

В. П. МАЛЫШЕВ, Н. С. БЕКТУРГАНОВ, А. М. ТУРДУКОЖАЕВА, Т. СУЛЕЙМЕНОВ

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАВИСИМОСТИ В КОНЦЕПЦИИ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

Physical interpretation of the basic ideas and dependences was given in principal new conception of chaotized particles, which was worked out by the authors. All three kinds of particles – crystal-mobile, liquid-mobile and vapor-mobile – are at every aggregate state – solid, liquid and gaseous – in different relations in accordance with Boltzmann distribution by condition of overcoming or in-overcoming of heat barriers of melting and boiling. Owing to chaotic heat collisions of such particles their constant mutual transformation takes place. So these three kinds of particles are virtual (inconstant and short living) on own localization in matter and at the same time statistically constant by share relation with each other for every temperature. Crystal-mobile particles predominate at solid matter, and liquid-mobile and vapor-mobile ones define plasticity, solubility and evaporativity. At liquid at the same time as presence of the same name particles presence of crystal-mobile and vapor-mobile particles is manifested by viscosity and evaporativity. At gaseous state crystal-mobile and liquid-mobile particles are centers of forming of dynamic instable germs of crystal and drops.

Введение в виртуальность состояний. В работах [1–17] предложена, статистически обоснована и на справочном материале проверена концепция хаотизированных частиц. Она состоит в попытке объединения представлений о твердом, жидком и газообразном состояниях вещества по общности выражения их бесструктурной, хаотизированной составляющей. Естественно, что эта составляющая является гораздо менее наглядной, чем структурная, и воспринимается, скорее, как помеха ясным образам строения вещества, которые можно осязать чуть ли не на ощупь. Отсюда возникают не совсем адекватные вопросы по концепции: а как можно все это дело «пощупать»?

Попытаемся пояснить, что это возможно лишь косвенно, а прямые попытки требуют статистического воображения, как это давно уже принято при рассмотрении особенно сложных физических, химических и физико-химических объектов.

Наиболее яркий пример статистических свойств вещества – это его энтропия. Хотя она измеряется так же, как и теплоемкость, в Дж/(моль·К), ее прямое экспериментальное определение принципиально невозможно, и она может быть только расчетной. Эта мера именно неопределенности состояния вещества: если угодно, то по аналогии с измеряемой экспериментально теплоемкостью энтропию можно понимать как *хаосоемкость*, и тот факт, что

она выражается в энергетических единицах, означает только то, что изменение беспорядка сопровождается изменением энергии.

Статистическое понимание энтропии ввел Людвиг Больцман [18]. Для этого ему потребовалось конкретно выразить закономерность распределения частиц идеального газа по кинетической энергии хаотического столкновительного движения. При этом он был вынужден отказаться от заманчивого, но тупикового из-за невероятной сложности пути учета каждого возможного столкновения частиц по изменению их скорости и импульса, т.е. от наиболее наглядного представления о фактически происходящих событиях, и перейти к более абстрактному комбинаторному и вероятностному, а значит статистическому рассмотрению событий в целом по всему энергетическому пространству взаимодействий без фиксации координат, скоростей и импульсов частиц. Тем самым, потеряв в наглядности, он приобрел возможность выразить закономерность распределения частиц по кинетической энергии хаотического движения, а заодно и по обобщающей характеристике этого движения – энтропии, в удивительно простых формулах:

$$P_i = N_i / N = e^{-\varepsilon_i / (kT)} / \sum_{i=1}^m e^{-\varepsilon_i / (kT)}, \quad (1)$$

$$H = -\sum_{i=0}^m P_i \ln P_i, \quad (2)$$

где P_i – доля частиц, обладающих энергией ε_i ; N_i – число таких частиц; N – общее число частиц; T – абсолютная температура; m – число учитываемых уровней энергии; k – постоянная, впоследствии названная М. Планком постоянной Больцмана [15]; H – математическая энтропия.

Важно понять, что энергия ε_i не присуща постоянно каким-то определенным частицам. Здесь постоянными оказываются лишь *обмен* энергиями между частицами при их столкновениях и само распределение (1), если обеспечиваются равновесные условия существования системы. В этом смысле частицы газа можно назвать *виртуальными* по отношению к занимаемым различным уровням энергии. В каждое мгновение частица обладает опреде-

ленным уровнем энергии, и на то, чтобы успеть переменить все остальные уровни энергии, ей требуется некоторый интервал времени. С учетом чрезвычайно большой частоты парных соударений, порядка $10^{12}/\text{с}$, эта возможность оказывается вполне реалистичной. Система же в целом сохраняет это распределение с гораздо большим постоянством, практически в каждое мгновение уже при малом числе частиц, порядка 100, тем более в реально используемых массивах частиц вещества.

Подчеркнем здесь важную для понимания любых хаотических состояний вещества **виртуальность** существования в них частиц по отношению к какому-либо распределенному параметру, в данном случае к уровню энергии.

