и вакансий, которые удовлетворяют соотношению вида (7.3) при отсутствии потоков на границе системы.

1.2. Уравнения диффузии в приближении локального равновесия

В неравновесной системе возможно существование локально равновесных областей, в которых соотношения (7.4) и (7.5) сохраняют свой вид, но зависят от времени t . Движущими силами установления равновесного состояния системы являются градиенты химических потенциалов частиц и вакансий [67, 68, 79, 88, 91, 204] (вернее, градиенты отношения химических потенциалов компонентов к энергетической температуре системы $\theta = k_B T$).

Согласно линейной теории Онсагера поток $\bar{J}_i(\bar{r}, t)$ компонента i связан с движущими силами соотношением

$$\bar{J}_i(\bar{r}, t) = - \sum_{j=0}^m L_{ij} \nabla(\mu_j(\bar{r}, t) / \theta), \quad (7.6)$$

где L_{ij} – феноменологические коэффициенты Онсагера (для подавляющего большинства необратимых процессов кинетические коэффициенты симметричны по отношению к перестановке индексов); $\nabla \equiv grad$ – оператор “набла” (оператор градиента). Пренебрежение корреляцией в состояниях движения компонентов приводит к диагонализации матрицы коэффициентов Онсагера, т.е.

$$L_{ij} = L_i \delta_{ij}, \quad (7.7)$$

здесь δ_{ij} – символ Кронекера.

Уравнения диффузии получают с использованием уравнения сохранения числа частиц и вакансий ($i = 0 \div m$) вида

$$(\partial n_i(\bar{r}, t) / \partial t) + \text{div} \bar{J}_i(\bar{r}, t) = 0. \quad (7.8)$$

Умножив уравнение (7.8) на парциальный объем ω_i , выполнив суммирование по индексу $i = 0 \div m$ и учтя равенство (7.3), получим $\text{div} \left(\sum_{i=0}^m \omega_i \bar{J}_i(\bar{r}, t) \right) = 0$.

При отсутствии потоков на границе системы это равенство принимает вид

$$\sum_{i=0}^m \omega_i \bar{J}_i(\bar{r}, t) = 0. \quad (7.9)$$

Если подставить выражение (7.5) для химических потенциалов компонентов (в неравновесном состоянии химические потенциалы компонентов зависят не только от пространственной координаты \bar{r} , но и от времени t) в (7.9), то возникает градиент $\omega_i \nabla(\psi(\bar{r}, t) / \theta)$, который исключается из уравнений диффузии с помощью равенства (7.9). После исключения указанного градиента поток частиц сорта i примет вид

$$\begin{aligned} \bar{J}_i(\bar{r}, t) = & -L_i \left[\nabla \left(\frac{\varphi_i(\bar{r}, t)}{\theta} \right) + \frac{n(\bar{r}, t)}{n_i(\bar{r}, t)} \nabla \left(\frac{n_i(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right] + \\ & + \frac{L_i \omega_i}{\sum_{j=0}^m L_j \omega_j^2} \sum_{u=0}^m L_u \omega_u \left[\nabla \left(\frac{\varphi_u(\bar{r}, t)}{\theta} \right) + \frac{n(\bar{r}, t)}{n_u(\bar{r}, t)} \nabla \left(\frac{n_u(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right]. \end{aligned} \quad (7.10)$$

Переходя от коэффициентов Онсагера к коэффициентам самодиффузии D_i по формуле

$$L_i = D_i n_i(\bar{r}, t) \quad (7.11)$$

(это равенство следует из сравнения уравнений для диффузии невзаимодействующих точечных частиц, полученных по теории Онсагера, с первым законом Фика), получим систему интегро-дифференциальных уравнений диффузии взаимодействующих неточечных частиц в неравновесной системе, которые описывают эволюцию системы по направлению к равновесному состоянию

$$\bar{J}_i(\bar{r}, t) = -D_i \left[n_i(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{\varphi_i(\bar{r}, t)}{\theta} \right) + n(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{n_i(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right] + D_i \omega_i n_i(\bar{r}, t) \bar{u}(\bar{r}, t). \quad (7.12)$$

$$\bar{u}(\bar{r}, t) = \frac{\sum_{u=0}^m D_u \omega_u \left[n_u(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{\varphi_u(\bar{r}, t)}{\theta} \right) + n(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{n_u(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right]}{\sum_{j=0}^m D_j \omega_j^2 n_j(\bar{r}, t)} - \text{ скорость пластичес-$$

кого течения компонентов в диффузионной зоне) при начальных условиях

$$n_i(\bar{r}, 0) = n_{0i}(\bar{r}), \quad (7.13)$$

$n_{0i}(\bar{r})$ – известное, первоначальное, неоднородное распределение компонента i . Функции (7.13) связаны между собой соотношением

$$\sum_{i=0}^m \omega_i n_{0i}(\bar{r}) = 1. \quad (7.14)$$

Решения системы уравнений (7.8) с учетом (7.12) обладают тем свойством,

что величина $\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\bar{r}, t)$ не зависит от времени и удовлетворяет условию

$$\sum_{i=0}^m \omega_i n_i(\bar{r}, t) = 1. \quad (7.15)$$

Используя уравнения (7.8), исследуем влияние парциальных характеристик компонентов на границу метастабильности многокомпонентной системы.

1.3. Граница метастабильности неоднородных, безвакансионных растворов

Неустойчивость системы к конечным флуктуациям и устойчивость к бесконечно малым флуктуациям плотности частиц порождает кривую метастабильности. Пусть число вакансий в системе взаимодействующих частиц пренебрежимо мало (конденсированная среда). Исследуем с помощью (7.8) устойчивость начального распределения компонентов системы по отношению к их бесконечно малым изменениям с учетом выражений для потоков компонентов по равенству (7.12).

Зададим почти равновесное начальное распределение компонентов

$$n_i(\bar{r}, 0) = n_i^{(0)} + g_i(\bar{r}, 0), \quad |g_i(\bar{r}, 0)| \ll n_i^{(0)}, \quad (7.16)$$

и линеаризуем (7.8) по малому параметру $g_i(\bar{r}, t) = n_i(\bar{r}, t) - n_i^{(0)}$ (в приведенных уравнениях индекс (0) будем опускать с целью упрощения записи):

$$\partial g_i(\bar{r}, t) = D_i \left[\Delta g_i(\bar{r}, t) - (n_i/n) \Delta g(\bar{r}, t) + (n_i/\theta) \Delta \left[\sum_{j=1}^m U_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') g_j(\bar{r}', t) dV' \right] - \right.$$

$$-\frac{D_i \omega_i n_i}{\sum_{j=1}^m D_j \omega_j^2 n_j} \sum_{u=1}^m D_u \omega_u \left[\Delta g_u(\bar{r}, t) - \frac{n_u}{n} \Delta g(\bar{r}, t) + \frac{n_u}{\theta} \Delta \int \sum_{k=1}^m U_{uk}(\bar{r} - \bar{r}') g_k(\bar{r}', t) dV' \right], \quad (7.17)$$

где Δ – оператор Лапласа, $g(\bar{r}, t) = \sum_{k=1}^m g_k(\bar{r}, t)$, $n = \sum_{k=1}^m n_k$, а вариационная производная потенциала (внешними полями пренебрегаем)

$$U_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') = \frac{\delta \varphi_i}{\delta n_j} = K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') + \frac{1}{2!} \sum_{k=1}^m n_k \int [K_{ijk}(\bar{r} - \bar{r}', \bar{r}' - \bar{r}'', \bar{r}'' - \bar{r}) + K_{ikj}(\bar{r} - \bar{r}', \bar{r}' - \bar{r}'', \bar{r}'' - \bar{r})] dV' + \dots \quad (7.18)$$

Формула (7.18) показывает, что величины $U_{ij}(\bar{r} - \bar{r}')$ являются эффективными парными псевдопотенциалами взаимодействия, зависящими от состава системы.

В силу условия (7.15) величины $g_i(\bar{r}, t)$ являются линейно-зависимыми функциями, удовлетворяющими соотношению

$$\sum_{i=0}^m \omega_i g_i(\bar{r}, t) = 0, \quad (7.19)$$

поэтому число линейно-независимых уравнений (7.17) равно $m-1$. Решение системы (7.17) будем искать в виде интеграла Фурье:

$$g_k(\bar{r}, t) = \int G_k(\bar{p}, t) \exp(\alpha \bar{p} \bar{r}) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \quad (7.20)$$

здесь $G_k(\bar{p}, t)$ – Фурье-трансформанта функции $g_k(\bar{r}, t)$, $\alpha (\alpha^2 = -1)$ – мнимая единица. Фурье-трансформанты $G_k(\bar{p}, t)$ удовлетворяют системе линейных, обыкновенных, дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_i(\bar{p}, t)}{\partial t} = & -p^2 D_i \left\{ G_i(\bar{p}, t) - \frac{n_i}{n} G(\bar{p}, t) + \frac{n_i}{\theta} \sum_{j=1}^m Q_{ij}(\bar{p}) G_j(\bar{p}, t) - \right. \\ & \left. - \frac{\omega_i n_i}{\sum_{j=1}^m D_j \omega_j^2 n_j} \sum_{u=1}^m D_u \omega_u \left[G_u(\bar{p}, t) - \frac{n_u}{n} G(\bar{p}, t) + \frac{n_u}{\theta} \sum_{k=1}^m Q_{uk}(\bar{p}) G_k(\bar{p}, t) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (7.21)$$

где $p = |\bar{p}|$, $G(\bar{p}, t) = \sum_{j=1}^m G_j(\bar{p}, t)$, $Q_{ij}(\bar{p})$ – Фурье-образ эффективного двухчастичного потенциала $U_{ij}(\bar{r})$. Решение системы дифференциальных уравнений (7.21) будем искать в виде

$$G_i(\bar{p}, t) = C_i \exp \{ D_i p^2 \xi(\bar{p}, \theta) t \}. \quad (7.22)$$

Подстановка (7.22) в (7.21) превращает систему дифференциальных уравнений в систему однородных алгебраических уравнений, которая имеет решение при выполнении равенства

$$\det \left\{ (\xi(\bar{p}, \theta) + 1) \delta_{ij} - \frac{n_i}{n} + \frac{n_i}{\theta} Q_{ij}(\bar{p}) - \frac{\omega_i n_i}{\sum_{k=1}^m D_k \omega_k^2 n_k} \left[D_j \omega_j - \sum_{k=1}^m D_k \omega_k \frac{n_k}{n} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{k=1}^m \frac{D_k \omega_k n_k}{\theta} Q_{kj}(\bar{p}) \right] \right\} = 0. \quad (7.23)$$

Однородное распределение компонентов становится неустойчивым по отношению к бесконечно малым отклонениям тогда, когда хотя бы один из алгебраических корней $\xi(\bar{p}, \theta)$ характеристического уравнения (7.23) станет положительным при каком-либо значении \bar{p} . Поскольку корень $\xi(\bar{p}, \theta) = 0$ всегда является корнем уравнения (7.23) (в силу выполнения соотношения $\sum_{j=1}^m \omega_j G_j(\bar{p}, t) \equiv 0$), то на границе устойчивости $\max_{\bar{p}} \xi(\bar{p}, \theta) = 0$ является двукратным корнем. Отсюда следует уравнение для границы метастабильности системы

$$\min_{\bar{p}} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \det \{ A(\bar{p}, \xi, n_i, \theta) \} \right]_{\xi=0, (i=1 \div m)} = 0, \quad (7.24)$$

где обозначение $A(\bar{p}, \xi, n_i, \theta)$ соответствует выражению, стоящему в фигурных скобках уравнения (7.23). Отметим тот факт, что эффективный двухчастичный потенциал взаимодействия $Q_{ij}(\bar{p})$ зависит не только от величины \bar{p} , но и от равновесного состава многокомпонентной системы

$$Q_{ij}(\bar{p}) = R_{ij}^{(2)}(\bar{p}) + \sum_{k=1}^m R_{ijk}^{(3)}(\bar{p}) n_k + \frac{1}{2!} \sum_{k,u=1}^m R_{ijk u}^{(4)} n_k n_u + \dots \quad (7.25)$$

Таким образом, уравнение (7.24) определяет влияние микроскопических характеристик частиц и равновесного состава системы на вид границы метастабильности m -компонентной системы.

1.4. Диффузионная перестройка раствора при наличии вакантных ячеек

В реальных кристаллах (а тем более в жидкостях) всегда присутствуют источники и стоки для вакансий (поверхность кристалла, межзеренные границы, дислокации и другие дефекты решетки). Поэтому возможна ситуация, когда условие квазиравновесности вакансий $\mu_0 = \text{const}$ нарушается. Это приводит к появлению диффузионного потока вакансий. Если этот поток направлен к стокам вакансий, то происходит образование пор (диффузионное разбухание кристалла). Авторы работы [75] отмечают, что даже при небольших напряжениях 2–4 МПа поры овальной формы размером 1–4 мкм приобретают способность превращаться в постоянно растущие трещины и вызывать сколы, т.е. приводят к механическому разрушению образца. Если поток ва-

кансий направлен к источникам, то наоборот происходит “залечивание” пор, снятие избыточных напряжений, приобретение твердым образцом вязко-упругих свойств, что повышает механическую прочность сплава. В работе [75] вводится гипотеза о том, что “недостающее уравнение для диффузии вакансий должно содержать выражение для плотности источников вакансий”. Однако при феноменологическом подходе не учитываются механизмы образования и исчезновения вакансий.

Потоки частиц и вакансий определяются соотношением (7.6). В работе [79] показано, что в этом случае перекрестные коэффициенты Онсагера могут оказаться по величине одного порядка. При наличии неравновесных вакансий ($\mu_0 \neq const$) и учете только корреляций в расположении частиц и вакансий (пренебрегаем корреляцией в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем) потоки вакансий и частиц имеют вид

$$\bar{J}_0 = -L_{00} \nabla(\mu_0 / \theta) - \sum_{j=1}^m L_{0j} \nabla(\mu_j / \theta), \quad (7.26)$$

$$\bar{J}_i = -L_{ii} \nabla(\mu_i / \theta) - L_{i0} \nabla(\mu_0 / \theta), \quad i \neq 0, \quad (7.27)$$

где $L_{0i} = L_{i0}$ – перекрестные коэффициенты Онсагера, учитывающие корреляцию в расположении частиц и вакансий, при этом потоки связаны соотношением

$$\sum_{i=0}^m \omega_i \bar{J}_i(\bar{r}, t) = 0. \quad (7.28)$$

Учитывая свойство симметрии коэффициентов Онсагера, получим

$$L_{ii} = D_i n_i; \quad L_{00} = D_0 n_0; \quad L_{0i} = L_{i0} = q(n_0 D_i + n_i D_0), \quad (7.29)$$

где q – корреляционный множитель, который может быть функцией плотностей вакансий и частиц. Исключив неизвестную величину $\nabla(\psi(\bar{r}, t)/\theta)$ с помощью соотношения (7.28), получим систему интегро-дифференциальных уравнений диффузии, описывающих перестройку многокомпонентного раствора с неравновесными вакансиями:

$$\begin{aligned} \partial n_i / \partial t = \text{div} \{ & D_i [n \nabla(n_i / n) + n_i \nabla(\varphi_i / \theta)] + q(D_i n_0 + D_0 n_i)(n_0 / n) \nabla(n_0 / n) - \\ & - [D_i(\omega_i n_i + q \omega_0 n_0) + q D_0 \omega_0 n_i] \left\{ \left[D_0 \left(\omega_0 n_0 + q \sum_{j=1}^m \omega_j n_j \right) + q n_0 \sum_{j=1}^m D_j \omega_j \right] (n / n_0) \nabla(n_0 / n) + \right. \\ & + \sum_{j=1}^m [q D_0 \omega_0 n_j + D_j(\omega_j n_j + q \omega_0 n_0)] [(n / n_j) \nabla(n_j / n) + \nabla(\varphi_j / \theta)] \} \\ & \cdot \left. \left[\sum_{j=1}^m D_j \omega_j^2 n_j + 2 q \omega_0 \sum_{k=1}^m (D_0 n_k + D_k n_0) \right]^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (7.30)$$

В системе уравнений (7.30) индекс $i \neq 0$, так как в силу соотношения (7.28)

распределение вакансий задается распределением частиц. При достаточно малой плотности вакансий и их подвижности уравнения (7.30) соответствуют случаю, исследованному в пункте 1.3. Система уравнений (7.30) решается при начальных условиях (7.13), при этом начальное распределение вакансий полностью определяется размещением частиц по узлам решетки.

Граница метастабильности многокомпонентной системы с неравновесными вакансиями определяется уравнением

$$\begin{aligned} \min_{\bar{p}} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \det \left[(\xi+1) \delta_{ij} D_j + D_i \left[\frac{n_i}{\theta} Q_{ij}(\bar{p}) - \frac{n_i}{n} \left(1 - \frac{\omega_j}{\omega_0} \right) \right] - q (D_0 n_i + D_i n_0) \frac{\omega_0 n_0 + \omega_j n_p}{\omega_0 n_0 n} - \right. \right. \\ \left. - [D_i (\omega_i n_i + q \omega_0 n_0) + q D_0 \omega_0 n_i] \left[\sum_{k=1}^m D_k \omega_k^2 n_k + 2 q \omega_0 \sum_{k=1}^m \omega_k (D_0 n_k + D_k n_0) \right]^{-1} \right. \\ \left. \cdot \left\{ - \left[D_0 \left(\omega_0 n_0 + q \sum_{k=1}^m \omega_k n_k \right) + q n_0 \sum_{k=1}^m D_k \omega_k \right] \frac{\omega_0 n_0 + \omega_j n_p}{\omega_0 n_0 n} + \right. \right. \\ \left. + [q D_0 \omega_0 n_j + D_j (\omega_j n_j + q \omega_0 n_0)] \frac{1}{n_j} + \sum_{k=1}^m [q D_0 \omega_0 n_k + D_k (\omega_k n_k + q \omega_0 n_0)] \right. \\ \left. \cdot \left[\frac{Q_{kj}(\bar{p})}{\theta} - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{\omega_k}{\omega_0} \right) \right] \right\} \right\}_{\xi=0} = 0, \end{aligned} \quad (7.31)$$

где $n_p = \sum_{j=1}^m n_j$ – плотность частиц в системе. Из (7.31) видно, что подвижность

неравновесных вакансий и их микроскопические параметры изменяют вид границы метастабильности многокомпонентной системы.

Отметим, что уравнения диффузионного перемещения частиц при наличии в системе равновесных и неравновесных (пункт 1.3) вакансий являются нелокальными. Это приводит к тому, что скорость изменения плотности частиц сорта i в данной точке системы $\partial n_i(\bar{r}, t) / \partial t$ зависят от распределения частиц по всему объему системы. Обычные уравнения диффузии связывают скорость изменения плотности частиц в выбранной точке с их распределением в этой же точке. Этот случай возможен тогда, когда взаимодействия между частицами имеют малый радиус действия (порядка нескольких атомных размеров), т.е. частица взаимодействует с ближайшим окружением. При этом потенциалы допускают представление

$$\begin{aligned} K_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') &= G_{ij} \delta(\bar{r} - \bar{r}'); \\ K_{ijk}(\bar{r} - \bar{r}', \bar{r}' - \bar{r}'', \bar{r}'' - \bar{r}) &= G_{ijk} \delta(\bar{r} - \bar{r}') \delta(\bar{r}' - \bar{r}'') \delta(\bar{r}'' - \bar{r}); \dots, \end{aligned} \quad (7.32)$$

и функции $\varphi_i(\bar{r}, t)$ становятся локальными

$$\varphi_i(\bar{r}, t) = K_i(\bar{r}) + \sum_{j=1}^m G_{ij} n_j(\bar{r}, t) + \frac{1}{2!} \sum_{j,k=1}^m G_{ijk} n_j(\bar{r}, t) n_k(\bar{r}, t) + \dots \quad (7.33)$$

Локальность взаимодействий в бинарных системах с равновесными вакансиями позволяет ввести в рассмотрение коэффициент взаимной диффузии, а для двойных систем с неравновесными вакансиями – матрицу коэффициентов взаимной диффузии. Параметры G_{ij} , G_{ijk} , ... можно интерпретировать как параметры двух-, трех-, ... p -частичных взаимодействий компонентов, указанных нижними индексами. В зависимости от их знаков и величины эти параметры определяют возможность протекания тех или иных процессов в системе. Эти параметры также определяют упругие напряжения, которые замедляют диффузионный процесс (см. также § 4 главы 7).

1.5. Эволюционные процессы в сильных электролитах

В настоящее время для решения различных технических задач применяют мембраны. Для мембранных процессов, в которых диффузия и перенос заряда осуществляется одними и теми же частицами (ионами), важную роль играет подвижность ионов. Скорость переноса заряда ионами прямо пропорциональна приложенному электрическому полю и коэффициентам самодиффузии заряженных частиц при отсутствии поля. Диффузия в ионных растворах осложняется электростатическим взаимодействием частиц. Кроме того, диффузионное перемещение заряженных частиц не должно нарушать электронейтральности раствора в каждой точке [77]. Различие в количествах положительных и отрицательных ионов в заданной точке должно вызывать появление внутреннего электрического поля, которое тормозит ионы одного знака и ускоряет ионы с противоположным знаком, что, в конце концов, приводит к электрической нейтральности в точке. В работе Гельфериха, Федосеевой и Туницкого (см. стр. 55 работы [77]) для коэффициента взаимной диффузии одновалентных ионов А и В, в частности, получено следующее выражение для коэффициента взаимной диффузии $D = \frac{D_A D_B (x_A + x_B)}{D_A x_A + D_B x_B}$, где D_A и D_B – коэффициенты самодиффузии ионов А и В, концентрация которых в ионном растворе равны x_A и x_B , соответственно.

На рубеже между XIX и XX веками были открыты сильные электролиты, которые “не подчинялись закону разведения Оствальда, имели не согласующиеся между собой значения степени диссоциации, определенные различными способами, влияли на растворимость труднорастворимых солей, обладали особыми оптическими свойствами” [293]. В сильных электролитах практически все компоненты раствора несут заряд $q_i(\vec{r}, t)$ (в том числе и вакансии), который в неравновесных условиях зависит от пространственных координат и времени. Вдали от межфазных границ в произвольной точке си-

стемы выполняется условие электронейтральности [252, 254]

$$\sum_{i=0}^m q_i(\bar{r}, t) n_i(\bar{r}, t) = 0. \quad (7.34)$$

Для сильных электролитов условный минимум свободной энергии (6.1) с учетом соотношений (6.3) и (6.4) отыскивается по методу неопределенных множителей Лагранжа при учете условий (7.2), (7.3) и (7.34). Вычисляя функциональную производную от свободной энергии и приравнявая ее нулю, получим следующее выражение для электрохимического потенциала компонента i в условиях локального равновесия

$$\mu_i(\bar{r}, t) = \int U_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') n_j(\bar{r}', t) dV' + \theta \ln \left(\frac{n_i(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) - \omega_i \psi(\bar{r}, t) - q_i(\bar{r}, t) \phi(\bar{r}, t), \quad (7.35)$$

где $U_{ij}(\bar{r} - \bar{r}')$ – эффективный парный потенциал взаимодействия частиц (7.18), $\phi(\bar{r}, t)$ – неопределенный множитель Лагранжа при учете условия (7.34). Будем считать, что энергия взаимодействия вакансий с частицами и друг с другом пренебрежимо мала с энергией взаимодействия частиц между собой. Функцию $\psi(\bar{r}, t)$ исключим из рассмотрения посредством химического потенциала вакансий ($i = 0$)

$$\omega_0 \psi(\bar{r}, t) = -\mu_0(\bar{r}, t) - q_0(\bar{r}, t) \phi(\bar{r}, t) + \theta \ln \left(\frac{n_0(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right). \quad (7.36)$$

Подстановка (7.36) в (7.35), переход к объемным долям частиц

$$x_i(\bar{r}, t) = \omega_i n_i(\bar{r}, t) \quad (7.37)$$

и учет соотношения (7.3) позволяет после несложных преобразований получить локально равновесное распределение заряженных частиц в системе при изотермических условиях

$$C_i = \frac{\lambda_i x_i}{1 + \sum_{j=1}^m (\lambda_j - 1) x_j} \left[\frac{1 + \sum_{k=1}^m (\lambda_k - 1) x_k}{1 - \sum_{k=1}^m x_k} \right]^{1/\lambda_i} \exp \left\{ \sum_{k=1}^m \frac{\int U_{ik}(\bar{r} - \bar{r}', t) x_k(\bar{r}', t) dV'}{\omega_k \theta} \right\}. \quad (7.38)$$

здесь $C_i = \exp \left[\frac{\lambda_i \mu_i - \mu_0 + (\lambda_i q_i - q_0) \phi}{\lambda_i \theta} \right]$, $\lambda_i = \frac{\omega_0}{\omega_i}$ – отношение парциального объема вакансии к парциальному объему частицы сорта i .

Если система состоит из ионов и вакансий с близкими парциальными объемами ($\max(|\omega_i - \omega_j|) \ll \min \omega_i$, для всех $i, j = 0 \div m$), то соотношение (7.38) принимает вид ($\lambda_i \cong 1$, для всех $i = 1 \div m$)

$$C_i = \frac{x_i}{1 - \sum_{j=1}^m x_j} \exp \left\{ \sum_{k=1}^m \frac{\int U_{ik}(\bar{r} - \bar{r}', t) x_k(\bar{r}', t) dV'}{\omega_k \theta} \right\}. \quad (7.39)$$

Пусть чистое вещество, частицы которого нейтральны, находится в изотермических условиях. При значительном превышении взаимодействия частиц над их тепловой энергией уравнение (7.39) приводит к соотношению, которое соответствует решению задачи о неоднородном распределении частиц в кристалле в рамках нелокальной модели Власова (формула (1.31) на стр.14 работы [115]).

Пусть заряды ионов не изменяются от точки к точке. После исключения потока вакансий с помощью соотношения (7.28) согласно формуле (7.6) поток ионов определяется выражением

$$\bar{J}_i = - \sum_{k=1}^m \frac{\sum_{j,l=1}^m (L_{ik} L_{jl} - L_{il} L_{jk}) \omega_j \omega_l}{\sum_{j,l=1}^m L_{jl} \omega_j \omega_l} \left[\nabla \left(\frac{\tilde{\mu}_k}{\theta} \right) + \frac{\omega_k q_0 - \omega_0 q_k}{\omega_0} \nabla \left(\frac{\phi}{\theta} \right) \right], \quad (7.40)$$

где $\tilde{\mu}_i(\bar{r}, t) = \sum_{j=1}^m \int U_{ij}(\bar{r} - \bar{r}') n_j(\bar{r}', t) dV' + \theta \left[\ln \left(\frac{n_i(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) - \frac{\omega_i}{\omega_0} \ln \left(\frac{n_0(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right]$ – химический

потенциал компонента i . Связь между плотностью тока $\bar{j}(\bar{r}, t)$, который порождается движением ионов, и потоками ионов определим формулой

$$\bar{j}(\bar{r}, t) = - \sum_{i=1}^m q_i J_i(\bar{r}, t). \quad (7.41)$$

Для того чтобы в выделенной точке системы наблюдалось локальное равновесие, необходимо и достаточно отсутствие потоков частиц в этой точке. В частности, это возможно в том случае, когда в нуль обращается выражение (при постоянной температуре), стоящее в квадратных скобках равенства (7.40), т.е. выполняется условие

$$\nabla \tilde{\mu}_k = (\omega_k q_0 - \omega_0 q_k) \bar{E}, \quad (7.42)$$

где $\bar{E} = -\nabla \phi$ – напряженность внутреннего электрического поля (неопределенный множитель Лагранжа при учете условия (7.34) определяет потенциал стационарного электрического поля). Формула (7.42) показывает, что в изотермических условиях градиенты химических потенциалов частиц могут либо увеличивать напряженность внутреннего электрического поля, либо ее уменьшать [252, 254], что может существенно сказываться при использовании мембранных технологий. Полученное соотношение показывает: мембрана может избирательно пропускать ионы одного вида и задерживать заряженные частицы другого типа. Кроме того, возможно создание ионных растворов с диодными свойствами, которые не будут препятствовать протеканию тока в одном направлении, и гасить его при протекании в противоположную сторону.

В случае нейтральных вакансий для локально равновесного распреде-

ления частиц ($\tilde{\mu}_i = \text{const}$) из (7.41) с учетом (7.40) получим дифференциальный закон Ома

$$\bar{j} = \sigma \bar{E} = \sum_{k,l=1}^m \frac{B_{kl} q_k q_l}{\theta} \bar{E}, \quad (7.43)$$

где параметры B_{kl} определяют коэффициент электропроводности σ системы. При отсутствии корреляции в состояниях движения ионов разных сортов и учете соотношений вида (7.11) электропроводность ионов

$$\sigma = \sum_{l=1}^m D_l n_l q_l^2 \left(1 + \frac{\omega_l}{\omega_0 n_0} \sum_{u=1}^m \frac{q_u n_u}{q_l} \right)^2 - \frac{\sum_{i,k=1}^m D_i D_k \omega_i \omega_k n_i n_k q_i q_k}{\sum_{u=0}^m D_u \omega_u^2 n_u} \cdot \left(1 + \frac{\omega_i}{\omega_0 n_0} \sum_{u=1}^m \frac{q_u n_u}{q_i} \right) \cdot \left(1 + \frac{\omega_k}{\omega_0 n_0} \sum_{u=1}^m \frac{q_u n_u}{q_k} \right). \quad (7.44)$$

Формула (7.44) обобщает хорошо известное соотношение Эйнштейна, которое связывает коэффициенты электропроводности и диффузии (см., например, стр. 47 работы [77]) на случай многокомпонентного раствора ионов.

Для чистого псевдобинарного раствора ионов и вакансий ($m=1$) формула (7.44) дает выражение для электропроводности единицы объема

$$\sigma = \frac{D_0 D_{\text{ион}} \omega_{\text{ион}}^2 n_{\text{ион}} q_{\text{ион}}^2}{\theta (D_0 \omega_0^2 n_0 + D_{\text{ион}} \omega_{\text{ион}}^2 n_{\text{ион}})}. \quad (7.45)$$

Если объемная доля ионов в растворе невелика ($\omega_{\text{ион}} n_{\text{ион}} \ll 1$), вакансии и ионы имеют близкие объемы и подвижности нейтральных вакансий и ионов одного порядка ($D_0 \sim D_{\text{ион}}$), то в случае чистого вещества получим формулу

$$\sigma = \frac{D_{\text{ион}} N_{\text{ион}} q_{\text{ион}}^2}{\theta}, \quad (7.46)$$

которая является соотношением Эйнштейна. Отметим тот факт, что для бинарного конденсированного раствора ионов коэффициент взаимной диффузии будет иметь вид сходный с выражением Гельфериха-Федосеевой-Туницкого (см. пункт § 3 этой главы).

Аналогичные рассуждения позволяют установить концентрационные зависимости коэффициентов вязкости жидкостей, упругих коэффициентов сплавов и других характеристик, которые важны для прикладных наук. Например, модуль Юнга E вычисляется по формуле [104]

$$E = \frac{3(1-2\sigma)}{\beta_T}, \quad (7.47)$$

здесь σ – коэффициент Пуассона, β_T – коэффициент изотермической сжимаемости. Опытные данные (стр. 283 работы [104]) показывают, что коэффициент Пуассона σ для выделенной группы твердых тел остается практи-

чески постоянной величиной при различных температурах. Формула (7.47) в силу концентрационной зависимости коэффициента изотермической сжимаемости определяет изменение модуля Юнга в зависимости от состава системы (см. также приложение 3).

§ 2. Самодиффузия в чистых веществах

Исследуем самодиффузию в чистых веществах при отсутствии (формулы (7.8) и (7.12)) и наличии (формула (7.30)) корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем в изотермических условиях. Если движения указанных подсистем нескоррелированы, то по формуле (7.12) поток частиц приводится к виду $\bar{J}_1 = -D^* \nabla n_1$, где коэффициент самодиффузии равен

$$D^* = \frac{D_1 D_0 \lambda}{(D_1 y + D_0 \lambda(1-y))[1 + (\lambda-1)y]} g, \quad (7.48)$$

$y = \omega_1 n_1$ — объемная доля частиц, $\lambda = \omega_0 / \omega_1$ — отношение парциальных объемов вакансий и частиц, а термодинамический фактор определяется формулой

$$g = 1 + \frac{y(1-y)(1+(\lambda-1)y)}{\omega_1 \theta} \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} = 1 + \frac{E}{\theta}, \quad (7.49)$$

где E — энергия активации диффузионного перемещения частиц (при $E > 0$). Если доля вакансий в чистом веществе мала (кристаллическое твердое тело), то самодиффузия частиц согласно формуле (7.48) определяется подвижностью вакансий. Формула (7.49) показывает, что при значении параметра $E < 0$ существует температура, при которой измеряемый коэффициент самодиффузии обращается в нуль, т.е. в чистых веществах возможна “восходящая диффузия” при температурах $\theta < \theta_c$. В случае, когда параметр E положителен, такого явления не наблюдается.

