ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 4, с. 483–507

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.12+536.77

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ, ТЕРМОДИНАМИКА ГИББСА И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2021 г. Ю. К. Товбин[a,*]

[a] *Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*

**e-mail: tovbinyk@mail.ru*

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.
После доработки 18.06.2020 г.
Принята к публикации 23.06.2020 г.

Обсуждена взаимосвязь между вторым началом термодинамики и термодинамикой Гиббса: второе начало термодинамики сформулировано более общим, чем термодинамика Гиббса, в которой рассматриваются только строго равновесные значения термодинамических функций. В подходе Гиббса обобщена статическая теория равновесия в механике на термодинамические переменные с исключением в ней различия между временами релаксации всех термодинамических параметров. Для малых систем этот подход привел к замене реальной физической природы систем с расслаиванием сосуществующих фаз на модель с границей раздела мобильных фаз, контактирующих с инородным (неравновесным) телом. Для твердых тел это привело к смешению понятий полного фазового равновесия системы и механического равновесия деформированного твердого тела. Указанные две проблемы выявлены с помощью молекулярно-кинетической теории конденсированных фаз, обеспечивающей самосогласованное описание трех агрегатных состояний и их границ раздела. Данная теория позволяет ввести понятия времени начала и завершения процесса формирования энтропии в изучаемой системе. Учет экспериментальных данных по соотношениям между измеренными временами релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы при рассмотрении реальных процессов не только позволили решить две указанные выше проблемы, но указал на избыточность математической теории Каратеодори для обоснования введения энтропии в многокомпонентных смесях. Дана микроскопическая интерпретация процесса производства энтропии в закрытых системах, которая поясняет суть процессов, предшествующих появлению параметра “степень полноты реакции” в подходах Де-Донге и Пригожина. Обсуждены системы, в которых учет времен релаксаций меняет существующие теории.

Ключевые слова: второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса, энтропия, времена релаксации

DOI: 10.31857/S0044453721020266

1. ВВЕДЕНИЕ

Понятия о втором начале термодинамики и термодинамике Гиббса давно стали общеизвестными и хрестоматийными [1–10], поэтому для возвращения к их обсуждению необходим неординарный повод. Недавно был подведен итог развития методов статистической термодинамики для малых систем [11] и ее сопоставления с результатами термодинамики [1–10]. Впервые за время активного использования построенной термодинамики Гиббса (1878) было показано, что результаты термодинамического описания искривленных границ раздела фаз содержат принципиальную ошибку, которая повлияла на все известные простейшие формулы для малых систем (см. Приложение 1). Причина ошибки 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 [1] 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, характеризуемые 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 [2]: $\tau_{imp} \ll \tau_{ener} \ll \tau_{mas}$. Возможные отличия знаков соотношений "больше" или "много больше" для величины τ_{ener} зависят от конкретных условий проведений процессов. Результаты [11] не зависят от этих условий, так как основаны на главном соотношении:

$$\tau_{imp} \ll \tau_{mas}, \quad (1)$$

которое является базовым для данной работы. Это означает: в первую очередь устанавливается механическое равновесие под текущие распределения температуры и масс, затем – тепловое равновесие под текущее распределение масс, и лишь затем – химическое равновесие. С повышением плотности системы от газа до твердого тела соотношение (1) усиливается от 4 до 10–15 порядков.

Как показано в работе [11], в термодинамике неявно было принято, что время релаксации процесса переноса импульса много больше времени релаксации процесса переноса массы ($\tau_{imp} \gg \tau_{mas}$), что привело к ошибкам, указанным в Приложении 1. Эти ошибки оставались практически незамеченными, хотя на них также неявно указывала математическая теория конденсации Янга–Ли [12–15], 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 [1]). 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 $\tau_{imp} \gg \tau_{mas}$, и все они автоматически давали метастабильные капли. Определение ПН в гидростатическом подходе строилось на базе механики сплошных сред через взаимосвязь между локальными давлениями (точнее, компонентами тензора давлений или напряжений) внутри переходной области границы раздела фаз; параллельно доказывалось, что термодинамические трактовки полностью соответствуют механическим [16, 17].

Обнаружение в 2010 г. строго равновесных капель (с позиции полного фазового равновесия, т.е. через три частных равновесия) [18–22], а не метастабильных капель, указало на ошибку в термодинамике [1] для поверхностных явлений и малых систем.

Разделу "Теория капиллярности" [1] предшествует раздел "Термодинамика твердых тел" (стр. 186), в котором дано изложение основ термодинамики деформируемых твердых тел. 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, так как оба подхода относятся к методам механики сплошных сред и имеют общий математический аппарат описания состояния вещества как в свободном (недеформированном), так и в деформированном состояниях. По-видимому, лучшим изложением основ механики сплошных сред с позиции термодинамики является учебник [23]. В нем дословно повторяется главный тезис Гиббса о том, что деформированные состояния твердых тел – обобщение равновесных состояний вещества, и далее показывается, как появляются уравнения механики, сформированные задолго до появления термодинамики [1].

Однако и здесь, опираясь на условия фазового равновесия, сформулированные Гиббсом для любых фаз [1], и на экспериментально измеренные соотношения времен релаксаций (1), было показано [24, 25], что основы термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга (см. Приложение 2). Отсюда следует, что проблемы термодинамики границ раздела фаз появились вследствие взаимосвязи основ механики и термодинамики.

Эти два примера, относящиеся к очень широкому кругу вопросов практического применения термодинамики, указывают на существование принципиальной проблемы в самой основе термодинамики Гиббса. Чтобы проанализировать причину появления таких проблем целесообразно стартовать со второго начала термодинамики и рассмотреть, в чем отличие его основ от термодинамики Гиббса. Далее будут рассмотрены следствия из этого анализа для последующего развития термодинамики и статистической физики. Это тем более важно: во многом вся статфизика для трех агрегатных состояний (газ–жидкость–твердое) по мере своего развития подстраивалась под термодинамику!

2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Введение второго начала термодинамики связано с обсуждением понятия о процессах и введением 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 энтропии и ее особенностей в состоянии равновесия. Историческое изложение периода формулировки второго начала изложено во многих источниках (см. например, [5, 9, 26]).

Сегодня второе начало термодинамики формально выражается в виде соотношения математического выражения на приращение энтропии в виде неравенства Р. Клаузиуса: $\oint \delta Q/T \geq 0$, где δQ – количество теплоты, T – абсолютная температура. Здесь интеграл берется по замкнутому циклическому процессу, в котором система получает или отдает указанное количество теплоты при соответствующих температурах, или

$$S \geq \frac{\delta Q}{T}, \tag{2}$$

где S – энтропия, произведенная необратимыми процессами *внутри* замкнутой системы. Знак равенства относится к обратимым процессам. Для них подынтегральное выражение есть полный дифференциал $S = \delta Q/T$, 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

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \tag{3}$$

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 (2) на интегральное неравенство в виде [27, 28]:

$$N = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \tag{4}$$

где величину N определил как “некомпенсированное преобразование” (или нескомпенсированная теплота) [27, 28]. Величина dQ может быть положительной или отрицательной. Из неравенства Клаузиуса (2) следует, что изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами, должно быть положительным, он это записывал в следующем виде:

$$N = S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{dQ}{T} > 0. \tag{5}$$

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

$$dU \leq TdS - PdV, \tag{6}$$

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

Как отмечено в [9]: “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.

3. ТЕРМОДИНАМИКА ГИББСА

В своей работе Гиббс указывает на прямую связь с построениями Клаузиуса и пишет о своем согласии с Клаузиусом [27, 28] в отношении термина энтропия [1]: 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, [1]). За основу было взято уравнение (6) для строго равновесных состояний:

$$dU = TdS - PdV. \tag{7}$$

Эту запись Гиббс комментирует следующим образом (стр. 61, [1]): “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” (Курсивом выделены слова, на которых делает акцент автор статьи).

Здесь речь идет о предельных с математической точки зрения свойствах функции энтропии,

выраженных в записи (7). Фактически рассматриваются только предельные значения математических функций с временной зависимостью при $t \to \infty$, 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.

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. Исторически сложилось так, что этим Гиббс ввел приоритет механики над термодинамическими параметрами. Более того, считается, что найденное сначала давление определяет значение химического потенциала. Это стало стандартным путем всех термодинамических построений.

Работа с предельными значениями термодинамических параметров позволила Гиббсу получить новые результаты: обобщение термодинамики на неоднородные системы, что потребовало введения понятия фазы, границы раздела фаз, понятия компонента (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.

Проблемы 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. Они указывают на то, что содержание второго начала термодинамики более общее, чем его чисто механистическая трактовка термодинамики Гиббса. Неслучайно в построениях Гиббса появилось понятие о “пассивных силах” и необходимость принять любое механически равновесное состояние за состояние полного равновесия (т.е. удовлетворяющим трем частным равновесиям, установленным самим Гиббсом).