Представление о принципиальной важности учета и понимания виртуальности состояний вещества дает драматическая история с теорией резонансов Л. Полинга, за которую он был удостоен первой своей Нобелевской премии. В СССР эта теория поначалу была отнесена философствующими физиками и химиками к идеалистической, потому что в ней химическая связь рассматривалась не как материально локализованная одинарная или двойная, а как некий квантовохимический резонанс между ними, дающий более выгодное энергетическое состояние. Теория же резонанса помимо энергетического аспекта опиралась и на факт действительной неразличимости одинарной и двойной связей в бензольном кольце вопреки необходимости их чередования в соответствии с классической структурной химией. Это привело к серьезному отставанию нашей химической науки, хотя теория резонанса все-таки упоминалась в учебно-методической литературе и даже вкратце по-эзоповски излагалась понимающими ее учеными с неизбежной по тем временам оговоркой о ее «надуманности».

На самом деле здесь осуществляется резонансная виртуальная реализация каждой из разновидностей связей между атомами, и в настоящее время эта особенность для бензольного кольца изображается в виде параллельных линий – сплошной и штриховой между всеми атомами углерода.

Не меньшая «драма идей» произошла при дополнении чрезвычайно наглядной планетарной модели атома Резерфорда боровской моделью с разрешенными орбиталями, где электрон присутствует в них не как локализованная частица, а как возникающая и исчезающая в пространстве орбитали то здесь, то там, к тому же, по представлениям де Бройля, в соответствии с целочисленным соответствием (т.е. резонансом) собственной длины волны электрона с периметром орбитали. Это дало повод Бору высказаться о «свободе воли электрона», что повергло наших ортодоксальных материалистов в шок и в очередной раз дало повод обвинить авторов новых представлений в идеализме.

Между тем и здесь требуется понимание виртуальности присутствия электрона не только по отношению к пространству орбитали, но и в виде ипостасей – волна и частица.

Эти примеры можно продолжить вплоть до современных представлений о физическом вакууме с постоянным виртуальным возникновением и аннигиляцией пары электрон-позитрон в каждой точке пространства, что позволило создать образ принципиально невидимого нам и никак не регистрируемого, но тем не менее постоянно «кипящего вакуума».

Поэтому можно говорить о тесно взаимосвязанных понятиях неопределенности, хаотичности и виртуальности, последнее из которых помогает представить любое распределение вероятностей и сами события в системе с точки зрения *кратковременных реальных перемещений реальных частиц*, в чем и состоит их виртуальность.

Именно так и следует понимать предложенную нами концепцию хаотизированных частиц, тем более что она целиком основана на распределении Больцмана (1). Вкратце эта концепция в аспекте объяснения ее с помощью виртуальности может быть изложена следующим образом.

Виртуальность фазовых переходов и агрегатных состояний вещества. Твердое, жидкое и газообразное состояния вещества по мере повышения температуры превращаются одно в другое в процессах плавления и кипения,

которые требуют определенной затраты тепла, соответственно ΔH_m и ΔH_b . Это своеобразные энергетические барьеры, которые должна преодолеть система в целом, чтобы перейти из одного состояния в другое. А что можно сказать о частицах этой системы: ведь согласно распределению Больцмана они обладают разными энергиями, больше и меньше этих барьеров. Причем это распределение относится по кинетической (тепловой) энергии хаотического движения частиц к любому состоянию вещества при любой температуре.

Например, в точке плавления распределение частиц по кинетической энергии абсолютно одинаково как для твердого, так и для жидкого вещества, находящихся в равновесном контакте друг с другом, и именно поэтому их температура строго одинакова исходя из равенства

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{m\overline{v}^2}{2} = \frac{3}{2}kT, \quad (3)$$

где \overline{v} – среднеквадратическая скорость частиц. Здесь постоянство температуры однозначно определяет постоянство среднеквадратической скорости, а значит средней кинетической энергии $\overline{\varepsilon_i}$ и ее распределения (1) для обеих фаз. Строгость этого утверждения не зависит, по каким степеням свободы распределяется кинетическая энергия (поступательным, колебательным, вращательным). В целом эта энергия подчиняется одному и тому же распределению Больцмана.

Не менее строго на основе данного распределения опять же удивительно просто можно выразить долю частиц, обладающих энергией выше или ниже любого энергетического барьера. По отношению к барьеру плавления доля сверхбарьерных частиц может быть рассчитана по формуле

$$P_{>} = e^{-\frac{\Delta H_m}{RT}} = \exp[-\Delta H_m / (RT)], \quad (4)$$

а для подбарьерных частиц – по

$$P_{<} = 1 - e^{-\frac{\Delta H_m}{RT}} = 1 - \exp[-\Delta H_m / (RT)], \quad (5)$$

поскольку суммарная их доля равна единице.

