

Ю.К. Товбин

**Основы химической термодинамики
неоднородных систем**

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2024

УДК 541.12+536.75
ББК 24.5
Т50

Рецензенты

А.С. Алиханян – зав. лаб. ИОНХ РАН, д.х.н.

А.К. Буряк – директор ИФХЭ РАН, чл.- корр. РАН, д.х.н.

И.А. Успенская – зав. лаб. химфак МГУ, д.х.н.

Т50 Товбин Ю.К.

Основы химической термодинамики неоднородных систем

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2024. — 460 с. ISBN 978-5-94836-697-5

Понятие о неоднородных системах, в дополнение к понятию о гетерогенных системах, возникает при отклонениях свойств внутри однородных макро-фаз, когда масштаб неоднородностей становится меньше нижнего размера области применимости термодинамики, определяемого как размер, ниже которого становятся важными учет дискретности вещества и размерные флуктуации. Неоднородные системы появляются за счет присутствия границ раздела фаз, внешних сил или неравновесности состояния системы. В ходе развития классической термодинамики малых систем для диапазона размеров от одного до 100 нм методами статистической термодинамики было выявлено главное противоречие между квазистатическим процессом, который является основным процессом, обсуждаемым в равновесной теории фазовых переходов, и существующими экспериментальными данными по временам релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы.

Монография освещает новые разработки в классической и статистической термодинамиках, указывающие на необходимость вернуться к исходной трактовке второго начала термодинамики, сформулированного Клаузиусом, в отличие от его предельной формы, постулированной Гиббсом. Цель монографии – изложение методов расчета термодинамических функций неоднородных систем, включая важнейшую поверхностную характеристику – поверхностное натяжение, методами статистической термодинамики. Книга отражает линию о неразрывной связи равновесных и неравновесных термодинамик и дает взаимосвязь вкладов от малых неоднородных подсистем в термодинамические функции системы макроскопического размера.

Общность основ равновесной и неравновесной термодинамик заключена не только в использовании концепции локального равновесия, но и явным образом демонстрируется в ходе последовательного построения уравнений равновесия с позиций предельного перехода от неравновесного состояния к полному равновесному состоянию системы (по логике Клаузиуса). Такая логика излагается впервые, так как исторически Клаузиус обсуждал только однородные системы с одним веществом. Все охватывающие достижения термодинамики были связаны с разработкой Гиббсом теории гетерофазных систем и их поверхностей для многокомпонентных систем. Микроскопические подходы охватывают все области приложений термодинамики, как у Гиббса, но с позиции взаимосвязи равновесных и неравновесных термодинамик, как у Клаузиуса.

Монография имеет междисциплинарный характер. Книга предназначена для специалистов в области физической химии, статистической термодинамики, физики поверхностных явлений и фазовых переходов, кинетической теории в конденсированных фазах и гидродинамики, механики твердых тел и технологов, занимающихся созданием новых материалов, а также для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

УДК 541.12+536.75
ББК 24.5

© Товбин Ю.К., 2024

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2024

ISBN 978-5-94836-697-5

Содержание

Предисловие	7
Список литературы	14
Глава 1. Основы термодинамики и идеальные системы	15
1. Неоднородные системы	15
2. Термодинамические параметры состояния	20
3. Термодинамические процессы	24
4. Основные положения равновесной термодинамики	26
5. Начала термодинамики	26
6. Второе начало термодинамики Клаузиуса и Гиббса	31
7. Проблемы термодинамики Гиббса	33
8. Основные положения неравновесной термодинамики	36
9. Уравнения неравновесной термодинамики	39
10. Самосогласование описания равновесия и динамики в идеальных системах	43
11. Идеальный газ и неравновесная статистическая термодинамика	47
12. Неоднородные идеальные системы	51
Список литературы	57
Глава 2. Следствия из уточнений концепции Клаузиуса	62
13. Локальный уровень самосогласованности описания кинетики и равновесия	63
14. Общность локального объема dV для самосогласованного описания кинетики и равновесия	65
15. Средние самосогласованные скорости стадий в неидеальных системах	67
16. Релаксация системы в однородной фазе без гравитации	71
17. Релаксация системы в однородной фазе в поле гравитации	74
18. Релаксация двухфазной системы в отсутствие поля гравитации	78
19. Релаксация двухфазной системы в поле гравитации	81
20. Анализ вывода условий расслаивания в поле гравитации Гиббса	84
21. Релаксация двухфазной системы в общем поле поверхностных и гравитационных сил	87
22. Термодинамика и деформированные состояния твердых тел	89
23. Безмодельность термодинамики и геометрические связи	95
Список литературы	99
Глава 3. Неидеальные системы	101
24. Модель решеточного газа	102
25. Неоднородные неидеальные системы	109
26. Кинетические уравнения в конденсированной фазе	112
27. Одноузельные элементарные стадии	116
28. Двухузельные элементарные стадии	122

29. Самосогласованность описания равновесия и кинетики взаимодействующих частиц в неоднородной системе	129
30. Молекулярно-кинетическая теория плотных фаз и времена релаксации	133
31. Термодинамические функции неидеальных неоднородных систем	137
Список литературы	139
Глава 4. Поверхностное натяжение границы раздела двухфазных систем.	141
32. Термодинамические величины поверхностного слоя	142
33. Концентрационный профиль плоских и искривленных границ	147
34. Условия на концентрационный профиль границы	151
35. Свободная энергия переходной области границы раздела двух фаз.	154
36. Поверхностное натяжение	157
37. Положение разделяющей поверхности	159
38. Численный анализ выражения термодинамического определения ПН	160
39. Анализ неоднозначности термодинамических определений ПН	163
40. Границы фаз двухкомпонентных систем.	166
41. Является ли размер малой фазы ее термодинамическим параметром?.	170
42. Критерий размерной зависимости ПН в метастабильных каплях	178
Список литературы	181
Глава 5. Твердофазные системы	183
43. Равновесное состояние твердого тела.	184
44. Учет внутренних и внешних деформаций в объеме и на границе	191
45. Адсорбционная деформация	200
46. Учет упорядоченности компонентов смесей в объеме и на границах раздела фаз.	212
47. Ограниченный домен упорядоченного твердого тела $A_{0,5}B_{0,5}$	219
48. Твердые сегнетоэлектрики типа «порядок — беспорядок»	222
49. Поверхностные и размерные зависимости сегнетоэлектриков типа смещения	228
50. Механические модули неоднородных твердых систем.	232
Список литературы	235
Глава 6. Трехагрегатные пористые системы	241
51. Трехагрегатное уравнение состояния в МРГ.	241
52. Методика расчета поверхностного натяжения менисков «пар — жидкость» в пористых телах.	245
53. Расслаивание флюида в щелевидной поре	250
54. Три вида двухфазных поверхностных натяжений расслаивающихся пара и жидкости внутри щелевидной поры	260
55. Три вида двухфазных поверхностных натяжений расслаивающихся пара и жидкости внутри щелевидной поры с шероховатыми стенками	265
56. Влияние величины ограниченности объема системы на поверхностные натяжения в системе «пар — жидкость — твердое»	271

57. Молекулярные распределения в расслаивающейся системе «пар — жидкость» внутри цилиндрических пор на трех границах раздела фаз	277
Список литературы	283
Глава 7. Многочастичные параметры МРГ	287
58. Ассоциативная модель флюида	287
59. Корреляционные функции модели ассоциатов	292
60. Кинетические уравнения в модели ассоциатов	296
61. Скорости одноузельных элементарных стадий и их самосогласованность	300
62. Скорости двухузельных элементарных стадий и их самосогласованность	303
63. Равновесные связи корреляторов в модели ассоциатов	307
64. Простейшие примеры расчета в МРГ с модифицированными параметрами	310
65. Замыкание многочастичных корреляторов в модели ассоциатов	316
66. Перспектива использования модели ассоциатов	321
Список литературы	324
Глава 8. Методы расчета термодинамических функций	327
67. Учет колебаний в трехагрегатных системах	328
68. Методы статистической термодинамики для расчета равновесных характеристик	331
69. Проблема расчета термодинамических функций конденсированных фаз	334
70. Проблемы расчета поверхностного натяжения парожидкостной системы	338
71. Необходимые условия расчета термодинамических функций в модели ассоциатов	341
72. Метод модельной свободной энергии	341
Список литературы	343
Заключение	348
Список литературы	355
Приложения	
Приложение 1. Константы скоростей элементарных стадий	357
Приложение 2. Адсорбционные системы	361
Приложение 3. Условия расслаивания парожидкостной системы в поле гравитации	364
Приложение 4. Гамильтониан решеточной неоднородной неидеальной системы	367
Приложение 5. Кластерный подход	371
Приложение 6. Некорректность использования коэффициентов активностей в кинетике	378
Приложение 7. Понижение размерности системы уравнений в КХП	382
Приложение 8. Компоненты смесей разных размеров	386
Приложение 9. Второе начало термодинамики и производство энтропии	391
Приложение 10. Следствие из учета времен релаксаций для термодинамики	395
Приложение 11. Метастабильные капли	398
Приложение 12. Подход Хилла к малым системам и неравновесность малых кристаллов	402



Приложение 13. Движения молекул внутри ячеек МРГ	410
Приложение 14. Твердые сегнетоэлектрики типа смещения	420
Приложение 15. Мягкая решетка адсорбата в щелевидной поре	433
Приложение 16. Непрямые корреляции	440
Список основных обозначений	453
Предметный указатель	457

Предисловие

Классическая равновесная термодинамика предназначена для описания экспериментальных данных макроскопических однородных систем (Клаузиус [1]), а также для макроскопических неоднородных (гетерогенных) систем (Гиббс [2]). Гетерогенные системы могут состоять из множества областей разных фаз разного размера. Понятие о неоднородных системах, в дополнение к понятию о гетерогенных системах, возникает при отклонениях свойств внутри однородных макрофаз, когда масштаб неоднородностей R становится меньше нижнего размера области применимости термодинамики R_l ($R < R_l$), определяемого как размер, ниже которого становятся важными учет дискретности вещества и размерные флуктуации. Неоднородные системы появляются за счет присутствия границ раздела фаз, внешних сил или неравновесности состояния систем [3].

Можно выделить три основные ситуации с присутствием неоднородных областей внутри рассматриваемых объемов системы в зависимости от их размера.

1. Полное равновесие в системе, состоящей из двух сосуществующих макрофаз с границей раздела. Область, относящаяся к границе фаз, является неоднородной. В ней реализуется переменная плотность компонентов в переходной области границы при фазовом переходе первого рода. Для макрофаз эта область практически не дает вклада в термодинамические функции всей системы, поэтому этим вкладом можно пренебречь. По мере уменьшения размера одной из фаз доля вклада границы увеличивается и при очень малых размерах фазы, вклад границы в термодинамические функции системы становится сопоставимым со вкладом объемной части малого тела. При уменьшении размеров всех фаз системы поверхностный вклад становится существенным для термодинамических функций системы.

2. Полное равновесие в системе, состоящей из двух контактирующих фаз, когда фазы плохо растворимы друг в друге или полностью несмешивающиеся. Наибольшее разнообразие возникающих вариантов неоднородных распределений компонентов мобильной фазы (пара или жидкости) реализуется вблизи твердого тела (в поле поверхностного потенциала), которое может иметь многочисленные виды структур шероховатости и химических неоднородностей. В этих ситуациях речь идет о приповерхностных областях твердого тела в пределах радиуса потенциала его взаимодействия с молекулами мобильной фазы. Если твердое тело играет роль стенки, ограничивающей объем системы и не участвующей в диффузионном перераспределении компонентов, то в этом случае говорят о влиянии внешних поверхностных полей на неоднородные состояния мобильной подсистемы вблизи этого тела. Вклад областей с неоднородными приповерхностными распределениями компонентов в термодинамические функции зависит от общего объема системы и степени развитости поверхности.

3. Неоднородное состояние системы, отличающееся от состояния полного равновесия, которое в ходе диффузионного перемешивания компонентов реализуется при стремлении системы к полному равновесию. В этом случае говорят о заторможенности движения молекул системы на данном временном интервале по сравнению с полным временем релаксации. Термодинамические функции системы являются функциями времени, зависящими от эволюции молекулярных распределений.

Пункты 1 и 2 относятся к разным типам границ между соседними фазами, которые могут иметь разную степень дисперсности. Пункт 3 отражает неравновесное состояние системы, как в объемной фазе, так и вблизи границ раздела фаз. В подавляющем числе ситуаций твердое тело находится в неравновесном состоянии из-за диффузионных торможений (причем его состояние слабо меняется в ходе установления равновесия между паром и жидкостью). Однако анализ условий расслаивания малых двухфазных систем [3] указал на связь с характеристиками неравновесных процессов, т.к. было выявлено, что для корректного описания *равновесных* характеристик искривленных границ раздела малых тел необходимо учитывать различия во временах релаксации процессов переноса импульса и массы. При отказе от использования экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса и массы термодинамическое описание малых систем приводит к появлению нефизических метастабильных состояний [2], противоречащих условию химического равновесия системы.