При изучении самодиффузии частиц в чистых веществах строят прямую Аррениуса, которая описывает зависимость $\ln D$ (D — коэффициент самодиффузии) от обратной температуры $1/T$. Сравнивая формулу Аррениуса

$$D^* = L \exp(-\beta Q)$$

(для случая, когда параметр Q значительно меньше тепловой энергии частиц θ) с формулой (7.48), получим соотношения, связывающие параметры самодиффузии с истинными коэффициентами диффузии частиц и вакансий

$$L = \frac{D_0 D_1 \lambda}{(D_1 y + D_0 \lambda(1-y))[1 + (\lambda-1)y]}, \quad (7.50)$$

$$-\frac{Q}{R} = \frac{y(1-y)(1+(\lambda-1)y)}{\omega_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1}. \quad (7.51)$$

Формулы (7.50) и (7.51) позволяют определить коэффициент диффузии вакансий и их эффективный парциальный объем

$$D_0 = \frac{D_1 L y (1 + (\lambda - 1) y)}{D_1 y - L \lambda (1 - y) (1 + (\lambda - 1) y)}, \quad (7.52)$$

$$\omega_0 = -\omega_1 \frac{\omega_1 (Q/R) + (1 - y)^2 (\partial \varphi_1 / \partial n_1)}{y^2 (1 - y) (\partial \varphi_1 / \partial n_1)}. \quad (7.53)$$

через парциальные характеристики частиц. В силу положительности парциального объема вакансий из формулы (7.53) следует неравенство

$$-\frac{\omega_1 Q}{R(1 - y)^2} < \frac{\partial \varphi_1}{\partial n_1} < 0.$$

Из (7.48) следует, что при отсутствии корреляции в состояниях движения атомов и вакансий прямая Аррениуса не имеет изгибов.

Наличие на этой прямой изгиба в работе [70] объясняется сменой механизма самодиффузии (например, вакансионный механизм диффузии сменяется междоузельным). Это приводит к необходимости представлять коэффициент самодиффузии атомов в виде суммы некоторого числа экспонент. Согласно представлениям развиваемой модели наличие изгибов на прямой Аррениуса объясняется появлением корреляции в состояниях движения частиц и вакансий. При наличии корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем коэффициент самодиффузии в чистом веществе при изотермических условиях эволюции системы задается формулой (7.30), записанной в виде $\bar{J}_1 = -D^* \nabla n_1$, где коэффициент самодиффузии определяется формулой

$$D^* = \frac{D_{10}}{\lambda} - D_{11}, \quad (7.54)$$

здесь

$$D_{is} = \frac{\sum_{j,k,l=0}^m L_{ij} L_{kl} \omega_k \left(\omega_l \frac{\partial \tilde{\mu}_j}{\partial n_s} - \omega_j \frac{\partial \mu_l}{\partial n_s} \right)}{\theta \sum_{k,l=0}^m L_{kl} \omega_k \omega_l}, \quad \tilde{\mu}_j = \begin{cases} \theta \ln \left(\frac{n_0}{n} \right) & \text{при } j = 0 \\ \varphi_j + \theta \ln \left(\frac{n_j}{n} \right) & \text{при } j \neq 0 \end{cases},$$

$$L_{ij} = \begin{cases} D_0 n_0 & \text{при } i = j = 0 \\ q (D_0 n_i + D_i n_0) & \text{при } i = 0, j \neq 0 \text{ или } i \neq 0, j = 0, \quad q - \text{коэффициент корреляции} \\ 0,5 (D_i n_j + D_j n_i) \delta_{ij} & \text{при } i \neq 0, j \neq 0 \end{cases}$$

в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем. Из формулы (7.54) видно, что выполнение неравенства $D_{10} < \lambda D_{11}$ приводит к возникновению явления “восходящей диффузии”, в противоположном случае – это явление отсутствует. В чистых веществах, для которых выполняется равенство

$D_{10} = \lambda D_{11}$, диффузионного перемещения частиц не происходит.

Проведенное исследование самодиффузии в чистых веществах показывает, что коэффициент самодиффузии частиц существенно зависит от корреляции в состояниях движения атомов и вакансий. В этой связи возникает проблема правильной интерпретации экспериментальных данных при измерении коэффициента самодиффузии частиц. Исследование чистых веществ с различной долей вакансий в веществе позволяет выявить зависимость коэффициента самодиффузии от объемной доли частиц и выяснить вопрос о существовании коррелятивного перемещения частиц и вакансий. Наличие зависимости коэффициента самодиффузии от объемной доли частиц будет свидетельствовать в пользу развитого формализма.

§ 3. Спинодальный распад псевдораствора “частицы + вакансии”

Исследуем спинодальный распад псевдобинарного раствора частиц и вакансий. Согласно теории Онсагера потоки частиц ($i=1$) и вакансий ($i=0$) связаны с термодинамическими силами \bar{X}_i следующими соотношениями

$$\begin{cases} \bar{J}_0 = L_{00} \bar{X}_0 + L_{01} \bar{X}_1 \\ \bar{J}_1 = L_{10} \bar{X}_0 + L_{11} \bar{X}_1 \end{cases}, \quad (7.55)$$

причем $L_{01} = L_{10}$. Наличие условия (7.9) приводит к тому, что термодинамическая сила вакансий противоположна по направлению к термодинамической силе частиц

$$\bar{X}_0 = -\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \bar{X}_1, \quad (7.56)$$

где $\sigma_1 = \omega_0 L_{01} + \omega_1 L_{11}$, $\sigma_0 = \omega_0 L_{00} + \omega_1 L_{10}$. Равенства (7.9) и (7.56) показывают, что распределение вакансий полностью определяется эволюционной перестройкой атомарной подсистемы, при этом поток частиц определяется формулой

$$\bar{J}_1 = \frac{\lambda (L_{00} L_{11} - L_{01}^2)}{\lambda L_{00} + L_{01}} \bar{X}_1, \quad (7.57)$$

здесь $\lambda = \omega_0 \omega_1^{-1}$ — отношение объемов вакансии и частицы. Соотношение (7.57) демонстрирует возможность достижения стационарного неравновесного распределения частиц при выполнении условия

$$L_{00} L_{11} = L_{01}^2. \quad (7.58)$$

Учитывая связь коэффициентов Онсагера L_{ij} с коэффициентами самодиффузии D_i ($i=0, 1$) $L_{00} = D_0 n_0$, $L_{11} = D_1 n_1$, $L_{01} = L_{10} = 0.5 q (D_0 n_1 + D_1 n_0)$ (q — коэффициент корреляции), найдем из (7.58) связь между коэффициентами само-

диффузии вакансий и частиц

$$D_0 = D_1 \frac{1-x}{\lambda x} \left(\frac{1 \mp \sqrt{1-q^2}}{q} \right)^2, \quad (7.59)$$

где $x = \omega_1 n_1$ – объемная доля частиц, $q \in [-1; 0) \cup (0; 1]$. Таким образом, при выполнении равенства (7.59) наблюдается эффект “заторможенного” диффузионного распределения частиц и вакансий, которое не изменяется с течением времени. При несоблюдении условия (7.59) система эволюционирует к термодинамически равновесному состоянию, которое характеризуется постоянными значениями давления, температуры и химических потенциалов частиц и вакансий.

После исключения градиента $\omega_1 \nabla(\psi(\bar{r}, t)/\theta)$ поток частиц (7.57) для случая короткодействующих потенциалов взаимодействия ($K_{11}(\bar{r} - \bar{r}') = Q_2 \delta(\bar{r} - \bar{r}')$, ..., $\delta(\bar{r} - \bar{r}')$ – функция Дирака) в изотермических условиях ($\theta = \text{const}$) и при невыполнении условия (7.59) примет вид

$$\bar{J}_1 = \bar{J}_k - D_1^* \nabla n_1, \quad (7.60)$$

где $\bar{J}_k = -\frac{\gamma}{\theta} \nabla K_1$ – конвективный поток, определяемый наличием внешних сил, эффективный коэффициент диффузии частиц

$$D_1^* = \frac{\gamma}{\lambda x(1-x)n} g, \quad (7.61)$$

величина $\gamma = \frac{\lambda (L_{00} L_{11} - L_{01}^2) \omega_0 \sigma_0}{(\lambda L_{00} + L_{01}) (\omega_0 \sigma_0 + \omega_1 \sigma_1)}$, а термодинамический фактор

$$g = 1 + \frac{x(1-x)(1+(\lambda-1)x)}{\theta} \frac{\partial \xi}{\partial x}, \quad (7.62)$$

параметр взаимодействия $\xi = Q_2 n_1 + \dots$. При учете только парных взаимодействий и пренебрежении конвективным потоком термодинамический фактор (7.62) указывает на наличие области распада раствора “частицы+вакансии” (при условии $\partial \xi / \partial x < 0$, когда каждая частица стремится окружить себя другими частицами, но не вакансиями) при температурах θ , которые меньше или равны критической температуре

$$\theta_c = -\frac{Q_2}{\omega_1} x(1-x)(1+(\lambda-1)x) \quad (7.63)$$

($Q_2 < 0$). Формула (7.63) будет соответствовать теории Кана-Хачатуряна для спинодального распада раствора при условии равенства парциальных объемов вакансии и частицы. Отметим, что асимметричность кривой абсолютной неустойчивости (спинодали) в общем случае определяется как различием парциальных объемов вакансии и частицы, так и многочастичными вза-

имодействиями атомов. Под спинодалью чистый твердый раствор стремится к вытеснению из объема вакансий (и сопутствующих им дефектов) на границу раствора, что приводит при низких температурах к образованию кристаллической решетки. Следовательно, длительная выдержка чистого твердого образца при достаточно низких температурах приводит к его дополнительной очистке от вакансий и других дефектов.

Отметим, что формулу (7.61) можно рассматривать как линейное приближение к формуле Аррениуса для коэффициента самодиффузии частиц:

$$D_1^* = L \exp(-\beta E),$$

где $L = \frac{\gamma}{\lambda x(1-x)n}$, а энергия активации диффузии $E = -\frac{x(1-x)(1+(\lambda-1)x)}{\omega_1} \frac{\partial \xi}{\partial n_1}$.

Рассмотрим частные случаи формулы (7.61):

а) движения атомарной и вакансионной подсистем нескоррелированы ($L_{01} = 0$), в этом случае эффективный коэффициент самодиффузии

$$D_1^* = D_1 \frac{\lambda}{(1+(\lambda-1)x)(\lambda(1-x)+\alpha x)} g, \quad (7.64)$$

где $\alpha = D_1 D_0^{-1}$ – отношение подвижностей частицы и вакансии. Поток частиц при этом в общем случае определяется формулой

$$\bar{J}_1(\bar{r}, t) = -D_1 \left[n_1(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{\varphi_1(\bar{r}, t)}{\theta} \right) + n(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{n_1(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right] + n_1(\bar{r}, t) \bar{U}(\bar{r}, t), \quad (7.65)$$

здесь $\bar{U}(\bar{r}, t) = D_1 \omega_1 \frac{\sum_{u=0}^1 D_u \omega_u \left[n_u(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{\varphi_u(\bar{r}, t)}{\theta} \right) + n(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{n_u(\bar{r}, t)}{n(\bar{r}, t)} \right) \right]}{\sum_{j=0}^1 D_j \omega_j^2 n_j(\bar{r}, t)}$ – скорость пла-

стического течения частиц в диффузионной зоне (в одномерном случае – скорость движения границы новой фазы);

б) если для случая а) частицы слабо взаимодействуют ($g \approx 1$) и объемы частиц и вакансий близки ($\lambda \approx 1$), то эффективный коэффициент диффузии атомов задается формулой

$$D_1^* = \frac{D_1}{1+(\alpha-1)x}; \quad (7.66)$$

в) при выполнении условий а), б) близки подвижности частицы и вакансии ($\alpha \approx 1$), тогда эффективный коэффициент диффузии совпадает с истинным значением этой величины: $D_1^* = D_1$.

Отсюда следует, что на диффузию частиц существенно влияют корреляция в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем, взаимодействия частиц, различия в парциальных размерах и подвижностях частиц и вакансий.

Одной из актуальных задач эволюционной кинетики является задача о появлении новой фазы: возникновение критических зародышей новой фазы; их месторасположение в объеме системы; рост зародыша, т.е. подвижность межфазной границы; плотности (объемные доли или концентрации) компонентов в фазах; определение потоков компонентов на границе раздела фаз; наличие напряжений в окрестности зародыша. При температурах ниже критической температуры (7.63) критические зародыши новой фазы появляются одновременно по всему объему системы. “Восходящая” диффузия стремится собрать частицы в единое целое, что приводит к возникновению зародыша новой фазы, состав и плотность которой отличается от аналогичных характеристик исходной фазы. Это, в свою очередь, приводит к появлению напряжений в окрестности зародыша, которые препятствуют его дальнейшему росту. Следовательно, противоборствующие процессы диффузионного перераспределения частиц из исходной фазы в зародыш и возникающие напряжения формируют зародыш критического размера. Дальнейший рост зародыша обусловлен потоками вещества на границе раздела фаз. В работе [251] было показано, что упругие напряжения, возникающие в окрестности зародыша, связаны с взаимодействием неточечных частиц. Если поток вещества из исходной фазы в зародыш превышает аналогичный поток из зародыша, то межфазная граница движется в направлении исходной фазы; в противном случае зародыш новой фазы коллапсирует.

Пусть самодиффузионная перестройка твердого раствора при температурах ниже критической температуры (7.63) (система эволюционирует в области ее абсолютной неустойчивости) происходит в направлении одной из координатных осей (одномерный случай). Введем следующие ограничения: движения атомарной и вакансионной подсистем нескоррелированы ($q = 0$); парциальные объемы и подвижности вакансии и частицы равны между собой ($\lambda \equiv 1$ и $\alpha \equiv 1$); парные взаимодействия частиц превышают их тепловую энергию ($g \neq 1$); внешние силы отсутствуют или очень малы по сравнению с силами межчастичного взаимодействия. Для оговоренных ограничений спинодаль описывается кривой, симметричной относительно прямой равных объемных долей частиц и вакансий, а эффективный коэффициент самодиффузии частиц определяется формулой:

$$D_1^* = D_1 g, \quad (7.67)$$

где термодинамический фактор $g = 1 - \frac{x(1-x)}{\theta} W$, параметр $W = -Q_2 \omega_1^{-1} > 0$ определяет энергию смешения частиц, $x = \omega_1 n_1$ – объемная доля частиц. В этом случае уравнение диффузии имеет вид:

$$\frac{\partial x(z, t)}{\partial t} = \nabla (D_1^*(x) \nabla x(z, t)). \quad (7.68)$$

Начальные и граничные условия выберем в виде:

$$x(z, 0) = \varphi(z), \quad \begin{cases} x(0, t) = \gamma(t) \\ \left. \frac{\partial x(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = \eta(t) \end{cases}, \quad (7.69)$$

где $\varphi(z)$, $\gamma(t)$ и $\eta(t)$ – заданные функции. Такая постановка задачи практически соответствует первой краевой задаче для уравнений параболического типа.

Если эффективный коэффициент диффузии D_1^* при объемной доле частиц x_0 (для конденсированной среды $1 - x_0 \ll 1$) и $\theta \neq \theta_c$ отрицателен, то возникает “восходящая” диффузия. Полагая $x(z, t) = x_0 + \varepsilon(z, t)$ (здесь $\varepsilon(z, t)$ является бесконечно малым положительным (наблюдается “восходящая” диффузия) отклонением мольной доли частиц от величины x_0 , причем $\varepsilon(0, 0) = 0$), линеаризуем эффективный коэффициент самодиффузии

$$D_1^* = A + B\varepsilon, \quad (7.70)$$

(параметры $A = D_1 \left(1 - \frac{x_0(1-x_0)}{\theta} W \right) < 0$, $B = D_1 \frac{W}{\theta} (2x_0 - 1) > 0$ и $\varepsilon < -AB^{-1}$) и уравнение (7.68)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[(A + B\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right]. \quad (7.71)$$

Переходя к новой функции $u = A + B\varepsilon < 0$, перепишем уравнение (7.71) в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(u \frac{\partial u}{\partial z} \right). \quad (7.72)$$

Решение уравнения (7.72) найдем по методу разделения переменных, т.е. искомую функцию представим в виде произведения двух новых функций, каждая из которых зависит только от одной из переменных: $u(z, t) = X(z)T(t)$. Вычисляя частные производные, входящие в уравнение (7.72), подставляя их в это уравнение и деля полученное уравнение на функцию u , получим уравнение с разделенными переменными

$$\frac{T'(t)}{T^2} = \frac{(X(z)X'(z))'}{X(z)} = a, \quad (7.73)$$

где a – число, которое для определенности будем считать положительным. Отсюда находим, что функция $T(t) = (C_1 - at)^{-1}$, второе уравнение перепишем в виде

$$(X^2)'' = 2aX. \quad (7.74)$$

Если ввести в рассмотрение новую функцию $y = X^2$ ($X = \sqrt{y}$), то уравнение (7.74) примет вид

$$y'' = 2a\sqrt{y}. \quad (7.75)$$

Введем замену $y' = P(y)$, тогда $y'' = P(dP/dy)$. Следовательно, уравнение (7.75) переходит в уравнение

$$P \frac{dP}{dy} = 2a\sqrt{y}, \quad (7.76)$$

которое легко интегрируется:

$$P^2(y) = (y')^2 = C_2 + \frac{8a}{3}\sqrt{y^3}. \quad (7.77)$$

С целью получения аналитического решения выберем в граничных условиях функцию $\eta(t)$ так, чтобы константа интегрирования $C_2 = 0$, тогда

$$y' = \pm \sqrt{\frac{8a}{3}} \sqrt[4]{y^3}. \quad (7.78)$$

Интегрируя уравнение (7.78), получим выражение для функции $X(z)$:

$$X(z) = \left(C_3 \pm \sqrt{\frac{a}{6}} z \right)^2. \quad (7.79)$$

Следовательно, функция $u(z, t) = X(z)T(t) = \left(C_3 \pm \sqrt{\frac{a}{6}} z \right)^2 (B(C_1 - at))^{-1}$. Таким обра-

зом, с учетом полученных решений распределение частиц дается формулой

$$x(z, t) = x_0 - AB^{-1} + (z \pm \beta)^2 (6B(\tau - t))^{-1}, \quad (7.80)$$

где $\beta = C_3 \sqrt{6a^{-1}}$ и $\tau = C_1 a^{-1}$. Точки $z = \pm\beta$ являются особыми точками, в которых эффективный коэффициент самодиффузии обращается в нуль, а объемная доля частиц равна ее величине на границе спинодального распада. В каждой точке $z \neq \pm\beta$ происходит распад системы на две подсистемы с разными объемными долями частиц. Этот процесс можно интерпретировать, как возникновение “промежуточных фаз”, отличающихся от исходной матрицы составом. При $\beta = 0$ “промежуточные фазы” отсутствуют, и система эволюционирует к состоянию, соответствующему границе метастабильности (спинодали). Из условия $\varepsilon(0, 0) = 0$ следует, что

$$\tau = -\beta^2 (6(Bx_0 - A))^{-1} < 0. \quad (7.81)$$

Следовательно, соотношение (7.80) принимает вид:

$$x(z, t) = x_c - (z \pm \beta)^2 (6B(|\tau| + t))^{-1}. \quad (7.82)$$

Процесс самодиффузии “затухает” при достижении точек $z = \pm\beta$ или при стремлении времени $t \rightarrow \infty$, при этом система достигает границы области абсолютной неустойчивости. Так как соотношение (7.82) получено в рамках линейной теории Онсагера, то его надо рассматривать как линейное приближение к истинному решению.

Таким образом, в рамках решеточной модели при использовании Онсагера получены уравнения диффузионной эволюции псевдобинарного раст-

вора “частицы+вакансии”. Показана возможность существования “заторможенного” диффузионного распределения частиц при учете корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем и определенном соотношении между подвижностями вакансий и частиц. Получено выражение для эффективного коэффициента самодиффузии частиц в изотермических условиях, которое можно рассматривать как линейное приближение к формуле Аррениуса. Наличие в этом выражении термодинамического фактора указывает на наличие спинодального распада в системе “частицы + вакансии” при температуре, которая определяется мольной долей частиц, их взаимодействиями и отношением парциальных объемов вакансий и атомов. В приближении парных взаимодействий и равенства парциальных объемов частиц и вакансий температура спинодального распада раствора соответствует модели Кана-Хачатуряна. Под спинодалью наблюдается процесс “восходящей” диффузии, когда частицы стремятся окружить себя другими частицами и вытесняют из ближайшего окружения вакансии. В приближении модели Кана-Хачатуряна найдено решение диффузионного уравнения, которое показывает разделение раствора на две “фазы”. При неограниченном росте времени эти решения приближаются к постоянному значению, соответствующему спинодали.

§ 4. Диффузия в бинарных системах

Двухкомпонентные системы можно интерпретировать как псевдотрехкомпонентный раствор частиц и вакансий (равновесных или неравновесных). Диффузионные перемещения частиц в бинарных растворах в зависимости от равновесности или неравновесности вакансий существенно различаются.

1. Равновесные вакансии. При отсутствии корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем и при наличии в растворе равновесных вакансий определим коэффициент взаимной диффузии соотношением

$$\frac{\partial n_i(\bar{r}, t)}{\partial t} = \text{div}[\tilde{D} \nabla n_i(\bar{r}, t)], \quad i = 1, 2. \quad (7.83)$$

В случае малой объемной доли вакансий получим явное выражение для коэффициента взаимной диффузии \tilde{D} через коэффициенты самодиффузии D_i , приведя общее выражение для потока частиц (7.12) первого компонента с использованием соотношений (7.15) и (7.32) к виду

$$\bar{J}_1(\bar{r}, t) = \frac{D_1 D_2}{\sum_{j=1}^2 D_j \omega_j^2 n_j(\bar{r}, t)} \left[\frac{\omega_1 n_1(\bar{r}, t)}{n_p(\bar{r}, t)} + \frac{\omega_2 n_2(\bar{r}, t)}{n_p(\bar{r}, t)} + \right.$$

$$+\frac{\omega_1^2 \omega_2^2 n_1(\bar{r}, t) n_2(\bar{r}, t)}{\theta} \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk}}{\omega_j \omega_k} + \dots \Big] \nabla n_1(\bar{r}, t) = \tilde{D} \nabla n_1(\bar{r}, t). \quad (7.84)$$

Сохраняя только двухчастичные взаимодействия и переходя к концентрации первого компонента

$$x = \frac{n_1(\bar{r}, t)}{n_p(\bar{r}, t)} \quad (x_2 = 1 - x), \quad (7.85)$$

найдем

$$\tilde{D} = \frac{D_1 D_2 \omega^2(x)}{D_1 \omega_1^2 x + D_2 \omega_2^2 (1-x)} \left[1 + \frac{\omega_1^2 \omega_2^2 x(1-x)}{\theta \omega^3(x)} \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk}}{\omega_j \omega_k} \right], \quad (7.86)$$

где $\omega(x) = \omega_1 x + \omega_2 (1-x)$ – атомарный объем, который занят только одной частицей того или иного сорта. Отметим тот факт, что формула (7.86) получена при достаточно жестких ограничениях: отсутствие вакансий и корреляций в состояниях движения компонентов, короткодействующие парные потенциалы, отказ от нелинейных поправок теории Онсагера. Однако формула (7.86) позволяет выявить основные закономерности поведения коэффициента взаимной диффузии бинарной конденсированной среды.

Величина, стоящая в квадратных скобках (7.86), является термодинамическим фактором g . Вводя обозначения $\lambda = \omega_2 / \omega_1$ – отношение объемов частиц и $W = - \sum_{j,k=1}^2 (-1)^{j+k} \frac{Q_{jk} \omega_2}{2 \omega_j \omega_k}$ – энергия смешения, запишем термодинамический фактор в виде

$$g = 1 - \frac{2W\lambda x(1-x)}{\theta \lambda^3(x)}, \quad (7.87)$$

здесь $\lambda(x) = x + \lambda(1-x)$. Для отрицательной энергии смешения W термодинамический фактор положителен и взаимная диффузия происходит в направлении установления равновесных значений концентраций. Если же энергия смешения положительна (атомы одного сорта стремятся к объединению), то существует критическая температура, ниже которой наблюдается “восходящая” диффузия частиц, которая приводит к спинодальному распаду бинарного раствора. Коэффициент взаимной диффузии (7.86) обращается в нуль при достижении критической температуры

$$\theta_c = \frac{2W\lambda x_c(1-x_c)}{\lambda^3(x_c)} \quad (7.88)$$

и критической концентрации

$$x_c = \frac{1 - \sqrt{\lambda^2 - \lambda + 1}}{1 - \lambda}. \quad (7.89)$$

Ниже критической температуры происходит распад раствора сразу во всем объеме системы (спинодальный распад). На рис. 38 и 39 показаны кон-

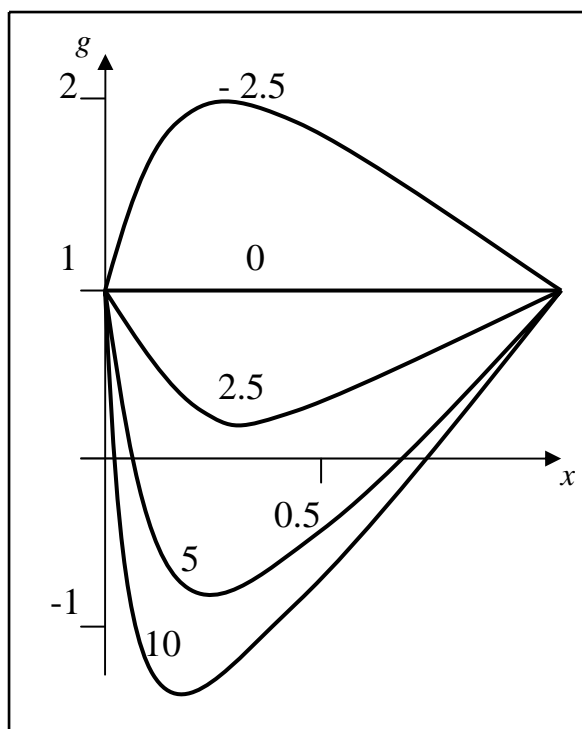


Рис. 38. Концентрационная зависимость термодинамического фактора при $\lambda = 0.5$ и различных значениях параметра $2W/\theta$ (числа у кривых)

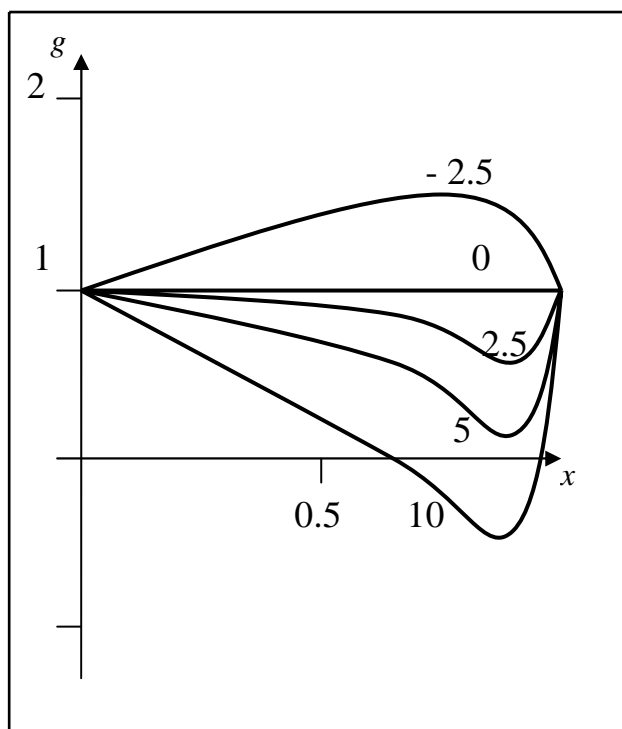


Рис. 39. Термодинамический фактор в зависимости от концентрации первого компонента при $\lambda = 4$ и различных значениях параметра $2W/\theta$ (числа у кривых)

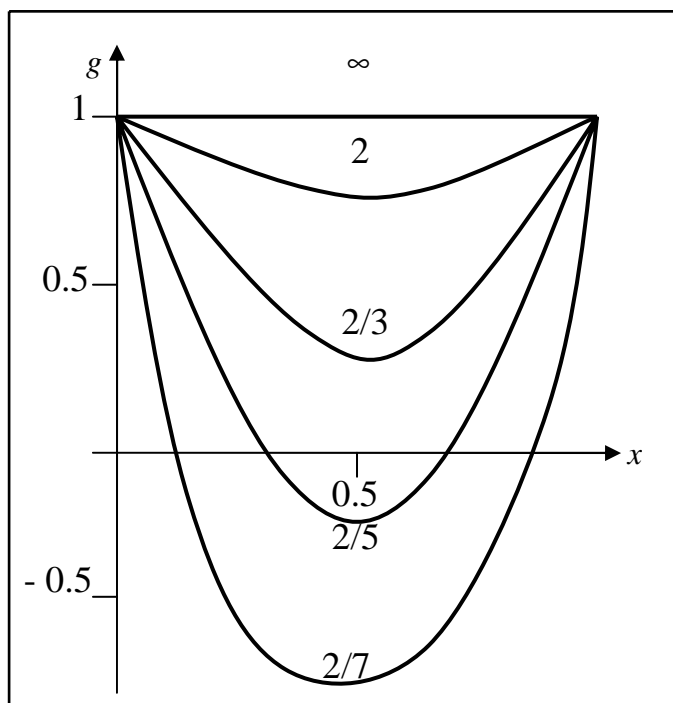


Рис. 40. Концентрационная зависимость термодинамического фактора для раствора изотопов ($\lambda = 1$) в зависимости от приведенной температуры θ/W (числа у кривых)

центрационные зависимости термодинамического фактора в зависимости от значений параметров λ и w . Из рис. 38 и 39 видно, что экстремум термодинамического фактора зависит от отношения парциальных объемов частиц, образующих раствор, выпуклость или вогнутость графика определяется значением энергии смещения. На рис. 40 изображены концентрационные изменения термодинамического фактора для раствора изотопов ($\lambda=1$) при различных относительных температурах θ/w и при фиксированном положительном значении энергии смещения w . Из рис. 40 видно, что при снижении температуры термодинамический фактор может стать отрицательным, что соответствует появлению “восходящей” диффузии, т.е. образованию зародышей новой фазы сразу по всему объему системы при достижении температуры (7.88).

По своей структуре соотношение (7.86) совпадает с аналогичным соотношением модели Назарова-Гурова [214-219], а также с результатами работ Гельфериха, Федосеевой и Туницкого [77]. Коэффициент взаимной диффузии $\tilde{D}(x)$ имеет правильные предельные свойства

$$\tilde{D}(0) = D_1, \quad \tilde{D}(1) = D_2, \quad (7.90)$$

т.е. взаимная диффузия в разбавленных растворах определяется коэффициентом диффузии компонента с меньшей концентрацией. При достаточно высоких температурах термодинамический фактор равен единице, так как взаимодействием частиц можно пренебречь по сравнению с тепловой энергией, следовательно, коэффициент взаимной диффузии равен

$$\tilde{D} = \frac{D_1 D_2 \omega^2(x)}{D_1 \omega_1^2 x + D_2 \omega_2^2 (1-x)}. \quad (7.91)$$

Если частицы, например, первого сорта малоподвижны, то их коэффициент самодиффузии стремится к нулю, при этом и коэффициент взаимной диффузии также обнуляется. Это означает, что в системе без вакансий с малоподвижным компонентом взаимная диффузия невозможна ни по одному из механизмов диффузии. Процесс взаимной диффузии в такой системе невозможен, потому что обмен местами частицами второго компонента не нарушает распределения компонентов в системе.

Приведем сравнение экспериментальных и теоретических данных для сплава $Fe-Ni$ [203] и теоретических кривых, рассчитанных по формуле (7.86), которые показаны на рис. 41 и 42. Сравнение результатов показывает удовлетворительное количественное и качественно верное согласие экспериментальных данных и модельных представлений о диффузионном перемещении частиц.

2. Неравновесные вакансии. При наличии в бинарной системе неравновесных вакансий и их корреляции в состояниях движения с атомарной подсистемой

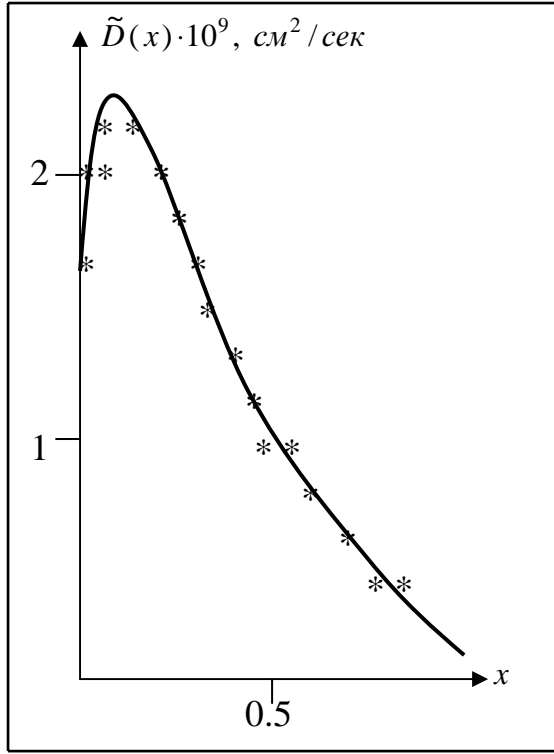


Рис. 41. Коэффициент взаимной диффузии в сплаве $Fe-Ni$ при температуре $T = 1473$ К.

