

А.И. ЛЮТЫЙ, Л.Н. ГЛУШКО, кандидаты физ.-мат. наук,
Л.Ж. ГОРОБЕЦ, д-р техн. наук
 (Украина, Днепропетровск, Национальный горный университет)

**О ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ БАЗЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
 НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ**

Известно, что классификация дисперсных систем по размерам частиц включает три класса (табл. 1) [1, 2].

Таблица 1

Дисперсность	Размеры частиц (см)
Грубодисперсные системы	$10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}$
Коллоидная дисперсность, макромолекулы	$10^{-5}, 10^{-6}, 10^{-7}$
Молекулярная и атомная дисперсность	10^{-8}

Проблема атомно-молекулярной дисперсности связана с вопросом о соотношении между массами вещества в конденсированной фазе (жидкость или твердое тело) и паровой (газовой) фазе при фазовом равновесии. Этот вопрос широко обсуждался на протяжении не менее столетия. Будучи наиболее популярной из фазовых превращений в веществе, данная проблема находилась в центре внимания как научной общественности, так и многообразных областей практического применения [3, 4]. Обычно предметом обсуждения являются поиски соотношения между термодинамическими параметрами вещества (давлением p , объемом V и абсолютной температурой T), именуемого термическим уравнением состояния реального газа. При низких давлениях и высоких температурах эти параметры связаны универсальным соотношением

$$pV = \frac{m}{M} RT, \tag{1}$$

где m – масса газа, M – его молярная масса, R – газовая постоянная. Газ, термодинамические параметры которого определяются формулой (1), называется идеальным. При постоянной температуре давление в газе оказывается обратно пропорциональным объему и в системе координат p, V график функции имеет вид гиперболы.

Опыт показывает, однако, что при изотермическом сжатии газа закон Бойля-Мариотта ($pV = const$) выполняется только до определенного порогового значения объема, за которым начинается процесс конденсации насыщенного пара и система перестает быть однофазной. Давление пара при этом остается неизменным ($p = const$).

Между плотной и газовой фазами появляется граница раздела (мениск), и

Підготовчі процеси збагачення

постоянство давления при уменьшении объема сохраняется до тех пор, пока весь пар не сконденсируется. После этого даже резкое повышение давления не приводит к сколько-нибудь существенному изменению объема системы. Жидкость практически несжимаема.

Столь своеобразный с математической точки зрения вид функции $p(V)$ при заданной температуре инициировал большое количество попыток найти корректное уравнение состояния реального газа. Было предложено свыше сотни эмпирических соотношений [3]. Попытки решить проблему на этом пути длительное время вдохновлялись предложенным Ван-дер-Ваальсом уравнением состояния

$$\left(p + a \frac{v^2}{V} \right) (V - vb) = vRT, \quad (2)$$

где $v = m/M$ – число молей вещества, a и b – так называемые поправки Ван-дер-Ваальса. Первую из них автор связал с силами межмолекулярного взаимодействия, а вторую – с конечностью объема молекул, рассматриваемых в виде твердых шариков. Если раскрыть скобки в (2) и сгруппировать слагаемые по степеням объема, то с математической точки зрения получается уравнение кубической параболы. Привлекательной особенностью этих кривых, соответствующих разным значениям температуры, явилось то обстоятельство, что у одной из этих кривых оказалась точка перегиба. Согласно аналитической геометрии первая и вторая производные от давления по объему в этой точке должны обращаться в нуль

$$dp/dV = d^2 p/dV^2 = 0. \quad (3)$$

Вблизи точки перегиба небольшой участок изотермы воспринимается в виде прямой линии, совпадающей с касательной. Это породило иллюзии в плодотворности попыток эмпирическими средствами решить проблему уравнения состояния таким методом. Определяемая формулой (3) точка в координатах pV была названа критической. Соответствующие объем V_k и давление p_k были названы критическим объемом и критическим давлением, а температура изотермы – с этой математической особенностью – критической температурой T_k .

Эксперимент также показывает, что при нагревании жидкости в ампуле при определенном значении температуры исчезает граница раздела между плотной фазой, находящейся внизу ампулы и паровой, т.е. система становится однофазной. Соответствующие этой ситуации термодинамические параметры были отождествлены с критическими параметрами, введенными Ван-дер-Ваальсом в (2).

Наличие математической особенности в (2) явилось таким мощным импульсом для естествоиспытателей, что величины V_k , p_k , T_k в современном ес-

тествознани стали фундаментальними характеристиками індивідуального речовини, каталогізованими в справочних посібниках.

