

30к-1/480
АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXX

12

ВЫПУСК

ДЕКАБРЬ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА



ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР

И. З. Фишер и Б. В. Бокунь

В предыдущей статье [1] нами было показано, что молекулярные функции распределения $F_s(q_1, \dots, q_s)$ для неограниченной двухфазной системы жидкость — пар с плоской свободной границей раздела удовлетворяют уравнениям:

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_s}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{v'kT} \int_{(z_{s+1} < 0)} \frac{\partial \Phi_{1, s+1}}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} + \frac{1}{v''kT} \int_{(z_{s+1} > 0)} \frac{\partial \Phi_{1, s+1}}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \quad (1)$$

$s = 1, 2, \dots$, где $v' = v'(T)$ и $v'' = v''(T)$ означают объем на частицу в жидкости и насыщенном паре соответственно, а интегрирование проводится по соответствующим полупространствам (жидкость лежит при $z > 0$, пар — при $z < 0$, переходный слой локализован вблизи плоскости $z = 0$). Остальные обозначения, как в [1].

Уравнения (1) очень сложны, и для их изучения необходимо разработать приближенные методы их анализа и решения. Одному такому методу, допускающему прямую физическую интерпретацию и дающему тем самым простую модель переходного слоя, посвящена настоящая статья.

Жидкость и ее насыщенный пар могут сосуществовать на отрезке температурной оси от тройной точки до критической. В последней $v' = v''$, но вдали от нее отношение (v'/v'') быстро убывает и в тройной точке достигает очень малых значений. Например, для аргона в тройной точке $(v'/v'') \approx 0,005$ и даже на расстоянии 20° от критической точки $(v'/v'') < 0,1$. Поэтому вдали от критической точки можно в (1) пренебречь первым интегральным членом по сравнению со вторым, и мы получаем

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U_s}{\partial q_1} F_s + \frac{1}{v''kT} \int_{(z_{s+1} > 0)} \frac{\partial \Phi_{1, s+1}}{\partial q_1} F_{s+1} dq_{s+1} = 0, \quad (2)$$

где штрих у v мы уже не пишем. Ясно, что такая замена (1) на (2) тем более точна, чем дальше мы отстоим от критической точки, и допускаемая при этом погрешность будет порядка (v'/v'') . Теория, построенная на основе уравнений (2), окажется тем самым ограниченной, поскольку она не охватывает окрестности критической точки. Но как раз для этой области применима термодинамическая теория переходного слоя Ван-дер-Ваальса [2, 3]. В этом смысле развиваемая ниже теория и теория Ван-дер-Ваальса дополняют друг друга.

Уравнения (2) аналогичны уравнениям Н. Н. Боголюбова [4] и отличаются от последних лишь областью интегрирования. Это позволяет, несколько обобщив уравнения (2), придать им следующую физическую интерпретацию. Рассмотрим произвольную однородную и однофазную систему при температуре T и с объемом на частицу v , занимающую полупространство $z > 0$ и ограниченную при $z = 0$ непроницаемой идеальной потенциальной стенкой. Нетрудно видеть, что уравнения Н. Н. Бо-

голюбова для такой системы совпадут с уравнениями (2), если дополнить их условием, что

$$z_1, z_2, z_3, \dots, z_s, z_{s+1}, \dots \geq 0. \quad (3)$$

Таким образом, если хорошо изучить поведение такой системы, то при специальном выборе $v = v'(T)$ можно автоматически получить с погрешностью порядка (v'/v'') , знание поведения реальной двухфазной системы при $z > 0$. Так что задача о системе у идеальной стенки может служить хорошим первым приближением для задачи о реальной двухфазной системе вдали от критической точки, если положить $v = v'(T)$. Дополнительные условия, которым должны удовлетворять функции F_s , остаются такими же, как в [1]

МИКРОПЛОТНОСТЬ У ИДЕАЛЬНОЙ СТЕНКИ

Изучим теперь некоторые свойства системы, ограниченной идеальной стенкой, считая T и v произвольными параметрами, так что, вообще говоря, $v \neq v'(T)$ и T может, например, оказаться больше критической температуры. В связи с ограничением (3) теперь удобно выбрать нормировочные коэффициенты a_s (см. [1]) так, чтобы

$$F_1(z) \rightarrow 1 \text{ при } z \rightarrow \infty. \quad (4)$$

Рассмотрим газовую систему; так как величина $(1/v)$ представляет собой малый параметр, то можно искать решения уравнений (2) в виде рядов:

$$F_s = F_s^{(0)} + \frac{1}{v} F_s^{(1)} + \frac{1}{v^2} F_s^{(2)} + \dots, \quad (5)$$