С повышением температуры при практическом постоянстве ΔH_m доля сверхбарьерных частиц по (4) будет увеличиваться, а по (5) – уменьшаться. В точке плавления при T_m формулы примут вид:

$$P_{m>} = \exp[-\Delta H_m / (RT_m)] \quad (6)$$

$$P_{m<} = 1 - \exp[-\Delta H_m / (RT_m)] \quad (7)$$

Можно количественно оценить эти доли исходя из практического постоянства энтропии плавления, которая определяется формулой

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m. \quad (8)$$

По разным оценкам для простых веществ она в итоге (см. в [5]) оказывается с точностью до 5–10 % близкой к величине универсальной газовой постоянной $R = 8,31441$ Дж/(моль·К), поэтому, подставив вместо $\Delta H_m / T_m$ оценочное значение R , получим

$$P_{m>} \cong \exp(-1) \cong 0,37, \quad (9)$$

$$P_{m<} \cong 1 - \exp(-1) \cong 0,63. \quad (10)$$

При этом, как и при неусредненных оценках энтропии плавления, большая доля частиц относится к подбарьерным, а меньшая – к сверхбарьерным. Это наводит на мысль о том, что существует какая-то критическая доля частиц, способная удерживать вещество в дальнем порядке связи, т.е. в виде кристалла; и эта критическая доля реализуется частицами, не выходящими из узлов кристаллической решетки ввиду недостаточной своей энергии. Другие же, сверхбарьерные частицы, способны перейти в междоузельное положение, создавая точечные дефекты и ослабляя дальний порядок связи.

Другими словами, в точке плавления создается наиболее дефектная равновесная решетка. В такой решетке каждая элементарная ячейка имеет занятые частицами узлы в примерном отношении к вакантным 0,63:0,37.

Это соотношение может быть осмысленно в нескольких аспектах. Во-первых, по необходимости простого большинства удерживающих, структурообразующих частиц в решетке по отношению к разрушающим ее. Во-вторых, по близости к пропорции золотого сечения $\sim 0,62:\sim 0,38$, характерной

для наиболее гармоничной взаимосвязи определяющей структурной и дополнительной к ней подгоночной хотизированной составляющих широкого класса систем и обоснованной с помощью нормированной информационной энтропии Шеннона [19]. Приближение к этой пропорции реализуется в так называемой возвратной числовой последовательности – числах Фибоначчи: 1,1,2,3,5,8,13..., в которых каждый последующий член равен сумме двух предыдущих, а отношение предыдущего числа к последующему все больше приближается к пропорции золотого сечения по закону затухающих колебаний: 1; 0,5; 0,67; 0,60; 0,625; 0,615 ... В-третьих, по геометрическим соображениям сохранения объемной конфигурации и связности решетки. На примере простейшей кубической решетки из 8 узлов вполне очевидно, что подобное сохранение возможно при числе частиц в решетке более 4 (находящихся только в одной грани), т.е. начиная с 5; и тогда в самой рыхлой кристаллической решетке доля занятых частицами узлов составит $5/8 = 0,625$, что соответствует и ряду Фибоначчи, и пропорции золотого сечения, и доле подбарьерных частиц, оцененной по средней энтропии плавления.

Не может быть случайной и близость энтропии плавления величине универсальной газовой постоянной, поскольку ее размерность совпадает и с размерностью теплоемкости и с размерностью энтропии. Связь R с теплоемкостью хорошо известна (например, $C_p - C_v = R$), а с энтропией в данном случае может быть истолкована как мольная мера хаотизации при плавлении. Между прочим, и в выражении $C_p - C_v = R$ превосходство теплоемкости при постоянном давлении над теплоемкостью при постоянном объеме связано именно с тем, что нагревание при постоянном давлении сопровождается расширением, т.е. дополнительной хаотизацией системы, в точности равной величине R .

Новое понимание плавления вполне согласуется с теорией твердого тела Эйнштейна, по которой разрушение решетки происходит тогда, когда средняя амплитуда колебаний частиц становится равной среднему расстоянию между ними. Оперирование средними величинами подразумевает подчине-

ние амплитуд колебаний и расстояний между частицами своим распределением, согласно которым всегда есть частицы, обладающие вышесредней амплитудой и находящиеся на вышесреднем расстоянии между собой при любой температуре. Колебательным же характером движения определяется виртуальность присутствия частиц с вышесредними величинами амплитуд и расстояний в узлах кристаллической решетки. В нашем случае для описания этого процесса используется более обобщенная характеристика – кинетическая энергия хаотического движения частиц, поэтому подобный подход может рассматриваться как соответствующий принципу дополненности. В комбинации с энтропией плавления этот подход позволяет количественно оценить состояние кристаллической решетки в точке плавления по доле виртуально вакантных и виртуально занятых в ней узлов, так как подбарьерные частицы также являются виртуальными ввиду участия в обменных соударениях.

Можно оценить и саму виртуальность решетки в этом состоянии. Так, если в кубической решетке 5 из 8 узлов должны быть занятыми, то это можно реализовать неповторяющимся числом сочетаний из 8 по 5:

$$C_8^5 = \frac{8!}{5!(8-5)!} = 56.$$

Именно столько различных конфигураций может принимать в среднем самая рыхлая кубическая решетка, оставаясь цельной и в то же время виртуальной и сохраняя возможность отражения рентгеновских лучей по виртуально устойчивым плоскостям. Тем самым и весь кристалл является виртуальным, хотя и четко видимым подобно радуге на небе.