Очевидно, что пассивные силы не существуют в природе, и, по сути, они заменили понятие о временах релаксации. Экспериментальные данные (1) указывают, что главенствующая роль принадлежит химическому равновесию, определяемого химическим потенциалом, а не механического равновесия, определяемого давлением.

4. СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЭНТРОПИИ

Практически одновременно к 1877 г. был разработан молекулярно-статистический подход Л. Больцмана [29], который дал микроскопическую интерпретацию второго начала на примере идеального газа. Им было выведено кинетическое уравнение для идеального газа, и из анализа его решений на распределения молекул в стационарном состоянии было получено выражение для энтропии. Этим фактически было дано статистическое обоснование энтропии, которое легло в основу всего последующего развития статистической термодинамики.

Опуская эти хорошо известные уравнения, отметим отношение самого Больцмана к полученным выражениям. При обосновании статистического выражения для энтропии ему пришлось изменить чисто механистическую трактовку для функции распределения молекул по скоростям на статистическую, в основе которой были уравнения теории вероятностей для больших чисел, связывающие пространственное распределение молекул. Этим был полностью изменен принцип описания состояния системы и предложена новая статистическая трактовка второго начала термодинамики. Новизна подхода Больцмана заключается в том, что немеханические вклады в эволюцию системы описываются вероятностными методами.

Суть второго начала термодинамики связана с реализацией необратимых процессов. Процессы, которые второе начало термодинамики отвергают как невозможные, не нарушают законов механики. В то же время все необратимые макроскопические процессы, такие, как теплообмен, происходят вследствие движения атомов и молекул, что в свою очередь также подчиняется законам механики; теплообмен обусловлен межмолекулярными столкновениями, при которых происходит передача энергии. Согласно результатам подхода Больцмана, удалось примирить обратимость механики с необратимостью термодинамики: было получено следующее соотношение между микроскопическими состояниями и энтропией: $S = = k \ln W$, где W – число микросостояний, соответствующих тому макросостоянию, энтропия которого равна S.

По Больцману, чем больше W, тем вероятнее, что это макросистема, т.е. система, которая под-

чиняется статистическим законам. Таким образом, необратимые процессы, происходящие с увеличением энтропии, соответствуют эволюции к наиболее вероятным состояниям. Равновесные состояния отличаются тем, что величина W достигает максимума. Для изолированной системы это максимальное значение остается неизменным, поскольку само равновесное состояние сохраняется сколь угодно долго. Функция S не может уменьшаться, а может только возрастать при стремлении к равновесию.

При этом энтропия есть также и мера вероятности состояния системы. Всякая же система, состоящая из очень большого числа частиц, согласно законам теории вероятностей, стремится перейти от менее вероятного состояния к более вероятному. Обратные же переходы существуют, но маловероятны. Главный для нас вывод заключается в том, что энтропия "имеет определенное значение для всякого состояния системы, а не только для состояния равновесия" [86, Bd. II, S. 130] – цитируется по [26]. Этим подход Больцмана полностью соответствует второму началу, которое рассматривает процессы в их развитии, а не только предельные равновесные состояния систем.

Второе начало термодинамики – отражение статистических закономерностей. Поэтому писал Больцман "Во всех случаях, где применим закон больших чисел, т.е. в большей части явлений природы... как явлений, обнимающих огромное число материальных точек, всякое изменение, которое может произойти само собой (т.е. без компенсации), есть переход от менее вероятного состояния к более вероятному состоянию" [86, Bd. II, S. 132] – цитируется по [26]. Эта точка зрения сохранилась впоследствии во всех статистических подходах к эволюции всех систем. Именно на основе второго начала термодинамики стали развиваться неравновесная термодинамика и неравновесная статистическая термодинамика. Кинетическое уравнение Больцмана неравновесного идеального газа начали позже решать методами, разработанными Чепменом и Энскогом [30].

5. НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Идеи Клаузиуса о втором начале термодинамики были учтены в работах Т. Де Донде [31] с помощью понятия химического сродства, разработанного для описания химических реакций. Позже это направление было расширено при построении макроскопической термодинамики неравновесных процессов [3, 9, 10, 32–34]. 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 рассматривают как в механике сплошных сред, т.е. в континуальном описании, а их параметры состояния рассматривают как переменные от непрерывных координат и времени.

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.

В термодинамически равновесных системах, как известно [1], давление P, температура T и химический потенциал μ_i постоянны вдоль всей системы: grad $P = 0$, grad $T = 0$, grad $\mu_i = 0$. В неравновесных условиях не выполняется постоянство давления P, температуры T и химического потенциала μ_i (grad $P \neq 0$, grad $T \neq 0$, grad $\mu_i \neq 0$), поэтому в системе возникают необратимые процессы переноса импульса, энергии и массы.

Традиционно 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 [11]. 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 парамет-

ров ($|\partial a_i/\partial x| L \ll a_i$), т.е. $v_0^{1/3} \ll L \ll |\partial \ln(a_i)/\partial x|^{-1}$. Время τ изменения термодинамических параметров в физически малых равновесных частях намного больше времени τ_L релаксации внутри них и намного меньше времени τ_{L_s}, за которое устанавливается равновесие во всей системе: $\tau_L \ll \tau \ll \tau_{L_s}$.

Процессы релаксации описываются кинетическими уравнениями. Традиционно перенос массы, импульса и энергии описывается уравнениями механики сплошных сред, которые для паро-жидкостных систем традиционно называют уравнениями гидродинамики [35, 36], а в твердых телах – уравнениями упругости [23, 37]. 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 $s = s[u(\mathbf{r}, t), v(\mathbf{r}, t), c_1(\mathbf{r}, t), ..., c_n(\mathbf{r}, t)]$, определяемой основным уравнением термодинамики $Tds = du + Pdv - \sum_i \mu_i dc_i$.

Это же основное уравнение термодинамики для удельных (по массе) локальных величин служит также основным уравнением неравновесной термодинамики при учете временной зависимости потоков массы, импульса и энергии (в более общем случае и зарядов) в динамике неравновесных процессов. Общая эволюция энтропии выражается через два вклада как

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_eS}{dt} + \frac{d_iS}{dt}, \tag{8}$$

где первый вклад означает поток энтропии, а второй – производство энтропии. Выражение (8) отражает изменение локальной энтропии по двум каналам: $dS = d_eS + d_iS$, где d_eS – изменение энтропии, обусловленное обменом веществом и энергией с внешней средой, а d_iS – изменение энтропии, обусловленное необратимыми процессами внутри системы [9]. Задача термодинамики состоит в том, чтобы получить явные выражения для d_eS и d_iS, представив их в виде функций от экспериментально измеряемых величин.

Для изолированных систем, поскольку обмен энергией или веществом с внешней средой отсутствует, имеем $d_eS = 0$ и $d_iS \geq 0$. Для закрытых систем, которые обмениваются с внешней средой энергией, но не веществом, справедливы соотношения: $d_eS = dQ/T = (dU + PdV)/T$ и $d_iS \geq 0$. В этих соотношениях dQ – количество теплоты, которым система обменялась с внешней средой за время dt.

Для открытых систем, которые обмениваются с внешней средой веществом и энергией (для которых $dU + PdV \neq dQ$), получаем: $d_eS = dQ/T = (dU + PdV)/T + d_eS_\mu$ и $d_iS \geq 0$. Величина d_eS_μ означает обмен энтропией, обусловленный потоком вещества, который выражается через химический потенциал. Таким образом, идет ли речь об изолированных, закрытых или открытых системах, всегда выполняется неравенство $d_iS \geq 0$. 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 [9]. Неравновесная термодинамика нашла много разнообразных приложений в физике и химии. Хотя существуют системы, для которых гипотеза локального равновесия не является хорошим приближением, но это – исключения из общего правила. Для большинства гидродинамических и химических систем локальное равновесие служит хорошим приближением [9].

В нашу задачу не входит изложение известных положений неравновесной термодинамики, тогда как вопрос о структуре выражений $d_iS \geq 0$ для внутреннего прироста энтропии выходит за рамки неравновесной термодинамики и требует микроскопического анализа. Отметим только, что сама запись для внутреннего прироста энтропии отражает наличие внутреннего *процесса*, а не фиксированного состояния, как это принято в термодинамике Гиббса $d_iS = 0$, и изменение энтропии обусловлено только потоками теплоты.

6. НЕРАВНОВЕСНАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Микроскопическую интерпретацию неравновесной термодинамики дает неравновесная статистическая термодинамика, основной которой служат кинетические уравнения, описывающие перенос свойств изучаемых систем. Обсуждение вопросов статистической механики естественно начать с работы Гиббса, в которой были заложены основы всей статистической термодинамики [1]. Гиббс дал тщательный математический анализ статистической механики, начала которой уже были частично сформулированы в предшествующих работах Клаузиуса, Максвелла и Больцмана. Его работа была ориентирована на газовые одно- и многокомпонентные системы, она заложила основы новой области науки. В наше обсуждение входит только вопрос о ее соот-

ветствии с временами релаксации, поэтому отметим, что в ней не был поставлен вопрос о связи со вторым началом термодинамики в полной трактовке Клаузиуса, и хотя технически материал излагался в терминах теории вероятности для больших чисел (как и в работах Больцмана), но возможность использования получаемых величин энтропии вне наиболее вероятного распределения не была рассмотрена. Гиббс также отстранился от обсуждения вопросов связи получаемых величин теплоемкости с экспериментальными данными, указав на недостаточное понимание наукой еще многих проявлений природы. Отмеченный им факт, как раз и относится к обсуждаемой природе времен релаксации отдельных энергетических уровней; решение этих вопросов было получено позже только в рамках квантовой теории.

Ограничимся обсуждением уравнения Паули [38], разработанного с помощью волновой теории, в которой распределения электронной плотности описывается уравнениями Шредингера. Если провести усреднение волновых функций по пространству и сделать вторичное усреднение по классическим переменным, то в результате сформируется так называемая матрица плотности $\rho(n, t)$. Ее временная эволюция отражает эволюцию системы за счет переходов в прямом и обратном направлениях между разными энергетическими состояниями системы [38] (см. Приложение 3).

Такой подход удобен для описания химических реакций, но одновременно он непосредственно связан и с обычным фазовым состоянием классической системы, оперирующей всеми импульсами и координатами молекул в кинетическом уравнении Больцмана [39, 40]. Уравнение Больцмана, в отличие от уравнений неравновесной термодинамики, в принципе, допускает большие отклонения от равновесия, хотя на практике применяется для малых отклонений при нахождении диссипативных коэффициентов неравновесной термодинамики.

Принцип микроскопической обратимости связан с обратимостью по времени уравнения Шредингера. Он связывает сечения прямой и обратной реакций или рассеяния. Принцип детального равновесия устанавливает статистическое соотношение между константами скорости в прямом и обратном направлениях (подробнее см. [40, 41]). Для химического процесса принцип микроскопической обратимости формулируется таким образом, что для каждого элементарного химического процесса (стадии) существует обратный процесс. Эти два процесса образуют обратимую стадию, которая формирует результирующий поток исходных реагентов и продуктов. В состоянии равновесия результирующий поток равен нулю, или прямая и обратная реакция имеют одинаковые скорости. Это условие отражает принцип детального равновесия, в котором константа химического равновесия связана с константами скоростей прямого и обратного направлений реализации стадии. Или принцип детального равновесия представляет собой макроскопическое выражение принципа микроскопической обратимости.

Уравнение Паули относится к промежуточному уровню между микроскопическим и макроскопическим. Оно не инвариантно относительно времени, и его решение стремится к некоторому фиксированному равновесному распределению. По сути, оно относится к уравнениям на вероятность распределения по различным состояниям системы. Эволюция системы описывается как стохастический процесс (недетерминистическое описание).

Для химических реакций в газовой фазе поведение колебательных степеней свободы можно считать независимыми от состояний поступательных, вращательных и электронных степеней свободы, связанных с диссоциацией и ионизацией ($\tau_{tran} \sim \tau_{rot} \ll \tau_{vib} \ll \tau_{dis} < \tau_{ion}$). Уравнение типа Паули не применимо к системам с сильными связями: на поверхностях твердых тел, в неидеальных системах, в неидеальной плазме и т.д. Пределы его применимости следует контролировать в каждом отдельном случае [40–42]. Но позже были разработаны аналогичные уравнения в марковском приближении (Master Equation), которые нашли активное применение в системах с сильным взаимодействием (при условии частичного загрубления описания внутренних энергетических состояний молекул).

Важное значение в развитии кинетической теории имела работа Н.Н. Боголюбова [43], предложившая общий подход к расчету кинетических и равновесных состояний как для газа, так и для конденсированных фаз на базе корреляционных функций распределений (ФР). Одновременно при обосновании уравнения Больцмана была предложена иерархия времен на разные этапы состояния системы, что позволяет исследовать ее три этапа эволюции (первоначальной хаотизации, кинетический и гидродинамический) по мере приближения к равновесию.

Необходимость анализа процесса перемешивания частиц в фазовом пространстве их скоростей и координат в задачах взаимосвязи равновесных и неравновесных состояний систем была рассмотрена в работе [44]. В частности, было показано, что, рассматривая процесс “размешивания”, мы получаем возможность естественным образом ввести и оценить время релаксации, как тот промежуток времени, в течение которого достигается равномерное растекание изображающих точек по гиперповерхности постоянной энергии или по энергетическому слою. В резуль-

тате анализа [44] было получено, что время релаксации составляет порядка 3–5 времен пролетов молекул между столкновениями в газе t_c, где для простейших газов $t_c \sim 10^{-10}$–10^{-9} с [30, 44]. Аналогичным образом концепция размешивания позволяет дать и оценку времени релаксации по координатам. Для тех же условий разреженного газа это приводит к значениям времени релаксации 10^{-5} с. Условия "размешивания" [44], выполняются для широкого класса макроскопических систем, охватывающего практически любые системы, встречающиеся в статистической физике.

Эволюция во времени начального неравновесного состояния происходит следующим образом. За время релаксации достигается "размешивание" изображающих точек в энергетическом слое фазового пространства и происходит "необратимый" процесс с возрастанием энтропии системы. В ходе дальнейшей эволюции системы в течение промежутков времени, во много раз превышающих время релаксации, система, в согласии с теоремой возврата Пуанкаре (напомним, что по этой теореме за достаточно большое время фазовая траектория в фазовом пространстве вернется в область, сколь угодно близкую к некоторой начальной точке этой траектории), будет вновь приходить в неравновесные состояния, и наблюдатель будет фиксировать процессы, идущие с убыванием энтропии. Для больших флуктуации времена возврата оказываются при этом крайне большими, на много порядков превышающими возможное время наблюдения. По отношению к таким флуктуациям эволюция оказывается практически необратимой. Если же речь идет о малых флуктуациях, то они могут повторяться часто, и тем чаще, чем меньше масштаб флуктуации. Тогда за время наблюдения процессы, идущие с убыванием энтропии, будут наблюдаться столь же часто, как и процессы возрастания энтропии, а картина эволюции становится обратимой. Размерные флуктуации малых систем рассмотрены в [11], найдены минимальные объемы dV, которые отвечают условиям применимости классической термодинамики (см. также ниже раздел 9).

Автор [44] обращает внимание на то, что взаимодействия частиц друг с другом и с термостатом являются ключевыми, чтобы вызвать в ходе дальнейшей эволюции состояния перемешивания, т.е. переход от неравномерного распределения изображающих точек по энергетическому слою к равномерному. Неслучайно поэтому, что в кинетических уравнениях, при выводе которых взаимодействием частиц, в частности столкновениями, мы пренебрегаем (это уравнения самосогласованного поля и свободно-молекулярного течения), необратимости не возникает.

7. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЛОТНЫХ ФАЗ

Современная молекулярно-кинетическая теория плотных фаз основана на так называемой модели решеточного газа (МРГ) [11, 14, 15, 45, 46]. Объем любой системы V разбивается на отдельные элементарные ячейки (или узлы) объема $v_0 = \gamma_s\lambda^3$ (γ_s – фактор формы), λ – среднее расстояние между молекулами в плотной фазе: $v_0 = V/M$, здесь v_0 – средний объем узла, M – число узлов системы. Данный подход ориентирован на неоднородные системы – в нем используется ансамбль копий системы, представляющей собой неоднородную решеточную структуру, как для однородных систем у Гиббса [1]. Также однотипно используются корреляционные функции для равновесия и произвольных степеней отклонений от состояния равновесия, как у Боголюбова [43].

В МРГ смесь состоит из s_c компонентов и свободных узлов (вакансий), т.е. число разных состояний занятости узлов решеточной структуры равно $s = s_c + 1$. Наличие вакансий в МРГ позволяет использовать ее для всех концентраций компонентов многокомпонентной смеси от нулевых, характерных для разреженного газа, до единицы (в мольных долях), характерных для твердого тела. Для всей системы величина $\theta_i = N_i/M$ определяет концентрацию компонента i (N_i – число частиц сорта i). Ее связь с общепринятой концентрацией n_i (число частиц сорта i в единице объема) запишется как $\theta_i = n_i v_0$. Концентрационные слоевые распределения компонентов задаются локальными концентрациями θ_q^i, характеризующими вероятность заполнения узла слоя q частицей i, $1 \le i \le s$, $2 \le q \le \kappa - 1$, $\sum_{i=1}^{s}\theta_q^i = 1$, $\theta_q^i = N_q^i/N_q$, N_q^i – число частиц сорта i на узлах типа q, и парными функциями θ_{qp}^{ij}, характеризующими вероятность нахождения пар компонентов i и j в соседних узлах слоев q и p. Значения $q = 1$ и κ отвечают объемным фазам сосуществующих фаз. Все локальные функции плотности θ_q^i и среднего числа пар θ_{qp}^{ij} между соседними узлами в монослоях q и p определяются как средние по ансамблю одинаковых неоднородных решеток. Нормировочные соотношения для парных функций компонентов имеют вид: $\sum_{i=1}^{s}\theta_{qp}^{ij} = \theta_p^j$ и $\sum_{j=1}^{s}\theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$. Здесь и ниже ограничимся для простоты обозначений с учетом взаимодействия только ближайших соседей.

