

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 стадий, 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 нанокомпозиты, 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 (микрочастицы) 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).

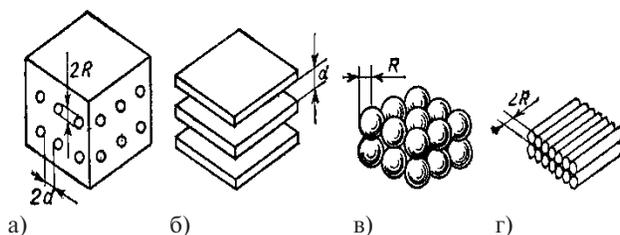


Рис. 1.1. Некоторые модели пористых систем: а — непересекающиеся цилиндрические капилляры; б — параллельные пластины; в — плотноупакованные сферы; г — плотноупакованные цилиндрические стержни [35]

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.

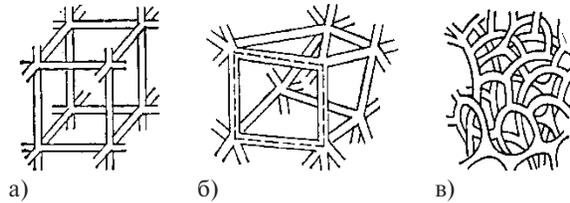


Рис. 1.2. Пространственные решетчатые капиллярные модели: а — кубическая ($n = 6$); б — случайная ($n = 6$) с циклом из четырех пор; в — ветвящаяся (псевдорешетка) ($n = 3$) [36]

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.

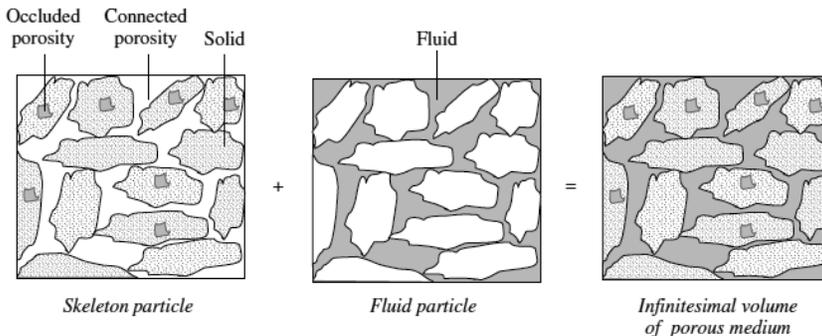


Рис. 1.3. Пористая среда как наложение двух непрерывных фаз: слева выделены твердые частицы, затем идет выделение жидкой фазы в том же объеме. Поле справа отражает их совместное присутствие в выделенном элементе системы [37]

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

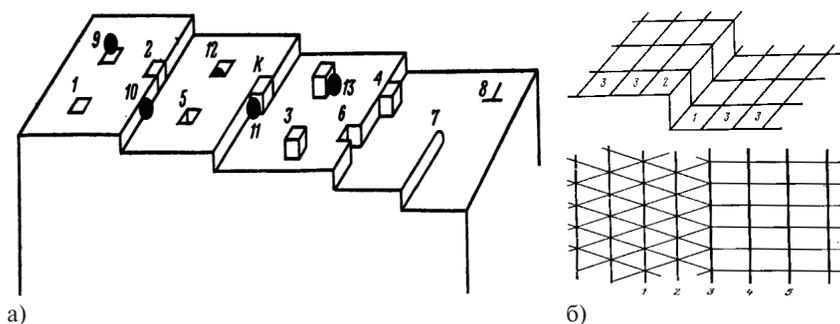


Рис. 1.4. Типичные дефекты и центры адсорбции на поверхности кристалла [52] (а); моноатомная ступень и граница граней (111) и (110) — вид сверху (б)

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

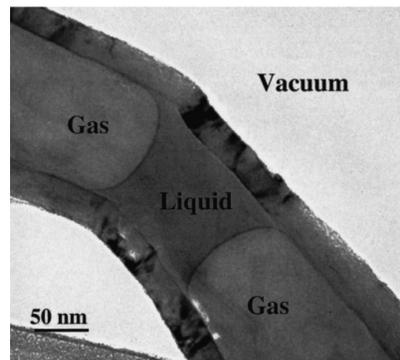


Рис. 1.5. Изогнутая нанотрубка, содержащая сконденсированную фазу, ограниченную двумя менисками [55]

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

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