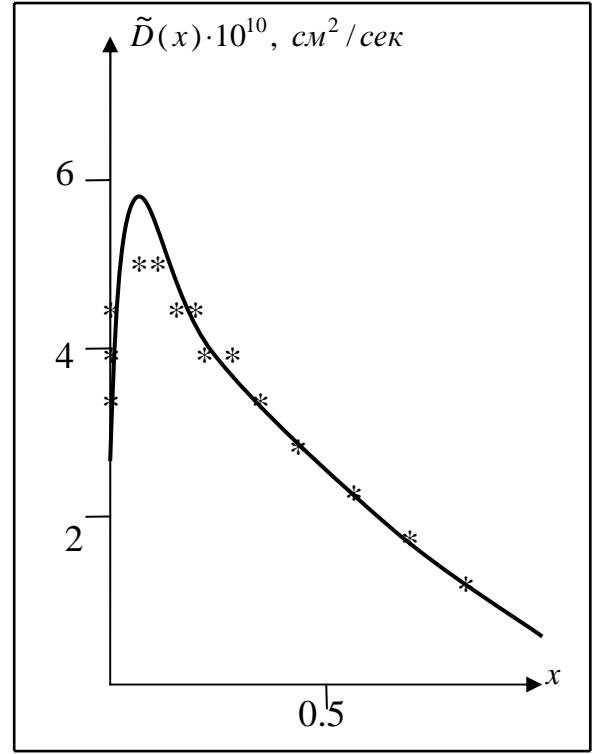


Рис. 42. Концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии в сплаве $Fe-Ni$ при температуре $T = 1578$ К.

темой невозможно ввести коэффициент взаимной диффузии в виде (7.86).

Для локальных потенциалов (7.32) можно ввести матрицу коэффициентов взаимной диффузии Неймана:

$$\frac{\partial n_i(\bar{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \left[\sum_{j=1}^m \tilde{D}_{ij} \nabla n_j(\bar{r}, t) \right], \quad i=1,2. \quad (7.92)$$

В приближении двухчастичных короткодействующих потенциалов взаимодействия компонентов матрица \tilde{D}_{ij} равна

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{ij} = & D_i n_i \left[\frac{G_{ij}}{\theta} - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{\omega_j}{\omega_0} \right) \right] + D_j \delta_{ij} - q (D_0 n_i + D_i n_0) \frac{\omega_0 n_0 + \omega_j \sum_{k=1}^m n_k}{\omega_0 n_0 n} - \\ & - \frac{D_i (\omega_i n_i + q \omega_0 n_0) + q D_0 \omega_0 n_i}{\sum_{k=0}^m \left[D_k \omega_k^2 n_k + 2 q \omega_0 \sum_{u=1}^m \omega_u (D_0 n_u + D_u n_0) \right]} \left\{ - \left[D_0 \left(\omega_0 n_0 + q \sum_{k=1}^m \omega_k n_k \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + q n_0 \sum_{k=1}^m D_k \omega_k \right] \frac{\omega_0 n_0 + \omega_j \sum_{k=1}^m n_k}{\omega_0 n_0 n} + \frac{q D_0 \omega_0 n_j + D_j (q \omega_0 n_0 + \omega_j n_j)}{n_j} + \right. \end{aligned}$$

$$+ \sum_{k=1}^m \left[q D_0 \omega_0 n_k + D_k (q \omega_0 n_0 + \omega_k n_k) \right] \left[\frac{G_{jk}}{\theta} - \frac{1}{n} \left(1 - \frac{\omega_j}{\omega_0} \right) \right] \Bigg\}, \quad (7.93)$$

где $n = n_0 + n_p$ – плотность ячеек в системе.

Рассмотрим диффузию в двойной системе в приближении регулярных растворов. Система уравнений диффузии имеет вид

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \text{div} [D_{11} \nabla n_1 + D_{12} \nabla n_2], \quad (7.94)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = \text{div} [D_{21} \nabla n_1 + D_{22} \nabla n_2]. \quad (7.95)$$

Переходя к концентрациям частиц по формуле (7.57) и учитывая очевидное равенство $\nabla x_2 = -\nabla x$, перепишем уравнения (7.94) и (7.95) в виде

$$\frac{\partial x}{\partial t} n_p + x \frac{\partial n_p}{\partial t} = \text{div} [(D_{11} - D_{12}) n_p \nabla x + (D_{11} x + D_{12} (1-x)) \nabla n_p], \quad (7.96)$$

$$-\frac{\partial x}{\partial t} n_p + (1-x) \frac{\partial n_p}{\partial t} = \text{div} [-(D_{22} - D_{21}) n_p \nabla x + (D_{21} x + D_{22} (1-x)) \nabla n_p]. \quad (7.97)$$

Суммируя уравнения (7.96) и (7.97), получим

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = \text{div} [(D_{11} - D_{12} + D_{21} - D_{22}) n_p \nabla x + ((D_{11} + D_{21}) x + (D_{12} + D_{22}) (1-x)) \nabla n_p], \quad (7.98)$$

Формула (7.98) принимает вид второго закона Фика при выполнении условия

$$D_{11} + D_{21} = D_{22} + D_{12} = \tilde{D}', \quad (7.99)$$

где \tilde{D}' – эффективный коэффициент взаимной диффузии частиц. Если плотность частиц в системе фиксирована ($n_p = \text{const}$), то уравнения (7.96) и (7.97) также приводят к соотношению (7.99). Соотношение (7.99) позволяет найти коэффициент самодиффузии неравновесных вакансий через коэффициенты самодиффузии частиц.

Из изложенного материала следует, что распределение неравновесных вакансий определяется распределением частиц бинарной системы. В частности, при $n_p = \text{const}$ уравнение диффузионной эволюции вакансионной подсистемы имеет вид

$$\partial n_0 / \partial t = (n_p (\omega_2 - \omega_1) / \omega_0) \text{div} [\tilde{D}' \nabla x]. \quad (7.100)$$

Из этой формулы следует, что для системы, в которой частицы имеют равные (достаточно близкие размеры) парциальные объемы, вакансии распределяются неоднородно и стационарно (квазиравновесное состояние). Градиентное стационарное распределение вакансий может создать эффект “каналов”, по которым диффузионное перемещение частиц происходит гораздо быстрее, чем по другим областям пространства, занятого двухкомпонентной конденсированной средой.

При малых отклонениях бинарного раствора от равновесного положения решения уравнений (7.96) и (7.97) представим в виде

$$x = x_{(0)} + \int X(\bar{p}) \exp(i \bar{p} \bar{r} + \xi p^2 t) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \quad (7.101)$$

$$n_p = n_{(0)p} + \int N(\bar{p}) \exp(i \bar{p} \bar{r} + \xi p^2 t) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3}, \quad (7.102)$$

где $x_{(0)}$ и $n_{(0)p}$ – равновесные значения концентрации первого компонента и плотности частиц в системе, соответственно; в виде интегралов Фурье представлены бесконечно малые отклонения указанных величин от равновесных значений. Подстановка (7.101) и (7.102) в уравнения (7.96) и (7.97) дает для величины ξ решение в виде

$$\xi_{1,2} = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b}, \quad (7.103)$$

где $a = D_{11} - 2D_{12} - D_{22}$ и $b = D_{12}D_{21} - D_{11}D_{22}$. Из решений (7.101) и (7.102) видно, что при значении параметра $\xi = 0$ в растворе наблюдается устойчивое периодическое распределение атомов. Это решение получается из (7.103) для первого корня при выполнении равенства $b = 0$, которое определяет критическую температуру. Неустойчивость системы по отношению к бесконечно малым флуктуациям состава системы или плотности частиц наблюдается ниже критической температуры. Если при этом обращается в нуль и параметр a , то кривая метастабильности может быть замкнутой кривой. Второй вещественный корень (7.103) обращается в нуль только при одновременном обращении в нуль коэффициентов a и b , что возможно только при определенном коэффициенте самодиффузии вакансий или их плотности. Полученные результаты показывают, что при определенных условиях наличие в бинарном растворе неравновесных вакансий может привести к появлению нескольких температурно-концентрационных (возможно замкнутых) областей, в которых происходит распад (расслоение) раствора одновременно во всем объеме системы.

§ 5. Зародышеобразование в разбавленных расплавах

При переохлаждении твердого раствора, состоящего из основных атомов и малого количества внедренных чужеродных атомов, происходит выделение новой фазы (рассматривается случай, когда вакансии практически отсутствуют). Новая фаза отличается от исходной фазы структурой, составом и плотностью. Появление зародыша новой фазы сопровождается возникновением вокруг него “концентрационных” напряжений, оказывающих существенное влияние на диффузию частиц в непосредственной близости к за-

родышу [294, 295]. Диффузия частиц вызывает перераспределение внедренного элемента в зоне новой фазы.

Пусть внедренным элементом является первый компонент. Используя формулу (7.84), получим поток компонента внедрения

$$\bar{J}_1(\bar{r}, t) = \frac{D_1 D_2}{\sum_{j=1}^2 D_j \omega_j^2 n_j(\bar{r}, t)} \left[n(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{n_1(\bar{r}, t)}{n_p(\bar{r}, t)} \right) + n_1(\bar{r}, t) n_2(\bar{r}, t) \nabla \left(\frac{\omega_2 \varphi_1(\bar{r}, t) - \omega_1 \varphi_2(\bar{r}, t)}{\theta} \right) \right]. \quad (7.104)$$

В приближении учета внешних полей и только двухчастичных взаимодействий частиц величина

$$\omega_2 \varphi_1(\bar{r}, t) - \omega_1 \varphi_2(\bar{r}, t) = \varphi(\bar{r}) - 2\omega_1 \int \tilde{W}(\bar{r} - \bar{r}') n_1(\bar{r}', t) dV', \quad (7.105)$$

здесь $\varphi(\bar{r}) = \omega_2 K_1(\bar{r}) - \omega_1 K_2(\bar{r}) + \int \left[K_{12}(\bar{r} - \bar{r}') - \frac{\omega_1}{\omega_2} K_{22}(\bar{r} - \bar{r}') \right] dV'$, а функция

$$\tilde{W}(\bar{r} - \bar{r}') = K_{12}(\bar{r} - \bar{r}') - \frac{1}{2} \left[\frac{\omega_2}{\omega_1} K_{11}(\bar{r} - \bar{r}') + \frac{\omega_1}{\omega_2} K_{22}(\bar{r} - \bar{r}') \right] \quad (7.106)$$

определяет энергию смещения компонентов в неоднородном растворе. Переходя к концентрации первого компонента по формуле (7.85) и учитывая разбавленность раствора ($x \ll 1$), получим уравнение диффузии внедренного элемента в изотермических условиях:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \text{div} \left\{ D_1 \left[\nabla x + \frac{x}{\omega_2 \theta} \nabla \varphi - \frac{2\omega_1 x}{\omega_2^2 \theta} \nabla \int \tilde{W}(\bar{r} - \bar{r}') x(\bar{r}', t) dV' \right] \right\}. \quad (7.107)$$

Процесс перестройки разбавленного твердого раствора в решеточной модели связан как с искажениями исходной матрицы из-за различий в парциальных объемах атомов, так и с нелокальными взаимодействиями частиц. Решение уравнения типа (7.86) было рассмотрено в работах Любова [294, 295]. Было показано, что появление в переохлажденном твердом растворе заметных локальных отклонений от среднего состава связано со сравнительно незначительной исходной неоднородностью концентрации. В результате перераспределения компонентов область неоднородности обогащается внедренным компонентом за счет обеднения периферийных зон системы. Сравнение формулы (7.107) с аналогичной формулой модели Любова показывает, что изменение локальной упругой энергии U по концентрации связано с неоднородностью распределения компонентов, их микроскопическими характеристиками и равно

$$v \frac{\partial U}{\partial x} = \left[\varphi(\bar{r}) - 2 \frac{\omega_1}{\omega_2} \int \tilde{W}(\bar{r} - \bar{r}') x(\bar{r}', t) dV' \right] N_A, \quad (7.108)$$

где v – средний атомный объем. Формула (7.108) показывает, что упругие напряжения, возникающие в окрестности зародыша новой фазы, определяются внешними полями, взаимодействием частиц, энергией смещения и парциальными объемами частиц.

Рассмотрим вариант, когда взаимодействие частиц между собой значительно превышает их взаимодействие с внешними полями, причем взаимодействие носит короткодействующий характер вида (7.32), тогда

$$v \frac{\partial U}{\partial x} = \left[G_{12} - \frac{\omega_1}{\omega_2} G_{22} \right] \frac{1}{\omega_2} - \frac{2\omega_1 \tilde{W} x}{\omega_2^2} \quad (7.109)$$

или

$$vU = \left[G_{12} - \frac{\omega_1}{\omega_2} G_{22} \right] (x_{(0)} - x) - \frac{\omega_1 \tilde{W}}{\omega_2^2} (x_{(0)}^2 - x^2), \quad (7.110)$$

где $x_{(0)}$ – равновесная для данной температуры концентрация растворенного вещества внутри зародыша. В этом случае уравнение (5.5.4) принимает вид

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \text{div} \left\{ D_1 \left[1 - \frac{2\omega_1 \tilde{W} x}{\omega_2^2 \theta} \right] \nabla x \right\}. \quad (7.111)$$

В разбавленных растворах концентрация внедренного компонента изменяется в достаточно узких пределах. В этой связи концентрацию внедренного элемента x , стоящую в квадратных скобках (7.111), заменим ее средним значением $x_{cp.}$. При такой замене уравнение (7.111) принимает вид второго закона Фика с перенормированным коэффициентом диффузии

$$\hat{D} = D_1 \left[1 - \frac{2\omega_1 \tilde{W} x_{cp.}}{\omega_2^2 \theta} \right]. \quad (7.112)$$

При выполнении неравенства

$$\frac{\tilde{W}}{\omega_2} > \frac{\omega_2}{2\omega_1 x_{cp.}} \theta > 0 \quad (7.113)$$

возникает “восходящая” диффузия, стремящаяся собрать в единое целое молекулы (атомы) внедренного элемента. Однако упругое поле препятствует этому процессу. Конкуренция этих факторов приводит к появлению зародышей новой фазы одновременно по всему объему системы, т.е. происходит спинодальный распад твердого раствора. Следовательно, знание парциальных объемов внедренного элемента и атомов основы, а также их взаимодействий, позволяет не только найти распределения компонентов вблизи зародыша новой фазы, но и описать упругие напряжения, возникающие при зародышеобразовании. Пренебрежение взаимодействием атомов с внешними полями и многочастичностью взаимодействий частиц друг с другом приводит ко второму уравнению Фика с переопределенным коэффициентом диф-

фузии (7.112). Конкуренция “восходящей” диффузии внедренных атомов и упругих напряжений, возникающих при зародышеобразовании, приводит к распаду конденсированного раствора сразу по всему объему системы.

§ 6. Эффекты в диффузионной зоне

Перемещение атомов и вакансий в диффузионной зоне вызывает ряд эффектов, наиболее исследованными из которых являются эффекты Киркендалла-Смигельскаса (экспериментальные результаты по эффекту в трехкомпонентных системах см. [296, 297]) и Френкеля 1 и 2 родов. Движущая сила диффузии вакансий равна

$$\nabla(\mu_0/\theta) = -\omega_0 \nabla(\psi/\theta) + \frac{n}{n_0} \nabla(n_0/n) \quad (7.114)$$

и состоит из двух слагаемых ($n = n_0 + n_p$ – плотность ячеек в системе). Первое слагаемое в формуле (7.114) описывает коллективные движения атомов и вакансий (пластическое течение вещества в диффузионной зоне), обусловленное механическими причинами (градиентом давления). Второе слагаемое связано с неравновесным распределением вакансий и определяет непосредственно диффузионную эволюцию вакансионной подсистемы.

Перейдем к безразмерным величинам в формуле (7.114), введя следующие обозначения: $x_0 = n_0/n$ – эффективная концентрация вакансий; $\nabla = \nabla^*/L$, ∇^* – безразмерный градиент, L – ширина диффузионной зоны; $\tau = \theta/\tilde{\theta}$, $\tilde{\theta}$ – характерная для данной задачи температура (например, температура начала спинодального распада); $\varepsilon = \psi/\tilde{\psi}$, $\tilde{\psi}$ – некоторое характерное значение величины ψ . Тогда равенство (7.114) примет вид

$$\nabla\left(\frac{\mu_0}{\theta}\right) = -\frac{\omega_0 \tilde{\psi}}{L \tilde{\theta}} \nabla^*\left(\frac{\varepsilon}{\tau}\right) + \frac{1}{L x_0} \nabla^*(x_0). \quad (7.115)$$

Число $Fr = \frac{\tilde{\theta}}{\omega_0 \tilde{\psi}}$ назовем *числом Френкеля* и изучим два предельных случая.

1. *Эффект Киркендалла-Смигельскаса*. В этом случае число Френкеля значительно меньше единицы ($Fr \ll 1$). Система уравнений диффузии в системе с неравновесными вакансиями (7.30) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} = \operatorname{div} & \left\{ D_i \left[n \nabla \left(\frac{n_i}{n} \right) + n_i \nabla \left(\frac{\varphi_i}{\theta} \right) \right] - [D_i (\omega_i n_i + q \omega_0 n_0) + q D_0 \omega_0 n_i] \right. \\ & \cdot \sum_{j=1}^m [q D_0 \omega_0 n_j + D_j (\omega_j n_j + q \omega_0 n_0)] \left[\frac{n}{n_j} \nabla \left(\frac{n_j}{n} \right) + \nabla \left(\frac{\varphi_j}{\theta} \right) \right] \\ & \left. \cdot \left[\sum_{j=1}^m D_j \omega_j^2 n_j + 2 q \omega_0 \sum_{k=1}^m (D_0 n_k + D_k n_0) \right]^{-1} \right\}. \end{aligned} \quad (7.116)$$

Из уравнений (7.116) видно, что эффект Киркендалла-Смигельскаса наблюдается как в растворах с равновесными, так и неравновесными вакансиями. Если распределение вакансий равновесно (или квазиравновесно), то корреляцией в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем можно пренебречь ($q = 0$). Скорость пластического движения в диффузионной зоне с малоподвижными вакансиями ($D_0 \ll D_i$, $i = 1 \div m$) в отличие от теории Даркена в рассматриваемой модели будет для каждого компонента своя, равная

$$\bar{u}_i = D_i \omega_i \frac{\sum_{j=1}^m D_j \omega_j \left[n \nabla \left(\frac{n_j}{n} \right) + n_j \nabla \left(\frac{\varphi_j}{\theta} \right) \right]}{\sum_{j=1}^m D_j \omega_j^2 n_j}. \quad (7.117)$$

Следовательно, в рамках исследуемой модели инертная метка в опыте Киркендалла смещается под действием суммарного результирующего пластического течения вещества. Из (7.117) следует, что парциальные скорости пластического течения компонентов являются локальными характеристиками. Следовательно, возможно изменение направления суммарной скорости пластического течения на противоположное направление [76]. Если скорости компонентов (7.117) в диффузионной зоне являются пространственно периодическими функциями, то возможно появление “гофрирования” диффузионной зоны. Для экспериментальной проверки предлагаемого механизма эффекта Киркендалла надо после начала движения инертной метки ввести в диффузионную зону дополнительный компонент в область, расположенную под некоторым углом к линии меток, или увеличить в этой области концентрацию одного из основных компонентов. Если метка изменит направление движения, то данный механизм ответственен за смещение метки.

2. Эффекты Френкеля 1 и 2 родов. Для наблюдения эффектов Френкеля 1 и 2 родов число Френкеля должно значительно превышать единицу ($Fr \gg 1$).

Уравнения диффузии имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_i}{\partial t} = & \operatorname{div} \left\{ D_i \left[n \nabla \left(\frac{n_i}{n} \right) + n_i \nabla \left(\frac{\varphi_i}{\theta} \right) \right] - q (D_0 n_i + D_i n_0) \cdot \right. \\ & \cdot \sum_{j=1}^m \left[D_j \omega_j n_j + q \omega_0 (D_0 n_j + D_j n_0) \right] \left[\frac{n}{n_j} \nabla \left(\frac{n_j}{n} \right) + \nabla \left(\frac{\varphi_j}{\theta} \right) \right] \cdot \\ & \cdot \left. \left[q n_0 \sum_{j=1}^m D_j \omega_j + D_0 \left(\omega_0 n_0 + q \sum_{k=1}^m \omega_k n_k \right) \right]^{-1} \right\}, \end{aligned} \quad (7.118)$$

при этом градиент концентрации вакансий определяется формулой

$$x_0^{-1} \nabla x_0 = - \left\{ \sum_{j=1}^m \left[D_j \omega_j n_j + q \omega_0 (D_0 n_j + D_j n_0) \right] \cdot \left[\frac{n}{n_j} \nabla \left(\frac{n_j}{n} \right) + \nabla \left(\frac{\varphi_j}{\theta} \right) \right] \right\}.$$

$$\cdot \left[D_0 \omega_0 n_0 + q \sum_{j=1}^m \omega_j (D_0 n_j + D_j n_0) \right]^{-1}. \quad (7.119)$$

Формула (7.118) показывает, что при отсутствии корреляции в состояниях движения атомов и вакансий эффекты Френкеля не наблюдаются. Таким образом, образование пор в твердом растворе (эффект Френкеля 1 рода) и их “залечивание” (эффект Френкеля 2 рода) являются результатом скоррелированного движения атомов и вакансий. Эти эффекты отсутствуют в растворах с малыми плотностями вакансий и их малой подвижностью. Следовательно, эффекты Френкеля являются чисто вакансионными эффектами. Если коэффициент корреляции положителен ($q > 0$), то вакансии движутся к стокам, поэтому процесс приводит к образованию в растворе макроскопических пор. В связи с этим происходит диффузионное разбухание материала, и снижаются его прочностные свойства, вплоть до механического разрушения образца. В противном случае ($q < 0$) вакансии стремятся равномерно перераспределиться по объему системы. Этот эффект приводит к “залечиванию” пор, микротрещин и других дефектов решетки, что повышает долговечность службы данного материала.

Таким образом, в диффузионной зоне эффекты Киркендалла-Смигельскаса и Френкеля являются конкурирующими эффектами в системах с неравновесными вакансиями. Для систем с равномерно распределенными вакансиями наблюдается только пластическое течение вещества в диффузионной зоне (эффект Киркендалла-Смигельскаса). В случае эффекта Киркендалла-Смигельскаса каждый компонент в диффузионной зоне движется со своей скоростью пластического течения. Движение инертной метки осуществляется под действием суммарной результирующей скорости пластического течения.

§ 7. Перекрестные эффекты при протекании необратимых процессов

В неравновесных условиях на составляющие m -компонентной системы действуют внутренние и внешние термодинамические силы различной физико-химической природы. Термодинамическими силами являются: *тепловая* $\bar{X}_q = \nabla(1/T)$, *электрохимические* $\bar{X}_i = -\nabla(\tilde{\mu}_i/\theta)$, $i = 0 \div m$ ($\tilde{\mu}_i = \mu_i - q_i \varphi_i$ и μ_i – электрохимический и химический потенциалы компонента i , q_i и φ_i – заряд и электрический потенциал частиц сорта i) и *механические* силы $\bar{X}_i^p = -\omega_i \nabla(\psi/\theta)$ ($\psi(\bar{r})$ – неопределенный множитель Лагранжа из формулы (7.4)). Эти силы вызывают соответствующие потоки и ответственны за перекрестные эффекты, возникающие при необратимых процессах:

$$\bar{J}_q - \sum_{i=0}^m \left(\tilde{\mu}_i \bar{J}_i + \omega_i \psi \bar{J}_i^p \right) = L_{qq} \bar{X}_q + \sum_{i=0}^m L_{qi} \bar{X}_i + \sum_{i=0}^m L_{qi}^p \bar{X}_i^p, \quad (7.120)$$

$$\bar{J}_k = L_{kq} \bar{X}_q + \sum_{i=0}^m L_{ki} \bar{X}_i + \sum_{i=0}^m L_{ki}^p \bar{X}_i^p, \quad (7.121)$$

$$\bar{J}_j^p = L_{jq}^p \bar{X}_q + \sum_{i=0}^m L_{ji}^p \bar{X}_i + \sum_{i=0}^m L_{ji}^p \bar{X}_i^p. \quad (7.122)$$

В формуле (7.120) из теплового потока \bar{J}_q вычтены потоки электрохимического тепла и потока тепла, связанного с переносом механической энергии и обусловленного неоднородным давлением в неравновесной системе.

Изучим перекрестные эффекты, возникающие при протекании необратимых процессов:

1) возникновение *теплового потока* под влиянием диффузионного перемещения частиц в изотермических условиях (*эффект Дюфура*, Клазиус и Вальдман). Рассмотрим вертикальную трубку, разделенную на две равные части диафрагмой. В каждой половине трубки находятся газы, отличающиеся молекулярным весом. Обе части трубки имеют одинаковые температуру и давление. После снятия диафрагмы происходит диффузионное перемешивание газов, причем изменяется температура на границе раздела газов. Изменение температуры обусловлено наличием градиента концентрации. Возникающий тепловой поток устанавливает равномерное распределение температуры во всей трубке. При этом температура газа, который порождает тепловой поток, понижается, а другого газа, поглощающего тепло, – возрастает. При отсутствии других необратимых процессов порождаемый тепловой поток

$$\bar{J}_q = - \sum_{i=0}^m L_{qi} \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = - \sum_{i,j=0}^m \frac{L_{qi}}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \nabla x_j = - \sum_{i,j=0}^m D_{qi} g_{ij} \nabla x_j, \quad (7.123)$$

где $D_{qi} = L_{qi}$ – коэффициент термодиффузии, $g_{ij} = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j}$ – термодинамические факторы компонентов.

2) возникновение диффузии компонентов под влиянием неоднородного распределения температуры в системе (*эффект Соре*). При наличии градиента температуры термодиффузия компонентов компенсируется обычной диффузией частиц, которая приводит к неоднородному распределению концентрации компонентов в системе. Данный эффект используется для разделения смеси изотопов. В этом случае диффузионный поток компонента i

$$\bar{J}_i = L_{iq} X_q = - \frac{L_{iq}}{T^2} \nabla T = - \frac{L_{iq}}{L_{qq}} \frac{L_{qq}}{T^2} \nabla T = - \xi_i \alpha \nabla T, \quad (7.124)$$

где $\xi_i = D_{qi} (\alpha T^2)^{-1}$, α – коэффициент теплопроводности.

3) термоэлектрические эффекты:

- в месте контакта двух различных проводников, имеющих разные температуры, возникает э. д. с. (*эффект Зеебека*);
- в термически однородной системе, составленной из разных проводников, пропускание электрического тока приводит к поглощению (выделению) тепла на стыке проводников (*эффект Пельтье*);
- пропускание тока через термически неоднородную систему сопровождается выделением дополнительного тепла (*эффект Томсона*), которое отлично от джоулева тепла. Эти эффекты связаны либо с появлением электрического тока под влиянием градиента температуры, либо с возникновением градиента температуры при пропускании через систему электрического тока.

Для системы, компоненты которой переносят электрический заряд, поток компонента i состоит из диффузионной \bar{J}_i^D и токовой \bar{J}_i^T / q_i частей:

$$\bar{J}_i = \bar{J}_i^D + (\bar{J}_i^T / q_i). \quad (7.125)$$

Для физического объяснения эффекта Томсона рассмотрим тепловой поток, обусловленный электрохимическим потенциалом

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^m \tilde{\mu}_i \bar{J}_i &= \sum_{i=0}^m (\mu_i + q_i \varphi_i) \left(\bar{J}_i^D + \frac{\bar{J}_i^T}{q_i} \right) = \sum_{i=0}^m \mu_i \bar{J}_i^D + \sum_{i=0}^m \mu_i \frac{\bar{J}_i^T}{q_i} + \\ &+ \sum_{i=0}^m q_i \varphi_i \bar{J}_i^D + \sum_{i=0}^m \varphi_i \bar{J}_i^T. \end{aligned} \quad (7.126)$$

В формуле (7.126) первая сумма описывает поток теплоты смешения компонентов, последняя сумма – джоулево тепло, вторая и третья суммы описывают перекрестные тепловые потоки, которые возникают при одновременном протекании диффузии и электрического тока. Теплота Томсона определяется выделением (поглощением) теплоты смешения компонентов и перекрестными тепловыми потоками.

Возникновение э.д.с. в эффекте Зеебека приводит к появлению электрического тока, обусловленного наличием градиента температуры:

$$\bar{J}_i^T = \sum_{i=0}^m L_{iq} q_i \bar{X}_q = - \sum_{i=0}^m \frac{L_{iq} q_i}{T^2} \nabla T = - \frac{\sum_{i=0}^m L_{iq} q_i}{L_{qq}} \nabla T = -\Omega \nabla T. \quad (7.129)$$

Тепловой поток, возникающий в эффекте Пельтье, при пропускании тока через систему разнородных проводников равен

$$\bar{J}_q = - \sum_{i=0}^m \frac{L_{qi} q_i}{T} \nabla \varphi_i = \sum_{i=0}^m \frac{L_{qi} q_i}{T} \bar{E}_i = -\Lambda \sigma \bar{E}, \quad (7.130)$$

где $\Lambda \sigma = - \sum_{i=0}^m \frac{L_{qi} q_i}{T} \frac{(\bar{E}_i \cdot \bar{E})}{|\bar{E}|^2}$, σ – коэффициент электропроводности.

4) другие перекрестные эффекты. Линейная теория Онсагера позволяет

исследовать целый ряд новых перекрестных эффектов, возникающих в неравновесных системах. Особый интерес вызывают явления, связанные с барометрическими процессами:

а) возникновение теплового градиента в системе с неоднородным давлением (*механокалорический эффект* [99]). В этом случае тепловой поток равен

$$\bar{J}_q = - \sum_{i=0}^m L_{qi} \omega_i \nabla \left(\frac{\psi}{T} \right) = - \sum_{i,j=0}^m \frac{L_{qi} \omega_i}{T} \frac{\partial \psi}{\partial P} \nabla P = - \gamma \nabla P, \quad (7.131)$$

где γ – механокалорический коэффициент. Данное равенство позволяет установить связь коэффициента теплопроводности с механокалорическим коэффициентом и коэффициентом давления

$$\alpha = \gamma P \beta_V. \quad (7.132)$$

б) возникновение градиента давления в термически неоднородной системе (например, *термоосмос* [98]). В этом случае механический поток равен

$$\bar{J}_j^P = L_{jq}^P \bar{X}_q = - \varsigma_j \alpha \nabla T, \quad (7.133)$$

где ς_j – термобарический коэффициент компонента j .

в) если система находится в гравитационном поле, то перераспределение частиц по высоте системы обеспечивается силой тяжести и диффузией частиц, при этом на них со стороны среды действует сила сопротивления движению (сила Стокса) [92, 108, 180]. При постоянной температуре осмотическое давление в системе на высоте z равно $P(z) = n(z)\theta$, где $n(z) = \sum_{i=0}^m n_i$ –

плотность системы, $\theta = k_B T$ – температура в энергетических единицах. Осмотическая сила равна

$$F_z^{осм.} = - \partial P / \partial z = - \theta (\partial n(z) / \partial z).$$

Баланс импульса определяется уравнением (стр. 98 работы [99])

$$\partial P / \partial z = \sum_{i=0}^m n_i(z) F_{iz}.$$

Если на частицы сорта i действует сила Стокса, то $F_{iz} = \zeta_i \eta_i V_{iz}$, где ζ_i и η_i – коэффициент структуры и коэффициент вязкости компонента i , соответственно. Проекция скорости движения $V_{iz} = \frac{J_{iz}}{n_i(z)}$. Следовательно,

$$\theta \frac{\partial n_i}{\partial z} = \zeta_i \eta_i J_{iz} = \frac{\zeta_i \eta_i}{\theta} \sum_{k=0}^m L_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial z}. \quad (7.134)$$

С учетом формул (7.7) и (7.11) выражение (7.134) запишется в виде

$$\theta \frac{\partial n_i}{\partial z} = \frac{\zeta_i \eta_i}{\theta} D_i n_i \frac{\partial \mu_i}{\partial z}. \quad (7.135)$$

Введя обозначение $g_i = \frac{\partial n_i}{\partial z} \left(\frac{n_i}{\theta} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)^{-1}$, перепишем соотношение (7.135) в виде

$$D_i = g_i \frac{\theta}{\zeta_i \eta_i}. \quad (7.136)$$

Равенство (7.136) обобщает соотношение Эйнштейна [92, 108, 180].

В рамках линейной теории необратимых явлений Онсагера была получена система интегро-дифференциальных уравнений диффузионной эволюции m -компонентных систем. Границы метастабильности растворов (смесей или сплавов) определяются микроскопическими характеристиками компонентов и существенно различаются для растворов с равновесными и неравновесными вакансиями. Изучение диффузии в сильных электролитах приводит к обобщению формулы Нернста-Эйнштейна для коэффициента электропроводности на случай m -компонентных систем.