Наиболее простые выражения получаются в рамках модифицированной МРГ, отражающей

дискретно-континуальное распределение в пространстве компонентов смеси соизмеримых размеров, описывающее коллективные движения компонентов, с учетом прямых корреляций в квазихимическом приближении (КХП) учета парного потенциала взаимодействия между всеми компонентами системы [11, 45, 46]. Данный подход охватывает по плотности все три агрегатных состояния, и это единственный подход, позволяющий самосогласованно описать не только объемные фазы трехагрегатных систем, но и три вида границ раздела фаз: пар–жидкость, твердое–пар и твердое–жидкость с единой точки зрения. Общий подход сохраняется и для смесей компонентов разного размера, это усложняет статистику, но не меняет его суть. В целом, общность задач, которые может рассматривать теория физико-химических процессов на базе МРГ, сопоставима с общностью термодинамического подхода.

Помимо строго равновесных состояний в реальных условиях реализуются множество других типов трехагрегатных систем, в которых вместо сосуществующих фаз находятся контактирующие фазы, также разделенные границами раздела, компоненты которых не находятся в состоянии равновесия. Эти химически неравновесные системы находятся в состоянии механического равновесия. К ним также возможно применение теории при условии того, что, согласно разным временам релаксации, эволюция твердой фазы описывается кинетическими уравнениями, а для каждого момента времени устанавливаются равновесное распределение мобильных фаз и механическое равновесие в твердой фазе и на ее границе. В этом случае вместо равновесных термодинамических потенциалов следует использовать их неравновесные аналоги, которые имеют тот же самый вид через унарные и парные функции распределений, что и равновесные потенциалы (Приложение 4). Это позволяет сформулировать процедуру расчета неравновесных ПН и процедуру для выделения избыточного вклада трехагрегатной области (по отношению к трем видам двухфазных границ) также в виде продолжение двухагрегатных областей в область трехагрегатного контактного угла.

Структура кинетических уравнений на унарные и парные ФР приведена в Приложении 4. Эти уравнения построены путем замыкания цепочки типа Боголюбова [46], в которой учитываются столкновения (больцмановские слагаемые), межмолекулярные взаимодействия (власовские вклады) и обменные потоки свойств (масса, импульс, энергия) между разными ячейками за счет теплового движения молекул в пространстве. Обменные потоки складываются из прямых перемещений молекул в соседние свободные ячейки и из передачи свойств (импульса и энергии) через столкновения со своими соседями. Такая система уравнений представляет собой наиболее детальное описание молекулярных систем, и с ее помощью при загрублении масштаба можно переходить к уравнениям переноса на любых пространственно-временных шкалах в зависимости от рассматриваемой задачи. Эти уравнения могут быть применены к трем агрегатным состояниям. В результате полная система уравнений переноса будет описывать все временные интервалы (от пикосекунд на микроуровне до секунд на макроуровне), пространственные масштабы и концентрационный диапазон от газа до жидкости и твердого вещества. С их помощью можно обосновать уравнения неравновесной термодинамики, которые также применяются для любых агрегатных состояний, и дополнительно получить выражения для диссипативных коэффициентов.

Выделение трех этапов протекания процессов по Боголюбову выделяет в качестве новых параметров состояния неравновесных систем парные ФР [11]. С молекулярной точки зрения, локальное выполнение объединенного уравнения для первого и второго начал термодинамики обусловлено однозначной зависимостью парной функции распределения молекул θ_2 от плотности (или от унарной ФР) при фиксированной температуре в любой момент времени t. Обычно такая зависимость выражается в виде алгебраических или интегральных уравнений, связывающих ФР первого и второго порядков без временного аргумента $\theta_2(\theta)$. Это приводит к тому, что при фиксированных температуре и числовой плотности частиц θ парная ФР не зависит от времени и $d\theta_2/dt = 0$. Обоснование условий для такой зависимости дает представление об иерархии характерных времен релаксации между первой и второй ФР при условии локального равновесия, предложенное Н.Н. Боголюбовым [43]: временная зависимость парной ФР выражается через временные зависимости унарных ФР: $\theta_2(x_f, x_g, t) = \theta_2(\theta(x_f, t), \theta(x_g, t))$, $x_f = (r_f, v_f)$ – здесь рассматривается полное фазовое пространство координат r_f и скоростей v_f в окрестности координаты f; при этом реализуется локальная квазиравновесность пар $d\theta_2(\theta(x_f, t), \theta(x_g, t))/\partial t = A = 0$, где A – некоторая функция, которую необходимо построить из кинетического уравнения для парной ФР при условии малого отклонения парной ФР θ_2 от своего равновесного значения θ_2^e для заданного значения плотности θ. Таким образом, $\theta_2(t) = \theta_2^e + \delta\theta_2(\theta(t))$, где $\delta\theta_2(\theta(t))$ – поправка к величине равновесной парной ФР за счет влияния потока молекул, меняющего плотность $\theta(t)$ как функцию времени t. Или основное отличие понятий стационара (квазиравновесия) и равновесия – появление поправки $\delta\theta_{(2)}(\theta(t))$, зависящей от

свойств потока, при их общем свойстве – независимости парной ФР от времени $d\theta_2/dt = 0$.

Времена релаксации. Анализ кинетических уравнений позволяет рассмотреть модификацию соотношений (1) за счет учета влияния времени релаксации парных ФР.

При переносе массы следует различать способы изменения концентраций – реакции или диффузия [11]. В кинетическом режиме времена релаксаций диффузии меньше, чем времена релаксаций химических превращений. В диффузионном режиме, наоборот, времена релаксаций химических превращений меньше, чем времена релаксаций диффузии. Все это требует детализации времен релаксаций τ_{mas} как по типу процесса, так и по каждому из компонентов i смеси, $1 \le i \le s_c$, где s_c – число компонентов в смеси: $\tau_{dif}(i)$ и $\tau_{reac}(i)$. Отличия между $\tau_{dif}(i)$ и $\tau_{reac}(i)$ для каждого компонента связаны с изменениями его энергии в ходе перераспределений в пространстве или во внутренних состояниях. Первое обычно требует меньшего изменения энергии за счет латеральных взаимодействий, которые обычно меньше энергии внутренних связей. Во втором случае изменения связаны с внутренними перестройками и с разрывом связей.

В равновесной термодинамике величина τ относится к временам для максимального времени релаксации $\tau_{reac}(i)_{\max}$, относящегося к времени релаксации компонента i, имеющего максимальное значение: $\tau \gg \tau_{mas}^{reac}(i)_{\max}$. Если $\tau < \tau_{mas}^{reac}(i)_{\max}$, то это относится к той ситуации, для которой Гиббс вводил пассивные силы первого рода, связанные с торможением химических превращений. Диапазон времен релаксаций распространяется до $\tau < \tau_{mas}^{dif}(i)_{\min} \ll \tau_{mas}^{reac}(i)_{\max}$, где $\tau_{mas}^{dif}(i)_{\min}$ – минимальное время релаксации диффузионного перераспределения из всех компонентов смеси.

При дифференциации времен релаксаций массы во всех фазах следует учесть, что $\tau_{mas}^{dif}(i)$ могут распадаться, согласно иерархии времен Боголюбова, на два разных этапа: релаксация плотности компонента i со временем $\tau_{mas}^{dif}(i)$ при переносе массы и релаксация парной ФР пар компонентов ij со временем $\tau_{mas}^{dif}(ij)$. Между собой они связаны условиями иерархии времен как $\tau_{mas}^{dif}(ij) < \tau_{mas}^{dif}(i)$. Как обычно релаксация импульса протекает много быстрее релаксации температуры, а последние много быстрее любых релаксационных процессов переноса массы [11, 44, 47]. Это позволяет записать общее соотношение:

$$\tau_{imp} \ll \tau_{ener} \ll \tau_{mas}^{dif}(ij) < \tau_{mas}^{dif}(i). \quad (9)$$

Особенно важен учет этих соотношений для твердых тел. Данная их специфика приводит к увеличению числа динамических переменных, так как парные ФР не входят в число обычных термодинамических переменных, поэтому в реальных условиях необходимо *экспериментальным* образом доказывать наличие равновесия по переносу массы и выравнивание химического потенциала во всей системе.