Общим для этих трех ситуаций является тот факт, что они присутствуют в самых разных дисперсных фазах, а большая роль границ в этих системах выводит их в класс систем с сильно развитой поверхностью, для которых классическая термодинамика [2] приводит к некорректным трактовкам [3]. Особенно наглядно это проявилось на примере обнаружения равновесных капель жидкости в паровой фазе методами статистической термодинамики [3]. Понятие «равновесная капля» включает в себя наличие строгого равновесия между окружающим паром и жидкой каплей с позиции полного фазового равновесия, заключающегося в реализации трехчастных равновесий: механического, теплового и химического. Для фазового равновесия макроскопических фаз эти условия были получены Гиббсом [2]. Т.е. в равновесных каплях в изотермических условиях ($T = \text{const}$) реализуются равенство внутренних давлений пара и жидкости $P_\alpha = P_\beta$, а также равенство химических потенциалов $\mu_\alpha = \mu_\beta$ (здесь α и β символы соседних фаз). Равновесные капли качественно отличаются от традиционных метастабильных капель, в которых имеет место разрыв внутренних давлений между паром и жидкостью $P_\alpha = P_\beta + 2\sigma/R$, за счет наличия границы раздела фаз с поверхностным натяжением σ для сферических капель с радиусом R . Равновесные капли запрещены в классической термодинамике [2,4]. Они были обнаружены в ходе анализа множественности существующих определений для поверхностного натяжения [4] на предмет согласования их с системой уравнений в модели решеточного газа (МРГ) для искривленной границы раздел фаз. Причем в термодинамике указывалось [4], что все существующие определения для поверхностного натяжения эквивалентны (хотя последующие расчеты в МРГ

показали, что разные определения дают разные числовые значения поверхностного натяжения [3]). Иными словами, обнаружение равновесных капель указало на принципиальную ошибку в классической термодинамике для поверхностных явлений и малых систем и для построенных на ее основе статистических теорий искривленных поверхностей.

Позже было выяснено [3], что эта ошибка связана с нарушением использования экспериментальных данных о временах релаксации процессов переноса импульса τ_p и массы τ_μ . В общем случае всегда выполняются следующие соотношения между экспериментально измеренными временами релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы: $\tau_p \ll \tau_T \ll \tau_\mu$. Тогда как в классической и статистической термодинамиках для искривленных границ раздела везде неявно используется допущение о $\tau_p \gg \tau_\mu$. Переход на корректное соотношение времен релаксаций $\tau_p \ll \tau_\mu$ привел к уточнению целого ряда результатов классической термодинамики [5].

Напомним, что термодинамика представляет собой безмодельную область науки и информация в ней не зависит от каких-либо микроскопических построений. Любые модельные представления о системе выводят ее из области строгого использования термодинамики и переводят в область модельных построений, которые могут быть очень грубыми и представляться как безмодельные. Именно это и произошло с искривленной границей раздела фаз (в частности, со сферическими каплями — см. ниже главу 2). Простота геометрических связей ассоциировалась с их безмодельной природой.

Сама термодинамика представляет собой первое и второе начала, как обобщение всего опыта экспериментов и из которых следуют различные математические выражения термодинамических потенциалов и соотношения для первых и вторых производных от этих потенциалов. Все эти выражения есть следствие разработанных ранее ряда разделов дифференциального и интегрального исчисления. На долю экспериментатора выпадает правильный выбор термодинамических переменных в изучаемой системе (эти переменные строго связаны с термодинамическими ансамблями — они стандартизованы). По сути, термодинамика есть корректный способ обработки экспериментальных данных, позволяющий извлечь максимум информации из конкретных измерений. Поэтому любые дополнительные допущения к свойствам системы вне существующих термодинамических потенциалов со своими переменными являются «модельными», и корректность применения к ним термодинамических построений должна контролироваться разными существующими способами. В том числе и методами статистической термодинамики, которая сегодня вышла на уровень общности по областям приложений, соизмеримый с общностью приложений строго термодинамических подходов.

Статистическая термодинамика является единственным инструментом для объяснения имеющихся противоречий в существующей термодинамике при ее формальном применении к неоднородным системам, и она позволяет сформулировать способы исправления этих противоречий своими методами. Такая возможность позволяет получить интерпретацию экспериментальных измерений на основе статистической физики.

Цель монографии — изложение методов расчета термодинамических функций неоднородных систем методами статистической термодинамики для равновесных и неравновесных процессов. Среди них важнейшая поверхностная характеристика — поверхностное натяжение, которая традиционно рассчитывается на основе избыточной свободной энергии двухфазной системы [2—4]. В свою очередь, расчет свободной энергии до настоящего времени также остается актуальной проблемой статистической физики, которая во многом определяет возможности использования своих разных методов в многофазных системах. Для многих практических ситуаций важна роль размерного фактора, определяющего изменения термодинамических функций, как функции размера малых тел.

Данная книга продолжает описание взаимосвязи малых неоднородных подсистем в общий ансамбль систем макроскопического размера, начатое в работе [3] для малых изолированных систем. С другой стороны, новая книга продолжает линию о неразрывной связи равновесных и неравновесных термодинамик [6]. Общность основ равновесной и неравновесной термодинамик заключена не только в использовании концепции локального равновесия, но и явным образом демонстрируется в ходе последовательного построения уравнений равновесия с позиций предельного перехода от неравновесного состояния к полному равновесному состоянию системы (по логике Клаузиуса [1]). Такая логика излагается впервые, так как исторически Клаузиус обсуждал только однородные системы с одним веществом. Всеохватывающие достижения термодинамики были связаны с разработкой Гиббсом теории гетерофазных систем и их поверхностей для многокомпонентных систем [2]. Настоящее изложение микроскопического подхода относится ко всем областям приложений термодинамики, как у Гиббса, но с позиции взаимосвязи равновесных и неравновесных термодинамик, как у Клаузиуса.

Достаточно последовательный вывод выражений равновесной термодинамики из кинетических уравнений неравновесной термодинамики можно выполнить для ряда упрощенных ситуаций, отвечающих уровню используемых молекулярных моделей. Это относится как к хорошо известному закону действующих масс для идеальных систем, так и для неидеальных систем в рамках МРГ. Анализ этих двух видов моделей позволяет сформулировать путь построения более точных молекулярных моделей, сохраняющих общность термодинамики. Область обсуждений неоднородных систем ограничена приложениями к химической термодинамике, связанной с перераспределением массы в ходе фазовых переходов и химических превращений.

Монография состоит из 8 глав и 16 приложений.

В первой главе обсуждаются примеры экспериментальных систем с неоднородными областями, и дается краткое изложение основных положений равновесной термодинамики, включающих и начала термодинамики. Отмечается различие в трактовках второго начала термодинамики Клаузиусом и Гиббсом, а также тех проблем, которые возникли в термодинамике Гиббса при рассмотрении малых и твердофазных систем. Эти проблемы возникли из-за пренебрежения понятия о временах релаксации термодинамических

свойств в этих системах, тогда как сами времена релаксации есть понятие неравновесной термодинамики. Изложены ее основы и выделен ключевой ее принцип самосогласованности описания равновесного состояния системы и скоростей элементарных стадий. Этот принцип хорошо известен для однородных и неоднородных систем в рамках закона действующих масс. Совместное рассмотрение классической термодинамики как общей системы взглядов на равновесные и неравновесные процессы неизбежно приводит к необходимости учета различий реальных времен релаксаций термодинамических параметров системы, измеренных экспериментально.

Вторая глава отражает новые результаты из первого и второго уточнений концепции Клаузиуса в общем безмодельном виде, как принято в термодинамике, включая неидеальные системы. Это относится к формулировкам на локальном и макроскопическом уровнях понятия самосогласованности описания кинетики и равновесия, а также к анализу соотношений между термодинамическими параметрами внутри одно- и двухфазных систем, как в отсутствие влияния внешних полей, так и при наличии гравитационного поля, а также совместного влияния поверхностных сил и гравитации. С позиции фазового равновесия обсуждается взаимосвязь основных положений термодинамики и механики сплошных сред.

Третья глава описывает модельные подходы МРГ в квазихимическом приближении учета межчастичных взаимодействий к неоднородным неидеальным системам с позиции общего подхода Клаузиуса. Они включают в себя построение кинетических уравнений в неидеальных системах, выражения для скоростей элементарных стадии, протекающих на одном и двух соседних узлах, и приближенные способы их расчета, а также построение равновесных связей с помощью кластерного подхода. Рассмотрен вопрос о самосогласованном описании равновесия и кинетики взаимодействующих частиц в однородных и неоднородных системах. Обсуждается общая структура уравнений молекулярно-кинетической теории плотных фаз и ее иерархия времен релаксации. В заключение главы 3 построены общие выражения для термодинамических функций неоднородных неидеальных систем.

Четвертая глава посвящена анализу поверхностного натяжения границы раздела двухфазных систем на примере сосуществующих фаз пара — жидкости. Рассмотрение начинается с определения термодинамических величин поверхностного слоя, далее вводится концентрационный профиль плоских и искривленных границ и условия на способ его расчета через избыточную величину свободной энергии переходной области границы раздела двух фаз. Это позволяет ввести понятие поверхностного натяжения и положение разделяющей поверхности. Проведен численный анализ выражения для термодинамического определения поверхностного натяжения и дан анализ неоднозначности этого определения для одно- и двухкомпонентных систем, связанный с необходимостью выделения механической характеристики границы раздела фаз. В данной главе также обсуждаются сопутствующие вопросы: является ли размер малой фазы ее термодинамическим параметром, и критерий, демонстрирующий наличие метастабильности состояния рассчитываемой капли.

Термодинамике твердофазных систем посвящена пятая глава. Для них вводится описание равновесного состояния твердого тела. Фазовый анализ с учетом времен релаксаций показал, что твердофазные системы преимущественно неравновесные. Механическое равновесие в них описывается с помощью внутренних и внешних деформаций в объеме и на границах фаз. Примером служит процесс адсорбционной деформации адсорбентов. Далее рассматриваются вопросы равновесного описания учета упорядоченности компонентов смесей в объеме и на границах раздела фаз. На примере упорядоченного твердого раствора $A_{0.5}B_{0.5}$ рассмотрена критическая температура упорядочения в объемной фазе и ее размерные изменения в ограниченных кубических доменах. Аналогичные зависимости рассмотрены для сегнетоэлектриков типа «порядок — беспорядок» и смещения. Для них впервые получены размерные зависимости критических температур, а также поверхностное и межфазное натяжения. Анализируется процедура расчета механических модулей неоднородных твердофазных систем.

В шестой главе обсуждаются трехагрегатные пористые системы. Для них введено новое понятие о трехагрегатном уравнении состояния в МРГ. Оно позволяет дать общую методику расчета ПН менисков пар — жидкость в пористых телах, которая конкретизируется на примерах щелевидных и цилиндрических пор. С помощью полученных молекулярных распределений рассчитываются три вида двухфазных ПН и величины контактных углов менисков. Обсуждается влияние степени шероховатости стенок щелевидных пор, а также влияние величины ограниченности объема этих пор и влияние формы цилиндрических пор на три вида поверхностного натяжения и контактных углов.

Седьмая глава описывает конденсированные фазы в рамках ассоциативной модели флюида, в которой молекулярные параметры МРГ имеют многочастичный характер за счет учета поступательного и колебательного движения молекул. Построенные уравнения в квазихимическом приближении, сохраняют самосогласованность описания кинетики и равновесия. Это усложняет уравнения для расчета молекулярного распределения и приводит к необходимости учета непрямых корреляций и перехода на подходы с модельной свободной энергией.

Глава 8 посвящена анализу возможностей других методов статфизики: теории интегральных уравнений, стохастических методов молекулярной динамики и Монте-Карло, для расчета термодинамических функций, включая расчет ПН. Основой сопоставления служат возможности описания этими методами тех факторов, которые отражает модель ассоциатов — это традиционные представления о сложном колебательном поведении молекул в плотных фазах. Анализ показал, что наиболее сложным во всех методах статистической термодинамики является расчет ПН при учете экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса, энергии и массы.

В Заключении дано обсуждение общего состояния дел в термодинамике: подчеркнута необходимость возвращения на точку зрения Клаузиуса для развития термодинамики и методов статистической термодинамики для расчета термодинамических функций, включая ПН. Включение времен релаксаций в основы равновесной термодинамики отражает внутренние свойства мате-

рии, основанные на прямых экспериментальных данных по временам релаксации. Точка зрения Гиббса игнорировала эти экспериментальные данные, и поэтому искажала основы термодинамики.

Материалы статистической молекулярной теории в рамках МРГ вынесены в приложения. В качестве приложений к первой главе приводятся сведения о константах скоростей элементарных стадий, включая теорию абсолютных скоростей реакций, и о модели адсорбционной системы; для второй главы приложением является сокращенный оригинальный вывод Гиббса условий расслаивания в поле гравитации; для третьей главы приложениями служат основы МРГ: гамильтониан решеточной неоднородной неидеальной системы, кластерный подход для построения равновесных связей, редукция систем уравнений в КХП, ошибочность введения коэффициента активности для активированного комплекса, учет различий размеров компонентов системы, описание производства энтропии согласно второму началу термодинамики, и следствие из учета времен релаксаций для термодинамики (о принципе Каратеодори); в четвертой главе приложением служит материал о метастабильных каплях и анализ подхода Хилла к малым системам и неравновесным кристаллам; к пятой главе даны приложения о внутренних (поступательном и колебательном) движениях молекул в конденсированной фазе и разработка МРГ для описания твердых сегнетоэлектриков типа смещения; в шестой главе приложением служит молекулярная теория плавления адсорбата в пористых системах; к седьмой главе приложением являются методы учета непрямых корреляций в МРГ.

Основы классической и статистической термодинамик и их достижения для макросистем хорошо известны в литературе по многочисленным монографиям, поэтому вопросы их обоснования не обсуждаются. Также не обсуждаются многие другие более сложные системы (большие молекулы, многокомпонентные смеси, кулоновские потенциалы, полимеры и т.д.) и вопросы теории адсорбции при малых заполнениях пор, которые хорошо изложены в имеющейся литературе (это область Генри для равновесных характеристик, которая не требует ревизии). С учетом этого в монографии все внимание сконцентрировано на плотных газах и жидкостях в объемных фазах и при их адсорбции в пористых и дисперсных материалах. В работе не ставилась цель обзора многочисленных модификаций обсуждаемых уравнений термодинамики в приложениях для малых тел на основе построений Гиббса (это и невозможно за прошедшие более 140 лет).

Монография имеет междисциплинарный характер — основы термодинамики излагаются во многих естественных науках: физике, химии, механике, биологии, геологии, материаловедении. Материал изложен для специалистов в области физической химии, статистической термодинамики, физики поверхностных явлений и фазовых переходов, кинетической теории в конденсированных фазах и гидродинамики, механики твердых тел и технологов, занимающихся созданием новых материалов, в том числе и наноматериалов, также для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

Автор благодарен коллегам Е. С. Зайцевой и Е. В. Вотякову за активное участие в численных исследованиях обсуждаемых вопросов.