Исследование самодиффузии в чистых веществах показывает возможность появления “восходящей диффузии” в веществах, для которых присутствует или отсутствует корреляция в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем. В связи с этим указана необходимость проведения дополнительных опытов по определению коэффициента самодиффузии в зависимости от объемной доли частиц в веществе, что позволит решить вопрос о корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем. Наличие изгибов на прямой Аррениуса возможно соответствует возникновению корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем, что ранее воспринималось, как смена механизма самодиффузии. Изучение диффузионной перестройки бинарных конденсированных растворов с равновесными вакансиями в приближении регулярных растворов приводит к формуле для коэффициента взаимной диффузии, которая по своей структуре аналогична соответствующим формулам других моделей. Полученная формула для коэффициента взаимной диффузии дает удовлетворительное согласие теоретических расчетов с экспериментальными данными. При наличии в бинарной системе неравновесных вакансий и их корреляций в состояниях движения с атомарной подсистемой невозможно ввести коэффициент взаимной диффузии, но можно ввести матрицу коэффициентов взаимной диффузии Неймана. Показано, что в двойных конденсированных растворах частиц с близкими парциальными объемами распределение неравновесных вакансий может принимать градиентное, неизменное распределение, что приводит к эффекту появления вакансионных “каналов”, по которым диффузионное перемещение частиц происходит быстрее, чем по другим областям конденсированной среды. При найденных условиях наличие в двойном растворе неравновесных вакансий может приводить к появлению тем-

пературно-концентрационных областей (возможно даже замкнутых), в которых происходит распад (расслоение) раствора одновременно во всем объеме системы. Появление зародыша новой фазы в бинарном конденсированном растворе с равновесными вакансиями сопровождается появлением возле него “концентрационных” напряжений, вызывающих перераспределение элемента внедрения в зоне новой фазы. Зона неоднородности в результате перераспределения компонентов обогащается компонентом внедрения за счет обеднения периферийных зон раствора. Упругие напряжения, возникающие в окрестности зародыша новой фазы, определяются внешними полями, взаимодействием частиц, энергией смещения и парциальными объемами частиц. При реализации определенного неравенства возможно появление “восходящей” диффузии, стремящейся собрать в единое целое атомы внедренного элемента. Упругое поле вокруг зародыша новой фазы препятствует этому процессу. Конкуренция этих факторов приводит к появлению зародышей одновременно по всему объему системы (спинодальный распад раствора).

Перемещение атомов и вакансий в диффузионной зоне вызывает целый ряд эффектов. В рамках исследуемой модели инертная метка в опыте Киркендалла-Смигельскаса перемещается под действием результирующего пластического течения каждого компонента. Указано на возможность существования ситуации, при которой направление суммарной скорости пластического течения компонентов изменяется на противоположное направление. Для экспериментальной проверки предложенного механизма эффекта Киркендалла-Смигельскаса необходимо после начала движения инертной метки ввести в диффузионную зону дополнительный компонент в область, расположенную под некоторым углом к линии меток, или увеличить в этой области концентрацию одного из основных компонентов. Если метка изменит направление движения, то предлагаемый механизм ответственен за смещение метки. Если скорости пластического течения каждого из компонентов в диффузионной зоне описываются пространственно-периодическими функциями, то возможно “гофрирование” диффузионной зоны. Эффекты Френкеля I и II родов являются чисто вакансионными эффектами. Если коэффициент корреляции состояний движения вакансионной и атомарной подсистем положителен, то вакансии движутся к стокам, что приводит к образованию в растворе макроскопических пор. В связи с этим происходит диффузионное разбухание материала, снижаются его прочностные свойства, что может привести к механическому разрушению образца. В противоположном случае вакансии стремятся равномерно распределиться по объему системы. Этот эффект приводит к “залечиванию” пор, микротрещин и других дефектов решетки, что повышает долговечность службы изделия. Установлено,

что в диффузионной зоне эффекты Френкеля и Киркендалла-Смигельскаса в случае неравновесных вакансий являются конкурирующими эффектами. Если вакансии равновесны, то происходит только пластическое течение вещества (эффект Киркендалла-Смигельскаса).

Изучение перекрестных эффектов для необратимых процессов позволяет установить связь между коэффициентами различных по своей природе термодинамических сил, в частности, выявить связь между механокалорическим коэффициентом и коэффициентом теплопроводности, обобщено известное соотношение Эйнштейна, связывающее парциальные коэффициенты диффузии с коэффициентом вязкости того же компонента.

Глава 8. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Термодинамические функции смешения и парциальные свойства компонентов в металлических и шлаковых растворах

Металлы и их сплавы являются основными конструкционными материалами, которые используются при решении различных научных и технических задач. В этой связи возникает необходимость расчета и прогнозирования механических, электрических, термодинамических и других свойств таких систем. Технологические схемы получения сплавов, которые используют рафинирующие солевые шлаки, нуждаются в адекватном расчете тепловых и других характеристик указанных систем. Расчет термодинамических функций смешения компонентов бинарных растворов проводится по полученным формулам: (6.121) и (6.122) – коэффициенты активности γ_i , (6.124) – активности a_i , (6.125) и (6.126) – парциальные теплоты смешения H_i (кДж/моль), (6.128) – теплота смешения H (кДж/моль), (6.130) – избыточная энергия Гиббса G (кДж/моль), (6.131) – конфигурационная часть энтропии S (Дж/(К·моль)) (см. также приложение 2).

1. Системы $Fe-Cr$ и $Fe-Ni$. Вычисленные значения парциальных теплот смешения, избыточной энергии Гиббса и конфигурационной энтропии для бинарных систем $Fe-Cr$ и $Fe-Ni$ приведены в таблицах 5 и 6 (см. также [239, 244]).

Таблица 5.

Система $Fe-Cr$ при температуре $T = 1873\text{ K}$ ($\lambda = 1$, $W/R = 2506$)

x_{Fe}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
H_{Fe}	20.84	16.88	13.34	10.21	7.50	5.21	3.33	1.88	0.83	0.21	0.00
H_{Cr}	0.00	0.21	0.83	1.88	3.33	5.21	7.50	10.21	13.34	16.88	20.84
$-G$	0.00	3.19	4.46	5.14	5.48	5.59	5.48	5.14	4.46	3.19	0.00
S	0.0	2.7	4.2	5.1	5.6	5.8	5.6	5.1	4.2	2.7	0.0

Таблица 6.

Система $Fe-Ni$ при температуре $T = 1873\text{ K}$ ($\lambda = 0.348$, $W/R = -1474$)

x_{Fe}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$-H_{Fe}$	35.23	20.24	11.93	7.07	4.14	2.35	1.25	0.59	0.23	0.05	0.00
$-H_{Ni}$	0.00	0.72	2.14	3.73	5.29	6.75	8.08	9.28	10.38	11.36	12.26
$-G$	0.00	3.19	4.46	5.14	5.48	5.59	5.48	5.14	4.46	3.19	0.00
S	0.0	2.7	4.2	5.1	5.6	5.8	5.6	5.1	4.2	2.7	0.0

На рис. 43-46 приведены теплоты смешения и активности компонентов.

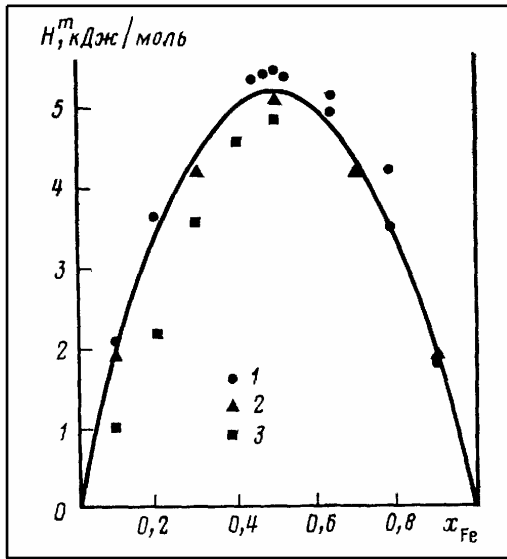


Рис. 43. Тепловой эффект образования раствора $Fe-Cr$ при $T = 1873\text{ K}$.

1 – данные работы [11, с.135]; 2 – [64]; 3 – [298];

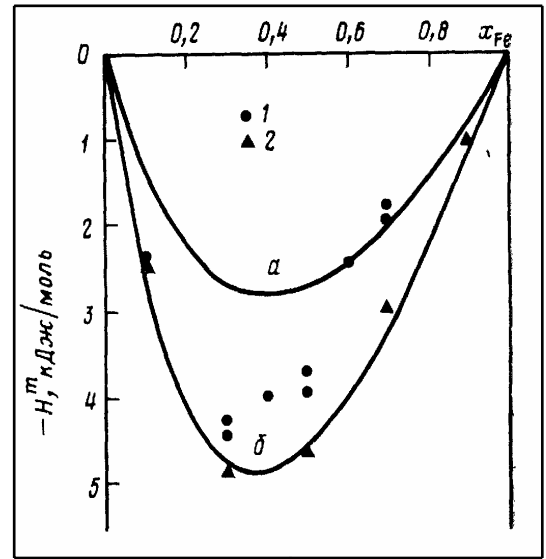


Рис. 44. Энтальпия смешения системы $Fe-Ni$ при $T = 1873\text{ K}$.

а) и б) – различные параметры; 1 – данные работы [11, с.135]; 2 – [64];

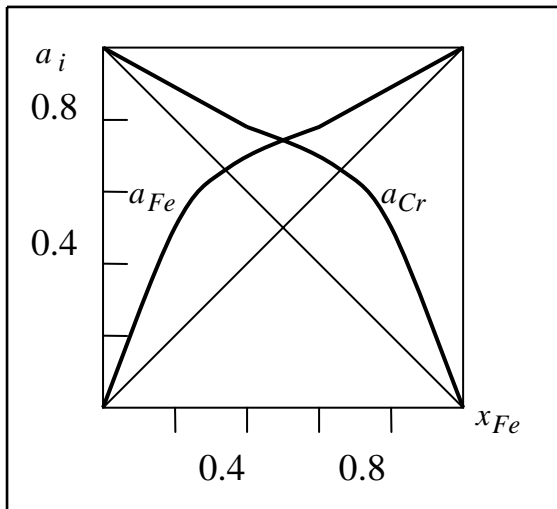


Рис. 45. Активности компонентов в растворе $Fe-Cr$ ($T = 1873\text{ K}$).

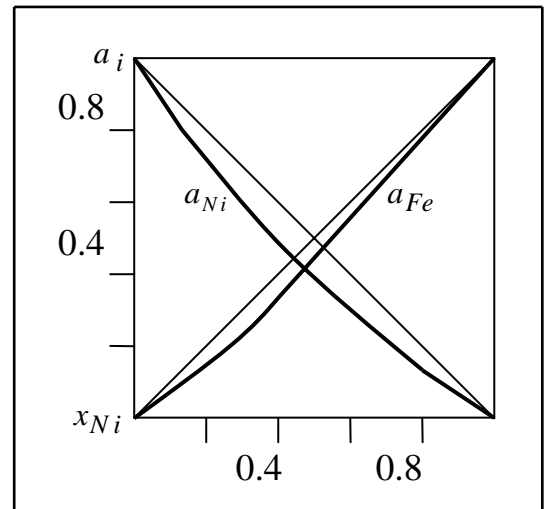


Рис. 46. Активности компонентов в системе $Fe-Ni$ ($T = 1873\text{ K}$).

Отметим, что параметры модели определялись по экстремальной точке на опытной кривой энтальпии смешения по формуле (6.129), а затем вычислялись все термодинамические функции бинарной системы и сравнивались с экспериментальными данными. Оценка погрешности расчета при значениях погрешностей в определении концентрации $\Delta x_j = \pm 0.01$ и энтальпии смешения $\Delta H_j = \pm 0.3$ показывает, что погрешности в определении параметров модели лежат в пределах экспериментальной ошибки.

Расчет функций смешения реальных металлических систем показывает, что решеточная модель позволяет описывать как системы с одинаковыми (раствор $Fe - Cr$), так и с сильно отличающимися ($Fe - Ni$) объемами частиц. Различие в объемах частиц ответственно за асимметрию кривой, описывающей тепловой эффект при смешении компонентов. Кроме того, в зависимости от знака энергии образования раствора (W) модель позволяет описывать как положительные, так и отрицательные отклонения реальных растворов от закона Рауля (рис. 45 и 46). Взаимная проверка правильности нахождения параметров осуществлялась при расчете равновесных диаграмм состояния. Расчет систем с изменяющимся знаком энтальпии смешения при определенной концентрации первого компонента требует учета многочастичных взаимодействий.

2. *Флюс $Ca - CaF_2$* . Рафинирование металлических систем от вредных примесей при электрошлаковом переплаве в инертной атмосфере производится с использованием металлсодержащих фторидных флюсов системы $Ca - CaF_2$ [299, 300]. Использование такого флюса позволяет создать условия гарантированного ввода в переплавляемый металл таких высокореакционных металлов, как щелочноземельные (ЩЗМ) и редкоземельные (РЗМ) металлы, которые снижают содержание вредных примесей в слитке до весьма низких концентраций. В табл. 3 приведены значения теоретических параметров для этой системы. Рассчитанные значения активностей металлического компонента в системах ЩЗМ (Mg , Ca , Ba) – фторид ЩЗМ, необходимые для оценки рафинирующей способности флюса [246, 248] (см. § 4 главы 8) приведены в табл. 7.

Таблица 7.

Активность металлического компонента в флюсах ЩЗМ (Mg , Ca , Ba) – фторид ЩЗМ при температуре $T = 2173\text{ K}$

x_{Me}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Mg}	0.0	0.14	0.26	0.37	0.47	0.56	0.65	0.74	0.82	0.91	1.0
a_{Ca}	0.0	0.38	0.52	0.59	0.63	0.67	0.71	0.77	0.83	0.91	1.0
a_{Ba}	0.0	0.24	0.40	0.51	0.59	0.65	0.71	0.77	0.84	0.91	1.0

Высокая электропроводность таких флюсов и условия безопасной работы установки ЭШП ограничивает содержание металлического компонента не более 10 масс. % ($x \leq 0.2$). В этом интервале концентраций металлического компонента предпочтение имеет система $Ca - CaF_2$, для которой активность металлического компонента (приведена в табл. 7) выше, чем у других флюсов. Следовательно, проведенные расчеты позволяют из флюсов одного типа выбрать наиболее подходящий флюс для реализации той или иной техно-

логической схемы получения чистого металла.

3. *Шлаки $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$.* При электрошлаковом переплаве алюминотермического хрома под активным флюсом системы $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ в инертной атмосфере образуется шлак, содержащий компоненты CaO , CaF_2 и Al_2O_3 . Активность оксидов определяет перераспределение кислорода между хромом и шлаком. Следовательно, знание активностей компонентов в шлаковых растворах $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ является важным технологическим параметром при получении слитков чистого хрома. Активности компонентов при температуре $T = 2073 \text{ K}$ приведены в табл. 8 и 9 [240] (параметры модели для шлаков системы оксид-фторид $\text{CaO} - \text{CaF}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ приведены в табл. 4).

Таблица 8.

Активности компонентов в шлаках системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$

x_{CaO}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{CaO}	0.0	0.02	0.05	0.10	0.19	0.30	0.43	0.58	0.74	0.88	1.0
a_{CaF_2}	1.0	0.88	0.73	0.57	0.42	0.28	0.18	0.09	0.05	0.02	0.0

Таблица 9.

Активности компонентов в шлаках системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

$x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	0.0	0.08	0.17	0.26	0.35	0.46	0.56	0.67	0.78	0.90	1.0
a_{CaF_2}	1.0	0.90	0.80	0.69	0.58	0.48	0.37	0.26	0.17	0.08	0.0

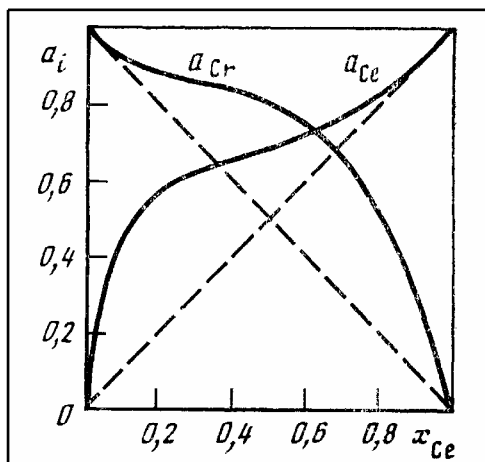
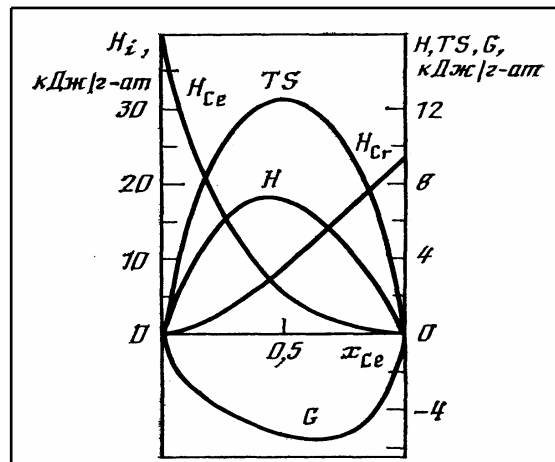
4. *Сплавы $\text{PЗМ} - \text{Cr}$.* Одним из эффективных способов повышения пластичности и других эксплуатационных характеристик хрома и сплавов на его основе является их легирование редкоземельными металлами [301, 302]. Экспериментальное исследование таких систем является трудоемким процессом, требующим значительных материальных затрат. Кроме того, ввиду высокой реакционной способности РЗМ возможны высокие погрешности экспериментальных измерений, особенно вблизи температуры плавления хрома. Это означает, что теоретический метод исследования таких расплавов становится предпочтительным. Параметры модели приведены в табл. 3, а коэффициенты активности компонентов системы $\text{Ce} - \text{Cr}$ при температуре $T = 2173 \text{ K}$ – в табл. 10 [243]. На рис. 47 изображены активности компонентов раствора, на рис. 48 – его термодинамические функции смешения (единицы измерения всех величин $\text{kJ} / \text{g} - \text{at.}$).

5. *Раствор оксидов $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.* Переплав алюминотермического хрома сопровождается образованием оксидной фазы. В работах [303, 304] была изучена зависимость содержания кислорода в хrome от концентрации алюминия. Для вычисления растворимости кислорода в хrome необходимо знать

Таблица 10.

Коэффициенты активности компонентов в шлаках системы $\text{Ce} - \text{Cr}$

x_{Ce}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
γ_{Ce}	7.74	4.40	2.86	2.07	1.62	1.36	1.20	1.10	1.04	1.01	1.00
γ_{Cr}	1.00	1.03	1.11	1.24	1.41	1.63	1.90	2.23	2.63	3.10	3.65

Рис. 47. Активности компонентов в растворе $\text{Ce} - \text{Cr}$ Рис. 48. Термодинамические функции смешения расплавов $\text{Ce} - \text{Cr}$

коэффициенты активностей (активности) компонентов оксидного раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Параметры теоретической модели были рассчитаны по равновесной диаграмме состояния [37] и приведены в табл. 4. Значения коэффициентов активностей компонентов в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре $T = 2173\text{ K}$ даны в табл. 11. Были вычислены значения коэффициентов активностей и в металлической фазе (см. приложение 2). Эти величины были использованы для расчета зависимости парциального давления кислорода от концентрации алюминия в хrome и определения константы растворимости кислорода в хrome при температуре $T = 2173\text{ K}$.

Таблица 11.

Коэффициенты активности компонентов в шлаке $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

$x_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
$\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	2.89	2.31	1.91	1.62	1.41	1.26	1.16	1.08	1.04	1.01	1.00
$\gamma_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	1.00	1.01	1.05	1.11	1.19	1.30	1.45	1.64	1.88	2.18	2.55

6. Система $\text{Ca} - \text{CaF}_2 - \text{CaO}$. Зная теоретические параметры для двухкомпонентных систем, можно по формулам (6.145)-(6.147) рассчитать коэффициенты активности компонентов (и другие термодинамические функции смешения) в трехкомпонентных (или многокомпонентных) растворах.

В табл. 12 приведены рассчитанные значения коэффициентов активно-

сти в системе $\text{Ca} - \text{CaF}_2 - \text{CaO}$ при различных технологически важных концентрациях оксида кальция. Данные таблицы показывают, что по мере удаления

Таблица 12.

Коэффициенты активностей компонентов в системе $\text{Ca} - \text{CaF}_2 - \text{CaO}$
(при температуре $T = 1873 \text{ K}$)

	$x_{\text{CaO}}=0.1$				$x_{\text{CaO}}=0.2$			
x_{Ca}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4
γ_{Ca}	4.30	2.84	2.06	1.62	3.71	2.50	1.84	1.46
γ_{CaF_2}	1.01	1.09	1.23	1.41	0.94	1.03	1.17	1.35
γ_{CaO}	0.13	0.13	0.14	0.15	0.20	0.20	0.21	0.23
	$x_{\text{CaO}}=0.3$				$x_{\text{CaO}}=0.4$			
x_{Ca}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1	0.2	0.3	0.4
γ_{Ca}	3.00	2.07	1.56	1.26	2.27	1.61	1.25	1.03
γ_{CaF_2}	0.85	0.94	1.07	1.25	0.72	0.82	0.94	1.11
γ_{CaO}	0.29	0.29	0.30	0.32	0.40	0.40	0.41	0.44

кислорода из переплавляемого металла в шлаке возрастает содержание оксида кальция, что снижает активность металлического компонента флюса. Следовательно, в процессе переплава электрода необходимо постоянное добавление металлического компонента с целью повышения его активности и снижения концентрации оксида кальция в шлаке. Расчетные значения активностей компонентов в других бинарных металлических растворах приведены в приложении 2.

Сравнение расчетных и теоретических значений термодинамических функций смешения показывает, что решеточная модель в приближении парных взаимодействий адекватно описывает системы с однозначно выраженным отклонением от закона Рауля, асимметричность кривых энтальпии смешения в приближении регулярных растворов связана с различием парциальных объемов частиц. В общем случае поведение концентрационной зависимости энтальпии смешения компонентов раствора определяется параметрами многочастичных взаимодействий.

Решеточная модель позволяет на основе параметров для двойных растворов рассчитать коэффициенты активностей компонентов и термодинамические функции смешения трех- и более компонентных систем, т.е. предсказать термодинамическое поведение систем с большим числом компонентов. Анализ теоретических расчетов по активностям компонентов позволяет создавать технологические схемы получения сплавов и металлов с малыми материальными и трудовыми затратами.

§ 2. Диаграммы фазовых равновесий двойных и тройных систем

Фазовые равновесия описываются диаграммами состояния, возможные виды которых описываются формулой (6.111) и рассмотрены ниже.

1. *Диаграмма состояния эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии.* В качестве примера приведем диаграмму состояния для системы $\text{Ca} - \text{CaF}_2$ [240, 305] (рис. 49), которая наи-

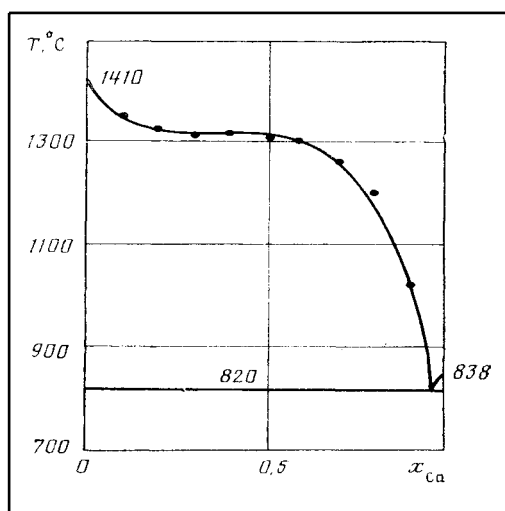


Рис. 49. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Ca} - \text{CaF}_2$

(● — данные работы [305])

более часто используется при создании технологии электрошлакового переплава металлов и сплавов. Для фазовых равновесий в системах с эвтектической точкой и отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии в качестве опорных точек для расчета принимаются точки плавления компонентов и координаты эвтектической точки. После нахождения параметров модели по данным точкам рассчитывались левая и правая ветви ликвидуса. Погрешность расчета температуры не превышала 10 %.

2. *Диаграмма состояния эвтектического типа при наличии растворимости компонентов в твердом состоянии.* Диаграммы такого вида характерны для систем $\text{PЗМ} - \text{Cr}$. Впервые в полном виде диаграмма фазовых равновесий была построена в работах [306, 307] на основе собственных опытных данных авторов. Растворимость церия в хроме изучалась в работе [308]. Было показано, что солидус имеет ретроградный вид. Диаграмма состояния раствора $\text{Ce} - \text{Cr}$ показана на рис. 50. Теоретические и опытные значения координат эвтектической точки диаграмм состояния систем $\text{PЗМ} - \text{Cr}$ приведены в приложении 2. Решеточная модель позволяет рассчитывать диаграммы фазовых равновесий в системах, имеющих ретроградный солидус и предсказывать на основе ограниченных опытных данных диаграммы состояния в растворах $\text{PЗМ} - \text{Cr}$.

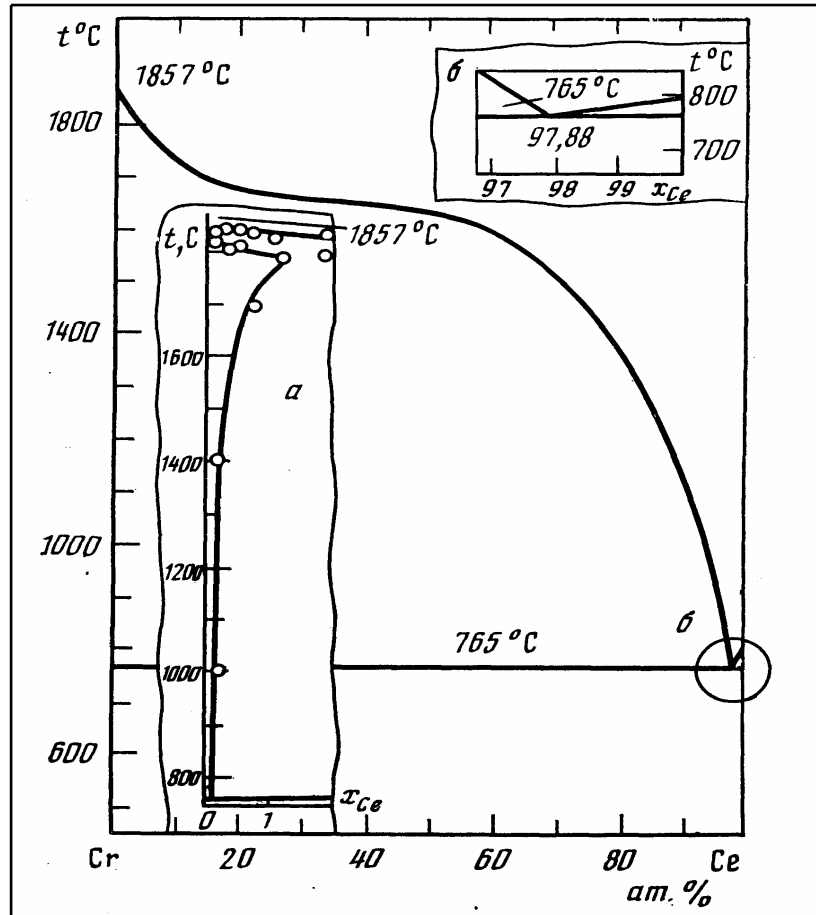


Рис. 50. Диаграмма фазовых областей в системе $\text{Ce} - \text{Cr}$:
 а – хромовый угол диаграммы; б – область эвтектической точки
 (светлые точки – данные работы [308])

3. Диаграмма типа “бабочка”. Диаграммы состояния такого типа возникают в некоторых растворах тугоплавких металлов, которые изображены на рис. 51.

4. Диаграмма типа “сигара”. Равновесие жидкой и твердой фаз в системах, например, $\text{Si} - \text{Ge}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ описывается диаграммой состояния типа “сигара”. Эти диаграммы отображены на рис. 52 и 53. На рис. 52 и 53 показаны также области спинодального распада в низкотемпературной области (формула (6.120)). Отметим, что рассчитанные диаграммы состояния $\text{Si} - \text{Ge}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ совпадают с экспериментальными диаграммами, приведенными в работах [309] и [37], соответственно. Сравнение теоретических и экспериментальных диаграмм состояния показывает адекватность модели разным реальным растворам (см. также приложение 2). Кроме того, на основе изучения бинарных растворов удастся строить ориентировочные диаграммы плавкости тройных систем, что является несомненным преимуществом модели при ее сравнении с другими феноменологическими моделями.

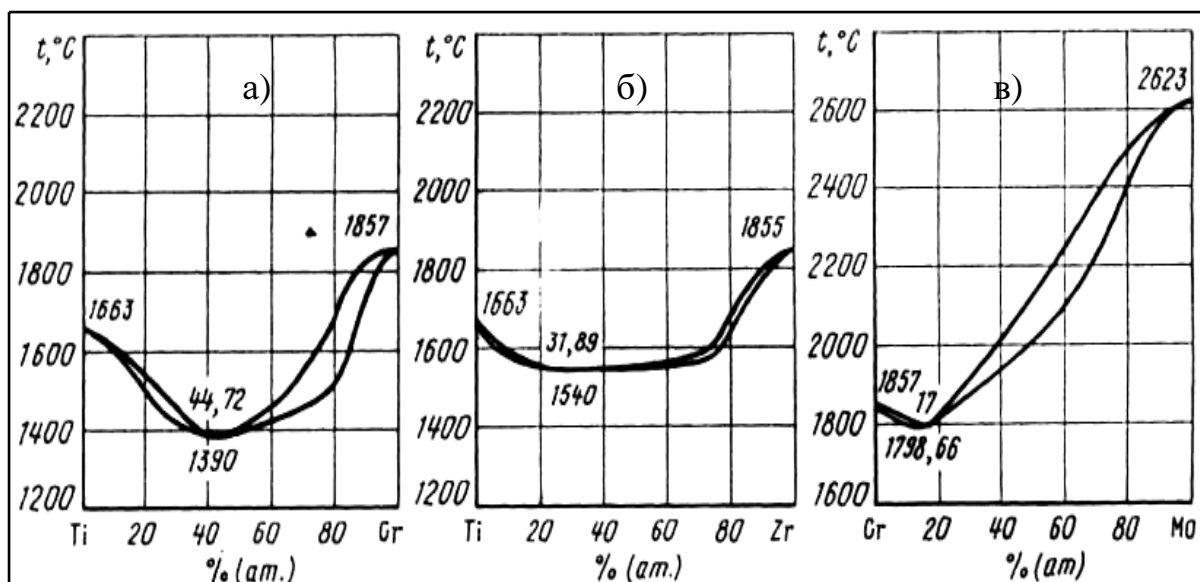


Рис. 51. Диаграмма фазовых областей в системах тугоплавких металлов: а) – Cr–Ti; б) – Zr–Ti; в) – Mo–Cr

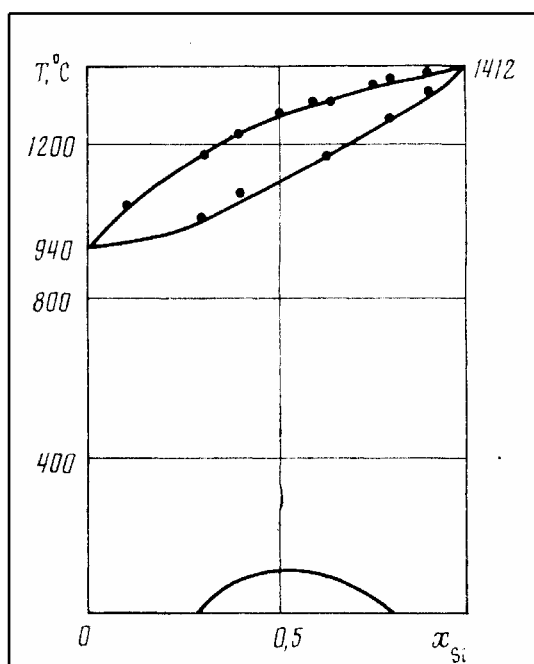


Рис. 52. Диаграмма фазовых равновесий системы Si–Ge

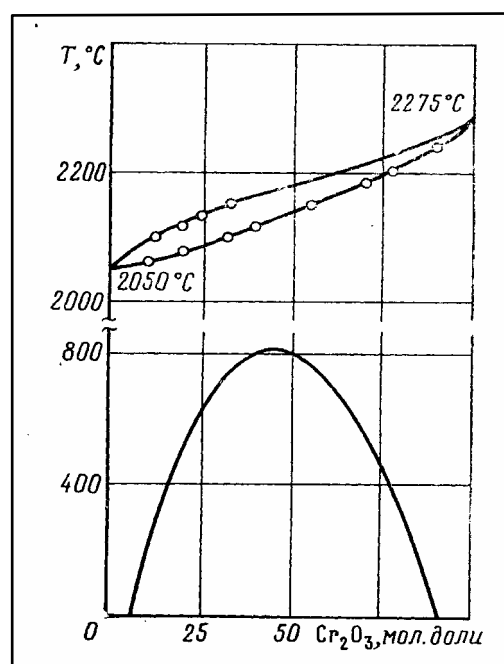


Рис. 53. Диаграмма состояния оксидного раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

На рис. 54 приведена расчетная диаграмма плавкости растворов $\text{Ca} - \text{CaF}_2 - \text{CaO}$. Диаграмма плавкости системы $\text{Ca} - \text{CaF}_2 - \text{CaO}$ позволило выбрать оптимальный состав этого флюса, возникающего в процессе электрошлакового переплава алюминотермического хрома. Таким образом, знание теоретических параметров для бинарных систем позволяет прогнозировать свойства растворов с большим числом компонентов.