Рассмотренная шкала времен релаксаций позволяет дать строгую интерпретацию разделения компонентов на мобильные и неподвижные и “расшифровать” все версии “пассивных сил” Гиббса [1].

Повторим, что условие локального равновесия – главное в неравновесной термодинамике – заложено практически во всех теоретических подходах в кинетике физико-химических процессов в различных фазах, основанных на уравнениях химической кинетики, гидродинамики, неравновесной термодинамики, и кинетической теории, при любых отличиях по неравновесным концентрациям при переходе к описанию процессов на макроскопическом уровне. В этом случае число параметров состояния системы в динамике совпадает с их числом в равновесии.

8. СЛЕДСТВИЕ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Анализ роли времен релаксаций в ходе построения кинетических уравнений показал, что формальное использование равновесных соотношений не дает ответа на ряд вопросов. Один из них существует более века, и до настоящего времени к нему двойственное отношение. Речь идет об известной математической теореме относительно интегрирующего множителя [48], которым выступает абсолютная температура в выражении для объединенного уравнения для первого и второго начал термодинамики. Это позволяет считать энтропию равновесной системы функцией состояния $dS = dQ/T$. При переходе к большему числу переменных аналогичное выражение основного уравнения термодинамики уже не имеет интегрирующего множителя, и было уделено много внимания, чтобы решить или обойти эту проблему [26, 49]. Поэтому: 1) либо введение энтропии – чисто эвристическое начало термодинамики (ее постулат), 2) либо необходимо привлекать другие соображения для замены постулата, 3) либо искать другие способы обоснования этого “постулата”, которые не были обсуждены раньше.

Первым “нарушил” математическую теорему о числе независимых переменных при использовании энтропии во всех термодинамических уравнениях Гиббс, который в дополнение к механической работе и теплоте (7) ввел вклады от химических потенциалов μ_i компонентов i системы:

$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i$, где N_i – число молекул сорта i. По тому же пути позже пошли Т. Де-Донде при анализе химических равновесий [31] и И. Пригожин при переходе на неравновесную термодинамику [9]. Поэтому формально считается [50], что введение энтропии – чисто эвристическое начало термодинамики, такой же ее постулат как второе начало.

В качестве привлечения других соображений (второй путь) для замены эвристического постулата об энтропии появилась математическая теория К. Каратеодори [51]. Он предложил формулировку второго закона термодинамики на основе анализа дифференциальных уравнений термодинамики с помощью представлений об адиабатных поверхностях. Такие поверхности отвечают решениям определенного типа линейных уравнений в частных производных (имеющих форму Пфаффа). Каратеодори постулировал, что адиабатные поверхности не пересекаются между собой, поэтому любая выбранная точка, описывающая состояние термодинамической системы, может принадлежать только одной адиабатной поверхности. Следовательно, сколь угодно близко от данного состояния существуют другие состояния, принадлежащие другим адиабатным поверхностям, которых нельзя достичь, перемещаясь по адиабатному пути из рассматриваемой точки. Этот принцип адиабатной недостижимости и есть формулировка второго начала термодинамики по Каратеодори, так как, если справедлив принцип адиабатной недостижимости, то из него следует существование энтропии термодинамических систем.

Данная концепция вызывала много дискуссий [26, 49, 52, 53], но ее суть сводится к простому заключению: принцип адиабатной недостижимости – постулат в такой же мере, что и принцип Клаузиуса о невозможности самопроизвольного перехода теплоты от более холодного к более нагретому телу. Поэтому данная теория ничем не лучше, чем постулат Клаузиуса.

Остается третий путь рассмотрения этого вопроса с привлечением микроскопической трактовки процесса производства энтропии в соответствии с временами релаксации. Наличие шкалы времен релаксации (9) позволяет разбить полное число переменных на быструю вариацию импульса и температуры, а все переменные, описывающие эволюцию масс, являются медленными, и не обязаны быть равновесными. Иными словами для любых по плотности фаз иерархия времен релаксаций “растаскивает” все процессы по разным областям временной шкалы так, что процесс формирования функции энтропии завершается до начала процессов с релаксацией масс.

В результате концепция необходимости использования времен релаксации в анализе равновесных построений позволяет заключить, что при рассмотрении любых процессов с изменением масс системы оказываются в областях таких динамических состояний, для которых энтропия уже сформирована. Поэтому расширение выражений Клаузиуса для всех термодинамических функций с участием химических потенциалов оправданно и не является дополнительным постулатом! Или введение общей температуры для термодинамической системы при большей силе параметров состояния, чем два, обоснованно. (Последнее не исключает ситуации с существованием двух и более температур, если это обусловлено наличием запретов на полное перемешивание в системе за счет динамических затруднений. Это часто реализуется для колебательных долгоживущих состояний [40, 41, 53] или при замедленном обмене между электронной и фонноной подсистемами твердого тела [54].)

9. ПРИНЦИПЫ ВВЕДЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ В НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМАХ

Кинетические уравнения в МРГ оперируют в широком диапазоне характерных времен и состояний системы. Кинетические уравнения более точно отражают эволюцию системы, чем величина энтропии для данных условий и объема dV в виде неравенства (6). Отказ от квазистатического процесса позволяет обеспечить корректное описание перехода системы в равновесное состояние, которое необходимо не только для неравновесной, но и для равновесной термодинамики. Обеспечить такой корректный переход к равновесию можно только при условии выполнения самосогласованности описания скоростей элементарных стадий и предельного равновесного состояния.

Всякие пути развития только равновесных распределений должны иметь контроль со стороны кинетических уравнений на предмет самосогласования. Иначе можно получить рассогласование, которого следует избегать вследствие нарушения непрерывного описания процесса и его предельного состояния. Как правило, эти некорректные методы построения выражений для скоростей стадий и равновесного распределения неидеальных систем связаны с использованием одночастичных приближений к описанию межмолекулярных процессов (см. ниже).

Учет времен релаксации (1) позволяет дать уточнение принципов введения кинетических уравнений в неравновесных системах. Это относится к процедуре введения крупнозернистого огрубления по пространству при разработке ки-

нетических уравнений в статистической теории и к следствию для ФР Максвелла–Больцмана.

Концепция крупнозернистого огрубления. Необходимость таких огрублений связана с использованием локальных микроскопических уравнений Лиувилля с обратимым по времени описанием траекторий и общей необратимости полученных кинетических уравнений. Первый классический пример такого огрубления – предположение о полном хаосе в уравнениях для идеального газа Больцмана. В таких построениях отталкиваются от утверждения, что, если система в начальный момент находится в равновесном состоянии, то в последующем, в силу сохранения фазового объема при решении уравнений Лиувилля, она должна оставаться в равновесии [50, 55, 56]. Для описания процесса перехода в равновесное состояние необходимо ввести крупнозернистое разбиение всего фазового объема на конечные или локальные объемы, содержащие меньшее количество частиц. Затем проводят интегрирование локального уравнения Лиувилля по времени от некоторой величины $t = -\tau$ для выбранной шкалы времени до настоящего момента $t = 0$. Это позволяет сформулировать аналог уравнения Лиувилля для усредненной по времени ФР, где $t \in [-\tau, 0]$.

Для нас в данной процедуре важен тот факт, что в результате построения кинетических уравнений получается выражение для эволюции ФР, которое должно одновременно отражать любое отклонение от состояния равновесия и все этапы перехода к состоянию равновесия, включая само равновесие в некотором выбранном элементе системе dV. Чтобы ФР отражала все указанные состояния, ее способ определения не должен быть изменен в зависимости от степени отклонения от равновесия. В этом случае ФР и процедура ее определения будут полностью совместны со вторым началом термодинамики. Поэтому для выполнения таких требований необходимо, чтобы величина локального объема dV была одинаковой как для равновесия, так и для неравновесия.

Фактически данное условие определяет размер области, в которой возможно локальное равновесие. Вводя ограничение на размеры, мы естественно сталкиваемся с вопросом о его минимальной величине. Этот вопрос был решен в [11, 57] через нахождение величины минимального объема $dV = dV(R_t)$, к которому применима термодинамика. Он определяется как размер области, в которой можно полностью пренебречь дискретностью вещества и вкладами самопроизвольных флуктуаций. Именно этот объем неявно фигурирует в записи всех уравнений термодинамики. Для объемной фазы область термодинамического описания без учета вкладов границ области задается величиной $R_t = 29\lambda$, где λ – средний размер между молекулами в плотной фазе. При $R_t < 17\lambda$ необходим учет явных флуктуаций плотности.