Материал книги отражает результаты, полученные в ходе выполнения проектов РФФИ (коды проектов 12-03-00028а, 15-03-00587а, 18-03-00030а) и последующие разработки в продолжение работы автора «Малые системы и основы термодинамики», Физматлит, 2018.

Список литературы

1. Clausius R., Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst. 1867.
2. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982.
3. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
4. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Товбин Ю. К. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483—507.
6. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 462 с.

ГЛАВА I

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ И ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

1. Неоднородные системы

Классическая равновесная термодинамика применяется для макроскопических систем. Первоначально она была сформулирована Клаузиусом [1] для однородных систем. Однако многие макроскопических системы по своим свойствам являются неоднородными, и для их описания Гиббс [2] обобщил равновесную термодинамику, введя понятие гетерогенных систем, которые состоят из множества фаз. Фазой называется однородная по составу и по физическому состоянию гомогенная часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства. Внутри фазы гомогенная система имеет одинаковые физические свойства в любых локальных, произвольно выбранных частях, равных по объему. Размер фазы традиционно предполагают макроскопическим, что отделяет изучаемые объемные свойства веществ от поверхностных свойств, которые проявляются по мере уменьшения размера фазы или когда объектом исследования становится сама поверхность раздела фаз. Подход Гиббса существенно расширил возможности применения термодинамики к решению практических задач. Его ограничения стали проявляться в связи с углублением экспериментального исследования отдельных систем малого размера или их ансамблей [3, 4]. Особенно активно малыми системами занимаются последние 30 лет по мере интенсивного развития экспериментальной техники, повысившей уровень пространственного разрешения.

Малыми системами считаются системы, которые обладают большим вкладом поверхности по сравнению с их объемным вкладом во все термодинамические и теплофизические функции. Они имеют характерные размеры (радиусы), которые могут меняться в широком диапазоне от нанометров до субмикронных значений. Это затрагивает как традиционные области знаний, изучающие коллоидные системы и гетерогенный катализ, так и многие другие области физики, химии и биологии. В указанном диапазоне размеров меняются многие физические и химические свойства, что открывает новые подходы к изучению веществ. В результате значительного прогресса в получении и исследовании нанообъектов возникли новые наноматериалы, нанотехнологии и наноустройства. Этот прогресс связан с развитием туннельной и сканирующей микроскопии, рентгеновских и оптических методов с использованием синхротронного излучения, оптической лазерной спектроскопии, радиочастотной спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии и т.д. [5–29].

Традиционным примером малых тел служат жидкие капли в пересыщенном паре и пузырьки в жидких фазах [30,31], когда можно обсуждать свойства изолированных малых тел. Их прямыми аналогами являются мелкие кристаллы (твердые тела) в паровой и жидкой фазах. К малым системам также относят модификации систем «микрореакторов» по мере увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры и т.д.

В группу изолированных и слабо взаимодействующих нанокластеров включаются [19]: молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия и ртути, кластеры переходных металлов, углеродные кластеры и фуллерены, ван-дер-Ваальсовы кластеры), коллоидные кластеры. В группу нанокластеров и наноструктур включаются твердотельные нанокластеры и наноструктуры, матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры, кластерные кристаллы и фуллериты, компактированные наносистемы и нанокompозиты, нанопленки и нанотрубки.

Наглядное представление о сложных ансамблях малых систем дают дисперсные фазы, которые имеют разный генезис своего формирования [32–34]. Такие системы образуются на промежуточном мезоуровне с образованием структур как жестко связанных элементов структуры (у которых твердая часть формирует общий каркас из отдельных макроэлементов), так и неконсолидированные элементы структуры (у которых твердая часть составлена из отдельных макроэлементов, не связанных в единый и целый каркас устойчивыми и прочными связями). В первом случае структурные элементы могут иметь кристаллическое строение (микрорекристаллы) или быть аморфными или стеклообразными частицами, характерными для таких искусственных материалов, как ткани и сетки регулярного плетения, высокоупорядоченные полимерные системы и т.д. Во втором случае примерами таких систем могут служить грунты, насыпные слои песчаных и гравийных фильтров, катализаторов, адсорбентов, объемные волокнистые фильтры и т. д.

В качестве простейшего примера для первого случая укажем на модели, отображающие строение пористых систем (рис. 1.1), основанных на допущении простейших форм основных элементов структуры — частиц и пор. Наибольшее практическое применение нашли глобулярная модель и модель порых цилиндров (капиллярные модели).

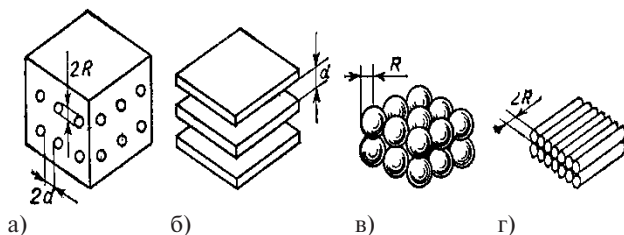


Рис. 1.1. Некоторые модели пористых систем: а — непересекающиеся цилиндрические капилляры; б — параллельные пластины; в — плотноупакованные сферы; г — плотноупакованные цилиндрические стержни [35]

Более полно пористую структуру большинства материалов отражают решеточные модели с регулярной и случайной топологией и ветвящиеся модели. В регулярной решетчатой модели пористая среда представляется в виде правильной двумерной или трехмерной сетки, узлы которой соединяются порами постоянного сечения (рис. 1.2). Симметрия решетки задается определенным сочетанием узлов и связей. Число связей пор в узле характеризуется координационным числом n . При $n = 2$ решетчатая модель трансформируется в серийную модель с непересекающимися каналами.

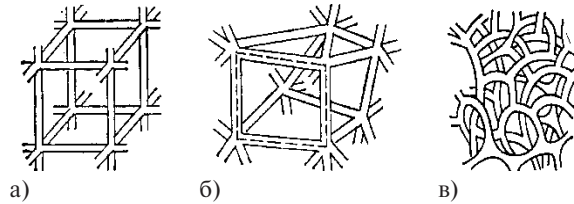


Рис. 1.2. Пространственные решетчатые капиллярные модели: а — кубическая ($n = 6$); б — случайная ($n = 6$) с циклом из четырех пор; в — ветвящаяся (псевдорешетка) ($n = 3$) [36]

Схематическое представление примеров второго случая с неконсолированными элементами структуры дано на рис. 1.3 [37]. Здесь показан элементарный объем системы, включающей в себя две непрерывные фазы, состоящие из твердых частиц, формирующих основу (скелет), и окружающего флюида. Рисунок отражает также возможную сложную внутреннюю пористую структуру твердых частиц. Характерная особенность таких моделей заключается в том, что в системе отсутствуют жесткие сцепления между различными твердыми частицами.

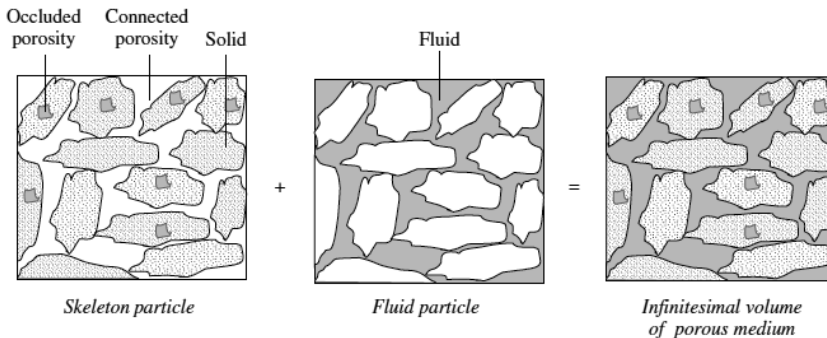


Рис. 1.3. Пористая среда как наложение двух непрерывных фаз: слева выделены твердые частицы, затем идет выделение жидкой фазы в том же объеме. Поле справа отражает их совместное присутствие в выделенном элементе системы [37]

В общем случае дисперсные материалы могут состоять из структурных элементов обоого типа, например, в пористом углероде разного происхождения [38]. Структура дисперсных материалов чрезвычайно разнообразна

[34—36, 38—46], и она существенно влияет на равновесные распределения молекул, ход фазовых превращений и все динамические процессы, протекающие внутри материалов (пористых тел).

Наряду со структурой на мезоуровне важную роль играют микроскопические представления о самих границах раздела фаз. Наличие поверхности возмущает состояние объемных фаз в приповерхностных областях с каждой из сторон границы раздела фаз [2, 47—50]. Это требует самосогласованного описания как самих контактирующих фаз, так и характера распределений компонентов этих фаз по нормали к границе. Возможны различные комбинации между фазовыми переходами расслаивания и упорядочения компонентов объемных фаз. Тип фазовых переходов и области их реализации определяются концентрациями компонентов, температурой и потенциалами межчастичного взаимодействия. Увеличение числа компонентов увеличивает число различных комбинаций фазовых переходов [51].

Неоднородности плоской поверхности и приповерхностной области кристалла могут быть связаны с нарушением регулярности расположения поверхностных атомов твердого тела (структурные неоднородности) и с различием в природе поверхностных атомов (химические неоднородности). В качестве наглядного примера неоднородных систем рассмотрим реальные кристаллы, имеющие дефекты. Представим себе, что такой кристалл рассечен плоскостью. На образовавшихся поверхностях будут находиться следы границ зерен, точки выхода краевых и винтовых дислокаций, вакансии и междоузлия. Типичные дефекты и центры адсорбции на поверхности кристалла показаны на давно известной схеме (рис. 1.4 [34, 52]). Молекулы кристалла (А), изображенные в виде кубиков в простой кубической решетке, могут находиться на поверхности (1), на ступени (2), у излома ступени (k), в автоадсорбированном состоянии (3) или примыкать к ступени (4). Удаление молекулы с поверхности оставляет вакансию или дырку в поверхности (5), удаление молекулы из ступени приводит к образованию вакансии в ступени (6). Выход винтовой дислокации на поверхности (7) служит началом ступени, которая продолжается до края кристалла или же заканчивается в точке выхода другой, противоположно направленной винтовой дислокации. Окончание краевой дислокации изображено условным символом (8). Молекулы адсорбата (В), изображенные

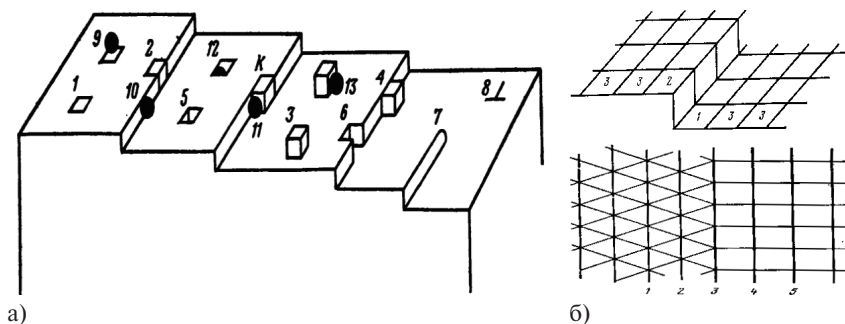


Рис. 1.4. Типичные дефекты и центры адсорбции на поверхности кристалла [52] (а); моноатомная ступень и граница граней (111) и (110) — вид сверху (б)

в виде сфер, могут адсорбироваться на центрах, расположенных на поверхности (9), у ступеней (10), у изломов ступеней (11), в дырках (12) и на центрах, расположенных рядом с автоадсорбированными молекулами (13). Справа представлены модельные схемы, используемые ниже для построения функций распределений: моноатомная ступень (сверху) и граница граней (111) и (110), которые описывают типы неоднородных систем.

Наличие перечисленных выше точечных неоднородностей способствует тому, что в окрестности каждого дефекта происходит изменение свойств окружающих атомов, и это приводит к модифицированию свойств соседних узлов поверхностной структуры, что увеличивает число типов узлов поверхности.

Такие же неоднородности на атомарном уровне реализуются на поверхностях стенок пористых материалов. Аналогичные типы неоднородностей могут быть выделены в различных коллоидных, в том числе и мицеллярных системах, или в других системах из «мягких материалов», но число неоднородностей на их поверхностях, как правило, меньше. Разные типы неоднородных систем могут сильно отличаться по своему размеру и быть как макроскопическими, так и малыми. По мере уменьшения размера фазы вклад границ/поверхности в ТФ становится заметным по сравнению с объемными вкладами. Представление о границе как о математической поверхности, принятое в термодинамике, нарушается. Особенно это становится наглядным для твердых тел, обладающих развитой поверхностью со структурными неоднородностями. Эти особенности функционально используются/реализуются во многих адсорбционных, мембранных и каталитических процессах. Приведенное их перечисление дает представление об усложнениях описания поверхностных свойств по сравнению с объемной фазой, которые неизбежно возникают при рассмотрении малых систем.

В Предисловии выделены основные три ситуации появления неоднородных систем, которые связаны с перечисленными выше особенностями контактирующих соседних фаз в разных агрегатных состояниях, а также с неоднородностями самих переходных областей границ раздела сосуществующих фаз, имеющих на микроуровне некоторую протяженность по нормали к плоскости раздела, и в случае частичной или полной неравновесности твердых фаз.