аналогичных рядам в теории Н. Н. Боголюбова [4]. Процедура последовательного нахождения приближений F_s^k совершенно такая же, как в [4], и мы не будем на ней подробно останавливаться. Нас интересует лишь разложение для $F_1(z)$, которое после вычисления оказывается равным

$$F_1(z) = 1 + \frac{1}{v} \left\{ \int_{(z' > 0)} f(|q - q'|) dq' - \beta_1 \right\} + \frac{1}{2v^2} \left\{ \iint_{(z', z'' > 0)} f(|q' - q''|) f(|q - q''|) f(|q' - q''|) dq' dq'' - 2\beta_2 \right\} + \dots \quad (6)$$

Здесь обозначено

$$f(r) = e^{-\Phi(r)/kT} - 1, \quad (7)$$

где $\Phi(r)$ — межмолекулярный потенциал, и

$$\beta_1 = \int f(|q|) dq, \quad \beta_2 = \frac{1}{2} \iint f(|q|) f(|q'|) f(|q - q'|) dq dq' \quad (8)$$

представляют собой два первых «неприводимых» интеграла теории реальных газов [4, 5]. В (6) q означает совокупность координат интересующей нас частицы, и можно положить $q = \{0, 0, z\}$.

Положим теперь в (6) $z = 0$ (т. е. $q = 0$). Нетрудно видеть, что в таком случае

$$\int_{(z' > 0)} f(|q'|) dq' = \frac{1}{2} \beta_1, \quad \iint_{(z', z'' > 0)} f(|q'|) f(|q''|) f(|q' - q''|) dq' dq'' = \frac{2}{3} \beta_2, \quad (9)$$

и поэтому при $z = 0$ из (6) вытекает, что

$$F_1(0) = 1 - \frac{\beta_1}{2v} - \frac{2\beta_2}{3v^2} - \dots \quad (10)$$

Полученный ряд (10) оказывается тождественным с уравнением состояния, даваемым современной теорией реальных газов [4, 5]:

$$p = \frac{kT}{v} \left(1 - \frac{\beta_1}{2v} - \frac{2\beta_2}{3v^2} - \dots \right). \quad (11)$$

Поэтому мы приходим к интересному и важному соотношению, согласно которому непосредственно у идеальной стенки, при выполнении условия (4), имеем

$$F_1(0) = \frac{pv}{kT}. \quad (12)$$

Докажем теперь, что соотношение (12) справедливо не только для газа, но и для жидкости. Для этого мы дадим прямое молекулярно-кинетическое доказательство соотношения (12), одинаково справедливое для обеих фаз. Действительно, пусть $dn_t(w)$ означает число ударов частиц, имеющих скорости между w и $w + dw$, о единицу площади идеальной стенки, расположенной в плоскости XOY , за время t . Тогда импульс, передаваемый за это время стенке частицами при ударах о нее, равный pt , где p — давление на стенку, может быть записан в виде

$$pt = 2m \int |w_z| dn_t(w) \quad (w_z < 0). \quad (13)$$

Здесь интегрирование проводится по полупространству $w_z < 0$ в пространстве скоростей, и m есть масса частицы. Само $dn_t(w)$ равно

$$dn_t(w) = \rho(0) |w_z| t f(w) d^3w, \quad (14)$$

где $f(w)$ — максвелловская функция распределения, $\rho(0)$ — плотность числа частиц непосредственно у стенки и $d^3w = dw_x dw_y dw_z$. Поэтому имеем

$$p = 2m\rho(0) \int w_z^2 f(w) d^3w, \quad (15)$$

где область интегрирования такая же, как в (13). Поэтому стоящий здесь интеграл есть половина максвелловского среднего значения квадрата компоненты скорости частицы, и равен $1/2 \bar{w}_z^2 = (kT/2m)$. Подставляя это в (15), получим

$$p = kT\rho(0). \quad (16)$$

Но плотность числа частиц $\rho(z)$ на любом расстоянии z от стенки связана с нашей функцией $F_1(z)$ в силу условия (4) соотношением $v\rho(z) = F_1(z)$. Поэтому $\rho(0) = (F_1(0)/v)$ и, подставляя это в (16), опять приходим к уравнению (12). Так как величина промежутка времени t в (13) не имеет значения для полученного результата, то ясно, что при t , достаточно малом, приведенные рассуждения одинаково справедливы как для газа, так и для жидкости.

