Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 6 — 1968

УДК 532.61

И. П. БАЗАРОВ, А. Я. ТЕРЛЕЦКИЙ

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Определена структура переходного слоя между жидкостью и паром вблизи критической точки на основе регуляризованного уравнения самосогласованного поля.

Введение

Определение структуры и эффективной толщины межфазного поверхностного слоя имеет в настоящее время большое практическое и теоретическое значение. Мы рассмотрим вопрос о структуре переходного слоя двухфазной системы жидкость—пар вблизи критической точки, исходя из регуляризованного уравнения самосогласованного поля, полученного из цепочки уравнений Боголюбова (см. [1]) в работе [2]

$$\int_V \Phi(|q-q'|)\rho(q')\,dq' - T\frac{ds_0(\rho)}{d\rho} + \lambda = 0, \tag{1}$$

где $\Phi(r)$ — потенциал дальнедействующих сил взаимодействия между частицами, s_0 — конфигурационная плотность энтропии системы, соответствующая короткодействующим силам, $\rho(q)$ — плотность числа частиц и λ — нормировочная постоянная.

Согласно [2] уравнение (1) можно получить, минимизируя функционал свободной энергии

$$F\{\rho\} = \frac{1}{2}\int_V \Phi(|q-q'|)\rho(q)\rho(q')\,dq\,dq' - T\int_V s_0(\rho)\,dq \tag{2}$$

при дополнительном условии

$$\int_V \rho(q)\,dq = N. \tag{3}$$

Будем решать поставленную задачу, исходя из функционала (2).

§ 1. Структура поверхностного слоя вблизи критической точки

Рассмотрим систему жидкость—пар с плоской границей раздела в

сосуде с продольной осью по вертикальной оси z. Для такой системы $\rho(q) \equiv \rho(z)$ и функционал (2) принимает вид

$$F\{\rho\} = \frac{1}{2}\int K(|z-z'|)\,\rho(z)\,\rho(z')\,dzdz' - T\int s_0(\rho)\,dz, \tag{4}$$

где

$$K(|z-z'|) = \int \Phi(\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2})\,dxdydx'dy'.$$

Разлагая функцию плотности $\rho(z)$ в ряд Тейлора вблизи z' и подставляя это разложение с точностью до квадратичного члена в функционал (4), после преобразования получим

$$F\{\rho\} = \int\left[f_0(\rho) - K_2\left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2\right]dz, \tag{5}$$

где

$$f_0(\rho) = \frac{1}{2}K_0\rho^2 - Ts_0,$$

$$K_0 = \int K(|z-z'|)\,dz',$$

$$K_2 = \int K(|z-z'|)\,(z-z')^2\,dz'.$$

Минимизируя функционал (5) при дополнительном условии (3), будем иметь

$$f_0'(\rho) - K_2\frac{d^2\rho}{dz^2} + \lambda = 0, \tag{6}$$

откуда после интегрирования по ρ получаем

$$f_0(\rho) - \frac{1}{2}K_2\left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2 + \lambda\rho = \text{const}. \tag{7}$$

Это уравнение позволяет в квадратурах определить структуру переходного слоя вблизи критической точки.

Перейдем в уравнениях (6) и (7) к новым переменным

$$\eta = \rho - \rho_k, \quad \tau = T - T_k,$$

где ρ_k и T_k значения плотности и температуры в критической точке. Тогда $f_0(\rho) = f_0(\rho_k + \eta) \equiv f(\eta)$ и уравнение (6) и (7) запишутся в виде

$$f'(\eta) - K_2\frac{d^2\eta}{dz^2} + \lambda = 0, \tag{8}$$

$$f(\eta) - \frac{1}{2}K_2\left(\frac{d\eta}{dz}\right)^2 + \lambda\eta = \text{const}. \tag{9}$$

Учитывая условие постоянства плотности на бесконечности

$$\left.\frac{d\eta}{dz}\right|_{z\to\pm\infty} = 0,$$

из уравнения (8) получаем

$$f'(\eta_1) + \lambda = f'(\eta_2) + \lambda = 0,$$

где $\eta_1 = \rho_1 - \rho_k$ и $\eta_2 = \rho_2 - \rho_k$, а ρ_1 и ρ_2 — значения плотности для одной и для другой фазы. Следовательно,

$$\lambda = -f'(\eta_1) = -f'(\eta_2), \tag{10}$$

что выражает равенство давлений в фазах при равновесии. Из уравнения (9), учитывая условие (10), имеем

$$f(\eta_1) - \eta_1 f'(\eta_1) = f(\eta_2) - \eta_2 f'(\eta_2) = \text{const}, \tag{11}$$

т. е. равенство химических потенциалов при равновесии.