В качестве наглядного примера сложной неоднородной системы укажем на данные просвечивающей микроскопии по распределению жидкости и пара в запаянных и открытых нанотрубках [53–55], которые начали изучаться пару десятилетий назад. На рис. 1.5 приведена фотография по данным о просвечивающей микроскопии, в которой показана изогнутая нанотрубка, содержащая мениски парожидкостных фаз. Диапазон диаметров

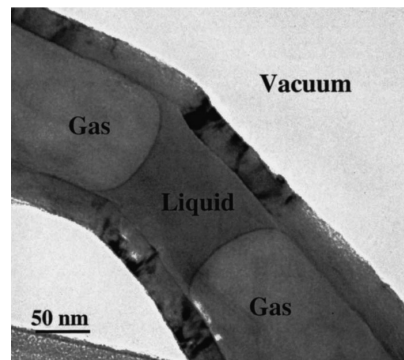


Рис. 1.5. Изогнутая нанотрубка, содержащая сконденсированную фазу, ограниченную двумя менисками [55]

нанотрубок в подобных экспериментальных наблюдениях от 10 до 220 нм. На распределения мобильных фаз влияют все детали микростроения стенок нанотрубок, их геометрия, молекулярные свойства жидкости, температура системы, и фактор ограниченности объема пористой системы.

До настоящего времени подавляющее число таких экспериментальных систем трактуются с позиций термодинамики [47], включая макроскопические понятия типа работы или энергии адгезии и поверхностное натяжение. Такое термодинамическое описание макроскопических неоднородных систем нивелирует отличия в локальных свойствах рассматриваемых систем, которые могут быть достаточно сильно неоднородны по своим микросвойствам. Вводя для них понятия поверхностного, межфазного и/или линейного натяжения, термодинамика отражает брутто-эффекты, вызванные наличием поверхности, но не позволяет дать молекулярную интерпретацию этих характеристик, а экспериментальное их определение чрезвычайно трудоемко.

В этих условиях единственным способом теоретического описания неоднородных систем является моделирование с помощью атомно-молекулярных моделей, которые позволяют обеспечить расчет термодинамических функций (внутренней и свободной энергии, ПН и т.д.) в перечисленных неоднородных системах с характерным размером R_i (R_i — нижняя граница размера применимости термодинамики [4], $dV \sim R_i^3$, где dV — элемент объема, фигурирующий в уравнениях термодинамики) и менее, а также для систем с развитаой поверхностью.

2. Термодинамические параметры состояния

Термодинамика представляет собой научную дисциплину, которая изучает переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой, энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы, зависимость их от условий протекания процессов и возможность, направление и пределы самопроизвольного течения процессов в рассматриваемых условиях [2, 56—72]. Данное определение полностью соответствует концепции Клаузиуса: термодинамика изучает закономерности теплового движения в равновесных системах (равновесная термодинамика или классическая термодинамика) и при переходе систем в равновесие (термодинамика необратимых процессов или неравновесная термодинамика). Сегодня этап перехода систем к равновесию расширяется на весь круг закономерностей в неравновесных системах [73].

Введем основные положения классической термодинамики [2, 56—72], необходимые для ее применения к неоднородным системам. Эти положения отражают главную особенность термодинамики — ее безмодельный характер.

Термодинамические системы. Будем называть макроскопической системой всякий материальный объект (и даже его части) или определенную со-

вокупность материальных объектов, гипотетически выделенных нами из окружающей среды, состоящих из большого числа частиц. Такого рода системы могут состоять из большого числа материальных частиц (например, молекул, атомов, ионов и т.д.) или полей, например электромагнитного поля. Размеры макроскопических систем всегда значительно больше размеров атомов и молекул. В термодинамических системах мы имеем дело с динамическими системами, обладающими чрезвычайно большим числом степеней свободы (системы с малым числом степеней свободы классической термодинамикой не рассматриваются — это задача статистической термодинамики).

Если изучается часть полной системы, то остальную часть будем называть окружающей средой, окружением или термостатом, который налагает некоторые условия на изучаемую систему (например, условия постоянства температуры, давления, химического потенциала и т.д.).

Макроскопические параметры. Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует ее состояние. Этот термин относится ко всей системе в целом в случае равновесного состояния либо к ее локально равновесному состоянию в некоторой области в случае ее неравновесного состояния. Рассматриваемое состояние однозначно определяется совокупностью независимых *макроскопических параметров*, которые необходимо выбрать так, чтобы они были необходимыми и достаточными для определения этого состояния. Тогда остальные величины, характеризующие состояние, являются функциями этих переменных.

Макроскопические параметры удобно делить на два класса: внешние и внутренние. Величины, определяемые положением не входящих в нашу систему внешних тел, называются внешними параметрами a_i ($i = 1, 2, \dots$), например, объем системы, напряженность силового поля и т.д. Следовательно, внешние параметры являются функциями координат внешних тел.

Величины, определяемые совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц, называются внутренними параметрами b_j ($j = 1, 2, \dots$), например плотность, давление, энергия, поляризованность, намагниченность и др. Само пространственное расположение входящих в систему частиц — атомов и молекул — может зависеть от положения внешних тел, поэтому внутренние параметры определяются положением и движением этих частиц и значением внешних параметров.

Однако в зависимости от условий, в которых находится система, одна и та же величина может быть как внешним, так и внутренним параметром. Например, при фиксированном положении стенок сосуда объем V является внешним параметром, а давление P внутренним параметром, так как зависит от координат и импульсов частиц системы. Если же система находится в сосуде с подвижным поршнем под постоянным давлением, давление P будет внешним параметром, а объем V — внутренним параметром, так как зависит от положения и движения частиц. Т.е. в общем случае различие между внешними и внутренними параметрами зависит от того, где проводится граница между системой и внешними телами. Это обстоятельство особенно важно при рассмотрении механических контактов.

Совокупность независимых макроскопических параметров, полностью определяющих состояние системы в данный момент времени и не зависящих от предыстории системы, называется термином *параметры состояния*. Число независимых параметров, описывающих термически равновесное состояние, определяется эмпирически [67]. В качестве параметров состояния можно использовать любую из величин, служащих для характеристики состояния термодинамической системы: температуру, давление, объем, внутреннюю энергию, энтропию, концентрацию, поляризованность, намагниченность и др.

Термин «равновесное состояние» означает, что *все* независимые параметры системы с течением времени не изменяются (это исключает возможность реализации стационарных потоков за счет действия каких-либо внешних источников). Такое состояние системы называется состоянием термодинамического равновесия, а соответственно, параметры такого состояния называются *термодинамическими* параметрами.

Функции состояния. Физические величины, имеющие определенное значение для каждого термически равновесного состояния системы, называются также термодинамическими величинами или функциями состояния. К ним относятся, например, температура, давление, внутренняя энергия, энтропия и энтропия.

Внутренние параметры системы разделяют на интенсивные и экстенсивные.

Интенсивными параметрами называются такие параметры, величины которых не зависят от массы или размера системы при ее разбиении на части, не нарушающих равновесного состояния. Если систему, находящуюся в термически равновесном состоянии, разделить на части с помощью непроницаемых перегородок, то каждая часть останется в равновесном состоянии. Т.е. равновесное состояние однородной системы является ее внутренним свойством и определяется термодинамическими переменными, не зависящими от размеров системы. Примерами интенсивных параметров являются все молярные и удельные свойства, температура, давление, химический потенциал и т.д. Величины этих свойств не аддитивны.

Экстенсивными параметрами называются такие параметры, величины которых пропорциональны массе или размеру системы при ее разбиении на части, которое не нарушает равновесного состояния. Т.е. величины экстенсивных параметров обладают свойством аддитивности. К числу экстенсивных параметров относятся термодинамические потенциалы, энтропия, объем и т.д. Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое, в то время как интенсивные могут принимать определенные значения в каждой точке системы. Система, энергия которой нелинейно зависит от *числа* частиц, не является термодинамической, и ее изучение методами термодинамики, вообще говоря, приближенное или даже неправомерное [68].

Гомогенные и гетерогенные системы. Все множество термодинамических систем разделяют на два класса — гомогенные и гетерогенные.

Гомогенные это такие системы, внутри которых свойства изменяются непрерывно при переходе от одного места к другому в пределах некоторой

области. Возможность непрерывного изменения свойств гомогенных систем при переходе от одного места к другому в пределах некоторой области связывается с влиянием внешних полей (например, гравитационного).

С гомогенными системами связывается понятие «фаза», которую определяют как однородную по составу, так и по физическому состоянию гомогенную часть системы, отделенную от других частей поверхностями раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства (и соответствующие им параметры). Внутри фазы гомогенная система имеет одинаковые физические свойства в любых локальных, произвольно выбранных частях, равных по объему. Примерами таких систем являются смеси различных газов и растворы, как жидкие, так и твердые. В этих системах могут происходить реакции между составными частями смеси, диссоциация газа или растворенного вещества, сольватация, полимеризация и т.д. При равновесии в таких системах реакции прекращаются с точки зрения значения *макроскопических* параметров.

Считается, что фаза — это гомогенная область гетерогенной системы, состоящая из индивидуального вещества или раствора/смеси и ограниченная поверхностью раздела, термодинамические свойства которой описываются одним фундаментальным уравнением и которая сосуществует с другими фазами общей гетерогенной системы [4, 66].

Это определение обходит проблему дисперсности одной фазы, если все ее области макроскопические. Иначе эту ситуацию можно назвать как фазовое приближение Гиббса для описания макроскопической неоднородной системы [4]. В данном определении исключено расширение данного понятия на метастабильные состояния, предлагаемое в разных работах, в частности в работах [66, 67]. Данное определение фазы может быть использовано для любых по размеру систем.

Следует различать агрегатные состояния и фазы. В то время как агрегатных состояний всего четыре — твердое, жидкое, газообразное и плазменное, число фаз неограниченно; даже у одного и того же химически чистого вещества в твердом агрегатном состоянии может быть несколько фаз (ромбическая и моноклинная сера, серое и белое олово и др.).

Гетерогенными называются системы, которые состоят из нескольких физически однородных фаз или гомогенных тел, так что внутри систем имеются разрывы непрерывности в изменении их свойств. Эти системы представляют собой совокупности или различных агрегатных состояний одного и того же вещества (лед — вода, вода — пар и т.д.), или различных кристаллических модификаций (серое и белое олово и др.), или различных продуктов взаимного растворения (водный раствор соли — твердая соль — пар), или продуктов химического взаимодействия различных веществ (жидкий сплав и твердое химическое соединение двух металлов).

К числу гетерогенных процессов относятся агрегатные превращения индивидуальных веществ, процессы испарения, кристаллизации и расслоения жидких растворов, процессы растворения и плавления твердых растворов, сублимация и т.д. Общая черта этих процессов, делающая их в известной степени родственными, заключается в том, что в них принимают участие

физически разнородные вещества или растворы веществ, разграниченные поверхностями раздела. Физически однородные системы, разграниченные поверхностями раздела, принято называть фазами, а системы, состоящие из нескольких фаз, — гетерогенными системами. Особенностью гетерогенных систем является наличие поверхностей раздела, через которые осуществляется взаимодействие между фазами. В результате фазовых процессов изменяются массы фаз, их свойства и состав. Возможно также изменение числа фаз. Поэтому учение о гетерогенных системах можно определить как науку о взаимных превращениях фаз, в результате которых изменяются количественное соотношение и число фаз, а также их составы и свойства.

3. Термодинамические процессы

Изменение какого-либо термодинамического параметра состояния всей системы или локальной области называется термодинамическим процессом или, кратко, процессом. Например, при изменении объема происходит процесс расширения системы; при изменении характеристик внешнего поля — процесс намагничивания или поляризации системы и т.д. Термодинамика рассматривает изменения состояния системы, происходящие или сами по себе, или под действием контактов с другими системами.

Процессы, происходящие при постоянной температуре, называются изотермическими, происходящие при постоянном давлении — изобарными, а происходящие при постоянном объеме — изохорными. Адиабатными называются процессы, при которых система не принимает и не отдает теплоты, хотя может быть связана с окружением работой, получаемой от нее и совершаемой над ней.

Квазистатический процесс. Так принято называть идеальные процессы, в течение которых система и окружающая среда остаются в термически равновесном состоянии. Такой процесс приближенно реализуется в тех случаях, когда изменения происходят достаточно медленно. В предельном случае очень медленных изменений оба процесса происходят по одной и той же траектории в противоположных направлениях. Т.е. квазистатический процесс является обратимым, и система все время находится в равновесных состояниях. Наиболее важными квазистатическими процессами являются: квазистатический изотермический процесс (система находится в контакте с термостатом, имеющим постоянную температуру (тепловым резервуаром)) и квазистатический адиабатический процесс (при котором система не имеет теплового (и материального) контакта с окружающей средой, но при воздействии системы на окружающую среду или, наоборот, окружающей среды на систему может совершаться работа).

Процесс называется неравновесным или нестатическим, если изменение какого-либо параметра a происходит за время t меньше или равное времени релаксации τ ($t < \tau$), где τ — время релаксации системы, выведенной из состояния равновесия и предоставленной самой себе. Сам процесс релаксации является неравновесным процессом.

Термодинамический процесс называется равновесным, если в ходе процесса система проходит только через непрерывный ряд равновесных состояний. В равновесной термодинамике понятия равновесного процесса и обратимость совпадают: обратимый процесс будет в то же время равновесным, и, наоборот, всякий равновесный процесс — обратимым. При таком процессе в каждый данный момент система находится в состоянии, бесконечно близком к равновесному, и достаточно бесконечно мало изменить условия, чтобы процесс мог быть обращен, т.е. мог протекать в противоположном направлении. Это требование является общим как для фазовых превращений, так и для реализации химических превращений. С равновесным процессом связано определение *равновесного состояния*, указанное выше.

Для устойчивого равновесия характерно также то, что к нему принципиально можно подойти с двух противоположных направлений. Т.е. с молекулярной точки зрения устойчивое равновесие является динамическим. Равновесие устанавливается не вследствие отсутствия или прекращения процесса, а вследствие протекания его одновременно в двух противоположных направлениях с одинаковой скоростью. Именно равенство скоростей прямого и обратного процессов является причиной сохранения системы без изменения во времени (при неизменности внешних условий).