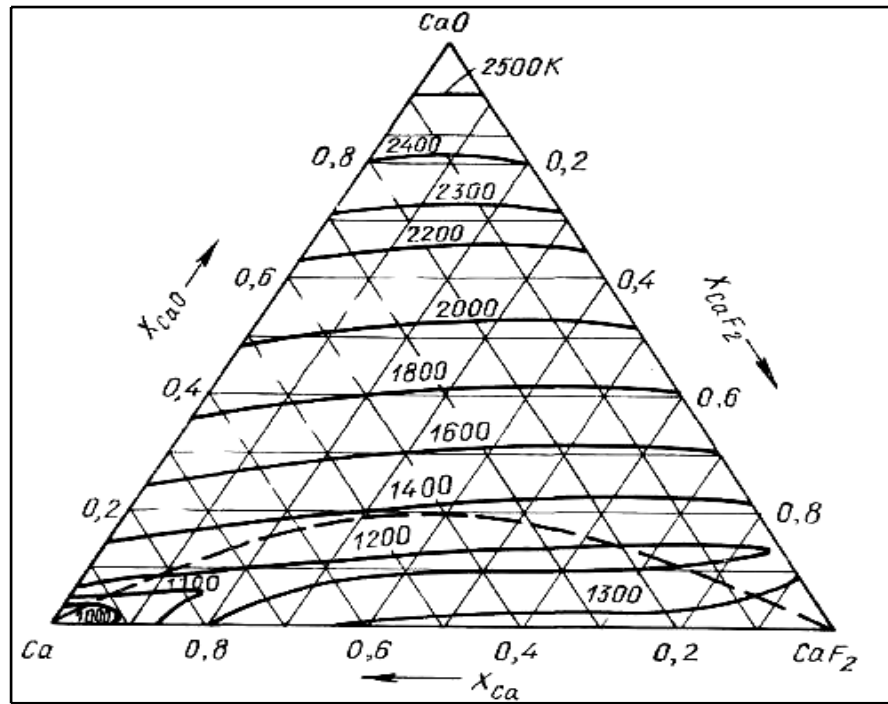


Рис. 54. Диаграмма плавкости системы $\text{Ca}-\text{CaF}_2-\text{CaO}$

§ 3. Испарение компонентов из расплавов флюсов и тугоплавких металлов

Одной из основных проблем металлургии является получение чистых металлов, не содержащих вредных примесей (водород, кислород, азот, сера, фосфор и др.), которые ухудшают эксплуатационные свойства металлических изделий. Рафинирование металлов при использовании инертной атмосферы и активных флюсов, переплав металлов в вакууме и другие технологические приемы получения чистых металлов и их сплавов сопровождаются интенсивным испарением компонентов из расплава.

В качестве примеров рассмотрим испарение компонентов из расплавов тугоплавких металлов и флюсов.

1. Испарение хрома из его расплавов с другими металлами. Скорость испарения компонента i из расплава определяется формулой [310]:

$$\frac{dm_i}{dt} = 0.588 \sqrt{\frac{M_i}{T}} (a_i P_{i0} - P), \quad (8.1)$$

где dm_i/dt – скорость испарения компонента i ($\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек.})$), a_i – активность этого компонента с атомной массой M_i ($\text{кг}/\text{кмоль}$), P_{i0} – давление компонента i над его жидкой фазой при стандартном внешнем давлении P (мм рт.ст.). Парциальное давление пара компонента i можно рассчитать на основании данных работы [311] по формуле: $\lg P_{i0} = A_i - \frac{B_i}{T} + C_i T + D_i \lg T$. Константы A_i , B_i , C_i , D_i и вычисленное значение парциального давления компонента по

уравнению (8.1) при температуре $T = 2273\text{ K}$ для хрома и других металлов даны в табл. 13.

Таблица 13.

Константы испарения и парциальные давления чистых компонентов

№ п/п	Металл	A_i	B_i	C_i	D_i	$P_{i0}(2273),$ мм рт. ст.
1.	Cr	165.220	44507.12	$3.663 \cdot 10^{-3}$	-45.499	17.52
2.	Al	12.409	15992.58	$-3.420 \cdot 10^{-6}$	-0.999	102.52
3.	Cu	-258.061	-14786.86	$-1.263 \cdot 10^{-2}$	91.902	16.18
4.	Fe	-25.934	14124.50	$-1.355 \cdot 10^{-2}$	10.595	2.17
5.	La	13.092	21685.61	$1.151 \cdot 10^{-4}$	-1.312	0.26
6.	Mo	93.223	137027.47	$-1.524 \cdot 10^{-2}$	-1.087	$4.42 \cdot 10^{-6}$
7.	Y	25.845	21089.98	$3.402 \cdot 10^{-4}$	-4.861	10.54
8.	Ti	296.013	65632.18	$7.877 \cdot 10^{-3}$	-85.147	0.17
9.	Zr	37.574	35293.37	$6.504 \cdot 10^{-4}$	-8.199	$1.12 \cdot 10^{-4}$
10.	Mg	16.797	7844.23	$2.548 \cdot 10^{-4}$	-2.728	$5.86 \cdot 10^4$
11.	Ba	10.637	8703.64	$-1.584 \cdot 10^{-5}$	-0.965	$3.41 \cdot 10^3$
12.	Ca	53.652	12826.75	$2.002 \cdot 10^{-3}$	-14.485	$8.69 \cdot 10^3$

По данным для парциальных давлений компонента и активностям компонентов была рассчитана скорость испарения хрома из бинарных растворов Cr – Al, Cr – Cu, Cr – Fe, Cr – La, Cr – Mo, Cr – Y, Cr – Ti, Cr – Zr (рис. 55). Анализ

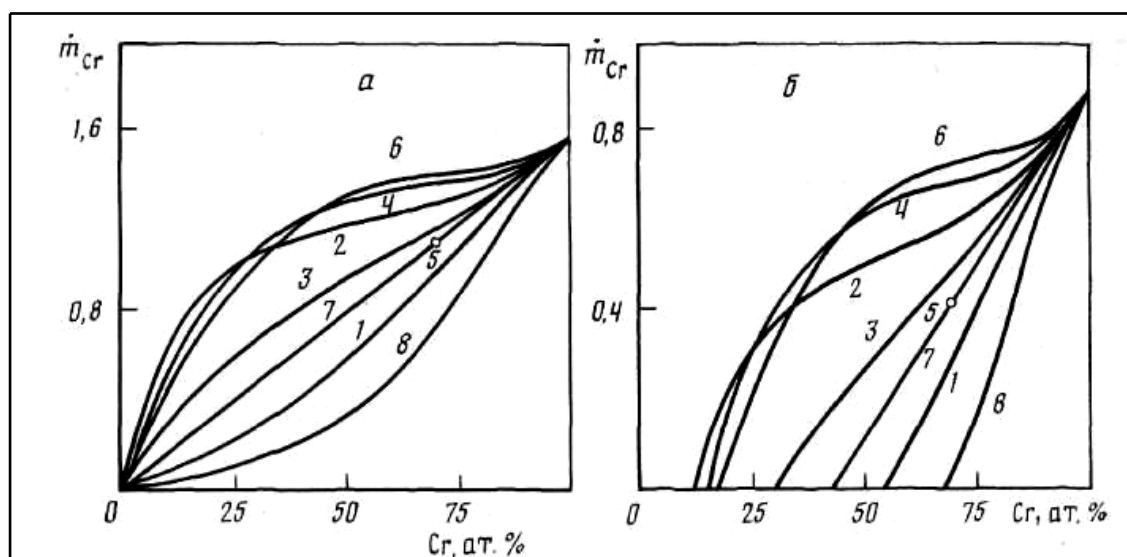
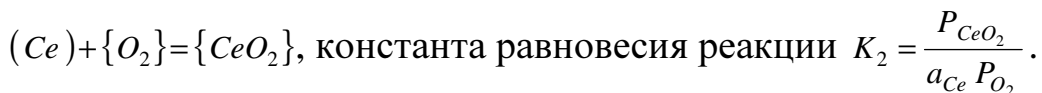
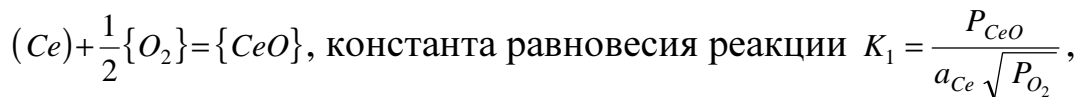


Рис. 55. Скорости испарения хрома при температуре $T = 2273\text{ K}$ и давлении $P = 7.6 \cdot 10^{-4}$ (а) и $P = 7.6$ (б) мм рт. ст. в зависимости от его концентрации в расплавах Cr – Me: Me = Al (1), Cu (2), Fe (3), La (4), Mo (5), Y (6), Ti (7), Zr (8)

полученных результатов показывает, что для растворов близких к идеальным ($Cr-Mo$ и $Cr-Ti$) скорость испарения хрома описывается практически прямой линией, выше которой лежат кривые скорости испарения хрома из растворов с положительной ($Cr-Cu$, $Cr-Fe$, $Cr-La$, $Cr-Y$), а ниже – с отрицательной ($Cr-Al$, $Cr-Zr$) энергией смешения. Следовательно, данные по скоростям испарения компонентов из бинарных конденсированных растворов могут служить для определения параметров модели или ее экспериментальной проверки. Отметим, что повышение внешнего давления до величин,

определяемой формулой $P = P_{10}(T) x_{10} \exp \left\{ \frac{W \lambda}{\theta} \left[\frac{1 - x_{10}}{x_{10} + \lambda(1 - x_{10})} \right]^2 \right\}$ при фиксированной концентрации первого компонента x_{10} , может привести к подавлению испарения первого компонента.

2. *Испарение церия из его расплава с хромом.* На примере раствора $Ce-Cr$ покажем другой способ анализа обеднения раствора одним из компонентов. При легировании хрома церием и другими редкоземельными металлами наблюдаются их значительные потери, связанные с испарением этих металлов и их летучих соединений из расплава металлов. Для церия такими соединениями являются: CeO и CeO_2 . Запишем химические реакции образования оксидов (круглые скобки определяют наличие данного компонента в жидкой, а фигурные – в газовой фазах):



Суммарное давление паров церия над расплавом $Ce-Cr$ определяется как испарением самого церия, так и его оксидов: $\sum P_{Ce} = a_{Ce} (P_{Ce}^0 + K_1 \sqrt{P_{O_2}} + K_2 P_{O_2})$, где P_{Ce}^0 – давление паров церия над его жидким расплавом при стандартных условиях (см. работу [311]). Во избежание больших потерь церия из исследуемого расплава давление газовой фазы должно быть не менее 1 атм. Полагая суммарное давление паров церия $\sum P_{Ce} = 1 \text{ атм.}$, получим зависимость парциального давления кислорода от содержания церия в растворе (значения P_{Ce}^0 , K_1 и K_2 взяты из работы [312]). Расчет показывает, при содержании церия в растворе 7 ат. % и парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ атм.}$ в процессе испарения из раствора улетучивается 5.5 ат. %. При реальных значениях ($P_{O_2} = 10^{-10} - 10^{-8} \text{ атм.}$) парциального давления кислорода эти потери будут значительно больше. Зависимость содержания Ce в хrome от давления кислорода показана на рис. 56[250]. В работе [253] исследовано равновесное

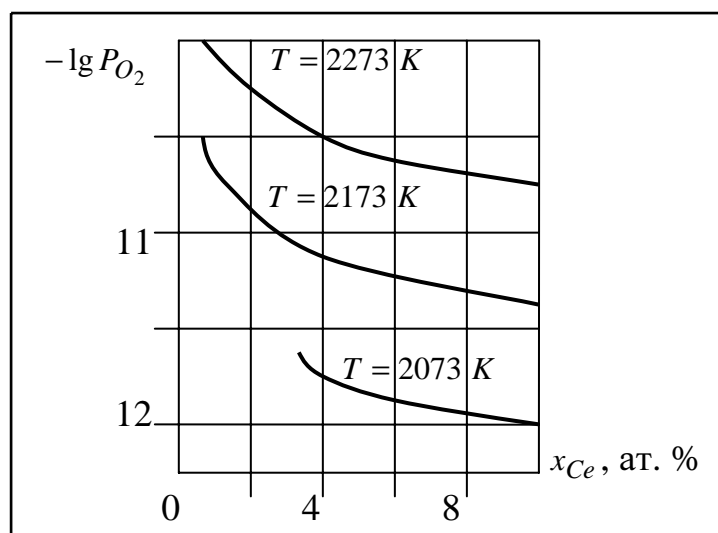


Рис. 56. Содержание церия в хроме в зависимости от парциального давления кислорода при различных температурах

распределение церия между шлаками системы $CaF_2 - CeF_3$ и сплавами на основе железа. Показано, что наибольшими величинами расчетного содержания церия в металле характеризуется равновесие шлаков системы $CaF_2 - CeF_3$ со сталями 08Ю, 03Х16Н15МЗ, 08Х18Н10Т и чугуном. Анализ расчетных данных показывает, что повышение доли фторида церия в шлаке выше 40-50 мас. % нецелесообразно, так как резкого повышения церия в металлических расплавах не наблюдается.

3. *Парциальное давление компонентов над расплавом.* Переплавы под активными, металлосодержащими флюсами металлов и сплавов во избежание значительного угара рафинирующего металлического компонента проводится в инертной атмосфере и при фиксированном давлении (например, $P = 1 \text{ атм.}$). Такая технология позволяет создать глубоко восстановительные условия для рафинирования металла от вредных примесей до весьма низких концентраций. Кроме того, оговоренные условия обеспечивают гарантированный ввод таких высокореакционных химических элементов, как щелочноземельные и редкоземельные металлы. Примером активного флюса является система $Ca - CaF_2$ (и ей подобные флюсы $Mg - MgF_2$ и $Ba - BaF_2$). Эти системы позволяют (при оговоренных условиях перепада) создать глубоко восстановительные условия, приводящие к существенному снижению в переплавляемом металле таких вредных примесей, как кислород, сера, фосфор, азот и цветные металлы. С целью определения оптимального количества металлического компонента во флюсе рассчитывают парциальное давление его паров над жидким флюсом и находят условия, при которых его испарение минимально. Равновесное содержание металлического компонента во флюсе определим

из условия равенства парциального давления этого компонента внешнему давлению $P = 1 \text{ атм}$. Это означает, что равновесная концентрация металлического компонента задается в виде неявной функции $a_1(x, T)P_1^0(T) = 1$. Зависимость равновесной концентрации металлического компонента от температуры показана на рис. 57 [248].

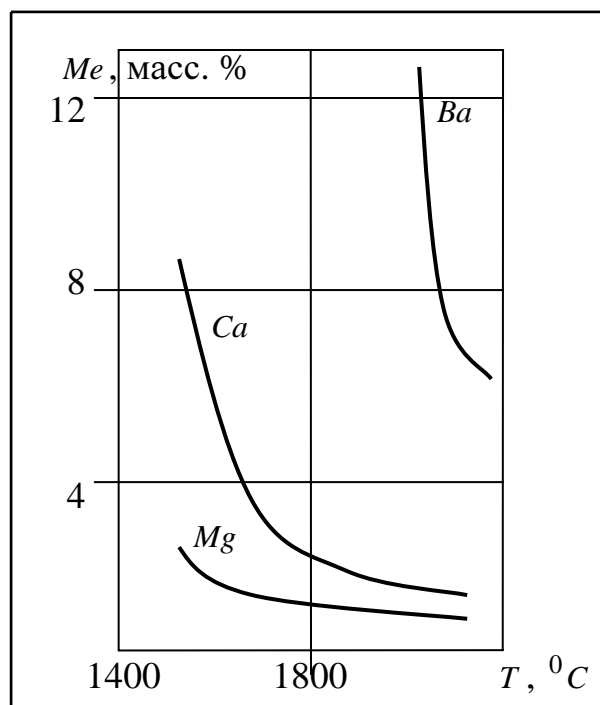
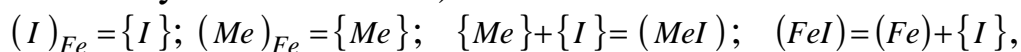


Рис. 57. Влияние температуры на равновесное содержание металлического компонента во флюсе $\text{Me} - \text{MeF}_2$

Из рис. 57 видно, что повышение температуры переплава приводит к значительным потерям металлического компонента во флюсе $\text{Me} - \text{MeF}_2$. Для снижения потерь химически активного элемента необходимо повышать давление в закрытой установке переплава металлов и сплавов.

§ 4. Рафинирующие способности фторсодержащих флюсов

Флюсы на основе щелочноземельных металлов в смеси с их фторидами привлекают особое внимание исследователей ввиду их высокой рафинирующей способности по отношению к вредным примесям. Рассмотрим расчет рафинирования сплавов на основе железа. Для этого исследуем возможные физические и химические реакции, приводящие к удалению примеси из металла (в нашем случае – из железа):



где I – примесной элемент, Me – рафинирующий компонент флюса (магний, барий или кальций). Первые две реакции характеризуют равновесие между газовой и металлической фазами, а две оставшиеся реакции – восстановление железа рафинирующим металлом. Сумма всех этих реакций определяет удаление вредной примеси из жидкой металлической фазы и описывается реакцией: $(Me)_{Fe} + (I)_{Fe} = (MeI)_{шлак}$. Константа равновесия реакции равна

$$K = \frac{a_{(MeI)}}{a_{(Me)_{Fe}} a_{(I)_{Fe}}} = \prod_{i=1}^4 K_i.$$

Принимая содержание примесного элемента и рафинирующего металла в железе малыми по сравнению с концентрацией самого железа, положим их коэффициенты активности в железе $\gamma_{(Me)_{Fe}} = \gamma_{(I)_{Fe}} = 1$, а активность соединения $a_{(MeI)} = 1$, считая образующееся соединение новой фазой, состоящей из одного компонента. Тогда содержание примеси в металле можно рассчитать по формуле $(I)_{Fe} = \frac{1}{K (Me)_{Fe}}$. Выразим содержание щелочноземельного

металла в железе через его активность во флюсе $(Me)_{Fe} = \frac{a_{(Me)} P_{\{Me\}}^0}{K_2}$, где $P_{\{Me\}}^0$ – давление паров чистого щелочноземельного металла над его жидкостью при стандартных условиях. Реакция $(I)_{Fe} = \{I\}$ по литературным данным имеет константу реакции:

$$\text{для кислорода } \lg K_O = \frac{5313}{T} - 0.589, \quad \text{для серы } \lg K_S = \frac{5603}{T} + 0.455,$$

$$\text{для азота } \lg K_N = \frac{608}{T} + 1.044.$$

Для реакции $(Me)_{Fe} = \{Me\}$ константа равновесия определяется формулами: для магния $\lg K_{Mg} = -\frac{970}{T} + 2.804$, для кальция $\lg K_{Ca} = -\frac{1196}{T} + 2.192$, для бария $\lg K_{Ba} = \frac{760}{T} + 0.824$. Константы реакций $\{Me\} + \{I\} = (MeI)$ и $(FeI) = (Fe) + \{I\}$, описываемые формулами $\lg K = (A/T) + B$, приведены в табл. 14.

Таблица 14.

Константы реакций $\{Me\} + \{I\} = (MeI)$ и $(FeI) = (Fe) + \{I\}$

$I \backslash Me$	O		S		N	
	A	B	A	B	A	B
Mg	38235	-10.722	28589	-10.209	45355	-26.503
Ca	41547	-10.220	36749	-10.047	47978	-25.694
Ba	29028	-5.045	28434	-6.452	–	–
Fe	-12377	2.514	-13097	3.454	-3282	3.136

Константы равновесия суммарной реакции $(Me)_{Fe} + (I)_{Fe} = (MeI)_{шлак}$ при тем-

пературе $T = 1873\text{ K}$ приведены в табл. 15. Результаты расчета для указанных примесей приведены на рис. 58.

Таблица 15.

Константы равновесия реакции $(Me)_{Fe} + (I)_{Fe} = (MeI)_{\text{шлак}}$ при $T = 1873\text{ K}$

Металл	Примесной элемент		
	O	S	N
Mg	$2.869 \cdot 10^4$	$1.056 \cdot 10^3$	$0.563 \cdot 10^3$
Ca	$9.899 \cdot 10^5$	$1.126 \cdot 10^5$	$1.688 \cdot 10^4$
Ba	$1.454 \cdot 10^4$	$7.649 \cdot 10^3$	—

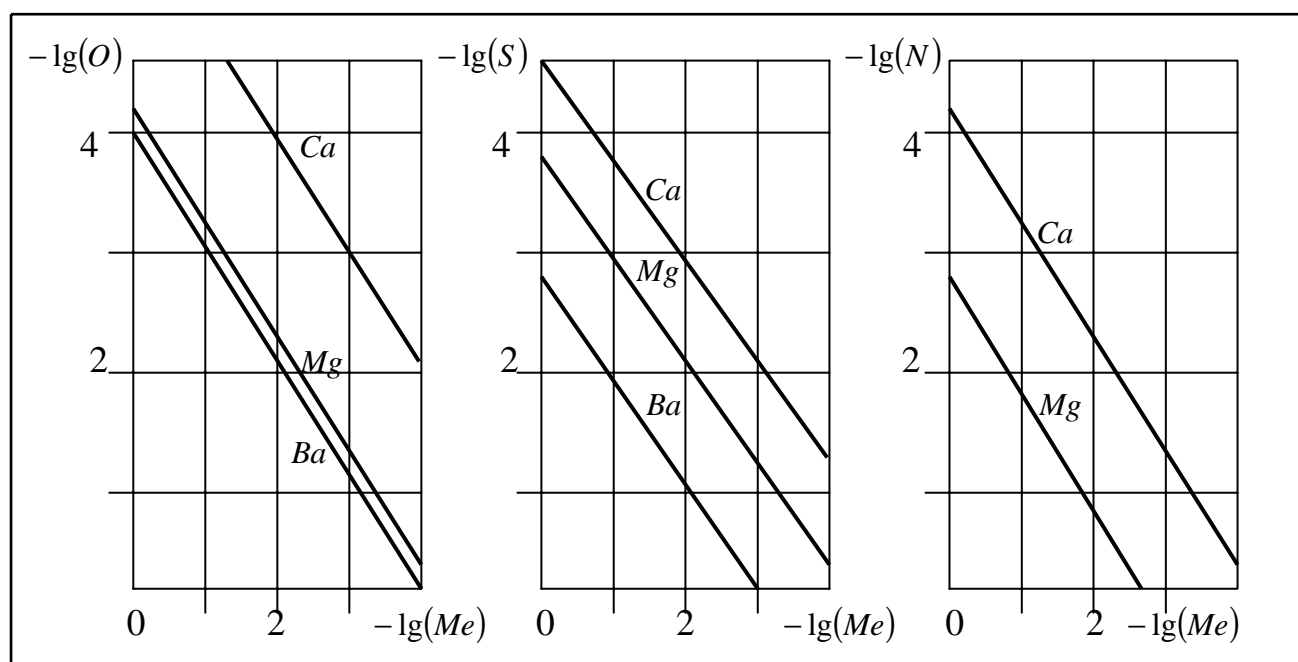


Рис. 58. Рафинирующая способность металлосодержащих фторидных флюсов системы $Me - MeF_2$ ($Me = Mg, Ca, Ba$)

Из рис. 58 видно, что наибольшей раскислительной, десульфуризирующей и деазотирующей способностью обладают флюсы системы $Ca - CaF_2$. Следовательно, флюсы системы $Ca - CaF_2$ являются наиболее перспективными при разработке технологий электрошлакового переплава металлов и сплавов.

§ 5. Растворимость алюминия и кислорода в хrome

В настоящее время алюминотермия широко используется при производстве хрома, ванадия и других металлов, а также сплавов на их основе.

Качество получаемых материалов существенно зависит от содержания в них алюминия и кислорода. В связи с этим на примере системы $Cr - Al - O_2$ изучим растворимость алюминия и кислорода в хrome, который в настоящее

время является одним из самых перспективных конструкционных материалов. В [64] приведены изменения энергии Гиббса при образовании оксидов алюминия Al_2O_3 : $\Delta G_1 = -1677.37 + 0.32T$ и хрома Cr_2O_3 : $\Delta G_2 = -1158.55 + 0.28T$, которые позволяют вычислить константы равновесия этих реакций K_1 и K_2 .

При исследовании равновесия между металлической фазой $Cr-Al$ и оксидной фазой $Cr_2O_3-Al_2O_3$ полагается, что кислород находится в растворе в связанном состоянии, т.е. в виде неметаллических включений оксидной фазы. Активности компонентов в обеих фазах рассчитывались по методике, изложенной выше. Равновесие между металлической фазой и оксидной фазой наблюдается при определенном парциальном давлении кислорода, которое имеет одно и то же значение для реакций образования Cr_2O_3 и Al_2O_3 , т.е.

при выполнении равенства $\frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Cr_2O_3}} = \frac{K_1}{K_2} \left(\frac{a_{Al}}{a_{Cr}} \right)^2$. При выполнении этого равенства система $Cr-Al-O_2$ находится в термодинамическом равновесии. Используя тот факт, что в алюмотермическом хrome при температуре $T = 2173 K$ содержится от 0.01 до 1 вес. % алюминия, можно найти зависимость парциального давления кислорода P_{O_2} в зависимости от содержания алюминия в хrome. Эта зависимость показана на рис. 59.

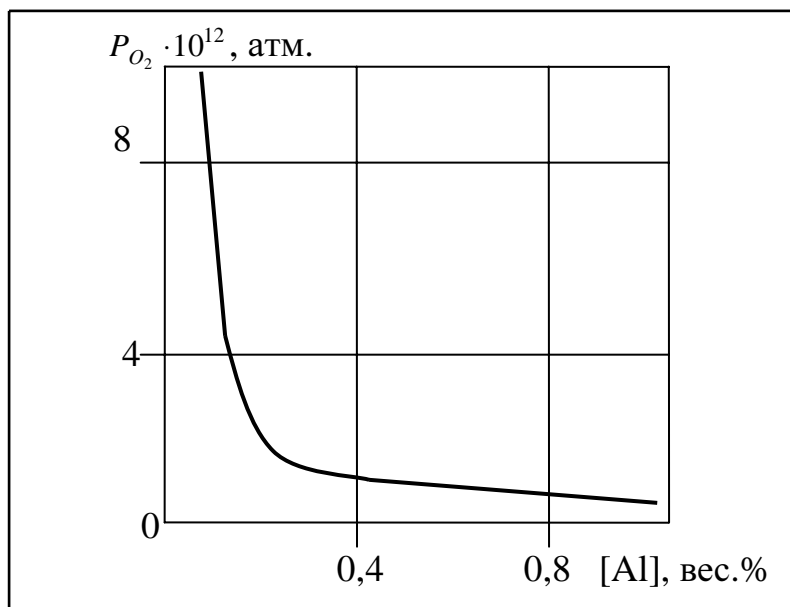


Рис. 59. Зависимость парциального давления кислорода при $T = 1900^\circ C$ от содержания алюминия в хrome

Из рис. 59 видно, что содержание кислорода в хrome уменьшается при возрастании весовой концентрации алюминия. Кроме того, проведенный расчет позволил определить константу растворимости кислорода в хrome при $T =$

$$= 2173 \text{ K} : K_{O_2}(2173) = \% O / \sqrt{P_{O_2}} = (7.785 \pm 0.101) \cdot 10^4.$$

§ 6. Коэффициент взаимной диффузии в двойных растворах

В работе [110] приведены экспериментальные данные для коэффициентов самодиффузии $D^* = L \exp(-Q/(RT))$, которые отображены в табл. 16, ко-

Таблица 16.

Константы коэффициентов самодиффузии

Металл	$L \cdot 10^4$, $\text{м}^2/\text{сек.}$	$Q \cdot 10^{-3}/R$, $^\circ \text{K}$	Металл	$L \cdot 10^4$, $\text{м}^2/\text{сек.}$	$Q \cdot 10^{-3}/R$, $^\circ \text{K}$
Алюминий	0.035	14.47	Никель	1.9	34.22
Хром	0.2	37.09	Ниобий	1.1	48.31
Кобальт	0.83	34.07	Палладий	0.21	32.01
Медь	0.62	24.94	Платина	0.33	34.32
Германий	7.8	34.47	Калий	0.31	4.91
Золото	0.091	20.99	Кремний	1.8	55.36
α -железо	2.0	28.84	Серебро	0.44	22.28
Свинец	1.37	13.12	Натрий	0.145	5.08
Литий	0.39	6.79	Тантал	0.124	49.67
Молибден	0.1	46.40	Вольфрам	42.8	77.00

торая приведена к единицам системы СИ. Коэффициент взаимной диффузии при отсутствии корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем при наличии в растворе равновесных вакансий определяется формулой (7.86), записанной в виде

$$\tilde{D} = \frac{D_1 D_2 (x + \lambda(1-x))^2}{D_1 x + D_2 \lambda^2 (1-x)} g, \quad (8.2)$$

где $\lambda = \frac{\omega_2}{\omega_1}$ – отношение парциальных объемов частиц, $g = 1 + \frac{2W \lambda x(1-x)}{T(x + \lambda(1-x))^3}$ –

термодинамический фактор. Использование данных табл. 4 и 16 позволило предсказать поведение коэффициента взаимной диффузии в жидких растворах $Fe-Ni$, $Fe-Cr$, $Fe-Cu$, $Cr-Al$, $Cr-Cu$ и $Cr-Mo$. В зависимости от концентрации первого компонента (в приближении парных эффективных взаимодействий) рассчитанные коэффициенты взаимной диффузии приведены в табл. 17. Проведенный расчет показывает, что диффузионные процессы в жидком и твердом состояниях отличаются друг от друга. Это связано с тем, что энергия смешения компонентов может иметь различные знаки в указанных агрегатных состояниях. Изменение величины и знака энергии смешения может быть учтено введением температурной зависимости энергии смешения или учетом многочастичных взаимодействий в твердом теле. В случае несоответствия полученных теоретических результатов экспериментальным

данным для коэффициента взаимной диффузии в жидком состоянии оно может быть объяснено наличием корреляции в состояниях движения атомарной и вакансионной подсистем. На основе теоретических расчетов реальных бинарных и тройных растворов, а также их эмпирического исследования были получены 9 авторских свидетельств СССР [263-271].

Таблица 17.

*Коэффициенты взаимной диффузии в двойных системах
железа ($\tilde{D} \cdot 10^{11} \text{ м}^2/\text{сек.}$) и хрома ($\tilde{D} \cdot 10^{13} \text{ м}^2/\text{сек.}$) при температуре $T = 2000 \text{ K}$
(приближение парных взаимодействий)*

x_1	$Fe - Cr$	$Fe - Ni$	$Fe - Cu$
0.0	10.927	10.927	10.927
0.1	0.213	0.389	15.432
0.2	0.123	0.196	19.587
0.3	0.090	0.225	23.319
0.4	0.071	0.293	26.533
0.5	0.057	0.370	29.107
0.6	0.047	0.444	30.877
0.7	0.038	0.515	31.620
0.8	0.031	0.582	31.025
0.9	0.024	0.645	28.644
1.0	0.018	0.705	23.809

x_1	$Cr - Mo$	$Cr - Al$	$Cr - Cu$
0.0	1.766	1.766	1.766
0.1	0.127	1.575	2.621
0.2	0.063	1.395	3.522
0.3	0.040	1.238	4.490
0.4	0.029	1.122	5.558
0.5	0.022	1.081	6.784
0.6	0.017	1.184	8.288
0.7	0.014	1.594	10.338
0.8	0.012	2.804	13.726
0.9	0.010	7.288	22.186
1.0	0.008	25232	238.09

Теоретические расчеты в рамках непрерывно-решеточной модели тепловых и кинетических свойств реальных бинарных растворов различной физической природы демонстрирует бесспорную адекватность модели экспериментально изученным системам даже в приближении парных взаимодействий компонентов. Решеточная модель позволяет на основе изучения бинарных систем прогнозировать свойства систем с большим числом компонентов. Кроме того, теоретические расчеты позволяют строить оптимальные технологические схемы получения материалов с заданным составом системы и ее свойствами.