При переходе от равновесной к неравновесной термодинамике считается, что объединенное уравнение термодинамики выполняется для любой локальной области dV. В [11] было введено уточнение “о необходимости самосогласованного описания динамики и равновесного состояния системы”, которое неявно заложено во втором начале термодинамики при обсуждении возможности выхода и возврата системы из состояния равновесия. Оно же служит предпосылкой для введения понятия “сродства” в химической термодинамике, работающего как в равновесии, так и в неравновесии [9, 10, 31]. Также оно служит обоснованием для введения понятия о термодинамических функциях в неравновесных состояниях [10], так как эти функции при переходе системы в равновесное состояние автоматически переходят в свои равновесные функции. Данное уточнение необходимо как критерий на корректность построения молекулярных моделей кинетических этапов и элементарных стадий. Эти модели, при равенстве скоростей обратимых реакций в прямом и обратном направлениях, должны обеспечивать получение тех же самых выражений для констант равновесий, что и построенные в рамках только равновесных распределений.

Наличие общего объема dV в термодинамике следует перенести на статистическую термодинамику, предполагая наличие единых способов усреднения (или приближений) для ФР, которые в зависимости от эволюции системы могут относиться как к равновесию, так и к неравновесию. Именно этот объем dV, найденный из равновесных условий, переносится на размер “зерна” в неравновесном разбиении реального пространства, что дает оценку размеров локальных областей для неравновесных процессов, используемых при крупнозернистом разбиении.

Следствие для ФР Максвелла–Больцмана. Как следствие из существования общего локального объема dV для равновесия и неравновесия формулируется условие, согласно (1): сначала должно быть реализовано локальное равновесие по импульсам молекул при заданном (или любом) их пространственном распределении, а затем реализуется локальное распределение молекул (точнее их центров масс) по пространству. Это утверждение на основе времен релаксаций отвечает на существующий вопрос [50], как объяснить на основе ФР Максвелла–Больцмана для идеального газа во внешнем потенциальном поле $U(r,)$ записанного в виде $f^{(0)} = \mathrm{const}\exp\left[-\frac{1}{k_\mathrm{B}T}\left(\frac{mv^2}{2} + U(r)\right)\right]$, где m – масса молекул, v – скорость молекул, k_B – константа Больцмана, T – температура, что сначала в малых объемах устанавливается локальное

распределение Максвелла $f^{(0)} = n\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \times \times \exp\left[-\frac{m(v_i - u_i)^2}{2k_B T}\right]$, где v_i – проекция скорости на ось i, u_i – среднее значение скорости v_i, а затем по прошествии макроскопического времени релаксации устанавливается равновесное распределение Максвелла–Больцмана. Отметим, что кинетическое уравнение Больцмана не описывает эту вторую стадию релаксации масс во внешнем поле, так как второй этап эволюции относится к неоднородному распределению масс в потенциальном поле.

10. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ

10-1. Этап формирования энтропии S от t_0 до t_s. Второе начало термодинамики охватывает представления об эволюции системы к ее состоянию равновесия, включая описание процессов вблизи равновесия и само состояние равновесия системы. Только для квазистатического процесса энтропия S является функцией состояния. В целом этот этап описывается представлениями неравновесной термодинамики о ходе процесса релаксации и о производстве энтропии при изменении состояний системы. Согласно Больцману, энтропия существует при любых отклонениях состояния системы от равновесия. В остальных нестатических процессах величина S также определена и имеет при тех же термодинамических параметрах в замкнутой системе значение, меньшее, чем в состоянии равновесия S_{eq} ($S < S_{eq}$). Это обстоятельство отражается записью $d_iS \geq 0$ [21], которая относится к замкнутой системе в момент, предшествующий достижению полного равновесия.

Характерное время достижения равновесия определяется в неравновесных процессах временем релаксации. Эволюция системы описывается кинетическими уравнениями, поэтому микроскопическая интерпретация записи $d_iS \geq 0$ отражает связь кинетических уравнений и второго начала термодинамики. Формально присутствие энтропии обязательно при описании эволюции энергии в неравновесных условиях: она отражает изменение немеханических вкладов энергии в неравновесной термодинамике. Уточним, что в качестве начальных условий в момент времени $t_0 = 0$ могут быть любые по степени отклонений от равновесия значения функций $\theta_i(0)$ и $\theta_{ij}(0)$.

Если вести отсчет эволюции от некоторого начального произвольного состояния системы t_0, то на малых временах δt_0 происходят процессы перемешивания в фазовом пространстве: процесс изменения заселенностей энергетических уровней по уравнению Паули или процесс перераспределения скоростей/импульсов молекул и массы в реальном пространстве. В энергетических терминах процесс перемешивания формулируется как обмен заселенностями между соседними уровнями. Начало этапа зарождения энтропии в пространстве связано со смещением частицы из ячейки на свой диаметр. Начальная стадия перемешивания на временах δt_0 отражает начало процесса формирования энтропии. Обычно уравнение Паули и процесс перераспределения импульсов молекул по уравнению Больцмана используются для некоторого объема dV при условии равномерного распределения массы.

По мере продолжения процесса перемешивания частиц в фазовом пространстве в него вовлекаются более далекие по энергии уровни или более далекие по расстоянию области системы. Этот этап продолжается до достижения полного перемешивания локального объема dV или всей системы (в зависимости от времени рассмотрения) – время t_s отвечает времени формирования энтропии. Именно этому времени должно соответствовать установление теплового равновесия или формирование локальной абсолютной температуры, т.е. $t_s > t_{ener}$, так как полное формирование энтропии одновременно определяет и абсолютную температуру. Невозможно оперировать функцией энтропии без завершения этапа релаксации энергии (Это не исключает наличия разных температур в системе в результате заторможенных переходов между системами энергетических уровней разного типа [53, 54]).

Согласно шкалам времен релаксаций, началу процесса перераспределения массы предшествует этап завершения процесса перемешивания импульсов и энергии. Это означает, что энтропия возникает внутри системы, и у этого процесса есть начало (характерное время обмена заселенности соседних энергетических уровней) и время формирования. Указанное время может классифицироваться как “полное” для достижения полного равновесия, и “частичное” для достижения локального равновесия. Размеры областей будут определять “частичное” время. С учетом времен релаксаций “частичное” время установления локальной энтропии зависит от процесса перемешивания частиц по пространству системы dV или от совместного действия двух каналов изменения заселенности: степени реагирования (полнота протекания реакции) и перемешивания по локальному объему исходных реагентов и продуктов реакции.

С позиции шкалы времен релаксаций время формирования энтропии запишется как

$$\tau_{imp} \ll \tau_{ener} < t_s < \tau_{mas}^{dif}(ij) < \tau_{mas}^{dif}(i). \qquad (10)$$

10-2. Этап производства энтропии S. Этот этап идет от t_s до t_∞, где t_∞ – время практического до-

стижения равновесного состояния энтропии S_{eq} (например, на 99%). Общий спектр времен релаксаций в термодинамике связан с иерархией времен Боголюбова, которая отражает этап, предшествующий условию локального равновесия, когда парная ФР становится зависящей от времени через временную зависимость от концентрации в пространстве на временах порядка $\tau_{mas}(ij)$ (9). На временах от t_s до t_∞ энтропия уже существует, и ее возрастание относится к процессам перераспределения масс.

Условию равновесия отвечают соотношения: $\tau_{imp}, \tau_{ener}, \tau_{mas} \ll \tau_\infty < \tau$. Это означает, что этап производства энтропии есть этап общего процесса стремления к равновесию в локальной области после формирования минимального значения локальной энтропии. Затем энтропия возрастает за счет установления локального равновесия по парам при слабом изменении пространственной неравновесности по плотностям (10), далее идет процесс роста энтропии за счет изменения распределения масс: диффузии и/или химической реакции, вплоть до полного равновесия всей системы (по трем частным равновесиям). Таким образом, формирование энтропии однозначно определяется моментом времени начала перераспределения масс. Этот этап может быть прослежен на уровне кинетических уравнений типа Master Equation. В каждый момент времени t между $\tau_s < \tau_{mas}$ до текущего времени $\tau_{mas} \ll \tau$ существует энтропия S_t, и ее значения не превышают соответствующей величины для равновесного состояния $S_t < S_{eq}$.

10-3. Смысл неравенства $S_t < S_{eq}$. В термодинамике текущее значение неравновесной энтропии S_t трактуется как величина, характеризующая самопроизвольное направление хода процесса, однако следует обратить внимание, что значение S_t не является функцией, управляющей процессом перехода к равновесию.

Эволюцию системы определяют кинетические уравнения, а не текущее значение энтропии. Микроскопическая теория с помощью кинетических уравнений описывает изменения θ_i и θ_{ij} рассматриваемого процесса и сопутствующие значения энтропии, т.е. для количественных оценок S_t необходимо решать сами кинетические уравнения. Это описание намного детальней и точней, чем качественное сопоставление величин S_t и S_{eq}. Поэтому можно задать вопрос, зачем нужна энтропия, и влияет ли она на ход процесса перехода к равновесию.