При более низких температурах общая картина сохраняется с увеличением доли подбарьерных частиц и уменьшением надбарьерных в соответствии с формулами (6) и (7). Лишь при абсолютном нуле доля подбарьерных частиц становится равной единице при полном отсутствии надбарьерных, и вещество представляет собой идеальный кристалл. Имея в виду ответственность подбарьерных частиц за сохранение кристаллического состояния и их

виртуальность, мы назвали их *кристаллоподвижными* (crystal-mobile), а их доля обозначалась индексом *crm*:

$$P_{crm} = 1 - \exp[-\Delta H_m/(RT)]. \quad (11)$$

Важной особенностью распределения Больцмана, которую можно учесть при расчете доли хаотизированных частиц, является возможность строгого расчета запаса тепловой энергии при любой температуре как среднеинтегральной величины из ε_i (1). Эта величина равна kT , или в пересчете на моль RT . Но тогда по ней можно определить предельный запас кинетической энергии в точке плавления как RT_m . Это количество тепла присуще твердому веществу и жидкости при равновесном процессе плавление – кристаллизации, что выражается в равенстве их температур. Поэтому величину RT_m можно рассматривать как барьерную для перехода из одного состояния в другое. Подставив ее вместо ΔH_m в (11), получим

$$P_{crm} = 1 - \exp(-T_m/T), \quad (12)$$

а для точки плавления

$$P_{crm,m} = 1 - \exp(-T_m/T_m) = 1 - e^{-1} \cong 0,63, \quad (13)$$

т.е. точно то же, что и в (10) для случая учета энтропии плавления только по газовой постоянной. Возможно, это самая идеализированная модель плавления, но с ее помощью можно наиболее просто понять термодинамическую сущность процесса и роль кристаллоподвижных частиц при любой температуре в твердом, а затем жидком и газообразном состояниях.

Что касается надбарьерных частиц, то имея в виду переход вещества из твердого состояния не только в жидкое, но и в газообразное, их долю следует дифференцировать по преодолению и непреодолению теплового барьера кипения.

Аналогично барьеру RT_m его можно определить как RT_b , где T_b – температура кипения, а по смыслу – как запас тепловой энергии в точке кипения.

Так, доля надбарьерных по величине RT_b частиц составляет

$$P_{>} = \exp(-RT_b/RT) = \exp(-T_b/T) \quad (14)$$

и характеризует их содержание при любой температуре в любом состоянии вещества, так как согласно распределению Больцмана высокоэнергетические частицы способны существовать при любой температуре за исключением абсолютного нуля. Эти частицы не участвуют ни в дальнем, ни в ближнем порядках связи, виртуально выходя из узлов кристаллической решетки в междоузлия и создавая над твердым и жидким веществом равновесный с ними пар, чем подтверждается реальность их существования. Такие частицы названы нами пароподвижными (varog-mobile), а их доля обозначена как P_{vm} .

Наряду с кристаллоподвижными и пароподвижными частицами должны существовать частицы, энергия которых больше барьера плавления, но меньше – кипения, и которые по своему энергетическому смыслу должны отвечать за ближний бесструктурный (не дальний) порядок связи, присущий жидкостям. Поэтому они названы нами жидкоподвижными (liquid-mobile), а их доля определена по разности между единицей и долями P_{crm} (12) и P_{vm} (14):

$$P_{lqm} = 1 - P_{crm} - P_{vm} = \exp(-T_m/T) - \exp(-T_b/T). \quad (15)$$

Эти частицы вместе с другими должны присутствовать в каждом из состояний и участвовать в виртуальных обменных процессах. Но если для твердого вещества виртуальность кристаллоподвижных частиц не мешает сохранению и восприятию (через зрение и осязание) цельности кристаллической решетки, а виртуальность пароподвижных – образованию и экспериментальной регистрации равновесного с кристаллом пара (а также с помощью обоняния и зрения), то в чем выражается присутствие в твердом веществе виртуальных жидкоподвижных частиц?

К сожалению, нет непосредственного восприятия в твердом теле таких частиц. Возможно, именно поэтому единство трех ипостасей вещества в каждом из них не было очевидным и не стало предметом специального анализа. Но тем не менее есть такие свойства твердого вещества, которые могут быть наиболее просто объяснены присутствием именно жидкоподвижных частиц.

Жидкое в твердом. Во-первых, это пластичность. Она увеличивается с ростом температуры, как и доля жидкоподвижных частиц, и при температуре плавления тело не «вдруг» становится жидким, а благодаря постепенному увеличению доли жидкоподвижных частиц до критического соотношения с кристаллоподвижными. При этом запас тепловой энергии при любой температуре RT будет тем меньше, чем он дальше от барьерного в точке плавления RT_m , и для достижения этого барьера требуется дополнительный подвод энергии, например механической при пластической деформации, в количестве

$$E_{mec} = RT_m - RT = R(T_m - T). \quad (16)$$

Так как это выражение основано на равновесном распределении энергии, оно характеризует только минимально необходимую *полезную* энергию для перевода тела в жидкотекучее состояние. Поэтому формула (16) была использована впервые для расчета ранее не известного энергетического КПД пластической деформации с учетом ее полноты на примере работы девятиклетевого прокатного стана для получения медной катанки [5] с сопоставлением расчетных и фактических затрат энергии. При этом значения энергетического КПД оказались вполне реалистическими и дифференцированными по черновым и чистовым клетям в соответствии с характером их работы.

Понимаемая таким образом пластичность дает независимое объяснение и ползучести – свойству твердого тела под действием даже небольшой, но постоянной нагрузки вести себя подобно жидкости, что проявляется, например, в движении ледников.