Приложение 1. Экспериментальные и теоретические значения давления для различных, реальных газов

Сравнение экспериментальных $P_{\text{экс.}}$ [273] и теоретических $P_{\text{теор.}}$ значений давления (приближение парных взаимодействий)

Таблица 18.
для аммиака (NH_3)

T, K	$v_{\text{жс}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$v_{\text{г}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$P_{\text{экс.}}$ бар	$P_{\text{теор.}}$ бар
260.00	1.524	417.41	2.56	2.95
280.00	1.589	227.90	5.52	5.68
300.00	1.667	121.30	10.62	10.93
310.00	1.711	90.71	14.25	14.66
320.00	1.760	68.93	18.66	19.21
340.00	1.878	40.87	30.82	31.34
360.00	2.039	24.62	48.03	48.33
380.00	2.292	14.50	71.54	71.46
400.00	2.903	7.31	102.80	102.87
405.60	4.255	4.255	113.00	113.00

Таблица 19.
для аргона (Ar)

T, K	$v_{\text{жс}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$v_{\text{г}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$P_{\text{экс.}}$ бар	$P_{\text{теор.}}$ бар
100.00	0.763	59.19	3.24	3.30
110.00	0.807	30.08	6.65	6.77
115.00	0.833	22.24	9.09	9.22
125.00	0.898	12.74	15.78	15.88
130.00	0.970	9.76	20.20	20.22
135.00	0.993	7.47	25.45	25.36
140.00	1.062	5.66	31.64	31.41
145.00	1.173	4.13	38.90	38.59
150.00	1.464	2.53	47.39	47.48
150.86	1.867	1.867	48.98	48.98

Таблица 20.
для бензола (C_6H_6)

T, K	$v_{\text{жс}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$v_{\text{г}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$P_{\text{экс.}}$ бар	$P_{\text{теор.}}$ бар
350.00	1.209	397.10	0.92	0.92
360.00	1.227	299.30	1.24	1.25
400.00	1.304	112.70	3.54	3.53
440.00	1.401	50.83	8.12	8.01
450.00	1.430	42.47	9.75	9.57
480.00	1.534	25.53	16.06	15.49
510.00	1.682	15.67	24.96	23.62
520.00	1.749	13.27	28.62	26.93
560.00	2.482	5.556	47.71	45.38
562.60	3.290	3.290	49.24	49.24

Таблица 21.
для воды (H_2O)

T, K	$v_{\text{жс}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$v_{\text{г}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$P_{\text{экс.}}$ бар	$P_{\text{теор.}}$ бар
393.15	1.061	892.02	1.99	2.01
413.15	1.080	508.75	3.61	3.67
423.15	1.091	392.61	4.76	4.84
433.15	1.102	306.85	6.18	6.30
473.15	1.157	127.14	15.55	15.89
523.15	1.251	50.02	39.78	40.28
573.15	1.404	21.62	85.92	85.11
623.15	1.741	8.822	165.37	161.12
643.15	2.230	4.958	210.53	205.51
647.27	3.147	3.147	221.53	221.14

Таблица 22.
для двуокиси углерода (CO_2)

T, K	$v_{\text{жс}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$v_{\text{г}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$P_{\text{экс.}}$ бар	$P_{\text{теор.}}$ бар
220.00	0.857	63.291	6.00	6.09
230.00	0.885	48.103	8.91	8.20
240.00	0.918	30.581	12.82	12.81
250.00	0.956	21.287	17.87	18.14
260.00	1.002	15.723	24.21	24.06
270.00	1.059	11.287	32.03	32.02
280.00	1.132	8.244	41.59	41.15
290.00	1.243	5.817	53.15	52.48
300.00	1.479	3.733	67.12	66.40
304.19	2.136	2.136	73.82	73.82

Таблица 23.
для кислорода (O_2)

T, K	$v_{\text{жс}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$v_{\text{г}} \cdot 10^3$ $\text{м}^3/\text{кг}$	$P_{\text{экс.}}$ бар	$P_{\text{теор.}}$ бар
80.00	0.845	680.70	0.30	0.30
90.00	0.880	227.10	0.99	1.01
100.00	0.920	95.46	2.55	2.60
110.00	0.970	46.81	5.44	5.59
120.00	1.031	25.42	10.21	10.53
130.00	1.116	14.67	17.44	17.95
140.00	1.237	8.612	27.82	28.48
145.00	1.332	6.499	34.45	35.13
150.00	1.487	4.705	42.23	42.83
154.77	2.464	2.464	50.87	50.87

Приложение 2. Функции смешения, диаграммы фазовых равновесий и проверка модели по акустическим данным

1. Коэффициенты активностей компонентов в бинарных системах

Таблица 24.

Коэффициенты активности компонентов в шлаках системы $Ce - Cr$
(при температуре $T = 2073$ K)

x_{Ce}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
γ_{Ce}	8.55	4.72	3.01	2.14	1.66	1.38	1.21	1.10	1.04	1.01	1.00
γ_{Cr}	1.00	1.03	1.12	1.25	1.43	1.66	1.96	2.32	2.75	3.27	3.88

(при температуре $T = 2273$ K [243])

x_{Ce}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
γ_{Ce}	7.08	4.12	2.73	2.00	1.59	1.34	1.19	1.09	1.04	1.01	1.00
γ_{Cr}	1.00	1.03	1.10	1.22	1.39	1.59	1.84	2.15	2.52	2.95	3.45

Таблица 25.

Коэффициенты активности компонентов и энтальпия в системе $Cr - Al$
(при температуре $T = 2173$ K [244])

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
γ_{Cr}	0.37	0.43	0.50	0.57	0.65	0.72	0.80	0.88	0.94	0.98	1.00
γ_{Al}	1.00	0.99	0.97	0.93	0.86	0.79	0.69	0.59	0.48	0.37	0.27
$-H$	0.00	1.65	3.00	4.05	4.75	5.09	5.03	4.53	3.57	2.06	0.00

2. Активности компонентов в бинарных системах

Таблица 26.

Активности компонентов в растворах $Cr - Me$
(при температуре $T = 2273$ K [247, 249, 250])

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	0.00	0.05	0.10	0.18	0.26	0.37	0.49	0.62	0.75	0.89	1.00
a_{Al}	1.00	0.89	0.78	0.65	0.52	0.40	0.28	0.18	0.10	0.04	0.00

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	0.00	0.38	0.57	0.67	0.72	0.75	0.78	0.81	0.85	0.92	1.00
a_{Cu}	1.00	0.92	0.85	0.81	0.78	0.75	0.72	0.67	0.57	0.38	0.00

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	0.00	0.18	0.32	0.43	0.52	0.60	0.67	0.75	0.82	0.91	1.00
a_{Fe}	1.00	0.91	0.82	0.75	0.67	0.60	0.52	0.43	0.32	0.18	0.00

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	0.00	0.31	0.53	0.68	0.77	0.82	0.85	0.87	0.89	0.93	1.00
a_{La}	1.00	0.71	0.83	0.77	0.72	0.68	0.65	0.63	0.58	0.45	0.00

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	—	—	—	—	—	—	—	0.70	0.80	0.90	1.00
a_{Mo}	—	—	—	—	—	—	—	0.30	0.20	0.10	0.00

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	0.00	0.27	0.48	0.64	0.76	0.83	0.88	0.90	0.92	0.94	1.00
a_Y	1.00	0.91	0.82	0.75	0.68	0.63	0.59	0.57	0.54	0.46	0.00

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
a_{Ti}	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.00

x_{Cr}	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a_{Cr}	0.00	0.02	0.04	0.07	0.13	0.20	0.31	0.46	0.64	0.84	1.00
a_{Zr}	1.00	0.89	0.76	0.61	0.46	0.31	0.19	0.09	0.03	0.01	0.00

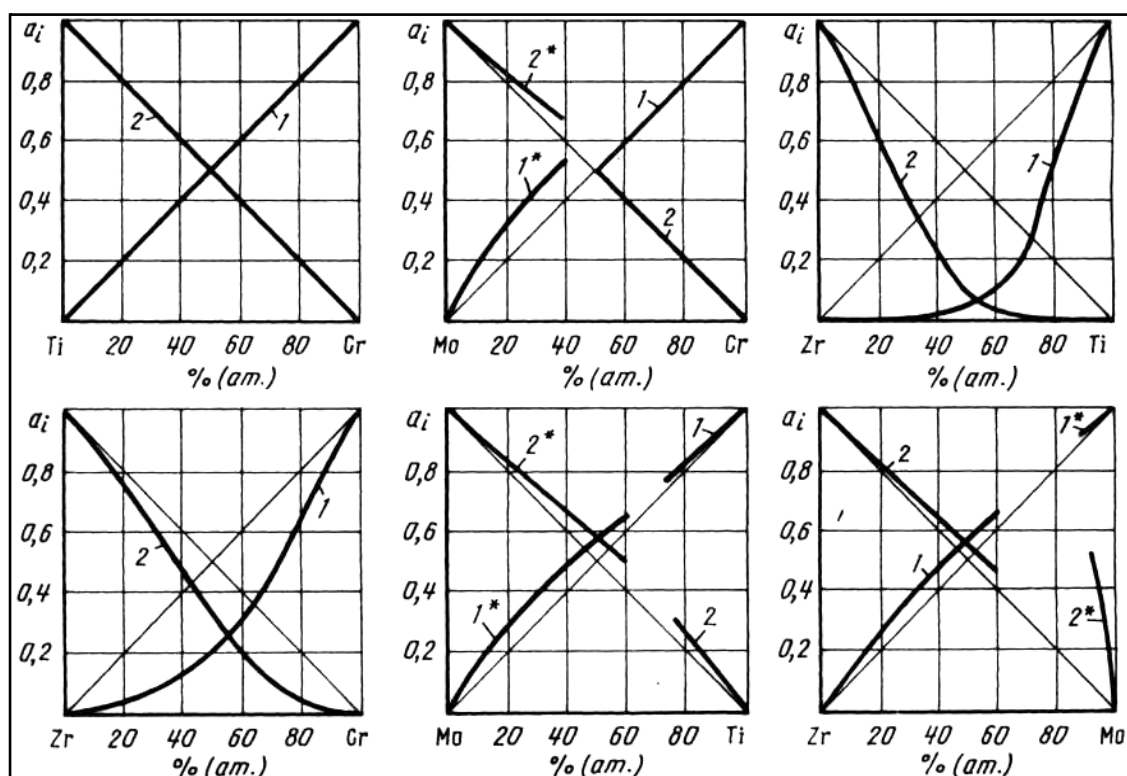


Рис. 60. Активности компонентов в системах тугоплавких металлов (при температуре $T = 2273$ К [246]; * – активности компонентов в твердой фазе, сосуществующей с жидким раствором).

3. Термодинамические функции смешения в бинарных системах

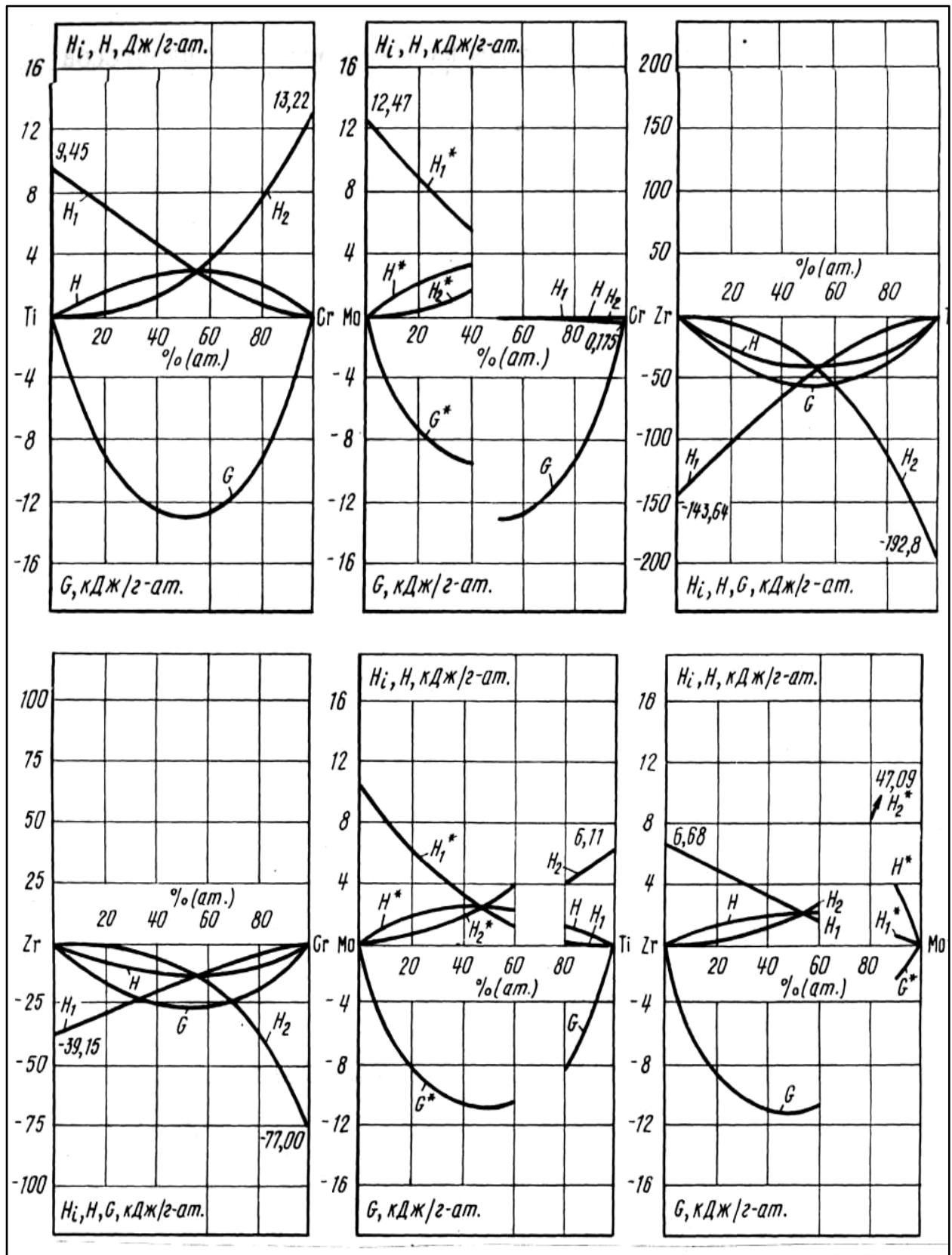


Рис. 61. Термодинамические функции смешения компонентов в системах тугоплавких металлов (при температуре $T = 2273 \text{ K}$ [246])

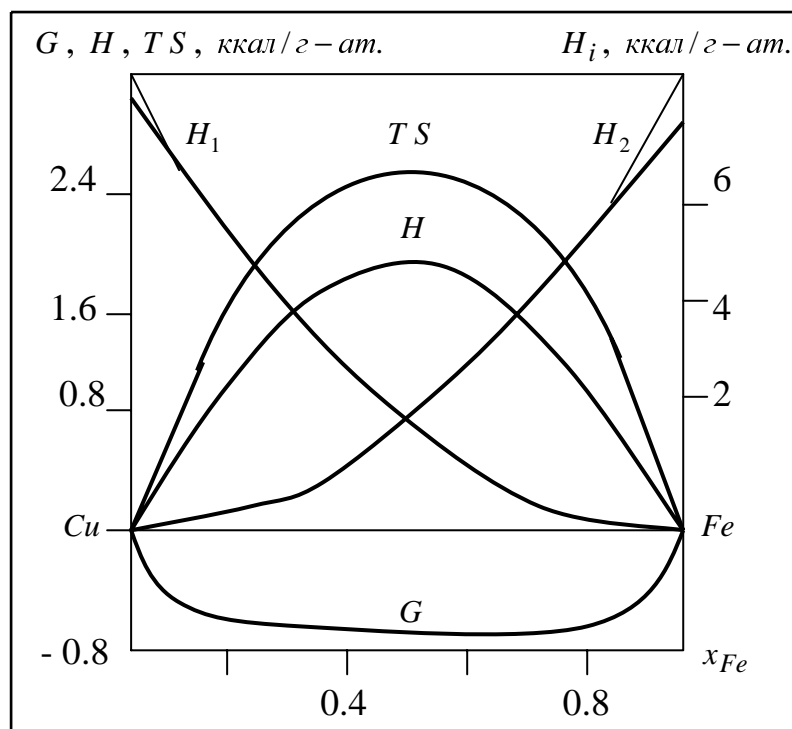


Рис. 62. Термодинамические функции смешения компонентов в системе $Fe - Cu$ (при температуре $T = 1823$ К [244]; — — данные работы [313])

Таблица 27.

Первые теплоты растворения РЗМ в хроме (H_1^0) и хрома в РЗМ (H_2^0) и координаты точки экстремума энтальпии смешения в растворах $РЗМ - Cr$ [248] (единицы измерения для теплот – $кДж/г-ат.$)

РЗМ	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu
H_1^0	44.45	39.83	38.94	39.04	38.93	38.63	41.76	38.61	43.97	38.80
H_2^0	20.63	24.73	25.29	25.27	25.36	25.59	22.97	25.58	21.13	12.08
x_9	0.405	0.441	0.446	0.446	0.447	0.449	0.426	0.449	0.409	0.358
H_9	7.298	7.734	7.758	7.763	7.767	7.780	7.568	7.772	7.732	4.979

4. Диаграммы фазовых равновесий в бинарных растворах

Экспериментальные данные для растворов $РЗМ - Cr$ взяты из работ [314-322]. Результаты расчета по непрерывно-решеточной модели практически совпадают с теоретическими данными работ [323-326]. Отметим, что развитый феноменологический подход к конденсированным растворам позволил предсказать диаграмму фазовых равновесий в системе $Eu - Cr$ [249].

Теоретическая диаграмма фазовых равновесий соответствует экспериментальным кривым ликвидуса в системах $Ca - CaO$ [327] и достроенной диаграмме состояния для расплавов $CaO - CaF_2$ из работы [37], соответственно.

Таблица 28.

Координаты эвтектической точки в системах РЗМ – Cr [248]

(единицы измерения температуры – К, концентрации – ат.%)

РЗМ	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Lu
$T_3^{\text{эксп.}}$	1514-1603	1138	1038	1168	1238	1308	–	1443	1453	1523
$T_3^{\text{теор.}}$	1510	1141	1044	1155	1220	1273	1069	1439	1458	1523
$x_3^{\text{эксп.}}$	78-80	–	–	–	–	98	–	91	83	70
$x_3^{\text{теор.}}$	84.63	97.0	98.3	97.0	96.1	95.3	97.4	91.7	87.2	70.0

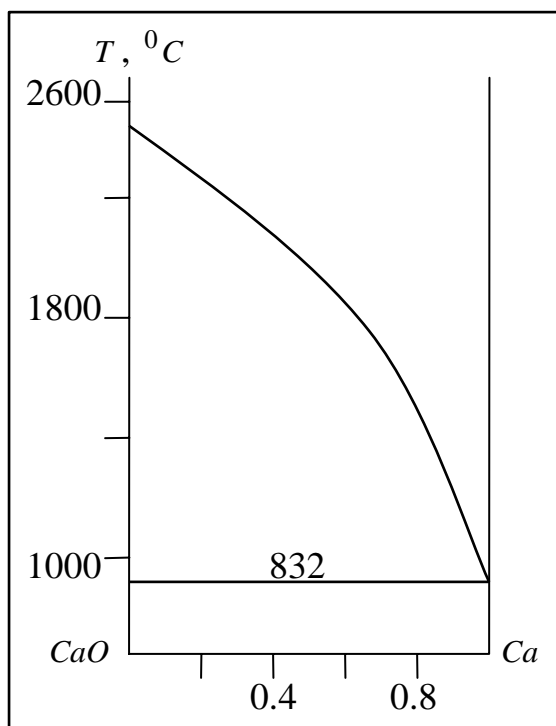
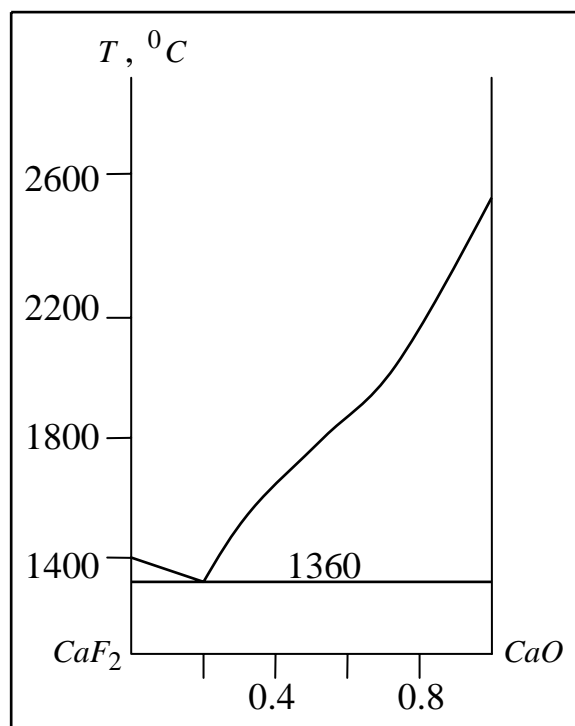


Рис. 63. Диаграмма состояния системы Ca – CaO [240, 241]

Рис. 64. Фазовые равновесия в расплаве CaO – CaF₂ [240, 241]

5. О проверке феноменологической модели по акустическим данным [230]. Используя формулы для химических потенциалов компонентов (6.109) и (6.110), можно получить следующее выражение для функции флуктуаций (см. (6.133)):

$$\varphi^{-1} = 1 - 2 \frac{W \lambda}{\theta} \frac{x(1-x)}{(x + \lambda(1-x))^3}.$$

Если построить зависимость функции флуктуаций от концентрации первого компонента для различных систем с общим компонентом (например, железом), то при переходе от одного раствора к другому в каждом из них будет наблюдаться экстремальное значение функции флуктуаций при concentra-

циях, которые определяются формулой (6.135)

$$x_3 = \frac{1 - \sqrt{1 - \lambda(1 - \lambda)}}{1 - \lambda}.$$

При таких концентрациях будет происходить аномальное поглощение звука и ультразвука. Для сплавов с общим компонентом железом это явление будет происходить при концентрациях

$$x_{Fe-Cu}=0.505, \quad x_{Fe-Mn}=0.500, \quad x_{Fe-V}=0.520, \quad x_{Fe-Ni}=0.243.$$

Следовательно, применение акустических исследований с одной стороны позволяет проверить основные предположения феноменологической модели, а с другой стороны – дают возможность выявлять те составы металлических систем, при которых происходит аномальное поглощение звука и ультразвука.

Приложение 3. Модуль Юнга и скорость продольных ультразвуковых волн в твердых образцах

1. *Модуль Юнга.* Коэффициент изотермической сжимаемости β_T для многокомпонентных растворов является функцией концентраций компонентов. В связи с этим модуль Юнга E , вычисляемый по формуле (7.47) $E = \frac{3(1-2\sigma)}{\beta_T}$

(здесь σ – коэффициент Пуассона, который для выделенной группы твердых тел остается практически постоянной величиной при различных температурах), зависит от состава системы. Коэффициент сжимаемости вычисляется по формуле (6.103) $\beta_T = -V^{-1}(\partial V / \partial P)_T$. Давление в системе задается формулой (6.13) $P = \xi + (\theta / \omega_0) \ln(n / n_0)$, здесь часть давления, определяемая взаимодей-

ствиями: $\xi = \frac{1}{2!} \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} n_i n_j + \frac{2}{3!} \sum_{i,j,l=1}^m Q_{ijl} n_i n_j n_l + \dots$. Переходя к концентрациям ком-

понентов $x_i = n_i / n_p$ ($n_p = \sum_{k=1}^m n_k$ – плотность частиц в системе), перепишем да-

вление в виде

$$P = \tilde{\xi} + \theta \ln \left(\frac{1 - \omega(x) n_p}{1 + (\omega_0 - \omega(x)) n_p} \right), \quad (\text{П3.1})$$

где $\tilde{\xi} = \frac{1}{2!} f_1(x) n_p^2 + \frac{2}{3!} f_2(x) n_p^3 + \dots$, $f_1(x) = \sum_{i,j=1}^m Q_{ij} x_i x_j$, $f_2(x) = \sum_{i,j,l=1}^m Q_{ijl} x_i x_j x_l$, ..., парци-

альный объем частицы в системе равен $\omega(x) = \sum_{i=1}^m \omega_i x_i$. С учетом очевидного

равенства $\beta_T^{-1} = -V(\partial P / \partial V)_T = n_p (\partial P / \partial n_p)_T$ найдем, что модуль Юнга равен

$$E = 3(1-2\sigma) \left(\left(\frac{\partial \tilde{\xi}}{\partial n_p} \right)_T - \frac{\theta}{[1 - \omega(x) n_p][1 + (\omega_0 - \omega(x)) n_p]} \right) n_p. \quad (\text{П3.2})$$

Эта формула показывает наличие температуры, при которой модуль Юнга обращается в нуль

$$\theta_c = [1 - \omega(x) n_p][1 + (\omega_0 - \omega(x)) n_p] \left(\frac{\partial \tilde{\xi}}{\partial n_p} \right)_T. \quad (\text{П3.3})$$

2. *Скорость продольных ультразвуковых волн в твердых образцах.* Экспериментальные данные по скорости ультразвука в твердых образцах позволяют вычислить упругие постоянные и позволяют судить о процессах, протекающих при распаде твердых растворов. Скорость продольных ультразвуковых волн v вычисляется по формуле [388]:

$$v = \sqrt{E / \rho}, \quad (\text{П3.4})$$

где E – модуль Юнга, ρ – плотность твердого раствора. Подставляя формулу (ПЗ.2) в (ПЗ.4), получим

$$v = \sqrt{3(1-2\sigma) \left(\left(\frac{\partial \xi}{\partial n_p} \right)_T - \frac{\theta}{[1-\omega(x)n_p][1+(\omega_0-\omega(x))n_p]} \right)}. \quad (\text{ПЗ.5})$$

Из (ПЗ.5) видно, что скорость распространения ультразвуковых волн в твердых растворах определяется взаимодействиями частиц и их микроскопическими параметрами. Наличие температуры (ПЗ.3) указывает на то, что в распадающемся твердом растворе происходит ослабление интенсивности межчастичных взаимодействий. Это приводит к значительным отклонениям молекул (атомов) от положения равновесия и образованию вакансий в кристаллической решетке на месте ушедших в области выделения новой фазы частиц.

**Приложение 4. О возможности возникновения дальнего порядка
в системе “частицы + вакансии”**

Запишем свободную энергию (6.10) равновесной многокомпонентной системы в расчете на единицу объема в зависимости от состава раствора

$$f = \frac{F}{V} = n_p \left[\varepsilon_p(n_p, x_i) + \theta \left(\frac{n_0}{n_p} \ln \left(\frac{n_0}{n} \right) + \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\frac{n_p x_i}{n} \right) \right) \right], \quad (\text{П4.1})$$

где $n_p = \sum_{i=1}^m n_i$ – плотность частиц в растворе; $\varepsilon_p(n_p, x_i) = \sum_{i=1}^m \varepsilon_i(n_p, x_i) x_i$ – парциальная частиц, зависящая от состава системы $x_i = n_i / n_p$. Полагая разность между плотностями частиц и вакансий равной $n_p - n_0 = s n$ и учитывая формулы, определяющую плотность ячеек в системе и условие плотной упаковки (5.13), получим следующие соотношения:

$$n_p = \frac{n}{2}(1+s); \quad n_0 = \frac{n}{2}(1-s); \quad \frac{n}{2} = \frac{1}{\omega(x)(1+s) + \omega_0(1-s)}, \quad (\text{П4.2})$$

где парциальный объем частицы в растворе $\omega(x) = \sum_{i=1}^m \omega_i x_i$. Полученные формулы показывают, что решетку, по которой распределяются частицы и вакансии можно представить в виде двух подрешеток. В одной из подрешеток располагаются частицы, а в другой – вакансии. В связи с этим параметр s можно интерпретировать как параметр дальнего порядка. Изменение параметра s от -1 ($n_p = 0$) до 1 ($n_p = n$) определяет непрерывный переход от разреженного газа (идеальный газ) до абсолютно твердого тела (совершенный кристалл).

Из формулы (П4.2) следует также, что

$$n_p = \frac{1}{\omega(x) + \Lambda \omega_0} \leq \frac{1}{\omega(x)}; \quad n_0 = \frac{\Lambda}{\omega(x) + \Lambda \omega_0} \leq \frac{1}{\omega_0}, \quad (\text{П4.3})$$

здесь $\Lambda = \frac{1-s}{1+s}$. Эти неравенства показывают, что наличие в системе вакансий приводит к ограничению плотностей частиц и вакансий.

С учетом формул (П4.2) выражение для плотности свободной энергии (П4.1) принимает вид

$$f = \frac{\varepsilon_p(s, x_i)(1+s) + \theta \left[(1-s) \ln(1-s) + (1+s) \ln(1+s) - 2 \ln 2 + \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \right]}{\omega(x)(1+s) + \omega_0(1-s)}. \quad (\text{П4.4})$$

Если многокомпонентная система состоит из частиц и вакансий, которые имеют близкие парциальные объемы, то знаменатель дроби (П4.4) не будет зависеть ни от состава системы, ни от параметра дальнего порядка. Вычис-

лим в этом случае частную производную (П4.4) по параметру s и приравняем ее нулю, получим выражение для температуры фазового перехода второго рода (эффективные взаимодействия считаем независимыми от температуры)

$$\theta = - \frac{\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial s} (1+s) + \varepsilon_p}{\ln \left(\frac{1+s}{1-s} \right)}. \quad (\text{П4.5})$$

Уравнение (П4.5) определяет температуру, при которой степень дальнего порядка имеет заданную величину. Дальний порядок в подрешетках исчезает при значении параметра $s = 0$ ($n_p = n_0$ – жидкое состояние), следовательно, “критическая” температура при этом равна

$$\theta_{s=0} = - \left[\frac{\partial \varepsilon_p(0, x_i)}{\partial s} + \varepsilon_p(0, x_i) \right]. \quad (\text{П4.6})$$

При температуре (П4.6) в системе сохраняется ближний порядок и отсутствует дальний порядок. Поэтому формула (П4.6) задает температуру близкую к температуре плавления твердого образца, т.е. плавлению предшествует исчезновение корреляции в расположении частиц и вакансий на расстояниях, значительно превышающих постоянную решетки.

Приложение 5. Кватернионный подход к кинетике

С начала 60-х годов XX в. в научной литературе появляются работы, в которых для описания физических явлений и процессов используются функции пространственного комплексного переменного (кватернионы) [329-339]. Данные работы показывают перспективность применения кватернионов при исследовании механических, электромагнитных, квантовых и других физических процессов. Следовательно, возникает необходимость последовательного применения гиперкомплексного исчисления к проблемам кинетики. В этом приложении предпринята попытка использования кватернионов в кинетической теории.

П5.1. Кватернионы и их формы записи

Кватернион получают из комплексного числа с использованием принципа удвоения комплексных единиц. Если дано комплексное число $z = x + iy$, то, полагая $x = x_0 + jx_2$ и $y = x_1 + jx_3$, получим кватернион [340]:

$$q = x_0 + ix_1 + jx_2 + kx_3, \quad (\text{П5.1.1})$$

где x_0 – числовая (скалярная, действительная), а $ix_1 + jx_2 + kx_3$ – векторная (мнимая) части кватерниона.

Над кватернионами можно выполнять все арифметические действия. Особый интерес представляет произведение мнимых частей двух разных кватернионов:

$$\begin{aligned} \text{Im } q_1 \text{Im } q_2 = & -(x_1y_1 + x_2y_2 + x_3y_3) + (x_2y_3 - x_3y_2)i + \\ & + (x_3y_1 - x_1y_3)j + (x_1y_2 - x_2y_1)k. \end{aligned} \quad (\text{П5.1.2})$$

Действительная часть этого выражения представляет собой скалярное произведение вектора \bar{X} на вектор \bar{Y} , т.е. $-(\bar{X} \cdot \bar{Y})$. Мнимая часть кватерниона (П5.1.2) представляет собой векторное произведение этих векторов $\bar{X} \times \bar{Y}$. Исходя из изложенного материала, можно предложить иную форму записи кватерниона:

$$q = q_0 + \beta \bar{q} \quad (\text{П5.1.3})$$

(β – мнимая единица, $\beta^2 = -1$; такую форму записи кватерниона будем называть алгебраической или векторной), причем перемножение мнимых частей приведенной гиперкомплексной структуры будет осуществляться с учетом (П5.1.2) по правилу

$$\beta \bar{q}_1 \beta \bar{q}_2 = -\bar{q}_1 \cdot \bar{q}_2 + \beta [\bar{q}_1 \times \bar{q}_2]. \quad (\text{П5.1.4})$$

Вычислим длину (модуль) $|q|$ и норму $\|q\|$ кватерниона:

$$q^* q = |q|^2 = (q_0 + \beta \bar{q})(q_0 - \beta \bar{q}) = q_0^2 + |\bar{q}|^2;$$

$$q^2 = q \cdot q = q_0^2 - |\bar{q}|^2 + \beta 2q_0 |\bar{q}| \bar{e}_q: \quad \|q\|^2 = q_0^2 - |\bar{q}|^2, \quad (\text{П5.1.5})$$

здесь \bar{e}_q – единичный вектор в направлении вектора \bar{q} . Формулы (П5.1.5) показывает, что введение кватернионов объединяет евклидовое и псевдоевклидовое пространства. Поэтому такое пространство будем называть гиперпространством. В евклидовом неискривленном пространстве из первого равенства (П5.1.5) следует, что $(q_0/|q|)^2 + (|\bar{q}|/|q|)^2 = 1$. Полученное равенство означает, что после введения угла φ между кватернионом и осью Oq_0 :

$$q_0 = |q| \cos \varphi \text{ и } |\bar{q}| = |q| \sin \varphi.$$

В псевдоевклидовой части гиперпространства из определения нормы кватерниона следует равенство $(q_0/|q|)^2 - (|\bar{q}|/|q|)^2 = 1$. Следовательно, в псевдоевклидовом пространстве $q_0 = |q| \cosh \varphi$ и $|\bar{q}| = |q| \sinh \varphi$.

Рассмотрим другие формы записи кватерниона:

а) тригонометрическая форма записи кватерниона

$$q = |q| (\cos \varphi + \beta \bar{e}_q \sin \varphi), \quad (\text{П5.1.6})$$

здесь $\cos \varphi = q_0/|q|$, $\sin \varphi = |\bar{q}|/|q|$, единичный вектор $\beta \bar{e}_q$ называют цветом кватерниона.

б) показательная запись кватерниона

$$q = |q| \exp(\beta \bar{e}_q \varphi) = |q| \exp(i\xi + j\psi + k\zeta), \quad (\text{П5.1.7})$$

где угол φ связан с углами ξ , ψ и ζ соотношением $\varphi^2 = \xi^2 + \psi^2 + \zeta^2$.