Кинетические уравнения в правых частях выражаются через функции θ_i и θ_{ij} для данного момента времени и через константы скоростей элементарных стадий. Выражения для скоростей в элементарных процессах (связаны с микродинамикой через микроскопическую обратимость) взвешиваются через ФР и обеспечивают выполнение принципа детального равновесия. Отклонение текущих значений $\{\theta_i, \theta_{ij}\}_t$ от равновесных значений $\{\theta_i, \theta_{ij}\}_e$ отвечает меньшим значениям энтропии $S(\theta_i, \theta_{ij})$.

В целом, всегда имеется взаимосвязь между конкретной кинетической схемой процесса, временами релаксации соответствующих кинетических уравнений и правилами построения выражений для скоростей элементарных стадий и равновесных связей на распределения молекул. Времена релаксации через динамику влияют на ход эволюции системы к своему равновесию с учетом замедленного перераспределения масс по сравнению с процессами переноса импульса и энергии/температуры. Траектория эволюции зависит от локальной реализации трех частичных равновесий.

Энтропия в неравновесных системах S_t – сравнительная характеристика текущего состояния системы или ее локального объема dV по отношению к аналогичной величине S_{eq} в замкнутой системе в состоянии равновесия при тех же значениях термодинамических параметров, что и в текущем состоянии. Этот анализ возможен в диапазоне от t_s до t_∞. Сама величина S_t не обладает экстремальными свойствами S_{eq} и непосредственно не влияет на ход процесса, т.е. S_t – сопутствующая или индикаторная функция. Поэтому в неравновесии сама энтропия не может определять направление самопроизвольного хода реального процесса, так как служит относительной мерой. Точно также все неравновесные аналоги равновесных потенциалов играют аналогичную роль, демонстрирующую влияние неравновесия на соответствующие энергетические характеристики.

11. СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Указанный выше приоритет механики над термодинамикой, введенный Гиббсом при рассмотрении поверхностных явлений, полностью сохранился в статистических теориях. Ниже кратко обсуждаются те области статистической термодинамики, в которых необходим пересмотр существующих теорий вследствие нарушения соотношений времен релаксаций массы и импульса, и в которых он реализован полностью или частично.

11-1. Поверхностное натяжение (ПН). Это понятие было введено в механике до построения термодинамики; определение Гиббсом ПН [1] как избыточной величины свободной энергии вместо механического определения, тем не менее не дало его однозначного способа расчета. Для

расчета ПН существовали как механические, так и термодинамические подходы [1, 11, 21, 22, 58, 59]. Наиболее распространены четыре способа определений ПН в системах пар–жидкость, которые были построены на приоритете механики, и все они автоматически давали метастабильные капли. Для твердого тела число определений удваивалось, в зависимости от условий создания новой поверхности раздела фаз (σ и γ по Гиббсу), что увеличивало и число определений ПН для границы твердое тело–флюид (пар или жидкость). Помимо этого, активно использовалось понятие динамического ПН. Такая множественность способов расчета ПН означает, что отсутствует однозначное определение изучаемого объекта. Эта проблема была одной из самых главных, когда термодинамическая трактовка привела к ошибочным решениям.

Обнаружение в 2010 г. строго равновесных (а не метастабильных) капель [11, 18–20], с одной стороны, дополнительно увеличило число определений ПН и усложнило ситуацию, а, с другой стороны, позволило дать единственное определение ПН, которое пригодно для всех трех типов границ раздела фаз в трехагрегатной системе. Единый корректный способ расчета ПН равновесных систем на базе термодинамического определения Гиббса через избыток свободной энергии включает в себя следующие требования (одинаковые для любой кривизны границы раздела фаз!) [60–62]:

1) объемные состояния сосуществующих фаз должны удовлетворять строгому равенству на химические потенциалы (теория Янга–Ли [12, 13] для системы пар–жидкость и симметрийные соотношения Ландау с участием твердых фаз [7]); это исключает понятие метастабильности;

2) система должны удовлетворять трем частным условиям на механическое, тепловое/энергетическое и химическое равновесия, а также

3) дополнительные требования должны относиться к такому же равновесию для трех типов частных равновесий внутри каждой точки переходной области (этот пункт невозможен в термодинамике, так как она не оперирует состояниями границы, и этот пункт также отсутствует во всех ранее вводимых определениях ПН в микроскопической теории);

4) ПН относится к эквимолекулярной поверхности натяжения или должна отсутствовать избыточная адсорбции молекул в переходной области (для смеси это означает использование стандартного условия Гиббса – сумма по компонентам для произведения химического потенциала компонента на его избыточную концентрацию равна нулю).

11-2. Следствия для ПН. В качестве следствия анализа неравновесных аналогов и механических характеристик на границах раздела твердых тел дано объяснение двух типов ПН, введенных Гиббсом: они отражают разные способы создания и состояния новой поверхности. Создание поверхности в ходе равновесного процесса кристаллизации/испарения должно характеризоваться величиной σ, а создание неравновесной поверхности путем механических возмущений (скол, разрезание) – γ (Гиббс считал обе характеристики равновесными). Такая же путаница существует в этом понятии и сегодня. Процесс релаксации неравновесного твердого тела вне химически активной внешней среды и без внешней нагрузки, в основном, связан с диффузионным перераспределением компонентов.

Следствие существования строго определения ПН – возможность сформулировать критерий на метастабильное состояние системы в ходе моделирования малых систем любым методом статистической термодинамики (теория Ван-дер-Ваальса, интегральные уравнения, методы Монте-Карло и молекулярной динамики) [63]: $\sigma(R) > \sigma(R \to \infty)$, R – радиус системы. Наличие метастабильного состояния системы однозначно указывает на отсутствие строгого равновесия.

11-3. Природа уравнения Юнга. Выводы по ПН проводят к формулировке проблемы осмысления известного уравнения Юнга [64, 65]: $\sigma_{vl}\cos\theta = \sigma_{sv} - \sigma_{sl}$, где σ_{vl} – ПН границы пар–жидкость, σ_{sv} и σ_{sl} – ПН границ раздела твердое–пар и твердое–жидкость, θ – контактный угол. Первоначально данное уравнение было введено из механистической модели о равнодействующей силе на границе трех контактирующих фаз. Впоследствии была предложена его термодинамическая трактовка. До настоящего времени природа данного уравнения остается открытой. Давно было отмечено, что механическая версия сомнительна [64], и в качестве аргумента указывалось на шероховатость реальных твердых тел. Другой аспект сомнений – сама природа контактного угла. По временам релаксации угол относится к смешанной механо-термодинамической системе, так как реальное равновесие в данной ситуации может быть между паром и жидкостью, а в силу заторможенности релаксации состояний твердых тел, его поверхность, как правило, неравновесна [59]. Это означает некорректность традиционной трактовки уравнения Юнга как чисто термодинамического объекта.

Все существующие рассуждения имеют под собой единственную основу того, что существует неопределенность величин ПН для границ твердое–пар и твердое–жидкость. Экспериментальные данные имеют очень широкий разброс и не позволяют даже определить знак, хотя на протяжении последних лет многие постепенно склонялись к тому, что они должны быть положительными, как и величины σ [66]. Только сейчас удалось впервые рассчи-

тать величины ПН отдельных попарно контактирующих фаз твердое–пар и твердое–жидкость, и они оказались отрицательными [67]. Поэтому вопрос о реальной природе контактного угла и его микроскопической трактовке пока остается открытым, но уже сейчас ясно, что его природа не является строго равновесной (для трех фаз).

11-4. Колебания в связанных ассоциатах и теории жидкости. Учет соотношений времен релаксаций импульса и массы позволяет по-новому взглянуть на старую проблему для статистической теории неидеальных газов и жидкости. Эта область последовательно развивалась как обобщение идеального газа от работ Максвелла и Больцмана к более плотным состояниям пара. Ключевой точкой в интенсивном развитии этого направления стала работа Урселла [68] по теории неидеальных газов, которая позже была активно развита Майером [69]. В этой теории проводились усреднения по пространственным координатам всех молекул с позиции их свободного перемещения по пространству, за исключением тех областей, в которых действовал потенциал соседних частиц. Потенциал соседей менял распределение молекул. Это привело к достаточно эффективной процедуре расчета вириальных коэффициентов на основе парного потенциала взаимодействия. Позже тот же путь лег в основу построения равновесных распределений через корреляционные ФР – была построена так называемая равновесная цепочка Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) [43, 55, 70], в которой использовались корреляционные многочастичные ФР, порождаемые потенциальными функциями межчастичного взаимодействия.