Во-вторых, специальный анализ показал, что вплоть до температуры плавления доля жидкоподвижных частиц существенно больше доли пароподвижных, так что влияние первых из них является определяющим и может быть отнесено ко всем надбарьерным (не кристаллоподвижным) частицам согласно (4) как

$$P_{lqm} \cong e^{-\frac{\Delta H_m}{RT}}. \quad (17)$$

Эта формула идентична эмпирическому уравнению Шредера для мольной доли вещества в растворе, находящегося в равновесии с кристаллом. Следовательно, в раствор переходит и далее не возрастает по своей доле ровно столько вещества, сколько содержится его в кристалле в виде сверхбарьерных по ΔH_m частиц, главным образом, жидкоподвижных. Тем самым подтверждается предрасположенность кристалла к растворению, подобная готовности к испарению по содержанию в теле пароподвижных частиц. В обоих случаях необходимым условием для реализации этих процессов является наличие резервуара для выхода сверхбарьерных частиц из кристалла: вакуума или иного газа для пароподвижных и растворителя для жидкоподвижных.

Более сильным утверждением по предрасположенности кристалла к растворению и испарению будет допущение о присутствии в кристалле динамически неустойчивых зародышей газа и жидкости в виде микропузырьков и микрокапель. При этом имеются в виду чисто равновесные образования, не имеющие прямого отношения к кинетическим дефектам кристалла – дислокациям и др., которые фиксируются в результате процессов деформации. Сверхбарьерные неустойчивые микрочастицы, виртуальные по своей динамической природе, не могут быть зафиксированы непосредственно в кристалле и выдают свое присутствие лишь в создании помех, например, по интенсивности и ширине линий в спектрах.

В целом же по применению концепции хаотизированных частиц к твердому состоянию можно сделать вывод о вполне определенной взаимосвязи доли кристаллоподвижных частиц с сохранностью дальнего порядка связи в виртуальной кристаллической решетке вплоть до нарушения этой связи в точке плавления; доли жидкоподвижных частиц – с пластичностью и растворимостью; пароподвижных – с испаряемостью кристалла.

Не менее убедительные результаты получаются при анализе жидкого состояния вещества на основе учета особенных соотношений трех разновидностей хаотизированных частиц в этом состоянии.

Твердое в жидком. Прежде всего необходимо вспомнить блестящее обоснование Эйнштейном хаотического броуновского движения взвеси вполне видимой инородной частицы в жидкости на основе именно распределения Больцмана, что послужило впервые прямым доказательством присутствия высокоэнергичных частиц в этом состоянии, а также и вообще атомистического строения вещества; и важность этого доказательства была оценена присуждением Эйнштейну Нобелевской премии в том числе и по этому поводу.

С другой стороны, рентгеновские спектры жидкости, в особенности вблизи точки кристаллизации, указывали на вполне различные отражения от плоскостей каких-то кристаллоподобных образований, создающих своеобразную радуку гамма-квантов в жидкости. Очевидно, в этом случае речь может идти только о низкоэнергетических частицах, скомбинированных в ассоциаты, названные динамически неустойчивыми зародышами твердой фазы, или по-современному – кластерами.

Все это с точки зрения концепции хаотизированных частиц означает оправданность использования понятий о кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частицах и их долевых соотношениях для описания свойств жидкости.

Особенностью жидкоподвижных частиц в сравнении с кристаллоподвижными и пароподвижными, из которых доля первых в полном температурном диапазоне, от нуля до бесконечности, изменяется от 1 до 0, а вторых – от 0 до 1, состоит в том, что, будучи определяемой по разности между единицей и суммой долей кристаллоподвижных и пароподвижных частиц, согласно (15), доля жидкоподвижных изменяется от нуля до нуля, проходя через некоторый максимум. Его положение находится аналитически по (15) и соответствует температуре

$$T_{lqm,max} = (T_b - T_m) / \ln(T_b / T_m), \quad (18)$$

которая относится примерно к середине температурного диапазона существования жидкости. При этом в среднем отношение доли кристаллоподвиж-

ных частиц к сумме жидкоподвижных и пароподвижных составляет 1:1, точно так же, как отношение между собой двух последних сортов частиц. При этом доля кристаллоподвижных частиц остается больше каждой из долей других частиц вплоть до точки кипения, где все эти доли становятся примерно равными, а энтропия их виртуального смешения – максимальной и близкой к величине универсальной газовой постоянной. Этим дополнительно обосновывается природа состояния кипения как отвечающая наиболее хаотизированному взаимодействию трех энергетических и по связности разных сортов частиц.

Преобладание кристаллоподвижных частиц в жидком состоянии требует объяснения, и здесь сразу же возникает вопрос: а в каком виде они там находятся?

Будучи низкоэнергетическими, они должны быть в той или иной степени ассоциированы, и в силу постоянных соударений со всеми остальными частицами и между собой подчиняться какому-то виртуальному распределению по числу входящих в них частиц, т.е. быть одно-, двух-, трех- и n -частичными кластерами.