Если в евклидовом подпространстве кватернион (П5.1.6) разделить на модуль кватерниона, то получим ортомодулированный кватернион в евклидовом пространстве:

$$q/|q| = \cos \alpha_0 + i \cos \alpha_1 + j \cos \alpha_2 + k \cos \alpha_3, \quad (\text{П5.1.8})$$

где α_n ($n = 0 \div 3$) – углы, которые образует кватернион с осями ортогональной системы координат в евклидовом гиперпространстве. Косинусы $\cos \alpha_n$ называются направляющими косинусами кватерниона и связаны между собой соотношением $\cos^2 \alpha_0 + \cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 = 1$. Установим связь между направляющими косинусами кватерниона и углами ξ , ψ и ζ . Воспользовавшись формулой Эйлера $e^{i\gamma} = \cos \gamma + i \sin \gamma$, нетрудно показать, что

$$\cos \alpha_0 = \cos \xi \cos \psi \cos \zeta - \sin \xi \sin \psi \sin \zeta;$$

$$\cos \alpha_1 = \cos \xi \sin \psi \sin \zeta + \sin \xi \cos \psi \cos \zeta;$$

$$\cos \alpha_2 = \cos \xi \sin \psi \cos \zeta - \sin \xi \cos \psi \sin \zeta;$$

$$\cos \alpha_3 = \cos \xi \cos \psi \sin \zeta + \sin \xi \sin \psi \cos \zeta.$$

При значении углов $\psi = 2\pi n$, $\zeta = 2\pi m$, ($n, m \in \mathbb{Z}$) получаем стандартные формулы для комплексного числа: $\cos \alpha_0 = \cos \xi$ и $\cos \alpha_1 = \sin \xi$.

В псевдоевклидовом подпространстве ортонормированный кватернион равен:

$$q/\|q\| = ch\alpha_0 + ich\alpha_1 + jch\alpha_2 + kch\alpha_3, \quad (\text{П5.1.9})$$

где α_n ($n=0\div 3$) – углы, которые образует кватернион с осями ортогональной системы координат в псевдоевклидовом подпространстве. Направляющие косинусы связаны между собой равенством

$$ch^2\alpha_0 - ch^2\alpha_1 - ch^2\alpha_2 - ch^2\alpha_3 = 1.$$

Так как дальнейшие исследования проводятся в псевдоевклидовом подпространстве, то изучим условия гипераналитичности кватернионных (евклидово пространство) и псевдокватернионных (псевдоевклидово пространство) функций.

П5.2. Гипераналитичность кватернионных функций

Комплексная функция $f(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ ($u(x, y), v(x, y) \in R(x, y)$) в области D будет *аналитической* [341, 342] (*регулярной, голоморфной* [343]), если она удовлетворяет условиям Коши-Римана:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}. \quad (\text{П5.2.1})$$

Если рассматривать комплексное число $z = x + iy$, как преобразование базисных элементов $e_1 = 1$ и $e_2 = i$, то согласно теории Ли можно ввести инфинитезимальный комплексный оператор $\diamond = \frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y}$. Подействуем этим оператором на комплексную функцию $f(z)$, получим

$$\diamond f(z) = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} + i \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right). \quad (\text{П5.2.2})$$

В силу условий (П5.2.1) аналитическая функция $f(z)$ удовлетворяет уравнению $\diamond f(z) = 0$. Функция $f(z)$ называется *гармонической*, если она удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta f = 0$ ($\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$ – оператор Лапласа). Оператор Лапласа Δ можно представить в виде $\Delta = \diamond^+ \diamond$ ($\diamond^+ = \frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y}$ – комплексно-сопряженный оператор к оператору \diamond), то гармоническая функция удовлетворяет уравнению $\diamond^+ \diamond f = 0$. Для получения условий, аналогичных соотношениям Коши-Римана и определяющих регулярность кватернионной функции $f(\sigma, \bar{\vartheta}) = U(\sigma, \bar{\vartheta}) + \beta \bar{V}(\sigma, \bar{\vartheta})$ в области D , подействуем оператором $\diamond = \frac{\partial}{\partial \sigma} + \beta \frac{\partial}{\partial \bar{\vartheta}}$ на данную функцию

$$\diamond f = \frac{\partial U}{\partial \sigma} - \frac{\partial \bar{V}}{\partial \bar{\vartheta}} + \beta \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{\vartheta}} + \frac{\partial \bar{V}}{\partial \sigma} + \left[\frac{\partial}{\partial \bar{\vartheta}} \times \bar{V} \right] \right) = \Sigma + \beta \bar{\Xi}. \quad (\text{П5.2.3})$$

Вводя обозначения $\text{grad} U = \nabla U = \frac{\partial U}{\partial \bar{\vartheta}}$, $\text{div} \bar{V} = \frac{\partial \bar{V}}{\partial \sigma}$ и $\text{rot} \bar{V} = \left[\frac{\partial}{\partial \bar{\vartheta}} \times \bar{V} \right]$ (операции градиента (grad), дивергенции (div) и ротора (rot) стандартно определены в векторной алгебре [344]) и учитывая уравнение $\diamond f = 0$, получим условия регулярности функции f в области D :

$$\frac{\partial U}{\partial \sigma} = \text{div} \bar{V}, \quad \text{grad} U = - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \sigma} + \text{rot} \bar{V} \right). \quad (\text{П5.2.4})$$

Пусть функция $f(\sigma, \bar{\vartheta})$ не удовлетворяет соотношениям (П5.2.4), тогда она нерегулярна. Предположим, что эта функция является гармонической функцией, тогда она удовлетворяет уравнениям:

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial \sigma} + \text{div} \bar{\Xi} = 0. \quad (\text{П5.2.5})$$

$$\frac{\partial \bar{\Xi}}{\partial \sigma} - \text{grad} \Sigma - \text{rot} \bar{\Xi} = 0, \quad (\text{П5.2.6})$$

где функции U и \bar{V} удовлетворяют уравнениям

$$\frac{\partial^2 U}{\partial^2 \sigma} + \Delta U = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial^2 \sigma} + \Delta \bar{V} = 0.$$

Если рассматривать решение первого уравнения, которое убывает с ростом координаты σ , то оно имеет вид $U = U_0 \exp(-|\bar{m}|\sigma + i\bar{m}\bar{\vartheta})$. Это решение описывает волну в 3-пространстве, затухающая с ростом значения координаты σ .

П5.3. Псевдогиперфункции и физические законы

Рассмотрим псевдогиперфункцию $f(\tau, \bar{r}) = \alpha \phi(\tau, \bar{r}) + \beta \bar{\psi}(\tau, \bar{r})$, которая описывает поле в некоторой замкнутой псевдоевклидовой области Γ . Выясним условия регулярности этой псевдогиперфункции. Подействуем оператором $\diamond = \alpha \frac{\partial}{\partial \tau} + \beta \frac{\partial}{\partial \bar{r}}$ на данную функцию и воспользуемся уравнением $\diamond f = 0$, тогда получим

$$-\Theta = \frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \text{div} \bar{\psi} = 0, \quad (\text{П5.3.1})$$

$$\bar{D} = \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \tau} + \text{grad} \phi = 0, \quad (\text{П5.3.2})$$

$$\bar{B} = \text{rot} \bar{\psi} = 0. \quad (\text{П5.3.3})$$

Отметим, что условия регулярности не изменятся, если провести замены

$$\phi \rightarrow \phi + \frac{\partial q(\tau)}{\partial \tau} \quad \text{и} \quad \bar{\psi} \rightarrow \bar{\psi} + \text{grad} g(\bar{r}),$$

причем функции $q(\tau)$ и $g(\bar{r})$ должны удовлетворять уравнениям

$$\frac{\partial^2 q(\tau)}{\partial \tau^2} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta g(\bar{r}) = 0.$$

Приведенные замены определяют калибровочную инвариантность псевдогиперфункций.

Из уравнения (П5.3.3) следует, что функция $\bar{\psi} = \text{grad } \sigma$. Вводя обозначение $\chi = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} + \phi$ и подставляя функцию $\phi = \chi - \frac{\partial \sigma}{\partial \tau}$ в (П5.3.1), получим

$$\frac{\partial \chi}{\partial \tau} - \sigma = 0$$

(здесь $\frac{\partial^2}{\partial \tau^2} - \Delta$ – оператор Даламбера), при этом функция $\chi(\bar{r}, \tau)$ удовлетворяет уравнению $\text{grad } \chi = 0$. Если вещественная функция $\sigma(\bar{r}, \tau)$ подчиняется уравнению Даламбера $\sigma = 0$, то регулярная гиперфункция определяется однозначно.

Преобразуем (П5.3.1) к виду

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \text{div} \left(\phi \frac{\bar{V}}{c} \right) = \text{div} \left(\phi \frac{\bar{V}}{c} - \bar{\psi} \right) \quad (\text{П5.3.4})$$

или

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \text{div} \bar{J}_\phi = \sigma_\phi, \quad (\text{П5.3.5})$$

где введены обозначения $\bar{J}_\phi = \phi \frac{\bar{V}}{c}$ – поток величины $\phi(\tau, \bar{r})$; $\sigma_\phi = \text{div}(J_\phi - \bar{\psi})$ – производство величины ϕ в области Γ за счет наличия “стоков” и “источников” (см., например, стр. 20 работы [345]). Если источники и стоки отсутствуют ($\sigma_\phi = 0$) и среда несжимаема ($\text{div} \bar{V} = 0$), то величина ϕ сохраняется. Таким образом, уравнение (П5.3.1) определяет в общем случае уравнение баланса величины ϕ , а в частном случае $\sigma_\phi = 0$ – дифференциальный закон сохранения временной составляющей псевдогиперфункции.

Следующее уравнение (П5.3.2) путем преобразования

$$\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \tau} + \left(\frac{\bar{V}}{c} \text{grad} \right) \bar{\psi} = \left(\frac{\bar{V}}{c} \text{grad} \right) \bar{\psi} - \text{grad } \phi \quad (\text{П5.3.6})$$

сводится к виду

$$\frac{d \bar{\psi}}{d \tau} = \left(\frac{\bar{V}}{c} \text{grad} \right) \bar{\psi} - \text{grad } \phi. \quad (\text{П5.3.7})$$

Формула (П5.3.7) определяет закон изменения векторной функции $\bar{\psi}(\tau, \bar{r})$, то есть закон движения величины, описываемой этой функцией. Из формулы (П5.3.3) следует, что векторное поле $\bar{\psi}$ является потенциальным полем

(безвихревым, стр. 172 работы [344], следовательно, $\bar{\psi}(\tau, \bar{r}) = -\text{grad } \lambda(\tau, \bar{r})$, где $\lambda(\tau, \bar{r})$ – потенциал векторного поля $\bar{\psi}$).

Используя формулы (П5.3.1)-(П5.3.3), проверим регулярность импульсного поля и поля ускорений теории Ньютона [346]

$$(П5.3.1): \quad \frac{\partial E}{c \partial \tau} + \text{div}(m\bar{V}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial m}{\partial t} + \text{div}(m\bar{V}) = 0 \quad (П5.3.8)$$

– закон сохранения массы, записанный в дифференциальной форме.

$$(П5.3.2): \quad \frac{d\bar{p}}{d\tau} = \left(\frac{\bar{V}}{c} \text{grad} \right) (m\bar{V}) - \frac{\text{grad } E}{c} \quad \Rightarrow \quad \frac{d\bar{p}}{dt} = \text{grad} \left(\frac{mV^2}{2} - E \right), \quad (П5.3.9)$$

где учтено постоянство массы m . Обозначая через $K = \frac{mV^2}{2}$ – кинетическую энергию, а через $\Omega = E - K$ – потенциальную энергию, перепишем последнее уравнение в виде второго закона Ньютона $\frac{d\bar{p}}{dt} = -\nabla\Omega = \bar{\Phi}$. Уравнение (П5.3.3)

показывает потенциальность импульсного поля. Гиперкомплексное исчисление используется также для описания электромагнитных и гравитационных полей [346, 347]. Полученные условия регулярности псевдогиперфункций (П5. 3.1)-(П5.3.3) применим для исследования кинетических процессов. Законы Фика для диффузии и Фурье для теплопроводности наблюдаются при отсутствии источников и стоков. Следовательно, векторная часть псевдокватерниона $\bar{\psi} = \bar{J}_\phi$, где \bar{J}_ϕ – поток характеристики ϕ . Термодинамическая

сила, вызывающая поток, $\bar{X} = -\nabla\phi = \frac{\partial \bar{J}_\phi}{\partial \tau}$. По линейной теории Онсагера термодинамическая сила и поток связаны соотношением $\bar{J}_\phi = k\bar{X} = -k\nabla\phi$, где k – коэффициент пропорциональности. При этом соотношение (П5.3.3) выполняется автоматически. Следовательно, законы Фика и Фурье имеют место в том случае, когда выполняется дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial \bar{J}_\phi}{\partial \tau} = \frac{\bar{J}_\phi}{k}. \quad (П5.3.10)$$

Решением уравнения (П5.3.10) является функция $\bar{J}_\phi = \bar{J}_{\phi 0}(\bar{r}) \exp\left(\int \frac{d\tau}{k}\right)$. Из (П5.3.1) и (П5.3.2) следует, что параметр ϕ описывается функцией, которая удовлетворяет уравнению Даламбера

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \tau^2} - \Delta \phi = 0. \quad (П5.3.11)$$

Следовательно, кинетические процессы могут быть описаны в рамках псевдокватернионного подхода.

П5.4. Диссипативные системы Онсагера и Казимира

Запишем выражение для безразмерной энтропии m -компонентной системы

$$\sigma = \frac{\theta_x}{\theta} \frac{U}{\theta_x} + \frac{PV_x}{\theta} \frac{V}{V_x} - \sum_{i=1}^m \frac{\mu_i}{\theta} N_i \quad (\text{П5.4.1})$$

(V_x и θ_x – характерные объем и температура системы), которое позволяет ввести безразмерные обобщенные скалярные силы $f_1 = \theta_x / \theta$, $f_2 = PV_x / \theta$ и $f_{3i} = -\mu_i / \theta$, и координаты $q_1 = U / \theta_x$, $q_2 = V / V_x$ и $q_{3i} = N_i$. Введем в рассмотрение вектор обобщенной силы $\bar{F} = (f_1; f_2; f_{31}; \dots; f_{3m})$ и вектор состояния изолированной системы $\bar{Q} = (q_1; q_2; q_{31}; \dots; q_{3m})$. Формула (П5.4.1) определяет “работу” обобщенных термодинамических сил как скалярное произведение векторов \bar{F} и \bar{Q} : $\sigma = \bar{F} \cdot \bar{Q}$. Изменение энтропии равно $d\sigma = \bar{F} \cdot d\bar{Q} + \bar{Q} \cdot d\bar{F}$. Бесконечно малые смещения изолированной системы из положения равновесия таковы, что выполняется равенство $\bar{Q} \cdot d\bar{F} = 0$. Следовательно, скорость изменения энтропии определяется формулой (производная вычисляется по безразмерному времени τ)

$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \bar{F} \cdot \frac{d\bar{Q}}{d\tau}. \quad (\text{П5.4.2})$$

Если вектор состояния постоянен, то система не производит энтропию. Постоянство вектора состояния соответствует сохранению экстенсивных характеристик системы.

Положение термодинамической системы в гиперпространстве зададим псевдокватернионами

$$Q_i(\tau, \bar{r}) = \alpha q_i(\tau, \bar{r}) + \beta \bar{J}_i(\tau, \bar{r}), \quad (\text{П5.4.3})$$

где $\bar{J}_i(\tau, \bar{r})$ – безразмерный поток величины $q_i(\tau, \bar{r})$. Силы, которые действуют на термодинамическую систему, определим функциями

$$F_i(\tau, \bar{r}) = \alpha f_i(\tau, \bar{r}) + \beta \bar{X}_i(\tau, \bar{r}), \quad (\text{П5.4.4})$$

где $\bar{X}_i(\tau, \bar{r})$ – безразмерные, обобщенные, векторные, термодинамические силы. Так как обобщенные термодинамические силы стремятся вернуть изолированную систему в состояние равновесия, т.е. их действие аналогично действию упругих сил в растянутой (сжатой) пружине. Следовательно, эти силы прямо пропорциональны изменениям обобщенных координат $Q_i(\tau, \bar{r})$:

$$F_i(\tau, \bar{r}) = \sum_{j=1}^g C_{ij} Q_j(\tau, \bar{r}). \quad (\text{П5.4.5})$$

Невырожденность матрицы $C = (C_{ij})$ соответствует существованию обратной матрицы $L = (L_{ij})$, которая связывает обобщенные координаты с обобщенными

ми силами

$$Q_i(\tau, \bar{r}) = \sum_{j=1}^g L_{ij} F_j(\tau, \bar{r}), \quad (\text{П5.4.6})$$

которое эквивалентно выполнению двух равенств

$$q_i = \sum_j L_{ij} f_j \quad \text{и} \quad \bar{J}_i = \sum_j L_{ij} \bar{X}_j. \quad (\text{П5.4.7})$$

Характеристическую функцию состояния системы определим произведением псевдокватернионов (П5.4.3) и (П5.4.4)

$$F_1 = \sum_i F_i Q_i^+ = \sum_i (f_i q_i - \bar{X}_i \cdot \bar{J}_i + \alpha \beta (f_i \bar{J}_i - q_i \bar{X}_i) + \beta [\bar{X}_i \times \bar{J}_i]) = \sigma - \Xi + \beta (\alpha \bar{W} + \bar{M}), \quad (\text{П5.4.8})$$

здесь $\Xi = \sum_i \bar{X}_i \cdot \bar{J}_i$ – диссипативная функция, $\bar{W} = \sum_i (f_i \bar{J}_i - q_i \bar{X}_i)$ – векторная функция движения, $\bar{M} = \sum_i [\bar{X}_i \times \bar{J}_i]$ – векторная функция перемешивания. При выполнении равенств (П5.4.7) приводит к тому, что векторная функция движения принимает вид

$$\bar{W} = \sum_{i,j} (L_{ij} - L_{ji}) f_i \bar{X}_j. \quad (\text{П5.4.9})$$

При выполнении условий симметричности матричных элементов $L_{ij} = L_{ji}$ (соотношения взаимности Онсагера) функция \bar{W} обращается в нуль. Коллинеарность обобщенных термодинамических сил равносильна обращению в нуль векторной функции перемешивания \bar{M} . В этом приближении состояние неравновесной системы может быть охарактеризовано в рамках теории Онсагера функцией

$$F_1 = \sigma - \Xi. \quad (\text{П5.4.10})$$

Равенство (П5.4.10) показывает, что неравновесная система имеет меньшую энтропию, чем равновесная система в силу положительности диссипативной функции Ξ . Следовательно, необратимые процессы понижают энтропию неравновесной системы; их протекание приводит к возрастанию энтропии неравновесной системы, так как $\lim_{\tau \rightarrow \infty} \Xi = 0$. Систему с таким поведением энтропии и диссипативной функции Ξ назовем *системой Онсагера*.

Если состояние системы определяется функцией

$$\begin{aligned} F_2 = \sum_i F_i Q_i &= \sum_i (-f_i q_i - \bar{X}_i \cdot \bar{J}_i + \alpha \beta (f_i \bar{J}_i + q_i \bar{X}_i) + \beta [\bar{X}_i \times \bar{J}_i]) = \\ &= -\sigma - \Xi + \alpha \beta \bar{W}_K + \beta \bar{M}, \end{aligned} \quad (\text{П5.4.11})$$

то оно будет описываться скалярной функцией Казимира $F_2 = -\sigma - \Xi$ при выполнении равенств (П5.4.7) и условий Казимира $L_{ij} = -L_{ji}$.

Таким образом, диссипативная система может описываться скалярной функцией $F = \pm \sigma - \Xi$ при выполнении условий Онсагера или Казимира (маг-

нитная или вращающаяся системы).

Отметим, что для изотропной системы согласно теореме Кюри (см., например, стр. 131 работы [22]) потоки определяются силами их природы, т. е. выполняется равенство

$$L_{ij} = L_j \delta_{ij}. \quad (\text{П5.4.12})$$

Анизотропная система будет описываться той же функцией F , если векторные функция движения \bar{W} (или \bar{W}_K) и функция перемешивания \bar{M} обращаются в нуль. Отсюда следует, что изотропная и анизотропная диссипативные системы могут находиться в одном и том же состоянии, если потоки и порождающие их силы коллинеарны и выполняются условия: $\bar{W} = 0$ и $\bar{M} = 0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Термодинамика металлов. – Киев: Вища школа, 1982. – 248с.
2. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. – М.: Металлургия, 1990. – 360с.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Ленинград: Наука, 1975. – 592с.
4. Дебай П. Избранные труды. – Ленинград: Наука, 1987. – 559с.
5. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. – М.: Мир, 1982. – 592с.
6. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гос. изд-во тех.-теор. лит-ры, 1956. – 507с.
7. Зеленер Б.В., Норман Г.Э., Филиппов В.С. Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике. – М.: Наука, 1981. – 188с.
8. Панин В.Е., Хон Ю.А., Наумов И.И. и др. Теория фаз в сплавах. – Новосибирск: Наука, 1984. – 224с.
9. Герасимов Я.И., Гейдериш В.А. Термодинамика растворов. – М.: Изд-во МГУ, 1980. – 184с.
10. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. – Киев: Наукова думка, 1984. – 300с.
11. Бурылев Б.П. Термодинамика металлических растворов внедрения. – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1984. – 160с.
12. Смирнова Н.А. Решеточные модели жидкостей и растворов. – В кн.: Физическая химия. Современные проблемы (ежегодник). – М.: Химия, 1984, с.6-40.
13. Шулепов Ю.В., Аксененко Е.В. Решеточный газ. – Киев: Наукова думка, 1981. – 268с.
14. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. – М.: Металлургия, 1966. – 195с.
15. Кога Т. Введение в кинетическую теорию стохастических процессов в газах. – М.: Наука, 1983. – 272с.
16. Черчиньяни К. Теория и приложения уравнения Больцмана. – М.: Мир, 1978. – 495с.
17. Гуров К.П. Основания кинетической теории. – М.: Наука, 1966. – 351с.
18. Кларк Дж., Макчесни М. Динамика реальных газов. – М.: Мир, 1967. – 566с.
19. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. – М.: Иностранная литература. – 1960. – 554с.
20. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. – Phys. Rev., 1931, I – № 37, p.405-426, II – № 38, p.2265-2279.

21. Дярматы И. Об общем вариационном принципе неравновесной термодинамики. – Журнал физической химии, 1965, т.39, с.1489-1493.
22. Дярматы И. Неравновесная термодинамика. – М.: Мир, 1974. – 304с.
23. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. – М.: Мир, 1971. – 277с.
24. Зубарев Д.Н. Статистический оператор для неравновесных систем. – Доклады АН СССР, 1965, т. 140, с.92-95.
25. Зубарев Д.Н. Локально равновесный ансамбль Гиббса и его связь с теорией флуктуаций и явлениями переноса. – ДАН СССР, 1965, т. 162, с.532-535.
26. Зубарев Д.Н. Процессы переноса в системах с внутренними степенями свободы. – ДАН СССР, 1965, т. 162, с.794-797.
27. Зубарев Д.Н. Статистический оператор для нестационарных процессов. – ДАН СССР, 1965, т. 164, с.537-540.
28. Зубарев Д.Н. Метод неравновесного статистического оператора. – Сб. “Проблемы теоретической физики”. – М.: Наука, 1969. – 415с.
29. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1971. – 415с.
30. Бахарева И.Ф., Бирюков А.А. Некоторые вопросы нелинейной неравновесной термодинамики. – Теоретическая химия, 1969, № 5, с.340-345.
31. Бахарева И.Ф., Бирюков А.А. К стохастической теории нелинейных неравновесных процессов. – Известия ВУЗов. Физика, 1970, № 9, с.58-62.
32. Бахарева И.Ф. О формализме нелинейной неравновесной термодинамики. – Черновцы: Материалы I Всесоюзной конференции “Термодинамика необратимых процессов и ее применение”, 1972, с.9-12.
33. Бахарева И.Ф. О формализме нелинейной неравновесной термодинамики. – Минск: Инженерный физический журнал, 1973, № 24, с.929-934.
34. Бахарева И.Ф., Бирюков А.А. Стохастическая интерпретация уравнений не-линейной неравновесной термодинамики. – Журнал физической химии, 1974, № 48, с.1959-1964.
35. Бахарева И.Ф. О нелинейной термодинамике необратимых процессов. – ДАН СССР, 1960, т. 135, с.350-363.
36. Портной К.И., Богданов В.И., Фукс Д.Л. Расчет взаимодействия и стабильности фаз. – М.: Металлургия, 1981. – 248с.
37. Атлас шлаков. – М.: Металлургия, 1985. – 208с.
38. Hultgren R., Desai P.D. et al. Selected values of the thermodynamics properties of binary alloys. – Ohio: Metals Park, 1973. – 1435p.
39. Зломанов В.П., Новоселова А.В. Р-Т-х-диаграммы состояния систем металл-халькоген. – М.: Наука, 1987. – 208с.
40. Левинский Ю.В. Р-Т-х-диаграммы состояния двухкомпонентных систем.

– М.: Металлургия, 1982. – 110с.

41. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. – М.: Металлургия, 1975. – 295с.

42. Томашик В.Н., Грыцив В.И. Диаграммы состояния на основе полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$. – Киев: Наукова думка, 1982. – 167с.

43. Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1968. – 323с.

44. Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1971. – 271с.

45. Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1981. – 275с.

46. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник, вып. 5. – Л.: Наука, 1988. – 348с.

47. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. – М.: Металлургия, 1986. – 440с.

48. Хариф Я.Л., Ковтуненко П.В., Майер А.А. Расчет диаграмм состояния с применением модели квазиидеальных растворов. – М.: Металлургия, 1988. – 89с.

49. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544с.

50. Соколовский А.А., Яхонтова Е.Л. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей. – М.: Химия, 1982. – 264с.

51. Емельянов В.С., Евстюхин А.И., Шулов В.А. Теория процессов получения чистых металлов, сплавов и интерметаллидов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 144с.

52. Кошель Н.Д. Материальные процессы в электрохимических аппаратах (моделирование и расчет). – Киев-Донецк: Вища школа, 1986. – 192с.

53. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. – М.: Наука, 1966. – 287с.

54. Корнилов И.И., Матвеева Н.М., Пряхина Л.И., Полякова Р.С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. – М.: Наука, 1966. – 351с.

55. Свойства элементов: Справ. изд. Под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672с.

56. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 7-е, испр. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равеля. – Л.: Химия, 1974. – 200с.

57. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. – М.: Высшая школа, 1974. – 288с.

58. Справочник по разделению газовых смесей. – М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. – 512с.

59. Людмирская Г.С., Барсукова Т.А., Богомольный А.М. Равновесие жидкость-пар. – Л.: Химия, 1987. – 336с.

60. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Горбачев В.В. Теплофизические свойст-

ва полупроводников. – М.: Атомиздат, 1972. – 200с.

61. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592с.

62. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. – М.: Металлургия, 1986. – 248с.

63. Цибрик А.Н., Семенюк Л.А., Цибрик В.А. Физико-химические постоянные материалов и параметры процессов литья. – Киев: Наукова думка, 1987. – 270с.

64. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. – М.: Металлургия, 1982. – 392с.

65. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 207с.

66. Харьков Е.И., Лысов В.И., Федоров В.Е. Физика жидких металлов. – Киев: Вища школа, 1979. – 248с.

67. Смирнов А.А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. – М.: Наука, 1966. – 488с.

68. Смирнов А.А. Теория диффузии в сплавах внедрения. – Киев: Наукова думка, 1982. – 168с.

69. Герцрикен С.Д., Дехтяр И.Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. – М.: Изд. физ.-мат. лит-ры, 1960. – 564с.

70. Старк Дж.П. Диффузия в твердых телах. – М.: Энергия, 1980. – 239с.

71. Атомная диффузия в полупроводниках. Под ред. Д. Шоу. – М.: Мир, 1975. – 684с.

72. Арефьев К.М. Явления переноса в газе и плазме. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 111с.

73. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Савельев Ю.А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. – М.: Наука, 1974. – 192с.

74. Зайт В. Диффузия в металлах. – М.: Иностранная лит-ра, 1958. – 381с.

75. Криштал М.А., Волков А.И. Многокомпонентная диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1985. – 176с.

76. Угасте Ю.Э., Журавска В.Я. Процессы диффузии и фазообразование в металлических системах. – Красноярск: КГУ, 1985. – 111с.

77. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. – М.: Химия, 1972. – 198с.

78. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. – М.: Физматгиз, 1961. – 462с.

79. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. – М.: Наука, 1981. – 350с.

80. Анциферов В.Н., Пещеренко С.Н., Курилов П.Г. Взаимная диффузия и гомогенизация в порошковых материалах. – М.: Металлургия, 1988. – 152с.

81. Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. – М.: Металлургия, 1969. – 263с.
82. Ито К. Вероятностные процессы. – М.: Иностранная лит-ра, вып.1, 1960. – 134с.; вып.2, 1963. – 136с.
83. Ито К., Малкин Г. Диффузионные процессы и их траектории. – М.: Мир, 1968. – 394с.
84. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. – М.: Мир, 1976. – 554с.
85. Либов Р. Введение в теорию кинетических уравнений. – М.: Мир, 1974. – 372с.
86. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика, т.2. – М.: Мир, 1978. – 399с.
87. Горбачев В.В., Спицына Л.Г. Физика полупроводников и металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 368с.
88. Смирнов А.А. Теория сплавов внедрения. – М.: Наука, 1979. – 365с.
89. Крылов А.Ф. Введение в неравновесную термодинамику. – Саратов: Изд-во СГУ, 1978. – 54с.
90. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1981. – 336с.
91. Журавлев В.А. Термодинамика необратимых процессов. – М.: Наука, 1979. – 135с.
92. Ноздрев В.Ф., Сенкевич А.А. Курс статистической физики. – М.: Высшая школа, 1969. – 288с.
93. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика. – М.: Мир, 1968. – 219с.
94. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Лекции по статистической физике. – М.: Высшая школа, 1978. – 149с.
95. Павинский П.П. Введение в термодинамику и статистическую физику. – Л.: ЛГУ, 1984. – 235с.
96. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1951. – 199с.
97. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970. – 304с.
98. Киргинцев А.Н. Термодинамика и растворы. – Новосибирск: Наука, 1987. – 231с.
99. Базаров И.П. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1983. – 344с.
100. Толпыго К.Б. Термодинамика и статистическая физика. – Киев: Изд-во КГУ, 1966. – 364с.
101. Кожеуров В.А. Статистическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1975. – 175с.
102. Терлецкий Я.П. Статистическая физика. – М.: Высшая школа, 1966. – 235с.

103. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. – М.: МГУ, 1972. – 118с.
104. Цянь Сюэ-сень Физическая механика. – М.: Мир, 1965. – 544с.
105. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. – М.: Наука, 1977. – 552с.
106. Майер Дж., Гепперт-Майер М. Статистическая механика. – М.: Мир, 1980. – 544с.
107. Кубо Р. Статистическая механика. – М.: Мир, 1967. – 452с.
108. Хуанг К. Статистическая механика. – М.: Мир, 1966. – 520с.
109. Ахиезер А.И., Пелетминский С.В. Методы статистической физики. – М.: Наука, 1977. – 367с.
110. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. – М.: Мир, 1975. – 382с.
111. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Наука, 1983. – 416с.
112. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. – М.: Наука, 1982. – 608с.
113. Китель Ч. Статистическая термодинамика. – М.: Наука, 1977. – 336с.
114. Шиллинг Г. Статистическая физика в примерах. – М.: Мир, 1976. – 431с.
115. Власов А.А. Нелокальная статистическая механика. – М.: Наука, 1978. – 264с.
116. Базаров И.П., Геворкян Э.В. Статистическая теория твердых и жидких кристаллов. – М.: МГУ, 1983. – 261с.
117. Базаров И.П., Николаев П.Н. Теория систем многих частиц. – М.: МГУ, 1984. – 312с.
118. Беккер Р. Теория теплоты. – М.: Энергия, 1974. – 504с.
119. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. – М.: Энергия, 1977. – 248с.
120. Древинг В.П., Калашникова Я.А. Правило фаз. – М.: МГУ, 1964. – 455с.
121. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. – М.: Мир, 1982. – 368с.
122. Веденов А.А. Физика растворов. – М.: Наука, 1984. – 109с.
123. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы. – М.: Энергия, 1970. – 232с.
124. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М.: ГИТТЛ, 1961. – 280с.
125. Уравнения состояния газов и жидкостей. – М.: Наука, 1975. – 263с.
126. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия, т.2. – М.: Иностранная лит-ра, вып. 1, 1962. – 628с.
127. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.: Госэнергоиздат, 1948. – 340с.
128. Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. Уравнение состояния реального газа. –

Журнал технической физики, 2004, т.74, № 7, с.129-130.

129. Физика простых жидкостей. – М.: Мир, 1971. – 308с.

130. Голик А.З., Адаменко И.И. Некоторые уравнения состояния жидкостей. – Физика жидкого состояния, 1980, № 8, с.45-53.

131. Kerley G.I. A theoretical equation of state for methane. – J. Appl. Phys., 1980, v.51, № 10, p.5368-5374.

132. Kerley G.I., Abdallah J. Theoretical equations of state for molecular fluids: nitrogen, oxygen and carbon monoxide. – J. Appl. Phys., 1980, v.73, № 10, p.5337-5350.

133. Sluckin T.J. Density functional theory for simple fluids. – Molecular Phys., 1982, v.46, № 2, p.383-426.

134. Narkevich I.I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory. – Physica, 1982, v.112A, p.167-192.

135. Nordholm S., Haymet A.D.J. Generalized van der Waals theory. I. Basic formulation and application to uniform fluids. – Aust. J. Chem., 1980, v.33, p.2013-2027.

136. Жуков В.П., Демидов А.В., Рябенко А.В. Простое полуэмпирическое уравнение состояния металлов для широкого диапазона давлений и температур. – Физика металлов и металловедение, 1984, т.57, вып.2, с.224-229.