Перейдем к обсуждению полученного результата. Поскольку для газов, при не слишком больших давлениях, величина (pv/kT) всегда близка к единице, то из (12) вытекает, что для них микроплотность $F_1(z)$ в пристеночном слое мало отличается от своего значения в объеме газа. Выше температуры Бойля мы имеем в пристеночном слое некоторый избыток плотности, ниже температуры Бойля — некоторый недостаток плотности. При температуре Бойля микроплотность везде примерно одинакова и непосредственно у стенки точно равна своему значению

в объеме газа. Для идеального газа мы имели бы $F_1(z) \equiv 1$ для всех z . Молекулярно-кинетическое истолкование этих эффектов очевидно.

Более интересен случай жидкости. Здесь всегда $(pv/kT) < 1$. В таблице приведены значения $F_1(0)$ для аргона для различных температур от 83,7° К (тройная точка) до 150,7° К (критическая точка) вдоль кривой равновесия

$T^\circ, \text{К}$	$F_1(0) = \frac{pv}{kT}$
83,7	0,0028
84,35	0,0033
91,8	0,0069
126,7	0,0645
144,1	0,1479
149,0	0,1922
150,7	0,2923

жидкость — пар, рассчитанные по (12) согласно данным относительно p — v — T -свойство аргона из [6, 7]. Из этой таблицы видно, что даже вблизи критической точки $F_1(0)$ сравнительно мало, а вдали от нее $F_1(0)$ принимает очень маленькие значения.

Из полученного результата вытекает следующее заключение относительно степени точности приближенных уравнений (2) и характера их решений. Рассмотрим уравнение для

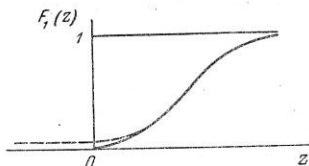
$F_1(z)$, т. е. положим в (2) $s = 1$. Вдали от критической точки $F_1(0)$ очень мало, и по порядку величины такое же, как и величина отношения (v'/v'') , дающего величину погрешности при переходе от точных уравнений (1) к уравнениям (2). Действительно, мы имеем вдали от критической точки

$$F_1(0) = \frac{pv'}{kT} = \frac{pv''}{kT} \frac{v'}{v''} \approx \frac{v'}{v''}.$$

Например, для аргона при 126,7° К экспериментальное значение (v'/v'') равно 0,077, а при 91,8° К — 0,005, что близко к соответствующим числам таблицы. Но при принятой нами нормировке (4) величина (v'/v'') совпадает с предельным значением $F_1(z)$, которое получилось бы из точных уравнений (1) при $z \rightarrow -\infty$ (т. е. в глубине газа; см. [1]). Таким образом, если бы в точных уравнениях (1) мы бы интересовались газовой областью, то оказалось бы, что $F_1(-\infty) \approx F_1(0)$, т. е. при перемещении от $z = -\infty$ вплоть до $z = 0$, $F_1(z)$ менялось бы очень незначительно, по сравнению с величиной $F_1(+\infty) = 1$, и, следовательно, вся переходная область между газом и жидкостью лежала бы при $z > 0$. Но область положительных z достаточно точно описывается уравнениями (2).

Сказанное иллюстрируется на рисунке, где сплошной линией показан (схематический) ход $F_1(z)$ согласно (2) при $v = v'$ и T , далеких от критической точки. Пунктирной линией изображено исправление, которое надо было бы ввести при переходе к решению точной задачи (1). Мы видим, что локализация и структура переходного слоя в основном остаются неизменными при замене точной задачи (1) приближенной задачей (2).

Таким образом мы видим, что вдали от критической точки уравнения (2) с большой точностью описывают свойства переходного слоя между фазами, и идеализированная задача о жидкости у идеальной стенки может служить хорошей моделью для реальной свободной границы жидкость — пар. Физически такая модель вполне оправдана, так как она означает пренебрежение влиянием молекул пара на структуру переходного слоя. Вдали от критической точки плотность пара очень мала, и такое пренебрежение закономерно.



СУПЕРПОЗИЦИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Уравнения (2) представляют собой бесконечную систему уравнений, и при попытке разрешить их мы встречаемся с теми же непреодолимыми трудностями, как и в случае уравнений Н. Н. Боголюбова. Поэтому необходимо обратиться к каким-то приближениям, которые еще более упростили бы задачу. Поскольку основной интересующей нас величиной является $F_1(z)$, то цель была бы достигнута, если бы удалось приближенно выразить в конечном виде $F_2(q, q')$ через $F_1(q)$. Тогда уравнение (2) при $s = 1$:

$$\frac{\partial F_1(q)}{\partial q} + \frac{1}{vkT} \int_{(q' > 0)} \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q} F_2(q, q') dq' = 0, \quad (17)$$

превратилось бы в замкнутое уравнение для нахождения $F_1(q)$.