Так как равновесный процесс всегда является процессом бесконечно медленным, то все практически реализуемые процессы лишь в той или иной степени могут приближаться к равновесным. Это обстоятельство накладывает определенные ограничения на отличие понятия «термодинамических» характеристик от «теплофизических характеристик», т.к. степень близости состояний системы к промежуточным равновесным состояниям требует контроля и, следовательно, критерия на близость к данному равновесию. Последнее невозможно осуществить без анализа релаксационных стадий приближения к локальному равновесию: анализу спектра релаксирующих характеристик (переменных) и характерному времени релаксации для каждой переменной. Напомним, что в термодинамике берется наибольшее время релаксации, в течение которого устанавливается равновесие для всех параметров данной системы. При этом, естественно, возникает вопрос о самосогласованности описания релаксационных стадий и собственно равновесного состояния, который практически никогда не обсуждается в рамках неравновесной термодинамики.

Изменение термодинамических функций в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода. Любые функции системы, изменение которых в любом процессе зависит от пути перехода, являются *теплофизическими*. Это связывает текущее состояние системы с ходом ее эволюции и выводит обсуждение за рамки классической равновесной термодинамики в область неравновесной термодинамики. Процессы, которые нельзя провести обратимым образом, называются необратимыми.

4. Основные положения равновесной термодинамики

Классическая термодинамика построена на исходных *положениях*, формализующих условия ее применения, и на *началах*, которые дают математическую запись закона сохранения энергии при любых формах ее существования. Исходные положения и начала термодинамики отражают накопленный опыт экспериментальных измерений.

1-е положение. Изолированная макроскопическая система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может. Это конечное состояние называется состоянием термического, или теплового, равновесия. Материальные частицы продолжают свое сложное движение, но с макроскопической точки зрения термически равновесное состояние является простым состоянием, которое определяется несколькими параметрами, как, например, температурой и давлением. Данное положение определяет рамки применимости термодинамики: а) исключаются процессы, которые не завершаются наступлением равновесия, а также все явления, связанные с большими самопроизвольными отклонениями системы от равновесного состояния; б) исключаются системы с малым числом частиц (в них велика роль флуктуаций); и в) ограничиваются размеры систем сверху, в частности, объемами, которые создаются экспериментаторами.

2-е положение. Включает в себя понятие о тепловом равновесии двух систем и закон транзитивности теплового равновесия (или нулевой закон термодинамики).

Тепловое равновесие двух систем. Если две изолированные системы А и В приведены в контакт друг с другом, то полная система А + В в конечном итоге переходит в состояние теплового равновесия. В этом случае говорят, что системы А и В находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом. Каждая из систем А и В в отдельности также находится в состоянии теплового равновесия. Это равновесие не нарушится, если устранить контакт между системами, а затем через некоторое время восстановить его. Следовательно, если установление контакта между двумя системами А и В, которые до этого были изолированными, не приводит ни к каким изменениям, то можно считать, что эти системы находятся в тепловом равновесии друг с другом ($A \sim B$).

Нулевой закон термодинамики (закон транзитивности теплового равновесия). Если системы А и В находятся в тепловом равновесии и системы В и С находятся в тепловом равновесии, то системы А и С также находятся в тепловом равновесии между собой: $A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C$.

5. Начала термодинамики

Первое начало термодинамики выражает количественную сторону закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим сис-

темам. Полная энергия системы разделяется на внешнюю и внутреннюю. Часть энергии, состоящая из энергии движения системы как целого и потенциальной энергии системы в поле внешних сил, называется внешней энергией. Остальная часть энергии системы называется внутренней энергией.

В термодинамике не рассматривается движение системы как целого и изменение ее потенциальной энергии при таком движении, поэтому энергией системы является ее внутренняя энергия. Энергия положения системы в поле внешних сил входит в состав ее внешней энергии при условии, что термодинамическое состояние системы при перемещении в поле сил не изменяется. Если же термодинамическое состояние при перемещении системы меняется, то определенная часть потенциальной энергии будет входить в состав внутренней энергии. Внутренняя энергия $U = U(a_1, \dots, a_n; T)$ является внутренним параметром и, следовательно, при равновесии зависит от внешних параметров a_i и температуры T .

При взаимодействии термодинамической системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два различных способа передачи энергии от системы к внешним телам: с изменением внешних параметров системы и без изменения этих параметров. Первый способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называется работой, второй способ — без изменения внешних параметров, но с изменением нового термодинамического параметра (энтропии) — теплотой, а сам процесс передачи энергии — теплообменом.

Энергия, переданная системой с изменением ее внешних параметров, называется работой W (а не количеством работы), а энергия, переданная системе без изменения ее внешних параметров, количеством теплоты Q . Как видно из определения теплоты и работы, эти два рассматриваемых в термодинамике различных способа передачи энергии не являются равноценными. Действительно, в то время как затрачиваемая работа W может непосредственно пойти на увеличение любого вида энергии (электрической, магнитной, упругой, потенциальной энергии системы в поле и т. д.), количество теплоты Q непосредственно, т.е. без предварительного преобразования в работу, может пойти только на увеличение внутренней энергии системы.

Работа W и количество теплоты Q представляют собой два различных способа передачи энергии, рассматриваемые в термодинамике, и, следовательно, характеризуют процесс энергообмена между системами. При бесконечно малом равновесном изменении параметра a работа, совершаемая системой, равна $\delta W = A da$, где A — сопряженная внешнему параметру a обобщенная сила, являющаяся при равновесии функцией внешнего параметра a и температуры T . При изменении n внешних параметров работа системы

$$\delta W = \sum_i A_i da_i. \quad (5.1)$$

При неравновесном бесконечно малом изменении параметра a работа δW_{ne} , совершаемая системой, также равна $\delta W_{ne} = A_{ne} da_{ne}$, но в этом случае обобщенная сила A_{ne} благодаря исходным положениям термодинамики явля-

ется функцией внешних параметров a_i , внутренних параметров b_j , и их производных во времени.

Первое начало термодинамики устанавливает: внутренняя энергия системы является однозначной функцией ее состояния и изменяется только под влиянием внешних воздействий. Согласно первому началу, изменение внутренней энергии $U_2 - U_1$ системы при ее переходе под влиянием этих воздействий из первого состояния во второе равно алгебраической сумме Q и W , что для конечного процесса запишется в виде уравнения

$$U_2 - U_1 = Q - W, \quad (5.2)$$

а для инфинитизимального (элементарного) процесса уравнение первого начала имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta W. \quad (5.3)$$

Уравнение первого начала в виде (5.2) или (5.3) справедливо как для равновесных, так и для неравновесных процессов. Уравнение первого начала позволяет определить внутреннюю энергию $U(a_1, \dots, a_n; T)$ в состоянии $(a_1, \dots, a_n; T)$ только с точностью до аддитивной постоянной $U(a_1^\circ, \dots, a_n^\circ; T^\circ)$, зависящей от выбора начального состояния $(a_1^\circ, \dots, a_n^\circ; T^\circ)$.

Второе начало термодинамики представляет собой закон об *энтропии*: энтропия, как и U , является функцией состояния, энтропия существует у всякой равновесной системы, и она не убывает при любых процессах в изолированных системах. Математически второе начало термодинамики для равновесных процессов записывается как

$$\delta Q = TdS. \quad (5.4)$$

Это выражение для элемента количества теплоты имеет такой же вид, как и выражение для элементарной работы δW , причем температура T является интенсивным параметром теплопередачи (термическая обобщенная сила), а энтропия S — экстенсивным параметром теплопередачи (обобщенная координата). Энтропия по своему определению является аддитивной величиной, пропорциональной числу частиц системы. Т.е. энтропия всей системы равна сумме энтропии отдельных подсистем.

Основное уравнение термодинамики. Для равновесных процессов Массье [57] было введено обобщенное уравнение для первого (5.3) и второго (5.4) начала термодинамики в том виде, которое стало считаться основным уравнением термодинамики. Их объединение дает основное уравнение термодинамики для равновесных процессов в виде

$$TdS = dU + \sum_i A_i da_i. \quad (5.5)$$

Для простой системы, находящейся под всесторонним давлением P , уравнение (5.5) имеет вид

$$TdS = dU + PdV. \quad (5.6)$$

Уравнение (5.5) является исходным при анализе всех равновесных процессов в термодинамических системах с постоянным числом частиц.

Первое начало термодинамики основано на законе сохранения энергии в рассматриваемой системе (закон сохранения массы был известен еще до

построения термодинамики). Для его замыкания уравнение первого начала термодинамики необходимо дополнить уравнениями состояния (термическими $b_k = f_k(a_1, \dots, a_n; T)$, где b_k — равновесный внутренний параметр системы (кроме внутренней энергии), который является сопряженным внешнему параметру a_i , т.е. $b_k = A_i$, и калорическим $U = U(a_1, \dots, a_n; T)$). Уравнения состояния нельзя вывести на основе начал термодинамики. Они устанавливаются из опыта или находятся методами статфизики, так как для их построения необходима микроскопическая информация о статистическом поведении молекул. В частности, отсутствие в термодинамике термического уравнения для давления связано с отсутствием учета свойств импульса системы.

При вычислении многих величин необходимо знать как термическое, так и калорическое уравнения состояния системы. Экспериментально эти уравнения могут быть получены независимо друг от друга. Основное уравнение термодинамики (5.5) дает следующее дифференциальное уравнение, связывающее термическое для переменной типа a_i и калорическое уравнения состояния (что делает ненужным знание одно из них):

$$T \left(\frac{\partial A_i}{\partial T} \right)_{a_i} = \left(\frac{\partial U}{\partial a_i} \right)_T + A_i. \quad (5.7)$$

Если калорическое и термические уравнения состояния известны, то с помощью начал термодинамики можно определить все термодинамические свойства системы.

Теорема Нернста (Третье начало термодинамики). Все энергетические характеристики в термодинамике имеют смысл относительных изменений при переходах из некоторой начальной точки (совокупности параметров системы a_i , однозначно определяющих ее состояние) в любую конечную точку. Чтобы иметь возможность устанавливать общую точку отсчета для всех термодинамических характеристик, была сформулирована *тепловая теорема* Нернста: по мере приближения температуры к 0 К энтропия всякой равновесной системы при изотермических процессах перестает зависеть от каких-либо термодинамических параметров состояния и в пределе ($T = 0$ К) принимает одну и ту же для всех систем универсальную постоянную величину, которую можно, по предложению Планка, принять равной нулю. Эта теорема позволяет определять аддитивные постоянные в выражениях для энтропии, которые нельзя вычислить каким-либо другим термодинамическим путем.

Согласно третьему началу, энтропию можно находить, зная лишь зависимость теплоемкости от температуры и не располагая термическим уравнением состояния, которое для конденсированных тел неизвестно. Задача вычисления энтропии сводится к определению лишь температурной зависимости теплоемкости.

В настоящее время справедливость третьего начала обоснована для всех термодинамических *равновесных* систем, но главный вопрос ее применения остается — всегда ли реализуется равновесие за время эксперимента?

Раздел термодинамики, изучающий химические и физические процессы в различных фазах вещества в ходе перераспределения компонентов системы на основе общих законов взаимопревращений теплоты, различных видов

работы и энергии, называется «химическая термодинамика». Химическая термодинамика включает в себя теорию фазовых и химических равновесий, химических превращений и фазовых переходов в системах при наличии в них химических превращений.

Характеристические функции. Характеристическими называются функции состояния системы, через производные которых наиболее просто и при этом в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы. При этом под термодинамическими свойствами понимаются такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объема) и состава. Характеристичность функции есть следствие выбора независимых переменных (параметров состояния). Эти переменные называются *естественными* независимыми переменными.

Все термодинамические величины, характеризующие данную систему, могут быть получены как частные производные характеристических функций, а так называемые термодинамические уравнения представляют собой связи между этими величинами (аналитическая формулировка термодинамики). Термодинамика может дать только общие сведения относительно формы термодинамических функций, но не может определить их конкретный вид для каждой частной системы. Эта зависимость должна устанавливаться эмпирически или с помощью статистической механики.

Приведем для однородной системы выражения наиболее часто используемых характеристических функций и их естественные переменные, а также полный дифференциал функции:

внутренняя энергия

$$U, (S, V, N_i), \quad dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dN_j; \quad (5.8)$$

энтальпия

$$H = U + PV, (S, P, N_i), \quad dH = TdS + VdP + \sum_j \mu_j dN_j; \quad (5.9)$$

свободная энергия Гельмгольца

$$F = U - TS, (T, V, N_i), \quad dF = -SdT - PdV + \sum_j \mu_j dN_j; \quad (5.10)$$

свободная энергия Гиббса

$$G = F + PV = \sum_j N_j \mu_j, \quad (T, P, N_i), \quad dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dN_j. \quad (5.11)$$

Если характеристическая функция задана как функция естественных независимых переменных, то термодинамические свойства системы определены полностью. Если же она задана как функция другого набора независимых переменных, то для определения всех термодинамических свойств этого недостаточно. Для их определения требуется дополнительная информация, чтобы найти неизвестную функцию, получаемую при интегрировании [56—58, 66]. Следовательно, если данную термодинамическую функцию рассматривать как функцию таких переменных, для которых она не является характеристической, то другие сопряженные термодинамические величины невозможно выразить в явном виде с помощью этой функции.

Приведем также так называемое уравнение Гиббса — Дюгема

$$SdT - VdP + \sum_j N_j d\mu_j = 0. \quad (5.12)$$

Здесь в явном виде рассматривается лишь работа, связанная с изменением давления как в уравнении (5.6). Уравнение (5.2) играет важную роль в различных приложениях. Оно является таким же фундаментальным уравнением, как и уравнения для приведенных характеристических функций (5.8)—(5.11), которые в силу того, что они отражают изменения, которые равны работам, совершаемым при определенных условиях, также называют термодинамическими потенциалами.