137. Zakharov A.Yu. Exact calculation method of partition function for one-component classical systems with two-body interactions. Phys. Letters A, 1990, v.147, № 8/9, p.442-444.

138. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1982. – 455с.

139. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Котенок В.В. Статистическая теория полиморфных превращений. – М.: МГУ, 1978. – 118с.

140. Чирков А.Г., Пономарев А.Г., Чудинов В.Г. Динамические свойства Ni, Cu, Fe в конденсированном состоянии (метод молекулярной динамики). – Журнал технической физики, 2004, т.74, № 2, с.62-65.

141. Товбин Ю.К. “Модель решеточного газа” в молекулярно-статистической теории равновесных систем. – Журнал физической химии, 2005, т.79, № 12, с.2140-2158.

142. Русанов А.И. Уравнение состояния и исключенный объем в многокомпонентных системах. – Журнал физической химии, 2004, т.78, № 2, с.234-240.

143. Кузнецова Е.М. Квазикристаллическая модель в теории активности растворов сильных электролитов. – Журнал физической химии, 2002, т.76, № 7, с.1159-1172.

144. Лисоцкий И.В., Власова Е.Н., Дьяконова Н.Б., Крапошин В.С. Квазикристаллические фазы– новое направление поиска сплавов с необычным со-

четанием свойств. – Сталь, 2003, № 7, с.85-89.

145. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. – М.: Металлургия, 1984. – 208с.

146. Мень А.Н., Воробьев Ю.П., Добровинский Р.Ю. и др. Метод кристаллических квазичастиц в химии твердого тела. – В кн.: Математические проблемы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1980, с.28-36.

147. Шуняев К.Ю., Варшавский М.Т., Ткачев Н.К., Мень А.Н. Влияние геометрии решетки на равновесный ближний порядок в бинарных твердых растворах. – Физика металлов и металловедение, 1984, т.57, вып.5, с.852-858.

148. Сеницкий И.А., Давыдова Н.С., Камышов В.М., Мень А.Н. О применении МКК к расчету зависимости состав-свойство ограниченных твердых растворов. – Журнал физической химии, 1982, т.56, № 8, с.1957-1960.

149. Сеницкий И.А., Мень А.Н. Применение методов термодинамики сплавов в физической химии твердых растворов. – В кн.: Математические вопросы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1984, с.92-100.

150. Даниленко В.М. Модели реальных кристаллов. – Киев: Наукова думка, 1983. – 224с.

151. Большов Л.А. Учет корреляции в многокомпонентных твердых растворах. I. Растворы замещения и растворы внедрения. – Физика металлов и металловедение, 1975, т.39, вып.3, с.501-506.

152. Большов Л.А. Учет корреляции в многокомпонентных твердых растворах. II. Взаимодействие компонентов внедрения с компонентами замещения. – Физика металлов и металловедение, 1975, т.39, вып.4, с.743-745.

153. Большов Л.А. О ближнем порядке в многокомпонентных сплавах. – Физика металлов и металловедение, 1981, т.51, вып.6, с.1167-1174.

154. Большов Л.А. Учет трехчастичного потенциала в теории ближнего порядка для малоцентрированных бинарных сплавов. – Физика металлов и металловедение, 1983, т.55, вып.4, с.636-642.

155. Большов Л.А. Учет трехчастичных потенциалов в теории ближнего порядка для многокомпонентных сплавов. – Физика металлов и металловедение, 1984, т.58, вып.5, с.870-876.

156. Гуриков Ю.В. Об индуцированных примесными молекулами эффективных взаимодействиях частиц в многокомпонентных жидких средах. – Журнал физической химии, 1984, т.58, № 2, с.358-362.

157. Гуриков Ю.В. Статистическая термодинамика осмотических систем с n -частичными взаимодействиями. – Журнал физической химии, 1984, т.58, № 12, с.2950-2954.

158. Колосов Б.В. Зависимость активности компонентов бинарного сплава от состава и температуры. – Журнал физической химии, 1984, т.58, № 4, с.837-840.

159. Судавацова В.С., Ткаченко Н.В., Зиневич Т.Н., Котова Н.В. Термодинамические свойства расплавов системы Ni-Al. – Журнал физической химии, 2004, т.78, № 9, с.1720-1722.
160. Судавацова В.С., Котова Н.В., Зиневич Т.Н., Дубина В.Н. Энтальпии смешения в расплавах Ge-Ni-Al. – Журнал физической химии, 2005, т.79, № 3, с.422-426.
161. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 510с.
162. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. Применение модели идеальных ассоциированных растворов к системам с положительными отклонениями от закона Рауля. – Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2003, № 5, с.11-17.
163. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. Применение модели идеальных ассоциированных растворов для анализа термодинамической активности компонентов разбавленных растворов. – Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2003, № 7, с.6-9.
164. Благонравов Л.А. Модельный расчет пограничных кривых сосуществования двух расслаивающихся жидкостей. – Журнал физической химии, 2002, т.76, № 1, с.70-75.
165. Зайцев А.И., Зайцева Н.Е. Термодинамические свойства расплава и фазовые равновесия в системе железо-бор. Превращение жидких сплавов Fe-B в аморфное состояние. – Журнал физической химии, 2002, т.76, № 1, с.33-44.
166. Аносов В.Я., Озеров М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1978. – 504с.
167. Глазов В.М., Лазарев В.Б., Жаров В.В. Фазовые диаграммы простых веществ. – М.: Наука, 1980. – 272с.
168. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. – Харьков: ХГУ, 1961. – 405с.
169. Петров А.Д. Тройные системы. – М.: Изд. АН СССР, 1953. – 315с.
170. Посыпайко В.М. Методы исследования многокомпонентных солевых систем. – М.: Наука, 1978. – 255с.
171. Данилов В.И., Каменецкая Д.С. О влиянии молекулярного взаимодействия на равновесие фаз в бинарных системах. – Журнал физической химии, 1948, т.22, № 1, с.69-80.
172. Каменецкая Д.С. Зависимость типа диаграмм состояния бинарных сплавов от молекулярного взаимодействия. – Журнал физической химии, 1948, т.22, №1, с.81-89.
173. Данилов В.И. Строение и кристаллизация жидкостей. – Киев: Изд. АН СССР, 1956. – 568с.

174. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, т.1,2. – М.: Металлургиздат, 1962. – 1488с.
175. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов, т.1,2. – М.: Metallurgia, 1970. – 928с.
176. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallurgia, 1973. – 760с.
177. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. I. Аналитическое решение. – Журнал физической химии, 1981, т.55, № 3, с.607-611.
178. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. II. Сплавы индия с сурьмой. – Журнал физической химии, 1981, т.55, № 5, с.1136-1140.
179. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. Расчет термодинамических свойств сплавов по калориметрическим данным и диаграммам фазовых состояний. III. Сплавы сурьмы с теллуром. – Журнал физической химии, 1981, т.55, № 7, с.1685-1691.
180. Гуляев А.П. Металловедение. – М.: Metallurgia, 1977. – 647с.
181. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 381с.
182. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ε -разложение. – М.: Мир, 1975. – 256с.
183. Viner M.R., Smith R.W. Analysis of coexistence-curve data for binary mixtures. – J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1981, Part 2, v.77, № 7, p.1061-1074.
184. Walker J.S., Vause C.A. Theory of closed-loop phase diagrams in binary mixtures. – Phys. Lett., 1980, A79, № 5, p.421-424.
185. Castle P.J. Liquid-vapour coexistence of molecular fluids.– Molecular Phys., 1981, v. 42, № 5, p.1157-1168.
186. Smith E.R., Rowlinson J.S. Phase separation in a polydisperse system. – J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1980, Part 2, v.76, № 1, p.1468-1477.
187. Циклис С.Д. Расслоение газовых смесей. – М.: Химия, 1969. – 160с.
188. Фистуль В.И. Распад пересыщенных полупроводниковых растворов. – М.: Metallurgia, 1977. – 240с.
189. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. – М.: Наука, 1974. – 384с.
190. Захаров А.Ю., Пипка Е.И. Диффузионная теория распада твердых растворов. – Физика твердого тела, 1981, т.23, № 10, с.3159-3164.
191. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. – Л.: ЛГУ, 1977. – 320с.
192. Лифшиц И.М., Степанова Г.И. Корреляция в твердых растворах.– Жур-

нал экспериментальной и теоретической физики, 1957, т.33, № 2 (8), с.485-494.

193. Huckaby D.A., Dougherty A.M., Pekolski A. Phase transitions in lattice gases of orientable molecules. – Phys. Rev. A: Gen. Phys., 1982, v.26, № 6, p. 3528-3531.

194. Vörtler H.-L., Heybey J. Modified cell theory. The equation of state for hard convex particle fluids. – Molecular Phys., 1984, v.51, № 1, p.73-80.

195. Walker J.S., Vause C.A. Lattice theory of binary fluid mixtures: Phase diagrams with upper and lower critical solution points from a renormalization group calculation. – J. Chem. Phys., 1983, v.79, № 6, p.2660-2676.

196. Parrinello M. Tossati E. Molecular phases in a lattice-gas model. – Phys. Rev. Lett., 1982, v.49, № 6, p.1165-1168.

197. Протасов И.Д. Вакансионная модель и свободная энергия простой жидкости. – Журнал физической химии, 1984, т.58, № 3, с.554-560.

198. Костромин Б.Ф., Плишкин Ю.М. Расчет энергетических и объемных характеристик моновнедрений, моно-, ди- и тривакансий в меди. – Физика металлов и металловедение, 1984, т.57, № 5, с.975-980.

199. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. – М.: Энергоиздат, 1982. – 216с.

200. Фистуль В.И., Петровский В.И., Рытова Н.С., Гринштейн П.М. “Объемное” испарение кристаллов. – Физика и техника полупроводников, 1979, т.13, № 7, с.1402-1408.

201. Кутын А.М., Зорин А.Д. Расчет равновесия жидкость-пар на основе обобщенной теории Гугенгейма. – Журнал физической химии, 1984, т.58, № 3, с.596-602.

202. Смирнова Н.А., Викторов А.И. Описание термодинамических свойств жидкостей и растворов на основании квазихимического варианта дырочной теории. – V Всесоюзная школа-семинар “Применение математических методов для изучения и описания физико-химических равновесий”, ч.2. – Новосибирск, 1985, с.174-178.

203. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. – М.: Наука, 1979. – 343с.

204. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. – М.: Наука, 1973. – 359с.

205. Ворошнин Л.Г., Хусид Б.М. Диффузионный массоперенос в многокомпонентных системах. – Минск: Наука и техника, 1979. – 256с.

206. Кубо Р. Некоторые вопросы статистико-механической теории необратимых процессов. – В кн.: Термодинамика необратимых процессов. – М.: Иностранная лит-ра, 1962. – с.345-421.

207. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. – М.: Metallurgia, 1968. – 314с.

208. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. – М.: Химия, 1974. – 687с.
209. Кессельман П.М. Свойства переноса реальных газов. – Киев-Одесса: Вища школа, 1976. – 151с.
210. Кога Т. Введение в кинетическую теорию стохастических процессов в газах. – М.: Наука, 1983. – 272с.
211. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974. – 280с.
212. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. – Харьков: ХГУ, 1961. – 315с.
213. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 184с.
214. Назаров А.В., Гуров К.П. Микроскопическая теория взаимной диффузии в бинарной системе с неравновесными вакансиями. – Физика металлов и металловедение, 1972, т. 34, вып. 5, с.936-941.
215. Назаров А.В. Нескомпенсированный поток вакансий и эффект Киркендалла. – Физика металлов и металловедение, 1973, т. 35, вып. 3, с.645-647.
216. Назаров А.В., Гуров К.П. Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Концентрация вакансий при взаимной диффузии. – Физика металлов и металловедение, 1974, т. 37, вып. 3, с.496-503.
217. Назаров А.В., Гуров К.П. Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Влияние концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии на процесс взаимной диффузии. – Физика металлов и металловедение, 1974, т. 38, вып. 3, с.486-492.
218. Назаров А.В., Гуров К.П. Кинетическая теория взаимной диффузии в бинарной системе. Эффект Киркендалла. – Физика металлов и металловедение, 1974, т. 38, вып. 4, с.689-695.
219. Назаров А.В., Гуров К.П. Учет неравновесных вакансий в феноменологической теории взаимной диффузии. – Физика металлов и металловедение, 1978, т. 45, вып. 4, с.885-887.
220. Zakharov A.Yu. Impurity diffusion and distribution in alloys. – Sol. Stat. Commun., 1978, v. 28, № 9, p.811-813.
221. Захаров А.Ю. Теория диффузии взаимодействующих частиц. Препринт ИТФ -79-60Р. – Киев: ИТФ АН УССР, 1979. – 28с.
222. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 1977. – 479с.
223. Чистяков В.П. Курс теории вероятностей. – М.: Наука, 1982. – 255с.
224. Гурский Е.И. Теория вероятностей с элементами математической статистики. – М.: Высшая школа, 1971. – 327с.
225. Вентцель Е.С., Овчаров Л.А. Теория вероятностей и ее инженерные приложения. – М.: Наука, 1988. – 480с.

226. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. – М.: Изд-во МГУ, 1978. – 256с.
227. Ландау Л.Д. Собрание трудов, т.1. – М.: Наука, 1969. – 512с.
228. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 272с.
229. Де Донде Т., Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). – М.: Metallurgia, 1984. – 136с.
230. Лушпа А.И. Основы химической термодинамики и кинетики химических реакций. – М.: Машиностроение, 1981. – 240с.
231. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. – М.: Энергия, 1979. – 288с.
232. Пригожин И.Р. Молекулярная теория растворов. – М.: Metallurgia, 1990. – 360с.
233. Кузнецова Е.М. Основные направления в теории активности растворов сильных электролитов. – Журнал физической химии, 2002, т.76, № 6, с.976-991.
234. Крокстон К. Физика жидкого состояния. – М.: Мир, 1978. – 400с.
235. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1977. – 736с.
236. Захаров А.Ю., Терехов С.В. Теория диффузии атомов в сплавах. – Физика металлов и металловедение, 1985, т.59, вып.2, с.261-268.
237. Захаров А.Ю., Терехов С.В. Диффузионная кинетика фазовых переходов в многокомпонентных системах. – В кн.: Математические задачи химической термодинамики. – Новосибирск, 1985, с.162-173.
238. Захаров А.Ю., Терехов С.В. Обобщенная решеточная модель фазовых равновесий в многокомпонентных системах. – В кн.: Математические задачи химической термодинамики. – Новосибирск, 1985, с.173-181.
239. Корзун Е.Л., Терехов С.В. Расчет термодинамических свойств жидких растворов $Fe-Cr$ и $Fe-Ni$. – Журнал физической химии, 1987, т.61, № 5, с.1186-1189.
240. Терехов С.В., Тарлов О.В., Радченко В.Н. и др. Активности компонентов в шлаковых системах $CaO-CaF_2$, $Al_2O_3-CaF_2$, $Ca-CaF_2$. – Проблемы специальной электрометаллургии, 1987, № 4, с.7-10.
241. Терехов С.В., Тарлов О.В., Радченко В.Н. и др. Термодинамический анализ шлаковой системы $Ca-CaF_2-CaO$. – Проблемы специальной электрометаллургии, 1987, № 4, с.10-12.
242. Терехов С.В., Тарлов О.В., Радченко В.Н. и др. Расчет диаграмм эвтектического типа с отсутствием растворимости компонентов в твердом состоянии. – Журнал физической химии, 1988, т.62, № 7, с.1950-1952.

243. Терехов С.В., Корзун Е.Л. Термодинамический анализ расплавов $Ce-Cr$ – Известия АН СССР. Металлы, 1988, № 4, с.65-68.
244. Терехов С.В. Термодинамические функции и фазовые равновесия в двойных конденсированных растворах.–Известия АН СССР. Металлы, 1988, № 5, с.43-48.
245. Терехов С.В., Радченко В.Н. О растворимости кислорода в алюмини-термическом хrome. – Известия АН СССР. Металлы, 1989, № 2, с.13-15.
246. Терехов С.В., Радченко В.Н., Иванов Е.Л. Оценка рафинирующей способности флюсов системы $Me-MeF_2$. – Проблемы специальной электрометаллургии, 1990, № 1, с.11-14.
247. Терехов С.В., Радченко В.Н. Функции смешения двойных растворов тугоплавких металлов. – Известия вузов. Черная металлургия, 1990, № 3, с.8-11.
248. Терехов С.В., Корзун Е.Л., Радченко В.Н. и др. Термодинамические свойства металлического компонента в металлсодержащих фторидных флюсах. – Известия АН СССР. Металлы, 1990, № 3, с.40-43.
249. Терехов С.В., Корзун Е.Л. Термодинамическое описание бинарных конденсированных растворов редкоземельный элемент-хром. – Журнал физической химии, 1990, т. 64, № 5, с.1203-1207.
250. Терехов С.В., Радченко В.Н. Испарение хрома из расплавов двойных систем. – Известия АН СССР. Металлы, 1990, № 5, с.49-51.
251. Терехов С.В. Равновесное распределение компонентов в неоднородной системе и диффузионная кинетика его достижения. – Известия АН СССР. Металлы, 1991, № 4, с.144-151.
252. Терехов С.В. Границы метастабильности и электрические свойства ионных расплавов. – Известия АН СССР. Металлы, 1991, № 5, с.42-46.
253. Корзун Е.Л., Радченко В.Н., Терехов С.В. Равновесное распределение церия между шлаками системы CaF_2-CeF_3 и сплавами на основе железа. – Металлы, 1996, № 3, с.21-28.
254. Шкляр В.С., Терехов С.В. О влиянии электрического поля на металл. – Металлы, 1997, № 2, с.148-151.
255. Терехов С.В., Русанов А.В. Эффекты Френкеля и Киркендалла-Смигельскаса – В сб.: Наука-практика, вып. 3. – Донецк: ДГТУ, 1998, с.146-151.
256. Терехов С.В., Кандыбко М.Ю., Скрыль И.П. и др. Бинарные системы. Диаграммы состояния. – В сб.: Наука-практика, вып. 6. – Донецк: ДГТУ, 2001, с.71-83.
257. Терехов С.В., Кандыбко М.Ю., Довгалева И.М. Псевдорегулярный раствор атомов и вакансий. – В сб.: Наука-практика, вып. 6. – Донецк: ДГТУ, 2001, с.124-129.
258. Терехов С.В., Кандыбко М.Ю., Романенко А.Д. Межатомные взаимо-

действия и химические реакции. – В сб.: Наука-практика, вып. 6. – Донецк: ДГТУ, 2001, с.149-154.

259. Терехов С.В., Сопильняк И.В., Левицкий Д.А. Кривая сосуществования фаз чистого вещества. – В сб.: Наука-практика, вып. 6. – Донецк: ДГТУ, 2001, с.195-199.

260. Терехов С.В. Непрерывно-решеточная модель многокомпонентных систем. – Физика и техника высоких давлений, 2005, т. 15, № 3, с. 47-62.

261. Терехов С.В. О возможности применения псевдокватернионов для описания кинетических процессов. – Физика и техника высоких давлений, 2006, т. 16, № 2, с. 55-62.

262. Терехов С.В. Вириальное уравнение состояния “решеточного” газа и его поведение в окрестности критической точки фазового перехода. – Физика и техника высоких давлений, 2006, т. 16, № 3, с. 7-20.

263. Радченко В.Н., Рябцев А.Д., Терехов С.В. и др. Способ электрошлакового переплава тугоплавких металлов. – А.с. СССР № 1380227 от 20.03.86, не публ.

264. Тарлов О.В., Радченко В.Н., Терехов С.В. и др. Способ рафинирования хрома. – А.с. СССР № 1400110 от 24.03.86, не публ.

265. Терехов С.В., Радченко В.Н., Иванов Е.Л. и др. Флюс для электрошлакового переплава. – А.с. СССР № 1407065 от 30.06.86, не публ.

266. Радченко В.Н., Тарлов О.В., Терехов С.В. и др. Флюс для электрошлакового переплава. – А.с. СССР № 1407066 от 28.10.86, не публ.

267. Радченко В.Н., Терехов С.В., Корзун Е.Л. и др. Флюс для электрошлакового переплава. – А.с. СССР № 1410540 от 30.06.86, не публ.

268. Терехов С.В., Радченко В.Н., Литвинов В.И. и др. Флюс для электрошлакового переплава. – А.с. СССР № 1424345 от 20.03.86, не публ.

269. Радченко В.Н., Тарлов О.В., Терехов С.В. и др. Способ электрошлакового переплава. – А.с. СССР № 1443420 от 16.03.87, не публ.

270. Радченко В.Н., Рябцев А.Д., Терехов С.В. и др. Способ получения расходимых электродов. – А.с. СССР № 1624815 от 21.10.88, не публ.

271. Радченко В.Н., Тарлов О.В., Терехов С.В. и др. Флюс для электрошлакового переплава. – А.с. СССР № 1503306 от 22.04.89, не публ.

272. Уленбек Дж., Форд Дж. Лекции по статистической механике. – М.: Мир, 1965. – 304с.

273. Варгафтик Я.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720с.

274. Филиппов Л.П. Подобие свойств веществ. – М.: МГУ, 1978. – 256с.

275. Рабинович В.А., Шелудяк Ю.Е. О значениях критических индексов системы жидкость-газ. – Журнал физической химии, 2003, т.77, № 9, с.1708-1714.

276. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н., Бартел Й. Внутреннее давление бинарных растворов диаминов, моноэтаноламина и диолов. – Журнал физической химии, 2003, т.77, № 8, с.1456-1462.
277. Вукалович М.П., Новиков И.И. Техническая термодинамика. – М.: Энергия, 1968. – 496с.
278. Леонова В.Ф. Термодинамика. – М.: Высшая школа, 1968. – 158с.
279. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: Гос. научно-техн. лит-ры по черной и цветной металлургии, 1962. – 280с.
280. Дубков А.А., Мальцев А.А., Панкратов Е.Л. Эффективное время установления концентрации вещества в среде со слабо неоднородным коэффициентом диффузии. – Журнал технической физики, 2002, т.72, № 11, с.14-18.
281. Стрижак П.Е. Макрокинетика химических процессов на пористых катализаторах с учетом аномальной диффузии. – Теоретическая и экспериментальная химия, 2004, т.40, № 4, с.199-203.
282. Устюгов Ю.М., Кондратьев В.В. Распад пересыщенных твердых растворов. Описание переходного процесса от граничной кинетики к диффузионно-контролируемой стадии коалесценции. – Физика металлов и металловедение, 2002, т.93, № 2, с.38-45.
283. Кесарев А.Г., Кондратьев В.В., Гапонцев В.Л. Аномальная диффузия и расслоение твердых растворов при действии источников вакансий. Стационарная стадия процесса. – Физика металлов и металловедение, 2004, т.98, № 6, с.18-24.
284. Ляшенко Ю.А., Гусак А.М., Шматко О.А. Самоорганизация ячеистого распада и экстремальность производства энтропии. – Металлофизика и новейшие технологии, 2005, т.27, № 7, с.873-894.
285. Фарбер В.М. Вклад диффузионных процессов в структурообразование при интенсивной холодной пластической деформации металлов. – Металловедение и термическая обработка металлов, 2002, № 8, с.3-9.
286. Хина Б.Б., Ловшенко Г.В., Константинов В.М., Форманек Б. Математическая модель твердофазной диффузии при периодической пластической деформации. – Металлофизика и новейшие технологии, 2005, т.27, № 5, с.609-623.
287. Журавльов А.Х., Івасишин О.М., Куліш М.П. та ін. Дифузія в анізотропних ГЦУ-кристалах та її вплив на високотемпературну деформацію. – Металлофизика и новейшие технологии, 2005, т.27, № 7, с.895-903.
288. Сидоренко С.И., Волошко С.М., Березовский С.А. и др. Математическая модель роста цилиндрических включений новой фазы в жаропрочных сплавах. – Металлофизика и новейшие технологии, 2003, т.25, № 3, с.397-407.
289. Клецкий С.В. Взаимодиффузия компонентов при эпитаксиальном вы-

рацировании многокомпонентных тонких пленках. – Металлофизика и новейшие технологии, 2005, т.27, № 6, с. 743-751.

290. Исаков М.Г., Карпельев В.А. Аномальный массоперенос в окрестности границы раздела двух металлических сред. – Физика твердого тела, 2001, т.43, № 3, с.563-569.

291. Гаврющенко Д.А., Кулик Ю.В., Сысоев В.М. Расчет диффузионного потока вещества с учетом концентрационной зависимости коэффициента в бинарном растворе. – Журнал физической химии, 2004, т.78, № 10, с.1802-1807.

292. Старостенков М.Д., Кондратенко М.Б., Холодова Н.Б. и др. Безвакуумный механизм диффузии в двухмерном кристалле никеля. – Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2004, № 12, с.33-35.

293. Кузнецова Е.М. Основные направления в теории активности растворов сильных электролитов. – Журнал физической химии, 2002, т.76, № 6, с.976-991.

294. Любов Б.Я. Влияние напряжений, возникающих при распаде твердого раствора, на скорость роста зародыша новой фазы. – Журнал технической физики, 1950, т. 20, № 11, с.1344-1352.

295. Любов Б.Я., Максимов Б.И. Теория подготовительной стадии распада пересыщенных твердых растворов. – Журнал технической физики, 1953, т. 23, № 7, с.1202-1211.

296. Угасте Ю.Э., Коденцов А.А., ван Лоо Ф. Исследование взаимной диффузии и эффекта Киркендала в системе Co-Ni-Fe. I. Перераспределение концентрации компонентов в диффузионной зоне и сдвиг инертных меток. – Физика металлов и металловедение, 2004, т.97, № 3, с.80-88.

297. Угасте Ю.Э., Коденцов А.А., ван Лоо Ф. Исследование взаимной диффузии и эффекта Киркендала в системе Co-Ni-Fe. II. Эффективные и парциальные коэффициенты взаимной диффузии. – Физика металлов и металловедение, 2004, т.97, № 5, с.69-76.

298. Баталин Г.И., Курач В.П., Суравцов В.С. Энтальпии смешения жидких сплавов систем $Fe-Cr$, $Fe-Ti$. – Журнал физической химии, 1984, т. 58, № 2, с.481-483.

299. Медовар Б.И., Латаш Ю.В., Максимович Б.И. и др. Электрошлаковый пепереплав. – М.: Металлургия, 1963. – 170с.

300. Петрухин С.Н., Григорян В.А., Стомахин А.Я. и др. Дефосфорация расплава железа фторидным шлаком с добавкой кальция. – Известия вузов. Черная металлургия, 1977, № 5, с.65-67.

301. Ракицкий А.Н., Рудой А.П. Влияние редкоземельных металлов на температуру хрупкого перехода хрома. – Металлофизика, 1971, вып. 36, с.59-62.

302. Ракицкий А.Н., Трефилов В.И. Влияние редкоземельных металлов на

структуру и свойства хрома. – Известия АН СССР. Металлы, 1974, № 2, с.153-158.

303. Дубровин А.С., Кузнецов В.Л., Русаков Л.Н. и др. Кислород и неметаллические включения в хrome и алюмотермическом феррохроме. – Известия АН СССР. Металлы, 1972, № 6, с.54-59.

304. Winterhagen H., Fuchs A., Reinhard H. Über die Natur der Einschlüsse im Aluminothermisch ersengtem Chrom und im technischem Ferrochrom. – Metall, 1968, B. 22, № 5, s.417; № 12, s.1206.

305. Dworkin A.S., Bredig M.A. Miscibility of liquid metals with salts. X. Various studies in alkaline earth metal-metal fluoride and rare metal-metal difluoride and trifluoride systems. – J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 15, p. 2340-2348.

306. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г., Мартынчук Е.Л. Диаграмма состояний системы $Cr-Ce$. – Доклады АН УССР, 1969, Сер. А, № 4, с.354-356.

307. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. Термодинамический расчет положения фазовых областей в системе хрома с редкоземельными металлами. – Металлофизика, 1978, вып. 71, с.38-44.

308. Кобзенко Г.Ф., Холодов А.Г., Иванченко В.Г. и др. Растворимость церия, празеодима и неодима в хrome. – Диаграммы состояния металлических систем. М: Наука, 1971, с.177-180.

309. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: в 2 т. – М.: Металлургиздат, 1962 – 1488с.

310. Кньюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. – М.: Металлургия, 1973. – 311с.

311. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396с.

312. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986. – 341с.

313. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252с.

314. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Холопов А.В. Диаграмма состояния сплавов хром-церий. – Журнал неорганической химии, 1959, т. 4, № 2, с.435-438.

315. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Холопов А.В. Диаграмма состояния сплавов хром-лантан. – Журнал неорганической химии, 1960, т. 5, № 3, с.754-755.

316. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Мартынчук Е.Л. и др. Диаграмма состояния системы хром-неодим. – Доклады АН УССР, 1969, Сер. А, № 1, с.61-64.

317. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Кашевская О.Н. и др. Диаграмма состо-

нения системы хром-празеодим. – Доклады АН УССР, 1969, Сер. А, № 8, с.748-751.

318. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1974. – с.194-198.

319. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Иванченко В.Г. Растворимость *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho* и *Er* в хроме. – Металлофизика, 1975, № 59, с.77-83.

320. Venkatraman M., Neumann J.P. Bull. Alloy Phase Diagramm, 1985, v. 6, № 5, p.429.

321. Свечников В.Н., Кобзенко Г.Ф., Киреев М.В. и др. Растворимость иттрия и лантана в хроме. – Доклады АН УССР, 1973, Сер. А, № 2, с.167-171.

322. Гшнейдер К.А. Сплавы редкоземельных металлов. – М.: Мир, 1965. – 428с.

323. Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф., Свечников В.Н. О возможности априорного описания топологии диаграмм состояния *Cr*-РЗМ. – Металлофизика, 1979, № 75, с.98-102.

324. Свечников В.Н., Иванченко В.Г., Кобзенко Г.Ф. Результаты теоретического и экспериментального исследований диаграмм состояния хрома с редкоземельными металлами – Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1981, с.85-90.

325. Воздвиженский В.М. Некоторые закономерности строения простых эвтектических диаграмм состояния двойных металлических систем. – Журнал физической химии, 1963, т. 37, № 11, с.2455-2461.

326. Воздвиженский В.М. О связи параметров эвтектического равновесия в двойных системах с температурой и энтропией плавления компонентов. – Журнал физической химии, 1964, т. 38, № 12, с.2848-2856.

327. Bevan D. J. M., Richardson F.D. Proceedings of the Australlian Atomic Energy Symposium, 1958, p.586-587.

328. Акопян Р.А. Ретроградный распад твердых растворов. – М.: Металлургия, 1985. – 121с.

329. Мирианишвили М.М., Чавчанидзе В.В., Мамаладзе Ю.Г. О природе полевой функции. – ЖЭТФ, 1957, т. 32, вып. 5, с.1236-1237.

330. Ланцош К. Вариационные принципы механики.– М.: Мир, 1965. – 408с.

331. Чкаурели Д.Л. Лептоны и кварки в модели кватернионов. – Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 27, вып. 10, с.590-593.

332. Фушич Ф.И., Никитин А.Г. Пуанкаре-инвариантные дифференциальные уравнения для частиц произвольного спина. – Теоретическая и математическая физика, 1978, т. 34, № 3, с.319-333.

333. Ермолаев Е.А. Лагранжев формализм для классических кватернионных полей. – ДАН БССР, 1979, т. 23, № 9, с.804-807.

334. Souček J. Quaternion quantum mechanics as a true 3+1–dimensional theory of tachyons – J. Phys. A: Math. Gen., 1981, v. 14, p.1629-1640.
335. Лейтес Д.А. Алгебры Клиффорда как супералгебры и квантование. – Теоретическая и математическая физика, 1984, т. 58, № 2, с.229-231.
336. Cornish F.H.J. Kepler orbits and the harmonic oscillator. – J. Phys. A: Math. Gen., 1984, v. 18, p. 2191-2197.
337. Abonyi I., Bito J.F., Tar J.K. A quaternion representation of the Lorentz group for classical physical applications. – J. Phys. A: Math. Gen., 1991, v. 24, p.3245-3254.
338. Morgan J.D. Relating classical spinning particles to Dirac 4-spinors. – J. Phys. A: Math. Gen., 2002, v. 35, p.3317-3335.
339. Srinivasan S.K. Theory of quantum phenomena via extended measures: geometric features. – J. Phys. A: Math. Gen., 2002, v. 35, p.3735-3765.
340. Кантор И.Л., Солодовников А.С. Гиперкомплексные числа. – М.: Наука, 1973. – 144с.
341. Араманович И.Г., Лунц Г.Л., Эльсгольц Л.Э. Функции комплексного переменного. Операционное исчисление. Теория устойчивости. – М.: Наука, 1968. – 415с.
342. Титчмарш Е. Теория функций. – М.: Наука, 1980. – 463с.
343. Смирнов В.И. Курс высшей математики, т.III, ч.2 – М.: Наука, 1974. – 672с.
344. Борисенко А.И., Тарапов И.Е. Векторный анализ и начала тензорного исчисления. – Харьков: Вища школа, 1986. – 216с.
345. Гуров К.П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. – М.: Наука, 1978. – 128с.
346. Терехов С.В. Физика и гиперкомплексное исчисление. – Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки, 2002, № 2, с.287-294.
347. Терехов С.В. Об использовании алгебры Клиффорда в физической теории. – Вестник Новгородского государственного университета. Серия: Технические науки, 2004, № 26, с.56-62.