Явним недостатком рівняння Ван-дер-Ваальса, замеченим і самим автором, і його численними послідовцями, є різке розходження ходу кривої, подібної на синусоїду, з експериментально спостережуваною горизонтальною лінією в усьому інтервалі температур нижче критичної, причому, існує витягнутий діляк, на якому незважаючи на дані досвіду тиск зростає з збільшенням об'єму.

Слід, правда, зауважити, що Ван-дер-Ваальсу вдалося переконати науковий світ в тому, що рівняння стану реального газу повинно бути співвідношенням універсальним. Якщо, слідуючи автору, ввести приведені термодинамічні параметри $\tau = T/T_k$, $\pi = p/p_k$, $\alpha = V/V_k$, то (2) набуває вигляду, званого приведенним рівнянням стану

$$(\pi + 3/\alpha^2)(\alpha - 1/3) = 8\tau/3 \quad (4)$$

В цьому вигляді рівняння не містить жодних індивідуальних констант речовини і тому однаково для всіх речовин. Це положення в термодинаміці називається законом відповідних станів.

Оскільки дані експерименту не підтверджують наявності локальної особливості у ізотермі реального газу, то теоретиками о горизонтальному ділянці були висказані інші передположення. Так Л.Д. Ландау і Е.М. Лившиц в [5] пишуть: "Є всі підстави вважати, що обмежуюча область, в якій існує однорідне тіло неможливо, є лінія особливих точок термодинамічних величин". Іншими словами, справа повинна йти не про окрему (критичну) точку, а про критичний стан речовини, охоплюючи цілий діапазон термодинамічних параметрів (в разі ізотермі таким параметром є об'єм, зайнятий речовиною). Причому, цей діапазон зміни об'єму тим ширше, чим нижче температура.

Як раніше згадувалося, рівняння (2) і (4) викликали лавину пропозицій на розглядавану тему. Автори [3] огляду цих робіт змушені були констатувати: "Реальний прямолінійний діляк ізотерми, відповідний конденсації, ніколи не випливає з цих рівнянь стану безпосередньо, так само як він не випливає з рівняння Ван-дер-Ваальса".

Зусилля теоретиків в отриманні рівняння стану реального газу також не виявилися плідними. Автори [4] дійшли до висновку: "В свій час надіялися, що віриальне розкладання може привести до фундаментального пояснення явища конденсації. Однак, цього не сталося внаслідок обмеженої збігності віриального розкладання, яке може бути незадовільним навіть для стислого газу".

Теоретичні основи фазових переходів були закладені Гіббсом [6]. Математичною основою статистичної термодинаміки є канонічне розподілення ймовірностей. Згідно Гіббсу показатель степеня η експоненти, названий ймовірністю P , є лінійною функцією енергії \mathcal{E} системи

Підготовчі процеси збагачення

$$\eta = \frac{\psi - \varepsilon}{\theta},$$

где ψ – энергия, для которой коэффициент вероятности имеет значение, равное единице, а параметр θ пропорционален температуре $\theta = kT$ (k – постоянная Больцмана). В состоянии теплового равновесия вероятность $w(E_i)$ обнаружить любое состояние частиц макроскопического тела определяется только его полной энергией E_i и имеет вид

$$w(E_i) = A \cdot \exp(-E_i / kT) \cdot \Delta\Gamma_i, \quad (5)$$

где A – константа нормировки. Формула (5) определяет вероятность того, что некоторая система находится в одном из $\Delta\Gamma(E_i)$ состояний с энергией E_i . Из математической теории вероятностей вытекает, что должно выполняться следующее условие нормировки

$$\sum_j w(E_j) = 1,$$

где суммирование ведется по всем возможным квантовым состояниям системы.

Отсюда следует выражение для постоянной нормировки

$$A = \frac{1}{\sum_j \exp(-E_j / kT) \cdot \Delta\Gamma_j} = \frac{1}{Z}. \quad (6)$$

Сумма, стоящая в знаменателе (6), играет в статистической физике фундаментальную роль. Поскольку все квантовые состояния системы вносят в нее свой вклад, то ее называют суммой по состояниям или статистической суммой. Таким образом, каноническое распределение (5) примет вид

$$w_i = \frac{1}{Z} \exp(-E_i / kT) \cdot \Delta\Gamma_i. \quad (7)$$

В классическом приближении необходимо заменить дискретный набор вероятностей различных состояний непрерывным распределением. Тогда элемент вероятности того, что макросистема имеет энергию, заключенную в интервале $E, E + dE$, определится

$$dw(E) = \frac{1}{Z} \exp(-E/kT) g(E) dE. \quad (8)$$

Величину $Z = \int \exp(-E/kT)g(E)dE$ в (8) називають статистическим інтегралом, а $g(E)$ – статистическим весом.