Это распределение было найдено нами двумя независимыми математическими и термодинамическими методами и выразилось как

$$P_{crm,n} = P_{crm}^n (1 - P_{crm}), \quad (19)$$

где $P_{crm,n}$ – доля кластеров из n частиц, включая одночастичные (мономерные), при это сумма долей всех кластеров должна быть равной P_{crm} , необходимой при любой температуре по (11) или более унифицированно и усредненно по (12).

Из формулы (19) следует довольно резкое уменьшение доли кластеров по мере увеличения в них числа кристаллоподвижных частиц и на этой основе – избыток мономеров против остальных ассоциатов. Следовательно, преобладание доли кристаллоподвижных частиц в жидкости не обязательно связано с преобладанием доли ассоциированных частиц, так что общая доля

свободных (не ассоциированных) частиц может быть подавляющей. Аналитически найдено и среднеинтегральное число частиц в кластере

$$\bar{n} = 1 - 1/\ln P_{crm}. \quad (20)$$

Так, для кремния при температуре плавления $\bar{n} = 35$, а при температуре кипения – 6, для германия – соответственно 25 и 4, для олова – 5,9 и 1,8, для свинца – 3,1 и 1,7. Здесь в пределах подгруппы получается довольно яркое изменение ассоциированности кластеров из кристаллоподвижных частиц от неметаллов к металлам с закономерным изменением делокализованности связей от ковалентной к металлической.

С точки зрения восприимчивости к отражению рентгеновских лучей можно полагать, что объемную конфигурацию виртуальные кластеры способны образовывать, начиная с минимального числа частиц, равного четырем, как у тетраэдра. Аналитически строго можно просчитать и эту возможность на основе формулы

$$P_{crm, n \rightarrow \infty} = P_{crm}^n, \quad (21)$$

где $P_{crm, n \rightarrow \infty}$ – суммарная доля кластеров, начиная с n -частичных, в рассматриваемом случае с 4-частичных.

Тогда для кремния в точке кристаллизации эта доля составит 0,889 (88,9 %), а в точке кипения – 0,446 (44,6 %), для германия – 84,6 и 25,4 %, для олова – 43,9 и 0,65 %, для свинца – 14,4 и 0,38 %.

Этими примерами иллюстрируется возможность получения рентгеновских спектров вблизи точек кристаллизации, причем более четких у неметаллов, чем у металлов, и резкое уменьшение этой возможности вблизи точек кипения, что и подтверждается практикой подобных измерений с обычной чувствительностью по содержанию определяемых фаз 5–10 %. Конечно, при этом нужно учитывать и характер ассоциаций, не только объемных, но и сетевых, цепочечных и т.п., которые существенно уменьшают возможности спектроскопии, но в данном случае принципиально важно установить не

только качественную, но и количественную основу подобной возможности в соответствии с концепцией хаотизированных частиц.

Качественное и полуколичественное согласие с подобными расчетами для других веществ имеют данные квантовохимических и акустических исследований расплавов по определению размеров ассоциатов от одноатомных до почти зародышевых с временем жизни, значительно превышающим обратную частоту тепловых колебаний атомов [20]. Ведущая роль кристаллоподвижных частиц должна проявляться в общих свойствах жидкости, среди которых наибольшее теоретическое и практическое значение имеет вязкость, в особенности ее температурная зависимость в широком диапазоне температур вплоть до точки кипения, где экспериментальное определение этого свойства весьма затруднительно для ряда высококипящих веществ.

Если полагать, что динамика изменения вязкости жидкости определяется долей кристаллоподвижных частиц, которая, как и вязкость, уменьшается с повышением температуры, то из нормированного (безразмерного) равенства этих величин выводится простая зависимость

$$\nu = \nu_r T_r / T, \quad (23)$$

где ν_r и T_r – реперные значения вязкости и температуры, отнесенные к любой надежно определенной экспериментальной точке.

Разжижающее действие жидкоподвижных частиц учитывается дополнительной нормировкой (23) зависимостью (15)

$$\nu_2 = \frac{\nu_r T_r [\exp(-T_m / T_r) - \exp(-T_b / T_r)]}{T [\exp(-T_m / T) - \exp(-T_b / T)]}, \quad (24)$$

а еще более сильное влияние с учетом и пароподвижных частиц, присутствующих в жидкости в виде виртуальных субмикрпузырьков, уравнением

$$\nu_3 = \frac{\nu_r T_r}{T} \exp\left(\frac{T_m}{T} - \frac{T_m}{T_r}\right). \quad (25)$$

Эти три модели были проверены на справочных данных для металлов [21], а их адекватная избирательная применимость к тем или иным группам периодической системы была обоснована закономерной связью с потенциалами

ионизации металлов. Тем самым предложенные полуэмпирические модели вязкости могут считаться выгодно отличимыми от чисто подгоночных статистических уравнений, с одной стороны, и от строго фундаментальных, но, к сожалению, крайне фрагментарных и потому сильно отклоняющихся от опытных данных – с другой [21]. К полуэмпирическим зависимостям относится и широко известное уравнение Френкеля, близкое по смыслу с предлагаемыми зависимостями (по преодолению некоторого энергетического барьера), однако адекватному только в очень узких температурных интервалах в отличие от (23)–(25), проверенных в полном диапазоне жидкого состояния.