6. Второе начало термодинамики Клаузиуса и Гиббса

Введение второго начала термодинамики связано с обсуждением понятия о процессах и введении энтропии как меры необратимых процессов передачи или рассеяния энергии. Качественно новым и принципиальным отличием второго начала от всех предшествующих построений на основе механики является его формулировка немеханического принципа описания процессов перехода между разными начальными и конечными состояниями системы с участием механической работы и теплоты, что привело к введению понятия «энтропия» и ее особенности в состоянии равновесия. Историческое изложение периода формулировки второго начала изложено во многих источниках (см. например, [57, 73, 74]).

Согласно концепции Р. Клаузиуса второе начало термодинамики формально выражается в виде соотношения математического выражения на приращение энтропии в виде неравенства:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.1)$$

где S есть энтропия, произведенная необратимыми процессами *внутри* замкнутой системы. Знак равенства относится к обратимым процессам. В интегральной форме выражение (6.1) записывается в виде $\oint \delta Q/T \geq 0$, где δQ — количество теплоты, T — абсолютная температура. Интеграл берется по замкнутому циклическому процессу, в котором система получает или отдает указанное количество теплоты при соответствующих температурах. Для равновесных процессов подынтегральное выражение есть полный дифференциал (5.4), в силу независимости от пути перехода между любым начальным и конечным состояниями, что позволяет считать энтропию S функцией состояния. Интегральная форма записи для энтропии выражается в виде разности значений энтропий для двух разных состояний системы

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (6.2)$$

где интегрирование ведется вдоль пути любого квазистатического (или обратимого) процесса, связывающего состояния 1 и 2.

Однако из неравенства Р. Клаузиуса следует более общая форма записи, которую сам Клаузиус считал неотъемлемой частью формулировки второго

начала термодинамики, т.е. он включил необратимые процессы в формализм введения понятия энтропии и заменил дифференциальное неравенство (6.1) на интегральное неравенство в виде [1, 75, 76]:

$$N = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (6.3)$$

где величину N Клаузиус определил как «некомпенсированное преобразование» (или некомпенсированная теплота) [1, 75, 76]. Величина dQ может быть положительной или отрицательной. Из неравенства (6.1) следует, что изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами, должно быть положительным, и он это записывал в следующем виде:

$$N = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{dQ}{T} > 0. \quad (6.4)$$

Отсюда объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики, согласно Клаузиусу, записывается как

$$dU \leq TdS - PdV, \quad (6.5)$$

где U — внутренняя энергия, P — давление и V — объем системы, как и выше знак равенства относится к равновесию.

Как отмечено в [73]: «Полезность понятия энтропии и второго начала термодинамики зависит от нашей способности определить энтропию физической системы так, чтобы ее можно было вычислить». Однако в те времена не было способа вычисления величины N , связанной с необратимыми процессами. Поэтому все внимание было сконцентрировано на методах расчета идеализированных обратимых процессов. А для необратимых процессов введенная функция энтропии указывала на пути направления самопроизвольного протекания процесса.

Из формулы (6.5) однозначно следует, что переход от неравновесных состояний с $dU \leq TdS - PdV$ до равновесных состояний с $dU = TdS - PdV$ (5.6) должен описываться кинетическими уравнениями.

Термодинамика Гиббса. В своей работе Гиббс [2] указывает на прямую связь с построениями Клаузиуса и пишет о своем согласии с Клаузиусом [1, 75, 76] в отношении термина «энтропия»: главным для него является тот факт, что «...существуют функции состояния тела, дифференциалы которых удовлетворяют этим уравнениям, можно легко вывести из первого и второго законов термодинамики» (стр. 10, [2]). За основу было взято уравнение (5.6) для строго равновесных состояний, которое Гиббс комментирует следующим образом (стр. 61, [2]): «Понимание законов, управляющих поведением любой материальной системы, чрезвычайно упрощается, если рассматривать энергию и энтропию системы в различных возможных для нее состояниях. Так как разность значений энергии для любых двух состояний представляет собой сумму количеств работы и тепла, полученных или отданных системой при переходе из одного состояния в другое, а разность энтропии является пределом всех возможных значений интеграла $\int dQ/T$ (этот интеграл в пределе обратимых процессов дает разность энтропий), то изменения энергии и

энтропии характеризуют все наиболее существенные эффекты, происходящие в системе при переходе из одного состояния в другое».

Здесь речь идет о предельных с математической точки зрения свойствах функции энтропии, выраженных в записи (5.6). Фактически рассматриваются только предельные значения математических функций с временной зависимостью при $t \rightarrow \infty$, когда достигается полное равновесие системы. Этой записи отвечает выбор квазистатического процесса как основного процесса термодинамики. В нем процесс реализуется бесконечно медленно, и исчезает различие между временами релаксации разных свойств, участвующих в роли термодинамических параметров. При этом автоматически исключаются любые кинетические уравнения для описания перехода от состояния (6.5) к состоянию (5.6)

Работа с предельными значениями термодинамических параметров позволила Гиббсу получить новые результаты: обобщение термодинамики на неоднородные системы, что потребовало введения понятия фазы, границы раздела фаз, понятие компоненты (вместо использовавшегося термина «вещество») и химического потенциала. При этом был сделан переход для термодинамических потенциалов на любое число компонентов, в отличие от одного вещества в работах Клаузиуса.

После этого стало возможным перенести статическую теорию Лагранжа для механических систем на термодинамические системы с целью получения условий ее равновесия и термодинамической устойчивости. К механическим переменным были добавлены новые термодинамические переменные. В данной ситуации последовательность независимых математических переменных не играет роли при рассмотрении процесса установления равновесия. Этот путь исключил любую возможность учета времен релаксации термодинамических параметров — все переменные были эквивалентны по отношению к отсутствию времени. По логике предложенного обобщения механическое равновесие рассматривается первым, а затем другие равновесия с термодинамическими параметрами. Этим Гиббс ввел приоритет механики над термодинамическими параметрами, которое выражается в том, что найденное сначала давление определяет значение химического потенциала при поиске равновесного состояния системы. Это стало стандартным путем всех термодинамических построений.

7. Проблемы термодинамики Гиббса

Понятия Гиббса о втором начале термодинамики и термодинамике давно стали общеизвестными и хрестоматийными [2, 56—72]. Проблемы перехода к предельным значениям термодинамических параметров возникли позже при анализе применения понятия полного фазового равновесия к малым системам и к смешению понятий полного фазового равновесия системы и механического равновесия деформированного твердого тела.

Недавно был поведен итог развития методов статистической термодинамики для малых систем [4] и ее сопоставления с результатами термодинами-

ки [2, 56—72]. Было показано, что результаты термодинамического описания искривленных границ раздела фаз содержат принципиальную ошибку, которая состоит в том, что термодинамические построения неявно нарушали соответствие между экспериментально измеренными временами релаксации процессов переноса импульса (τ_{imp}) и массы (τ_{mas}).

Напомним, что условию фазового равновесия [2] отвечают три частных равновесия по давлению, температуре и химическому потенциалу. Т.е. понятие фазового равновесия оказывается сложным и определяется тремя типами параметров, отвечающих за реализацию трех частных равновесий: механического, теплового и химического. Параметры механического равновесия определяются только частью параметров состояния системы, и каждое из других типов равновесий имеет свои переменные, характеризующиеся своими временами релаксации перехода в состояние равновесия: система характеризуется временами релаксации для импульса (τ_{imp}), энергии (τ_{ener}) и химического потенциала (τ_{mas}). В условиях физико-химических процессов эксперимент, как правило, показывает, что между указанными временами существуют следующие соотношения [61, 71]:

$$\tau_{imp} \ll \tau_{ener} \ll \tau_{mas} . \quad (7.1)$$

Возможные отличия знаков соотношений «больше» или «много больше» для величины τ_{ener} зависят от конкретных условий проведения процессов. Результаты [4] не зависят от этих условий, т.к. основаны на главном соотношении

$$\tau_{imp} \ll \tau_{mas} . \quad (7.2)$$

которое является базовым для данного обсуждения. Это означает: в первую очередь устанавливается механическое равновесие под текущие распределения температуры и масс, затем устанавливается тепловое равновесие под текущее распределение масс, и лишь затем устанавливается химическое равновесие. С повышением плотности системы от газа до твердого тела соотношение (7.2) усиливается от 4 до 10—15 порядков.

В работе [4] было показано, что в термодинамике [2] неявно было принято, что время релаксации процесса переноса импульса много больше времени релаксации процесса переноса массы

$$\tau_{imp} \gg \tau_{mas} . \quad (7.23)$$

что привело к ошибкам, которые оставались все это время практически не замеченными, хотя на них также неявно указывала математическая теория конденсации Янга — Ли [77—80], в которой была доказана некорректность использования самого понятия метастабильного равновесия.

Наиболее ярко это отразилось в определении понятия поверхностного натяжения (ПН) (раздел «Теория капиллярности», стр. 219 [2]). ПН было введено в механике сплошных сред, но Гиббс дал термодинамическую трактовку ПН как избыточной величины свободной энергии, которая вобрала в себя все свойства термодинамических функций (включая и энтропию, отсутствующую в механике). Со времен Гиббса все подходы к определению

ПН были построены на условии (7.3), и все они автоматически приводили к метастабильным каплям. Определение ПН в гидростатическом подходе строилось на базе механики сплошной среды через взаимосвязь между локальными давлениями (точнее, компонентами тензора давлений или напряжений) внутри переходной области границы раздела фаз, и параллельно доказывалось, что термодинамические трактовки полностью соответствуют механическим [48, 49].

Обнаружение в 2010 году строго равновесных капель (с позиции полного фазового равновесия, т.е. через три частных равновесия) [81—85], а не метастабильных капель, указало на ошибку в термодинамике [2] для поверхностных явлений и малых систем.

Разделу «Теория капиллярности» [2] предшествует раздел «Термодинамика твердых тел» (стр. 186), в котором дано изложение основ термодинамики деформируемых твердых тел. Здесь было сформулировано, как соотносятся между собой основные положения механики сплошных сред и термодинамики, которые позже перешли в принципы построения уравнений для границ раздела фаз. Во всей существующей литературе считается, что эти основы естественным образом полностью согласуются друг с другом, т.к. оба подхода относятся к методам сплошных сред и имеют общий математический аппарат описания состояния вещества как в свободном (недеформированном), так и деформированном состояниях. По-видимому, лучшим изложением основ механики сплошной среды с позиции термодинамики является учебник [86]. В нем дословно повторяется главный тезис Гиббса о том, что деформированные состояния твердых тел являются обобщением равновесных состояний вещества, и далее показывается, как появляются уравнения механики, сформированные задолго до появления термодинамики [2].

Однако и здесь, опираясь на условия фазового равновесия, сформулированные Гиббсом для любых фаз [2], и на экспериментально измеренные соотношения времен релаксаций (7.1), (7.2), было показано [87, 88], что основы термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга. Поэтому проблемы термодинамики границ раздела фаз появились из-за рассогласования основ механики и термодинамики.

Эти два примера, относящиеся к очень широкому кругу вопросов практического применения термодинамики, указывают на существовании принципиальной проблемы в самой основе термодинамики Гиббса, которые влияют как на существующие результаты термодинамики, так и статистической физики. Это тем более важно, потому что во многом вся статфизика в трех агрегатных состояниях (газ — жидкость — твердое) по мере своего развития подстраивалась под термодинамику!

Соотношения (7.1), (7.2) указывают, что выбор квазистатического процесса в качестве основного процесса в термодинамике Гиббса противоречит ключевому положению термодинамики как науки, отражающей весь предшествующий экспериментальный опыт — ее связи не могут нарушать или искажать экспериментальные данные изучаемой системы.

Это особенно наглядно проявляется при изучении систем с двумя и большим числом фаз: при установлении полного равновесия необходимо

отслеживать этапы реализации трех частных равновесий. Отказ от реальных соотношений между временами релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы привел к ошибочным результатам.

Исправление основ термодинамики можно реализовать возвращением к основам второго начала термодинамики и учесть ее сложный характер, который отражает как факт стремления системы к своему равновесному пределу, так и сам предел — равновесные значения термодинамических функций. Этап перехода от близлежащих неравновесных состояний системы к ее равновесному состоянию описывается кинетическими уравнениями, релаксационный этап которых характеризуется указанными временами релаксации импульса, энергии и массы.

8. Основные положения неравновесной термодинамики

Идеи Клаузиуса о втором начале термодинамики были учтены в работах Т. Де Донде [89] с помощью понятия химического сродства, разработанного для описания химических реакций. Позже это направление было расширено при построении макроскопической термодинамики неравновесных процессов [68, 73, 90—93]. Классическая равновесная термодинамика для неравновесных процессов устанавливает только неравенства, которые указывают направление процессов. Задача неравновесной термодинамики состоит в том, чтобы дать количественное описание неравновесных процессов в зависимости от начальных и/или внешних условий для состояний, не сильно отличающихся от равновесных состояний. Учитывая безмодельный характер равновесной термодинамики, в неравновесной термодинамике все процессы переноса также рассматриваются как в механике сплошных сред, т.е. в континуальном описании, а их параметры состояния рассматриваются как переменные от непрерывных координат и времени.

В термодинамически равновесных системах, как известно, давление P , температура T и химический потенциал μ_i постоянны вдоль всей системы: $\text{grad } P = 0$, $\text{grad } T = 0$, $\text{grad } \mu_i = 0$. В неравновесных условиях не выполняется постоянство давления P , температуры T и химического потенциала μ_i ($\text{grad } P \neq 0$, $\text{grad } T \neq 0$, $\text{grad } \mu_i \neq 0$), поэтому в системе возникают необратимые процессы переноса импульса, энергии, массы и т.д.