Если известна статистическая сумма для системы частиц, то с ее помощью можно найти любую термодинамическую функцию макросистемы. В частности, давление газа на стенку выражается так

$$p = kT \left(\frac{d \ln Z}{dV} \right)_T. \quad (9)$$

Математический аппарат статистической термодинамики Гиббс адаптировал для макросистемы, представленной моделью идеального газа, получив уравнение состояния (1).

Фундаментальное отличие реального газа от идеального состоит в том, что реальный газ при определенных значениях термодинамических параметров испытывает фазовое превращение, при котором часть вещества переходит в конденсированную фазу. Поэтому вероятность состояния макросистемы с переменным числом частиц будет теперь функцией двух переменных, энергии E_i и числа частиц n , находящихся в газовой фазе. При этом в знаменателе (7) должна стоять двойная сумма Z , которая называется большой суммой по состояниям или большой статистической суммой

$$Z = \sum_n \sum_i \exp\left(\frac{\mu n - E_i}{kT}\right) \cdot \Delta\Gamma(E_i, n).$$

После проведения суммирования по уровням энергии большая статистическая сумма может быть записана в виде

$$Z = \sum_{n=0}^N q_n^n,$$

где n – индекс суммирования (возможное число частиц в газовой фазе), а q_n^n – коэффициент вероятности нахождения в газовой фазе числа молекул n .

В работах [8-13] методами статистической термодинамики были получены соотношения для коэффициентов вероятности пребывания в газовой (парообразной) фазе n частиц многоатомной молекулы при полном числе N в макросистеме (газ – конденсированная фаза), выраженные в приведенных термодинамических параметрах τ, π, α .

$$q_n^n = \left[\frac{N \alpha - n + 1}{n + 1} \cdot \tau^{i/2} \exp\left(\frac{E_0}{RT_k} \left(\frac{1}{\tau} - 1\right)\right) \right]^n, \quad (10)$$

Підготовчі процеси збагачення

где i – число активных степеней свободы молекулы (поступательных и вращательных), E_0 – теплота парообразования одного моля индивидуального вещества, T_k – критическая температура этого вещества. Поделив (10) на Z , получим правильную дробь

$$w_n = \frac{q_n^n}{Z} = \frac{1}{Z} \left[\frac{N \alpha - n + 1}{n + 1} \cdot \tau^{i/2} \exp\left(\frac{E_0}{RT_k} \left(\frac{1}{\tau} - 1\right)\right) \right]^n, \quad (11)$$

которую можно назвать вероятностью испарения, что соответствует физической сути данного математического выражения. Если выделить сомножитель, зависящий от температуры τ

$$A(\tau) = \tau^{i/2} \exp\left(\frac{E_0}{RT_k} \left(\frac{1}{\tau} - 1\right)\right),$$

то (11) примет вид

$$w_n = \frac{q_n^n}{Z} = \frac{1}{Z} \left[\frac{N \alpha - n + 1}{n + 1} \cdot A(\tau) \right]^n.$$

Выражение для приведенного давления π получим, преобразовав (9)

$$\pi = \frac{K \tau}{Z} \sum_{n=0}^N \left(\frac{n}{N \alpha - n + 1} \cdot q_n^n \right). \quad (12)$$

Безразмерный параметр K называется критическим параметром [14]. Он зависит от критических констант и молярной массы вещества

$$K = \frac{RT_k \rho_k}{p_k M}, \quad (13)$$

где ρ_k – критическая плотность, равная обратной величине удельного критического объема.

В виде (12) термическое уравнение состояния реального газа имеет универсальную форму, справедливую для любого вещества независимо от его химической природы, и может применяться во всем диапазоне изменения термодинамических параметров.

Область изменения приведенной температуры: $0 \leq \tau \leq \infty$, приведенного объема $1 \leq \alpha \leq \infty$. Нижнему пределу этих параметров ($\tau = 0$, $\alpha = 1$) соответствует объем, который занимала бы конденсированная фаза при температуре абсолютного нуля, т.е. при отсутствии газовой фазы в системе.