Испаряемость твердого и жидкого. Аналогичная полуэмпирическая зависимость получена для равновесного давления пара при отождествлении нормированной по температуре и теплоте кипения доли пароподвижных частиц с нормированной по стандартному атмосферному давлению упругостью пара на основе причинной связи между долей пароподвижных частиц (сверхбарьерных по ΔH_b) и равновесным давлением при любой температуре. В результате получено уравнение

$$p = 101325 \exp \frac{\Delta H_b (1 - T_b/T)}{RT_b} \text{ Па, (26)}$$

которое оказалось применимым для прямого расчета температурной зависимости давления пара при надежно определенных ΔH_b и T_b (как правило, справочных), но самое главное – впервые для взаимного согласования и определения одной через другую трех взаимосвязанных величин – T_b , ΔH_b и $p = f(T)$.

Уравнение (26) в логарифмической форме сводится к известному виду (с переводом Па в атм):

$$\ln p = -\frac{\Delta H_b}{RT} + \frac{\Delta H_b}{RT_b} = -\frac{A}{T} + B, \text{ (27)}$$

с тем, однако, отличием, что, во-первых, постоянство B обеспечивается по правилу Пикте-Трутона ($\Delta H_b/T_b \approx \text{const}$); во-вторых, здесь используются величины ΔH_b и T_b , независимо определяемые на специальных приборах (дери-

ватографах и калориметрах); в-третьих, выбор реперной точки – атмосферного давления основан на его уникальности для земных условий, где наиболее гармонично сосуществуют три агрегатных состояния вещества, а точка кипения находится в оптимальном отношении с критической точкой, $T_b/T_c \approx 0,6$. Последнее позволяет наиболее равномерно описывать всю область жидкого состояния в сравнении с другими зависимостями типа (27), где реперная точка, как правило, смещена в область более низких температур, доступных для проведения экспериментов по давлению пара, но более сильно искажающих фундаментальную зависимость $p = f(T)$ при экстраполяции в точку кипения, а тем более в критическую точку.

Предел хаотизации. Поведение хаотизированных частиц в газообразном состоянии вещества определяется в основном долей пароподвижных частиц, хотя кристаллоподвижные и жидкоподвижные в своих долях способствуют появлению виртуальных зародышей твердой и жидкой фаз – субмикросталлов и субмикрокапель. Именно они служат резервуаром для начала конденсации при понижении температуры до «точки росы», что широко наблюдается в природе и используется в технике.

В пределе, при бесконечно высокой температуре присутствуют только пароподвижные частицы (в приближении бесструктурного идеального газа), как это следует из модели для P_{vm} (14). При этом в соответствии с распределением Больцмана (1) происходит абсолютно равное заселение энергетических уровней, причем так, что каждая частица обладает своим уровнем энергии и частицы становятся полностью различимыми.

В этом состоит информационное вырождение термодинамической системы и ее энтропия, а стало быть и хаотизация, согласно (2) становятся максимальными для конечного числа частиц, как это получается и по информационной энтропии Шеннона при сведении ее к предельному случаю Хартли. Так, для моля любого вещества $p_i = 1/N_A$ (N_A – число Авогадро) и с переходом к физической размерности получаем по (2) результат

$$S_{\max} = kN_A \ln N_A = R \ln N_A = 455,251 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}). \quad (28)$$

Найденное значение S_{\max} комбинируется только из физических констант и само является новой физической константой [22]. Она использована в каче-

стве верхнего предела при уточнении известных температурных зависимостей энтропии и связанных с ней функций – теплоемкости, энтальпии и энергии Гиббса [23–25]. Тем самым концепция хаотизированных частиц получила дополнительное фундаментальное подтверждение.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Концепцией хаотизированных частиц устанавливается виртуальное присутствие жидкой и газообразной фаз в твердом состоянии вещества; твердой и газообразной – в жидком; твердой и жидкой – в газообразном, в виде постоянно обменивающихся энергией частиц (атомов, ионов, молекул), различающихся только по преодолению или непреодолению ими тепловых барьеров плавления и кипения.
2. Виртуальность, взаимопревращаемость кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц затрудняет их изолированную детекцию, которая в принципе может быть осуществлена приборами с частотой регистрации, большей, чем частота парных соударений, и с разрешением на атомно-молекулярном уровне. Свойства этих частиц проявляются только статистически в прямом подчинении распределению Больцмана по кинетической энергии хаотического теплового движения.
3. Подобно обобщающей и усредняющей функции этого распределения – энтропии, не измеряемой непосредственно, а только вычисляемой, три класса хаотизированных частиц также отображают каждое из агрегатных состояний по его неопределенности, но более детально, служа дополнением к энтропии, ее расшифровкой.
4. Эта детализация позволяет трактовать пластичность и растворимость твердых тел, вязкость жидкостей, испаряемость конденсированных веществ и предельную хаотизацию с единых позиций по степени неопределенности каждого состояния на наноразмерном уровне виртуального присутствия трех классов частиц в зависимости от их вполне определенного и вычисляемого соотношения при любой температуре в любом агрегатном состоянии.