Основой общего подхода в неравновесной термодинамике служит понятие локального равновесия. Уже при его определении исходят из понятий о временах релаксаций термодинамических параметров. Напомним, что время релаксации характеризует процесс установления термодинамического равновесия в изучаемой макроскопической системе. Общепринято, что время релаксации растет с увеличением размеров системы, так что отдельные *макроскопически* малые части системы приходят сами по себе в равновесное состояние значительно раньше, чем устанавливается равновесие между этими частями. В неравновесной термодинамике принимают, что, хотя в целом состояние

системы неравновесно, отдельные ее малые части равновесны (точнее, квазиравновесны), но имеют термодинамические параметры, медленно изменяющиеся во времени и от точки к точке. Поэтому для таких систем может быть построено разумное термодинамическое описание, в котором такие интенсивные переменные, как температура и давление, вполне определены в любом элементарном объеме, а такие экстенсивные переменные, как энтропия и внутренняя энергия, заменены их плотностями. Размеры этих физически малых равновесных частей неравновесной системы и времена изменения термодинамических параметров в них определяются в термодинамике экспериментально. В последнее время получены оценки для их определения на основе вклада их размерных флуктуаций [4].

Обычно принимается, что физический элементарный объем L^3 с одной стороны, содержит большое число частиц ($v_0 \ll L^3$, $v_0 = \gamma_s \lambda^3$ — объем на одну частицу, γ_s — фактор формы, λ — среднее расстояние между частицами), а с другой стороны, неоднородности макроскопических параметров $a_i(\mathbf{r})$ на длине L малы по сравнению со значением этих параметров ($|\partial a_i / \partial x| L \ll a_i$), т.е.

$$v_0^{1/3} \ll L \ll \left| \frac{1}{a_i} \frac{\partial a_i}{\partial x} \right|^{-1}. \quad (8.1)$$

Время τ изменения термодинамических параметров в физически малых равновесных частях намного больше времени τ_l релаксации внутри них и намного меньше времени τ_L , за которое устанавливается равновесие во всей системе:

$$\tau_l \ll \tau \ll \tau_L. \quad (8.2)$$

Процессы релаксации описываются кинетическими уравнениями. Традиционно перенос массы, импульса и энергии описывается уравнениями механики сплошной среды, которые для парожидкостных систем традиционно называют уравнениями гидродинамики [94—96], а в твердых телах — уравнениями теории упругости [86, 97].

Свойства неравновесной системы при этом определяются локальными термодинамическими потенциалами, которые зависят от пространственных координат и времени только через характеристические термодинамические параметры, для которых справедливы уравнения термодинамики. Так, если в качестве характеристических переменных выбраны локальная плотность внутренней энергии $u(\mathbf{r}, t)$, удельный объем $v(\mathbf{r}, t)$ ($v = \rho^{-1}$, ρ — локальная плотность массы среды) и локальные концентрации $c_i(\mathbf{r}, t)$ различных компонентов, то состояние физически элементарного объема в окрестности точки \mathbf{r} в момент времени t описывается локальной энтропией $s = s[u(\mathbf{r}, t), v(\mathbf{r}, t), c_1(\mathbf{r}, t), \dots, c_n(\mathbf{r}, t)]$, определяемой основным уравнением термодинамики

$$Tds = du + Pd v - \sum_i \mu_i dc_i. \quad (8.3)$$

Это уравнение (8.3) для удельных (по массе) локальных величин является также основным уравнением неравновесной термодинамики. С его помо-

щью получаются все выражения для потоков массы, импульса и энергии (в более общем случае и зарядов) в динамике неравновесных процессов.

Однако для описания равновесного состояния малых тел, в частности сферических капель, основные положения указанных в разделе 4 не являются достаточными — необходимо учитывать времена релаксации процессов переноса импульса и массы [4]. Поэтому в работе [4] были введены следующие два *уточнения* к основам равновесной термодинамики, которые в полной мере сохраняются и для неравновесной термодинамики и которые строго соответствуют представлениям Клаузиуса.

Уточнение 1. О необходимости самосогласованного описания динамики и равновесного состояния системы. Уточнение 1 подразумевается во втором начале термодинамики при обсуждении возможности выхода и возврата системы из состояния равновесия. Данное уточнение заложено в законе действующих масс Гильдберга и Вааге, используемом как в равновесном, так и в неравновесных состояниях химически реагирующих систем. Оно является предпосылкой для введения понятия «сродства» в химической термодинамике, работающего как в равновесии, так и в неравновесии [61, 89]. Также оно служит обоснованием для введения понятия о термодинамических функциях в неравновесных состояниях [90], так как эти функции при переходе системы в равновесное состояние автоматически переходят в свои равновесные функции.

Уточнение 1 необходимо для введения единого элементарного объема dV в равновесии и динамике, которое нужно найти, а также как критерий на корректность построения молекулярных моделей кинетических этапов и элементарных стадий. При равенстве скоростей обратимых реакции в прямом и обратном направлениях эти модели должны обеспечивать получение тех же самых выражений для констант равновесий, что и константы равновесий, построенных в рамках только равновесных распределений.

Уточнение 2. О необходимости учета различий в характерных временах релаксаций τ при переносе разных свойств: импульса (τ_{imp}), энергии (τ_{ener}) и массы (τ_{mas}). Уточнение 2 отражает опыт изучения динамических процессов и необходимо как отражение реальных экспериментальных измерений. Время релаксации характеризует процесс установления термодинамического равновесия в изучаемой макроскопической системе. В силу неравноценности физических параметров термодинамической системы они с разной скоростью стремятся к своему равновесию. Этот факт отражается как наличие «частичного равновесия» при введении понятия сродства для неравновесных процессов с химическими реакциями, протекающими при постоянных давлениях и температуре ($\tau_{imp}, \tau_{ener} \ll \tau_{mas}$) [61]. При этом частичное равновесие по импульсу означает отсутствие в системе конвективного потока, а частичное равновесие по температуре означает отсутствие потока тепла. Полному равновесию системы отвечают времена, когда вся система достигает своего равновесия по всем своим параметрам, которое достигается на временах τ превышающих время релаксации наиболее медленного термодинамического параметра ($\tau_{imp}, \tau_{ener}, \tau_{mas} \ll \tau$).

В реальном эксперименте по мере сближения текущего состояния системы с равновесным учет времен релаксации по разным свойствам реализуется

автоматически. Специфика описания всех реальных процессов требует дифференциации условий выхода на полное равновесие через три типа равновесий по конкретным свойствам системы: механическое, термическое и химическое. В силу отличий свойств имеется четкая система соотношений времен релаксаций $\tau_{imp} \leq \tau_{ener} \leq \tau_{mas}$, связанных с переносом импульса, энергии и массы, которая также следует из многочисленных экспериментов [61, 71]. Учет времен релаксации различных свойств системы есть необходимый элемент обсуждения хода любых процессов установления равновесия, что является главной задачей термодинамики.

9. Уравнения неравновесной термодинамики

Общая эволюция энтропии выражается через два вклада как

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \quad (9.1)$$

где первый вклад означает поток энтропии, а второй — производство энтропии. Выражение (9.1) отражает изменение локальной энтропии по двум каналам $dS = d_e S + d_i S$, где $d_e S$ — изменение энтропии, обусловленное обменом веществом и энергией с внешней средой, а $d_i S$ — изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами внутри системы [9]. Задача термодинамики состоит в том, чтобы получить явные выражения для $d_e S$ и $d_i S$, представив их в виде функций от экспериментально измеряемых величин.

Локальная энтропия s (единицы массы или ρs — единицы объема) зависит от термодинамических параметров $a_i(\mathbf{r}, t)$ так же, как и при полном равновесии, поэтому при необратимом процессе в адиабатической системе скорость возникновения энтропии в единице объема (производство энтропии) равна

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{d(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{d(\rho s)}{da_i} \frac{da_i}{dt} = \sum_i J_i X_i. \quad (9.2)$$

где введены обозначения: величины $d(\rho s)/da_i \equiv X_i$ называются термодинамическими силами, а величины $da_i/dt \equiv J_i$, определяющие скорость изменения параметров $a_i(\mathbf{r}, t)$, называются термодинамическими потоками. Эти названия связаны с тем, что увеличение энтропии есть «причина» необратимого процесса при изменении локальных макроскопических параметров $a_i(\mathbf{r}, t)$ в адиабатных условиях.

Энтропия всей неравновесной системы аддитивно складывается из энтропии ее отдельных частей

$$S = \int_V \rho s dV. \quad (9.3)$$

Центральную роль в неравновесной термодинамике играет уравнение баланса энтропии (9.1): энтропия некоторого элемента объема изменяется со временем по двум причинам. Во-первых, она изменяется за счет наличия не-

которого потока энтропии в данный элемент объема; во-вторых, вследствие наличия некоторого источника энтропии, существование которого обусловлено необратимыми явлениями внутри элемента объема. Мы всегда имеем дело именно с положительным источником энтропии, так как энтропия может только возникать, но не уничтожаться. При обратимых процессах источники энтропии отсутствуют. В этом состоит локальная формулировка второго закона термодинамики.

Для открытых систем, которые обмениваются с внешней средой веществом и энергией (для которых $dU + PdV \neq dQ$), получаем: $d_e S = dQ/T = (dU + PdV)/T + d_e S_\mu$ и $d_i S \geq 0$. Здесь dQ — количество теплоты, которым система обменивалась с внешней средой за время dt . Величина $d_e S_\mu$ означает обмен энтропией, обусловленный потоком вещества, который выражается через химический потенциал. Для изолированных систем, поскольку обмен энергией или веществом с внешней средой отсутствует, имеем $d_e S = 0$ и $d_i S \geq 0$. Для закрытых систем, которые обмениваются с внешней средой энергией, но не веществом, справедливы соотношения $d_e S = dQ/T = (dU + PdV)/T$ и $d_i S \geq 0$. Таким образом, идет ли речь об изолированных, закрытых или открытых системах, всегда выполняется неравенство $d_i S \geq 0$. Это и есть самая общая формулировка второго начала термодинамики. Такая формулировка имеет еще один важный аспект: она применима не только ко всей системе, но и ко всем подсистемам [73].

Для определения с помощью основного уравнения (8.3) термодинамики неравновесной системы производства энтропии и изменения во времени всех других ее термодинамических функций к этому уравнению необходимо добавить уравнения баланса ряда величин (массы, внутренней энергии и др.), а также уравнения, связывающие потоки J_i этих величин с термодинамическими силами X_i . В законы сохранения входят такие величины, как поток диффузии, поток тепла и тензор давлений, которые характеризуют, соответственно, перенос массы, энергии и импульса.

Всякая экстенсивная величина $B(x, y, z, t)$ системы подчиняется уравнению баланса

$$\partial B / \partial t = -\text{div} \mathbf{J}_B + I_B, \quad (9.4)$$

где \mathbf{J}_B — плотность полного потока величины $B = \rho b$ (плотность вещества, b — значение величины B , отнесенное к массе), I_B — изменение B за счет ее источников, отнесенное к объему и времени. Уравнение (9.4), в котором I_B равно нулю, выражает закон сохранения величины B . Так, закон сохранения массы имеет вид гидродинамического уравнения непрерывности

$$\partial \rho / \partial t = -\text{div}(\rho \mathbf{u}), \quad (9.5)$$

где \mathbf{u} — массовая скорость в данной точке x, y, z в момент времени t .

Плотность полного потока \mathbf{J}_B , вообще говоря, не сводится к конвективному потоку $B\mathbf{u}$, т.е. к переносу величины B с потоком вещества, а содержит также члены J_B другой неконвективной части потока (тепловой поток, диффузионный поток и т.д.):

$$\mathbf{J}_B = B\mathbf{u} + I_B. \quad (9.6)$$

Таким образом, уравнение баланса (9.4) аддитивной величины можно записать в виде

$$\partial(\rho b)/\partial t = -\text{div}(\rho \mathbf{b}u + \mathbf{J}_B) + I_B. \quad (9.7)$$

где частная производная слева $\partial(\rho b)/\partial t$ определяет изменение величины $B = \rho b$ в данной неподвижной точке пространства. Эту производную можно выразить через полную (субстанциальную) производную величины B , относящуюся к передвигающейся в пространстве «частице» вещества (как сплошной среды). Изменение dB величины B частицы вещества складывается из двух частей: из изменения B в данном месте пространства и из изменения B при переходе от данной точки к точке, удаленной от нее на расстояние $d\mathbf{r}$, пройденное рассматриваемой частицей вещества в течение времени dt . Первая из этих частей равна $\frac{\partial B}{\partial t} dt$, а вторая часть равна

$$dx \frac{\partial B}{\partial x} + dy \frac{\partial B}{\partial y} + dz \frac{\partial B}{\partial z} = (d\mathbf{r}, \nabla)B. \text{ Следовательно,}$$

$$\frac{dB}{dt} = \frac{\partial B}{\partial t} + (u, \nabla)B. \quad (9.8)$$

Поэтому закон сохранения массы (9.5) и уравнение баланса величины B (9.7) можно записать, соответственно, в виде

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \text{div} \mathbf{u}, \text{ и } \rho \frac{db}{dt} = -\text{div} \mathbf{J}_B + I_B. \quad (9.9)$$

В соответствии в общей формулой (9.9) уравнение баланса энтропии будет

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\text{div} \mathbf{J}_s + d(\rho s)/dt, \quad (9.10)$$

где \mathbf{J}_s — плотность потока энтропии, и локальная скорость возникновения энтропии (9.2).

Для нахождения явного вида \mathbf{J}_s и $d(\rho s)/dt$ формулу (9.10) сопоставляют с выражением для $\rho ds/dt$, получаемым из уравнения (8.3).

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\rho}{T} \frac{du}{dt} + \frac{\rho p}{T} \frac{dv}{dt} - \sum_i \frac{\rho \mu_i}{T} \frac{dc_i}{dt}, \quad (9.11)$$

в которое подставляют выражения для производных по времени и производства энтропии (9.2).

Система законов сохранения вместе с уравнением баланса энтропии и уравнениями состояния является незамкнутой: ее нужно дополнить некоторым набором феноменологических уравнений, связывающих обратимые потоки и термодинамические силы, входящие в выражение для интенсивности источника энтропии. В первом приближении потоки являются линейными функциями термодинамических сил. Закон диффузии Фика, закон теплопроводности Фурье, закон электропроводности Ома принадлежат к классу линейных феноменологических законов. Эти линейные законы должны, вообще говоря, отражать и возможные перекрестные эффекты, поскольку каждый поток в принципе может являться линейной функцией всех термодина-

мических сил, которые необходимы для характеристики интенсивности источника энтропии в системе. В общем случае необратимых процессов производство энтропии обусловлено как явлениями переноса (энергии, электрического заряда и т. д.), так и внутренними превращениями в системе (химические реакции, релаксационные явления) [92].