В критической точке:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_k} = 0,$$

поэтому

$$f''(0) = 0, \quad f'''(0) = 0, \quad \tau = 0, \quad \eta = 0.$$

Полагая $f'''(\eta)$, равным $2A\eta$, получим:

$$f'''(\eta) = 2A\eta, \quad f''(\eta) = A\eta^2 + B\tau,$$

$$f'(\eta) = \frac{1}{3} A\eta^3 + B\tau\eta + C, \tag{12}$$

$$f(\eta) = \frac{1}{12} A\eta^4 + \frac{1}{2} B\tau\eta^2 + C\eta + D.$$

Подставляя эти выражения в (10) и (11), будем иметь:

$$\eta_1 = -\eta_2,$$

$$\frac{1}{3} A\eta_1^2 + B\tau = 0, \tag{13}$$

$$f'(\eta_1) = C.$$

Уравнение (9) после подстановки в него (10) и (11) принимает вид

$$f(\eta) - f(\eta_1) - (\eta - \eta_1) f'(\eta_1) = \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{d\eta}{dz}\right)^2$$

или, используя (12) и (13):

$$\frac{1}{6} A(\eta_1^2 - \eta^2)^2 = K_2 \left(\frac{d\eta}{dz}\right)^2,$$

откуда

$$z = \frac{1}{2\eta_1} \sqrt{\frac{6K_2}{A}} \ln \frac{\eta_1 + \eta}{\eta_1 - \eta}.$$

Решая это уравнение относительно $\eta = \rho - \rho_k$, получаем

$$\rho(z) = \rho_k + \sqrt{\frac{3B}{A}(T_k - T)} \operatorname{th} \frac{z}{d}, \tag{14}$$

где толщина межфазного слоя d равна:

$$d = \sqrt{\frac{2K_2}{B(T_k - T)}}. \tag{15}$$

Выражение (14) дает полный профиль кривой изменения плотности в переходном слое, т. е. определяет структуру переходного слоя вблизи критической точки.

§ 2. Обсуждение результатов

Выражения для структуры (14) и эффективной толщины (15) переходного слоя системы жидкость—пар вблизи критического состояния получены нами последовательно статистически. Известны, однако, работы, в которых изменение плотности в переходном слое определялось квазитермодинамическим путем при использовании уравнения состояния жидкости и газа и других дополнительных предположений [3, 4]. Численно решая полученные в [3, 4] уравнения для плотности в переходном слое, Хилл получил кривые изменения $\rho(z)$ в слое вблизи критической точки, к которым близок график полученной нами функции (14).

Из выражения (15) для толщины межфазного слоя видно, что при приближении к критической точке эта величина неограниченно растет по закону

$$d \sim \frac{1}{\sqrt{T_k - T}}.$$

Такая зависимость d от τ действительно обнаруживается экспериментально.

Выражение (14) для $\rho(z)$ в переходном слое приводит к тому, что вблизи критической точки плотность жидкой и газовой фаз соответственно равны

$$\rho_{ж} = \rho_k + \text{const}\sqrt{T_k - T},$$

$$\rho_{г} = \rho_k - \text{const}\sqrt{T_k - T},$$

$$(\text{const} > 0),$$

откуда (как и из первого уравнения (13)) получаем

$$\rho_k = \frac{\rho_* + \rho_i}{2},$$

т. е. критическая плотность равна средней плотности находящихся в равновесии вблизи критической точки жидкости и газа (правило Кальете—Матиаса). На этом правиле основан метод определения критической точки.

Зная $\rho(z)$, можно найти поверхностное натяжение между жидкостью и паром в окрестности критической точки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., Гостехиздат, 1946.
2. Базаров И. П. ДАН СССР, **170**, № 2, 312, 1966.
3. Hill T. L. Journ. Chem. Phys., **19**, 261, 1951.
4. Hill T. L. Journ. Chem. Phys., **20**, 141, 1952.

Поступила в редакцию
25.2 1968 г.

Кафедра
квантовой статистики