5. Рассмотрение трех состояний вещества с единых позиций по неопределенности может быть основой для создания единой теории этих состояний с дополнением ее структурными представлениями, углубляющими общую теорию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М.* Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и газообразного состояний вещества // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2004. № 3(35). С. 53-67.
2. *Нурмагамбетова А.М., Малышев В.П., Мамяченков С.В.* Энергетические аспекты распределения Больцмана // Вестник УГТУ-УПИ. 2004. № 5(35). С. 215-218.
3. *Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М.* Хаотизированные частицы в твердом, жидком и газообразном состояниях веществ // Матер. 4 межд. научн. конф. «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». Караганда, 2004. С. 124-126.
4. *Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М., Абдрахманов Б.Т.* О соотношении кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных частиц в точках кристаллизации // Сб. тезисов межд. научн. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации». Иваново, 2004. С. 97.
5. *Малышев В.П., Абдрахманов Б.Т., Нурмагамбетова А.М.* Плавкость и пластичность металлов. М.: Научный мир, 2004. 148 с.
6. *Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М., Бектурганов Н.С., Сулейменов Т., Абдрахманов Б.Т.* Вероятность образования кластеров в жидких металлах по концепции хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. 2004. № 6. С. 38-47.
7. *Малышев В.П., Нурмагамбетова А.М.* Вязкость жидких металлов в отображении концепцией хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. 2004. № 6. С. 81-90.

8. *Malyshev V.P., Nurmagambetova A.M.* United interpretation of aggregate substance conditions by degree of its chaotization // Eurasian Physical technical journal. 2004. V. 1, N 2. P. 10-14.
9. *Мальшиев В.П., Нурмагамбетова А.М.* Зависимость вязкости расплавов от температуры на основе концепции хаотизированных частиц // Тез. докл. XV межд. конф. по хим. термодинамике в России. М., 2005. Т. 1. С. 197.
10. *Мальшиев В.П., Нурмагамбетова А.М.* Единая трактовка агрегатных состояний вещества по степени их хаотизации // Тяжелое машиностроение. 2005. № 9. С. 38-40.
11. *Мальшиев В.П., Нурмагамбетова А.М.* Энтропийно-информационные инварианты устойчивости в точках плавления и кипения металлов // Автоматика-информатика. 2004. № 1-2 (14-15). С. 14-20.
12. *Мальшиев В.П., Нурмагамбетова А.М.* Согласование данных по давлению пара, температуре и теплоте кипения на основе концепции хаотизированных частиц // Комплексное использование минерального сырья. 2005. № 3. С. 37-43.
13. *Нурмагамбетова А.М., Мальшиев В.П.* Расчетная зависимость давления пара от температуры на основе нормированного распределения Больцмана // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2005. № 4(40). С. 123-129.
14. *Мальшиев В.П.* Конструктивная роль хаотизированных частиц в строении и свойствах сложных систем и простых веществ // Тр. межд. конф. «Металлургия XXI века – состояние и стратегия развития». Алматы, 2006. С. 81-96.
15. *Мальшиев В.П.* Конструктивная роль неопределенности в химии и жизни // Мат-лы XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвященного 100-летию менделеевских съездов. М., 2007. С. 324. (Полная публикация в журнале «Энциклопедия инженера-химика». 2008. № 7. С. 2-8; № 8. С. 9-17; № 9. С. 2-14).
16. *Malyshev V.P., Nurmagambetova A.M.* Predisposition of metals to deformation // Deformation & Fracture of Materials and Nanomaterials – DFMN 2007 /

- Book of articles, ed. by O.A. Bannykh et. al. Moscow: Interkontakt Nauka, 2007. P. 91-93.
17. *Мальшев В.П., Турдукожаева А.М.* Закономерности кристаллизации кластеров в жидкости // Труды VI межд. Беремжановского съезда по химии и химической технологии. Караганда, 2008. С. 465-469.
 18. *Больцман Л.* Избранные труды. Молекулярно-кинетическая теория газов. Термодинамика. Статистическая механика. Теория излучения. общие вопросы физики. М.: Наука, 1984. 590 с.
 19. *Сороко Э.М.* Структурная гармония систем. Минск: Наука и техника, 1984. 264 с.
 20. *Бектурганов Н.С., Сулейменов Т.* Экспериментальные и теоретические методы исследования неупорядоченных систем / Под ред. В. П. Мальшева. Караганда, 2003. 196 с.
 21. *Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф.* Исследование вязкости жидких металлов. М.: Наука, 1983. 243 с.
 22. *Мальшев В.П.* Основы термодинамики вещества при бесконечно высокой температуре. Алма-Ата: Наука, 1986. 64 с.
 23. *Мальшев В.П., Бисенбаева Ш.А., Мулдахметов З.М.* Об информационном вырождении термодинамической системы при изобарическом нагревании до бесконечно высокой температуры // ДАН СССР. 1991. Т. 318, № 2. С. 368-371.
 24. *Malyshev V.P., Kuspekova Sh.A., Nurmagambetova A.M.* Thermodynamics of matter at infinite high temperature // 5th World Congress of Theoretically Oriented Chemists "WATOC'99". London, 1999. P. 222.
 25. *Турдукожаева А.М.* Применение распределения Больцмана и информационной энтропии Шеннона к анализу твердого, жидкого и газообразного состояний вещества (на примере металлов): Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Караганда: ХМИ, 2008. 32 с.