Отметим специфику математических соотношений, описывающих макро-системы. При количественных расчетах, встречающихся в практических ситуациях, когда $N \approx 10^{24}$, нужно преодолевать математические трудности, связанные с оперированием большими числами. Если в (11) зафиксировать параметры τ и α и рассмотреть функциональную зависимость вероятности испарения от числа частиц n в газовой фазе, то все графики имеют колоколообразный вид с исключительно острым максимумом при некотором значении n_m . С физической точки зрения оно должно находиться в интервале $0 \leq n_m \leq N$.

Для определения максимума, стоящего в числителе выражения $w_n = q_n^n / Z$, целесообразно искать его логарифмическую производную, что приводит к трансцендентному уравнению

$$\ln \left[\left(\frac{N \alpha}{n_m} \cdot A(\tau) \right) \right] - \frac{N \alpha / n_m}{N \alpha / n_m - 1} = 0.$$

Корень этого уравнения есть некоторое число $D = N \alpha / n_m$. Отсюда можно определить при фиксированном числе частиц N в системе связь между объемом α и количеством молекул в газовой фазе n_m

$$n_m = N \alpha / D. \quad (14)$$

Этому значению n_m соответствует максимальный коэффициент вероятности $q_{n_m}^{n_m}$. Поделив на него коэффициенты q_n^n в (10), придем к приведенным коэффициентам вероятности $\tilde{q}_n^n = q_n^n / q_{n_m}^{n_m}$, из которых можно составить и приведенную сумму по состояниям $\tilde{Z} = \sum_{n=0}^N \tilde{q}_n^n$. Расчеты показывают, что уже при

$N \geq 10^4$ приведенные коэффициенты вероятности являются экспонентами нормального гауссова распределения:

$$\tilde{q}_n^n \sim \exp \left(- \frac{n - n_m}{2\sigma^2} \right), \quad (15)$$

где σ^2 – дисперсия случайной величины, а σ – расстояние от оси симметрии функции (15) до точки перегиба. Если ввести переменную $x = (n - n_m) / \sigma$, то (15) преобразуется в плотность распределения вероятностей

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(- \frac{x^2}{2} \right) \quad (16)$$

Підготовчі процеси збагачення

нормированного и центрированного гауссова распределения.

Известно, что острота пика функции (15) стремительно растет с увеличением числа частиц N в макросистеме. Максимум вероятности будет иметь место при $x = 0$, т.е. в случае: $n = n_m$. Поскольку основной вклад в сумму по состояниям вносят слагаемые из ближайшей окрестности этой точки, то максимальная вероятность, будучи равной согласно (16) значению

$$w(n_m) = 1/\sqrt{2\pi} = 1/2,506,$$

позволит свести сумму (12) к выражению, когда может быть использована δ -функция Дирака

$$f(a) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) f(x) dx.$$

В нашем случае такой функцией является

$$f(n) = n/(N\alpha - n + 1).$$

Таким образом, для приведенного давления реального газа (12) получим

$$\pi = \frac{K}{2,506} \cdot \tau \cdot \frac{N\alpha/n_m}{N\alpha/n_m - 1} = K' \tau \frac{N\alpha/n_m}{N\alpha/n_m - 1}, \quad (17)$$

где в критическом коэффициенте (13) вместо критической плотности ρ_k будет стоять плотность конденсированной фазы (жидкости)

$$K' = \frac{RT_k}{\rho_k M} \frac{\rho_{жс}}{2,056}.$$

Из (14) следует, что значению $\alpha = 1$ соответствует минимальное число частиц в газовой фазе

$$n_m = N/D.$$

Когда же $n_m = N$, то можно определить нижний предел приведенного объема, при котором макросистема становится однофазной

$$\alpha_{\min} = D.$$

При промежуточных значениях объема $1 < \alpha < \alpha_{\min}$ число частиц в газовой фазе n_2 будет заключено в интервале $n_{\min} < n_2 < N$.

Підготовчі процеси збагачення

На рис. 1 представлені ізотерми реального газу в логарифмічному масштабі при п'яти значеннях приведенної температури, які розраховувалися за загальним рівнянням (17). Як видно, залежність приведенного тиску π від приведенного об'єму α в усьому діапазоні його зміни повністю відповідає даним експерименту. Слід звернути увагу також на форму графіків. Перехід від області насиченого пару (горизонтальний ділянок ізотерми) до ненасиченого пару ($\alpha > \alpha_{\min}$) має характер залому, а не є гладкою функцією об'єму, як це було у всіх емпіричних рівнянь стану, включаючи і рівняння Ван-дер-Ваальса. Саме так і виглядають експериментальні ізотерми реальних газів при температурах нижче критичних. На критичній ізотермі ділянок, де в рівновазі сосуцествують обидві фази, простягається в діапазоні змін об'єму $1 \leq \alpha \leq 4,5$.