Приведем выражение для производства энтропии при химических реакциях в однородной системе. Здесь реакции не связаны с процессами переноса массы и потоки к состоянию равновесия протекают в координатах состава системы N_i (число частиц сорта i), а не в пространственных координатах. Пусть гомогенная система состоит из n веществ i ($i = 1, 2, \dots, n$), между которыми могут протекать r химических реакций j ($j = 1, 2, \dots, r$). Если N_i — число частиц сорта i , ν_{ij} — стехиометрический коэффициент вещества i в реакции j , то изменение числа $d_j N_i$ частиц сорта i за промежуток времени dt в реакции j равно

$$d_j N_i = \nu_{ij} I_j dt, \quad I_j = \frac{1}{\nu_{ij}} \frac{d_j N_i}{dt} = \frac{d\xi_j}{dt}, \quad (9.12)$$

где I_j — скорость реакции j , а дифференциал $d\xi_j = d_j N_i / \nu_{ij}$ определяет «сродство реакции» и имеет одно и то же значение и знак для всех веществ, участвующих в данной реакции. По этой причине ξ_j принимается в качестве внутреннего параметра системы и называется степенью полноты реакции j .

Изменение числа частиц i -го сорта при всех реакциях в закрытой системе равно $dN_i = \sum_{j=1}^r d_j N_i = \sum_{j=1}^r \nu_{ij} d\xi_j$. Поэтому основное уравнение (8.3) при отсутствии процессов переноса и постоянном объеме системы принимает вид

$$TdS = -\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^r \mu_i \nu_{ij} d\xi_j = \sum_{j=1}^r A_j d\xi_j, \quad (9.13)$$

где A_j — химическое сродство реакции j ($j = 1, 2, \dots, r$):

$$A_j = -\sum_{i=1}^n \mu_i \nu_{ij}. \quad (9.14)$$

Производство энтропии в рассматриваемом случае химических реакций в однородной многокомпонентной системе, согласно формулам (9.14) и (9.12), равно

$$d(\rho s)/dt = \sum_{j=1}^r I_j A_j / T. \quad (9.15)$$

В случае отдельной реакции в закрытой системе $d(\rho s)/dt = IA/T$.

Для дальнейшего рассмотрения необходимо знать связь потоков \mathbf{J}_j и/или I_j с силами X_j , которые являются известными функциями концентрации. При применении теории в конкретных случаях поступают следующим образом: составляют баланс энтропии, находят из него определенное выражение для диссипативной функции, затем определяют потоки и силы таким образом, чтобы все эти величины были независимы и становились равными нулю при равновесии, формулируют феноменологические уравнения и, наконец, применяют соотношения взаимности Онзагера.

Неравновесная термодинамика нашла много разнообразных приложений в физике и химии. Для классификации этих приложений использовано раз-

биение различных необратимых явлений по группам в соответствии с их «тензорными свойствами» [92]. Также напомним, что все результаты неравновесной термодинамики получены при условии реализации локального равновесия, и вопрос о его соответствии с сильнонеравновесными состояниями системы остается открытым. Для большинства гидродинамических и химических систем локальное равновесие служит хорошим приближением [73].

Вопрос о структуре выражений $d_p S \geq 0$ для внутреннего прироста энтропии выходит за рамки неравновесной термодинамики и требует микроскопического анализа (см. ниже). Отметим только, что сама запись для внутреннего прироста энтропии отражает наличие внутреннего *процесса*, а не фиксированного состояния, как это принято в термодинамике Гиббса $d_p S = 0$, и изменение энтропии обусловлено только потоками теплоты.

10. Самосогласование описания равновесия и динамики в идеальных системах

Равновесие есть равенство скоростей элементарных стадий в противоположных направлениях. Необратимые процессы протекают до тех пор, пока не установится либо стационарное состояние, либо равновесие (исключая возможность реализации периодических процессов.) Если накладывается несколько необратимых процессов и достигнутое конечное состояние соответствует равновесию, то в определенных случаях можно получить общие условия для коэффициентов, которые описывают необратимые процессы, без применения термодинамики необратимых процессов.

В качестве наглядного примера рассмотрим химическую реакцию $L \leftrightarrow M$ [90], которая может протекать в обоих направлениях в однородном объеме. Если реакция происходит в идеальной газовой фазе или в идеально разбавленном растворе, то из опыта известно, что скорость реакции w определяется выражением

$$w = K_L c_L - K_M c_M, \quad (10.1)$$

где c_L и c_M — соответственно, молярные объемные концентрации частиц вида L и M ; K_L и K_M — константы скорости для реакций слева направо и справа налево. Химическое равновесие наступает тогда, когда становятся равными значения скорости реакции в обоих направлениях, т.е. когда скорость всей реакции w становится равной нулю:

$$w = 0. \quad (10.2).$$

Условия равновесия классической термодинамики в рассматриваемом случае означают:

$$c_M/c_L = K, \quad (10.3)$$

где K — константа равновесия. Величина K , как константы K_L и K_M , не зависит от c_L и c_M . Из формул (10.1)—(10.3) непосредственно следует, что

$$K_L/K_M = K. \quad (10.4)$$

Таким образом, из уравнения (10.1), вытекающего непосредственно из опыта, очевидного условия (10.2) и соотношения (10.3), взятого из классической термодинамики, получаем зависимость между коэффициентами K_L и K_M , которые описывают необратимые процессы, и константой равновесия K .

Этот простейший пример указывает, что отношение между константами скоростей рассматриваемой реакции в прямом и обратном направлениях должно давать константу равновесия, или константа равновесия может быть определена разными путями: либо из равновесных, либо из кинетических измерений. В этом смысле можно говорить, что эмпирические закономерности для описания скоростей реакции и равновесия в рассматриваемой системе обеспечивают самосогласованное описание данного процесса на любых временных интервалах, включающих как конечные отклонения от равновесного состояния, так и сам предельный случай равновесия.

Закон действующих масс. В общем случае более сложных элементарных стадий химических реакций в газовой фазе для описания скоростей реакций используют закон действующих масс, который был эмпирически установлен Гульдбергом и Вааге [67, 69, 98]). Для обратимых реакций общего вида можно записать $\sum_i \nu_i [A_i] \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \sum_j \nu_j [A_j]$, где символы A_i и A_j в квадратных

скобках означают различные реагирующие частицы, величины ν_j и ν_i равны отрицательным и положительным значениям стехиометрического коэффициента (знак коэффициента определяется местом их расположения: в левой или правой части уравнения). Константы k_1 и k_2 являются константами скоростей реакции в прямом и обратном направлениях. Численно они равны скорости реакции при единичных значениях концентрации каждого их реагентов в прямом направлении.

Скорость рассматриваемой реакции в рамках закона действующих масс [99,100] запишется как

$$w = k_1 \prod_i c_i^{\nu_i} - k_2 \prod_j c_j^{\nu_j}. \quad (10.5)$$

В состоянии равновесия скорость равна нулю $w = 0$ и из (10.5) следует, что константы скоростей в прямом и обратном направлениях связаны между собой в виде

$$k_1/k_2 = \prod_j c_j^{\nu_j} / \prod_i c_i^{\nu_i} = K, \quad (10.6)$$

где $K = k_1/k_2$ представляет собой константу равновесия рассматриваемой стадии.

Таким образом, понятие самосогласованного описания динамики и равновесного состояния системы хорошо известно для идеальных реакционных систем [98—100]. Для них это означает использование закона действующих масс, который обоснован для идеальных газовых смесей и разбавленных растворов. В общем случае для идеальных реакционных систем константа равновесия находится из условия

$$\sum_i \nu_i \mu_i \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \sum_j \nu_j \mu_j, \quad (10.7)$$

которая строится на основе выражение для химического потенциала $\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln(c_i)$, где μ_i^0 и c_i — значение химического потенциала стандартного состояния и молярная объемная концентрация компонента i .

Альтернативный путь представляет микроскопический подход к кинетическим процессам, который всегда является модельным, и его результаты зависят от типа модели. Скорости элементарных стадий моно- (U_i) и бимолекулярных (U_{ij}) реакций описываются согласно закону действующих масс (10.5) как

$$U_i = K_i c_i \quad \text{и} \quad U_{ij} = K_{ij} c_i c_j, \quad (10.8)$$

где нижний индекс компонента i или пары компонентов ij указывает на направление стадии для моно- ($i \leftrightarrow b$) и бимолекулярных ($i + j \leftrightarrow b + d$) реакций, K_i и K_{ij} — константы скоростей элементарных процессов (стадий), которые характеризуют удельные скорости элементарных процессов при единичной концентрации реагентов. Для расчета константы скорости стадий сначала использовали модель столкновений, которая позже была заменена на теорию абсолютных скоростей реакций (ТАСР) [101, 102] (см. Приложение 1).

Напомним, что принцип самосогласованности был использован в работе Лэнгмюра [103] при получении равновесной изотермы адсорбции из условия равенства скоростей адсорбции и десорбции. Уравнение изотермы Ленгмюра отражает зависимость степени заполнения поверхности θ от давления P адсорбата в газовой фазе и записывается как

$$\theta = N/N_s = V_p/V_1 = aP/(1 + aP), \quad (10.9)$$

где введено N_s — число мест локализации молекул из газовой фазы (ему соответствует максимальный объем монослоя V_1), N — число адсорбированных молекул, ему соответствует объем V_p . Ленгмюр выразил коэффициент a через отношение константы скорости адсорбции к константе скорости десорбции. Этот вывод до сих пор присутствует в литературе при пояснении вывода уравнения изотермы Ленгмюра [47]. По тому же пути использования принципа самосогласованности пошли Брунауэр, Эммет, Тэйлор [104] при выводе своей изотермы полислоистой адсорбции (БЭТ).

В кинетической теории разреженных газов требование согласованности для всех новых разрабатываемых уравнений в газовой кинетике с уравнениями равновесного состояния газов является одним из необходимых элементов работы [105, 106]. Для них ситуация облегчалась использованием уравнения состояния идеального газа. В кинетической теории конденсированных фаз такого обязательного этапа работ не было — это объяснялось двумя факторами: 1) при построении кинетических уравнений принцип детального равновесия закладывается с самого начала (но не проверяется, в какой степени точности он выполняется после всех процедур статистических усреднений в ходе своего вывода), и 2) нет уравнений состояний, с которыми можно было сравнивать.

Кинетические уравнения идеальных систем. Кинетические уравнения, описывающие изменения концентраций компонентов являются связующим зве-

ном между процессами, реализующимися на микроскопическом уровне (и описываемые скоростями элементарных реакций), и экспериментально наблюдаемыми явлениями. Этим определяется их исключительно важная роль. Процедура расчета скоростей элементарных реакций распадается на две части. Первая задача связана с расчетом вероятности того, что два реагента сближаются на столь малое расстояние, на котором возможна реализация химического превращения. Вторая задача состоит в расчете вероятности осуществления на данном малом расстоянии элементарного акта химической реакции (перенос электрона, протона, тяжелого атома, перенос или перестройка группы атомов и т.д.). Вторая задача — квантовохимическая, первая задача — молекулярно-статистическая, которая может быть решена методами кинетической теории.

В многостадийных процессах временная эволюция концентраций компонентов описывается кинетическими уравнениями, включающими все возможные стадии с участием каждого из компонентов. Пусть в системе с участием компонентов i реализуется α_1 мономолекулярных стадий $i \leftrightarrow b_n$ ($n \in \alpha_1$) и α_2 бимолекулярных стадий $i + j_n \leftrightarrow b + d_n$ с компонентами j_n ($n \in \alpha_2$). Образующиеся компоненты b_n и d_n входят в число компонентов системы s_c , как и исходные реагенты i и j_n .

Тогда система уравнений, описывающих изменения во времени мольных долей θ_i компонентов i , запишется как

$$\frac{d}{dt} \theta_i = \sum_{\alpha_1} [U_b(\alpha_1) - U_i(\alpha_1)] + \sum_{\alpha_2} \sum_j [U_{bd}(\alpha_2) - U_{ij}(\alpha_2)], \quad 1 \leq i \leq s_c, \quad (10.10)$$

где $U_i(\alpha_1) = K_i(\alpha_1)V_i$ — скорости элементарных мономолекулярных стадий, $U_{ij}(\alpha_2) = K_{ij}(\alpha_2)V_{ij}$ — скорости элементарных бимолекулярных стадий. Концентрационные множители скоростей стадий выражаются через концентрации $V_i = \theta_i$ или через произведение концентраций $V_{ij} = \theta_i\theta_j$. Константы скоростей всех элементарных стадий $K_i(\alpha_1)$ и $K_{ij}(\alpha_2)$ рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций. Суммы по α_1 и α_2 означает суммирование по всем элементарным стадиям, в которых меняется концентрация компонента i . (Ниже для простоты обозначений номеров стадий будем предполагать использование общего списка стадий α , включающего в себя списки α_1 и α_2 , предполагая, что индекс стадии α автоматически указывает на номер компонента, с которым реагирует компонент i .) Уравнение (10.10) относится к однородной области dV , когда нет обменных потоков молекул между такими же разными областями.

Для замыкания уравнений (10.10) используются нормирующие соотношения, которые выполняются в любой момент времени

$$\sum_{i=1}^{s_c} \theta_i(\tau) = 1. \quad (10.11)$$

Общая логика взаимосвязи между неравновесной и равновесной термодинамикой вытекает из обсуждения в данном разделе идеальных систем. Согласно представлениям Клаузиуса должен протекать релаксационный процесс, обеспечивающий переход системы из состояния близкого к равновесию