Это может быть сделано, если, аналогично известному «суперпозиционному приближению» теории жидкостей, положить

$$F_2(q, q') = F_1(q) F_1(q') g(|q - q'|), \quad (18)$$

где $g(r)$ — предполагаемая известной радиальная функция распределения рассматриваемой жидкости. Аппроксимацию (18) мы также будем называть суперпозиционным приближением.

Подстановка (18) в (17) позволяет прийти к нелинейному интегральному уравнению для определения $F_1(q) = F_1(z)$. Соответствующая задача уже рассматривалась, в другой связи, одним из авторов [8]. Поэтому мы здесь ограничимся окончательным результатом. Если ввести функцию

$$\varepsilon(\rho) = \int_0^\infty \Phi'(t) g(t) dt, \quad (19)$$

где $\Phi'(t)$ означает производную от межмолекулярного потенциала, то искомое уравнение имеет вид:

$$vkT \ln F_1(z) = 4\pi \int_0^\infty \varepsilon(\rho) \rho^2 d\rho - 2\pi \int_0^\infty K(|z - \zeta|) F_1(\zeta) d\zeta, \quad (20)$$

причем его ядро $K(|x|)$ равно

$$K(|x|) = \int_{|x|}^\infty \varepsilon(\rho) \rho d\rho. \quad (21)$$

При этом переменная z в (20) меняется в пределах $0 \leq z \leq \infty$, и автоматически выполнено условие (4).

Интегральное уравнение (20) полностью определяет, в рассматриваемом приближении, структуру и свойства переходного слоя жидкость — пар. Характер его решения, в свою очередь, определяется значением параметров T и v и видом ядра $K(|z - \zeta|)$, т. е. в конечном итоге — видом функции $g(r)$. Но радиальная функция распределения $g(r)$ целиком определяет собой объемные свойства жидкости [4], поэтому мы приходим к окончательному заключению, что свойства поверхностного слоя, в частности его структура, зависят от свойств жидкости в ее объеме.

Решение уравнения (20) по экспериментально известным функциям $g(r)$ все еще связано с большими трудностями, и без применения современных счетных машин едва ли возможно. Пока мы можем ограничиться лишь следующими замечаниями. В работе [8] было показано, что вдали от стенки, на расстоянии, превышающем несколько молекулярных

диаметров, функция $F_1(z)$ мало отличается от единицы и имеет осциллирующий характер:

$$F_1(z) = 1 + \sum_n A_n e^{-\alpha_n z} \cos(\beta_n z + \gamma_n). \quad (22)$$

Это вполне аналогично такому же свойству функции $g(r)$.

Затем можно попытаться получить хотя бы грубое представление о виде решения уравнения (20), если подставить в правую сторону единицу вместо $F_1(z)$. Соответствующие расчеты с $\varepsilon(\rho)$ и $K(|x|)$, найденными при помощи экспериментальных радиальных функций для аргона вблизи тройной точки, привели к $F_1(z)$ примерно такого же вида, как показано сплошной линией на рисунке. Характерные осцилляции здесь еще не обнаруживаются и вся переходная область имеет размеры в несколько молекулярных диаметров.

Авторы надеются скоро вернуться к более точному решению основного уравнения (20).

ВЫВОДЫ

Показано, что пристеночный слой жидкости, ограниченной идеальной стенкой, может вдали от критической точки служить хорошим приближением для реального переходного слоя свободной границы раздела жидкость — пар. Получено интегральное уравнение для микроплотности жидкости у идеальной стенки в суперпозиционном приближении.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила
20.1.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. З. Фишер и Б. В. Бокуть, Журн. физ. химии, 30, 2547, 1956.
2. T. Bakker, Handbuch d. Experimentalphysik, B. 6, 1928.
3. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, ГИТТЛ, 1944.
4. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, ГИТТЛ, 1946.
5. Дж. Майер и М. Гелперт-Майер, Статистическая механика, ИИЛ, 1952.
6. Ж. де-Бур, Усп. физ. наук, 51, 41, 1953.
7. A. Eisenstein, N. Gingrich, Phys. Rev., 62, 261, 1942.
8. И. З. Фишер, ЖЭТФ, 28, 171, 1955.