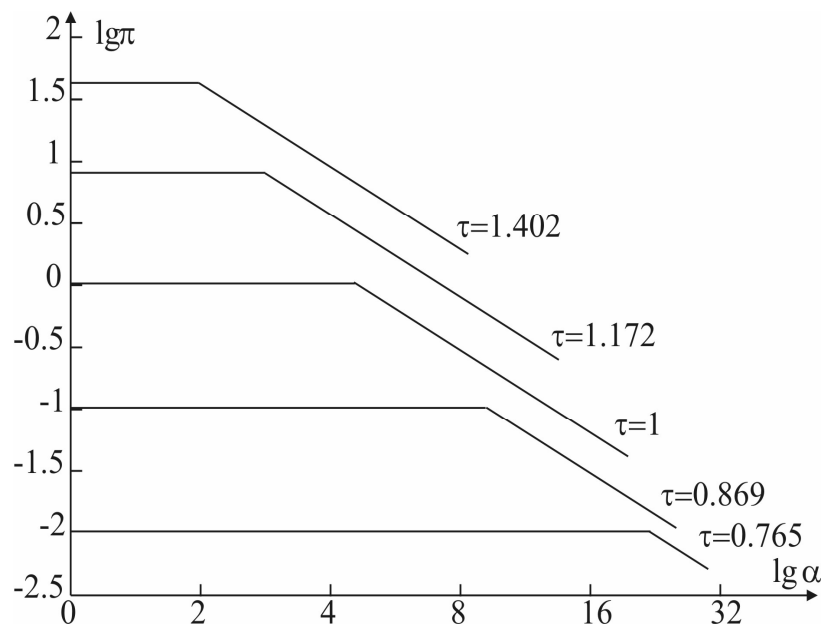


Рис. 1. Ізотерми реального газу в логарифмічному масштабі при п'яти значеннях приведенної температури

Можно, таким образом, констатировать, что интуиция авторов [5] не подвела. Горизонтальный участок изотермы действительно оказался линией особых точек термодинамического параметра – приведенного объема α , а не локальной особенностью (критической точкой).

В заключение полагаем, что изложенная нами идеология, основанная на статистическом подходе, оправдала себя при теоретическом выводе уравнения состояния реального газа.

Приведенные теоретические положения могут служить основой для прогнозной оценки энергетических затрат в процессах тонкого измельчения, например, процесса диспергирования вещества на атомно-молекулярном уровне или при механическом воздействии на монолитные структуры, которые рассматриваются в других разделах классификации (табл. 1), в частности.

Підготовчі процеси збагачення

Список літератури

1. Ребиндер П.А. Избранные труды. – М.: Наука, 1978. – Т. 1. – 368 с.
2. Наука о коллоидах, под ред. Г.Р. Кройта, пер. с англ. – М., 1955. – т. 1.
3. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.
4. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. – М.: Мир, 1972. – 280 с.
5. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1964. – 567 с.
6. Гиббс Дж. В. Основные принципы статистической механики. – М.: ГИТТИ, 1946. – 415 с.
7. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 420 с.
8. Лютый А.И. Способ получения уравнения состояния реального газа в статистической механике Гиббса / Гос. горн. акад. – Д., 1995. – Деп. в ГНТБ Украины 20.06.95, № 1563 – Укр. – 29 с.
9. Лютый А.И., Горобец Л.Ж., Дуброва С.Б. Термодинамический расчет критического давления и его техническое применение // Физика и техника высоких давлений. – 1997. – Т.7, № 3. – С. 81-88.
10. Лютый А.И., Глушко Л.Н. Термическое уравнение состояния реального газа // Науковий вісник НГУ. – 2004. – № 1. – С. 27-34.
11. Лютый А.И., Глушко Л.Н. Функции распределения и флуктуации частиц в двухфазной области реального газа. // Сб. науч. тр. НГУ. – 2003. – № 18. – С. 116-121.
12. Лютый А.И., Поповченко С.Е. Строение Земли и геологические процессы в свете релаксации упругой энергии вещества недр. – Д.: НГУ, 2005. – 271 с.
13. Лютый А.И., Глушко Л.Н., Остапенко А.А. Элементы статистической термодинамики в курсе физики. – Д.: НГУ, 2011. – 198 с.
14. Сивухин Д.В. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Наука, 1979. – 552 с.

© Лютый А.И., Глушко Л.Н., Горобец Л.Ж., 2011

*Надійшло до редакції 30.11.2011р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*