Только в 1939 г. появился вопрос об отличиях вириальных коэффициентов и реальных ассоциатов, которые формируются в неидеальном газе [15, 71–74]. Отличие между ассоциатами и группами молекул, порождающих многочастичные вириальные коэффициенты, заключается в том, что вириальные коэффициенты отражают потенциальные взаимодействия в группе смещающихся в пространстве частиц, тогда как ассоциат, как некоторая отдельная частица системы, обладает внутренними движениями помимо поступательного: это – вращения как целое и колебания внутри связанного состояния ассоциата. Появление ассоциатов обусловлено выигрышем свободной энергии системы по сравнению с изолированными “мономерами”. Именно последние отсутствуют в уравнениях теории для неидеальных газов и в цепочке ББГКИ. Тем не менее, в ряде работ [75, 76] утверждается, что есть неявный учет колебательных движений, хотя предъявить какие-либо колебательные характеристики невозможно. То обстоятельство, что во всей литературе по статфизике дается доказательство эквивалентности механического и термодинамического определения давления, связано с пренебрежением учета колебательных вкладов как в теореме вириала, так и цепочке ББГКИ.

Микроскопическая теория в МРГ позволила в явном виде сформулировать задачу выделения колебаний частиц в связанных состояниях ассоциатов [77], и первые расчеты показали влияние этого эффекта на значения химического потенциала [78]. Также ранее были оценки влияния межмолекулярных колебаний связанных ассоциатов на тепловое расширение кластеров разного размера [79]. Следует дополнительно отметить другие потенциальные возможности, относящиеся к учету не только локальных, но и коллективных колебаний в жидкости. Речь идет о том, что всем известная теория Дебая для колебательных движений в твердых телах [7, 50, 80], являясь, по своей сути, чисто континуальной, в полной мере соответствует не только твердому телу, но и жидкой фазе. Однако, этот вопрос полностью практически не разработан. Очевидно, что отличия свойств жидкости от твердого тела существенны, но соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы для внутренних движений частиц в обеих конденсированных фазах качественно очень похожи. Это послужило основой для Я.И. Френкеля их одинаково рассматривать в рамках локальных колебательных моделей [80]. В тоже время вопрос о влиянии колебательных движений на термодинамическое поведение твердых тел через спин-фононное или электрон-фононные взаимодействия является совершенно обычным.

11-5. Теории фазовых превращений и самосогласование. Вопросы самосогласования при описании кинетики и равновесия, указанные выше при рассмотрении элементарных стадий, имеют прямое отношение к многочисленным подходам к равновесию и динамике фазовых переходов. Одно из следствий приоритета механики над термодинамикой – пренебрежение проверкой разрабатываемых теорий их самосогласованного описания равновесного состояния системы и ее динамики. В кинетической теории газов такая проверка всегда необходима [81], но для плотных фаз этот этап отсутствовал. Обоснованием его отсутствия служила сложность получения или полное отсутствие уравнений состояния, с которыми можно было провести проверку. Но в последнее время это ограничение снято, так как теория на базе МРГ обеспечивает построение выражений уравнений состояния для плотных фаз [11, 82].

Наглядным примером различий в выражениях для равновесных и кинетических процессов могут служить работы по теории упорядоченных сплавов [83, 84] и ряд примеров по теории скоростей процессов испарения – конденсации с рав-

новесной теорией поверхностных процессов [85]. Противоречие состоит в том, что для расчета термодинамических характеристик могут быть использованы разные приближения, в том числе и с учетом эффектов корреляции, в то время как для кинетических характеристик использованы другие приближения, в том числе и одночастичное хаотическое приближение. При использовании разных приближений, естественно, нарушаются условия самосогласования в силу разных процедур усреднений. Но и в случае использования одинаковых процедур усреднений для расчета равновесных и неравновесных характеристик они могут не отвечать условию самосогласования в силу грубости самой процедуры усреднения. Это наглядно демонстрируется в хаотическом приближении, которое предлагалось в работах [83, 84]. В равновесии это одночастичное приближение нарушает условие симметрии на порядок подсчета конфигураций частицами разного сорта системы [45, 85, 86]. Применение этого приближения в задачах расчета скоростей элементарных одноузельных стадий обеспечивает получение выражения для изотермы или константы равновесия с таким же нарушением симметрии (другие приближения указаны в Приложении 5).

Аналогичные рассогласования реализуются в случае использования других любых вариантов теорий на основе так называемого параметра порядка, если в них не вводится уточнение по парным и более высокого порядка эффектам корреляциям. В качестве простейшего примера отметим теории по процессам структурных переходов в сегнетоэлектриках: учет эффектов корреляции сохраняет самосогласование (см., например, [87]). С аналогичными примерами приходится сталкиваться и при использовании более сложных стохастических методов типа Монте-Карло, когда равновесные и динамические версии программ не проходят тестов на взаимное согласование.

11-6. Другие системы. Перечисленные следствия для термодинамики и статистической термодинамики охватывают самые простейшие вопросы, для которых учет времен релаксаций процессов переноса импульса и массы меняет существующие теории. Среди них нет сложных систем и процессов с участием большого числа компонентов сложных молекул, внешних полей и зарядов. В настоящее время большинство теоретических подходов для практически важных ситуаций основано на неявном использовании приоритета механики над термодинамикой, поэтому эти подходы могут находиться в противоречии с экспериментальными данными о временах релаксации (1). К таким ситуациям относятся процессы: 1) меняющие фазовое состояние, 2) с механическими нагрузками на твердые тела (механохимии и деструкции), включая процессы с наночастицами, 3) формирования новой фазы, которые обычно протекают в сильнонеравновесных условиях в разных агрегатных состояниях (паре, жидкости или твердых телах), 4) влияния окружающей среды на поверхность и внутренние перестройки малых частиц, 5) коррозии в деформированных материалах, 6) с участием пористых тел и внутри пористых тел и т.д.

Ряд из них включает в себя комбинации рассмотренных в данной работе эффектов:

1) ПН в системах с кулоновским зарядом для макрограниц и при наличии размерных эффектов; как учитывать электрокапиллярные явления, начиная от плоских до искривленных границ раздела фаз с величиной ПН, зависящей от радиуса кривизны;

2) полидисперсные системы с участием твердых тел и с выходом на физико-химическую механику в равновесии и динамике; 3) процессы в сильнофлуктуирующих системах с выходом в область сильнонеравновесных процессов (так называемая расширенная неравновесная термодинамика); 4) многомасштабность размерных шкал в системах с аэрозолями – выход на молекулярные модели, описывающие разные стадии формирования аэрозолей и их внутренних и поверхностных свойств (теория аэрозолей с шероховатой поверхностью); 5) фазовые переходы в ограниченных по объемам системах, и т.д.

12. ОБСУЖДЕНИЕ

Учет времен релаксаций по-новому ставит вопрос о сути второго начала термодинамики. Сама термодинамика – феноменологическая наука о наиболее общих тепловых свойствах макроскопических тел. Она изучает тепловую форму движения материи – законы теплового равновесия и превращения теплоты в другие виды энергии.

12-1. Формулировка Клаузиуса. Формулировка второго начала термодинамики Клаузиусом включала способ учета немеханических процессов переноса энергии в первом начале термодинамики. Эта формулировка достаточно сложна по своей сути, так как одновременно отражает и *процесс* стремления в замкнутой системе к достижению равновесия, и само это предельное *состояние* равновесия. Количественной мерой процесса, рассматриваемого во втором начале термодинамики, служит энтропия, характеризующая тепловое движение материи. Значение энтропии в предельном по времени равновесном состоянии системы не зависит от пути перехода к нему, и максимально по сравнению со всеми другими состояниями (на конечных временах рассмотрения). Этим выделяется понятие квазистатического процесса как процесса, протекающего только по равновесным состояниям с бесконечно большим временем релаксации, от других нестатиче-

ских процессов, идущих с конечными временами релаксации, и поэтому их энтропия зависит от пути перехода между начальным и конечным состояниями.

12-2. Термодинамика Гиббса. В своей термодинамике Гиббс взял за основу положения Клаузиуса о предельных состояниях равновесных систем, обладающих экстремальными свойствами энтропии. Это позволило работать с состояниями, между которыми не конкретизируется путь перехода, и ограничило математическую формулировку объединенного уравнения термодинамики (7) знаком равенства. Фактически Гиббс разделил второе начало термодинамики Клаузиуса на две части: равновесную и неравновесную. Это разделение продолжается и сегодня. (Многие специалисты имеют конкретную направленность исследований и плохо представляют состояние смежной области.)

12-3. Плюсы разделения термодинамики. Термодинамика Гиббса представляет собой практически совершенный математический анализ всех следствий, которые вытекают из первого и второго начал термодинамики для очень широкого круга приложений. Концепция Гиббса о расширении механистического принципа поиска равновесия в рамках теории механической статики Лагранжа позволила сформулировать общий путь поиска термодинамических равновесий. Добавление новых термодинамических параметров к ранее известным механическим параметрам состояния системы рассматривалось по той же схеме виртуальных приращений всех параметров состояния и с поиском условий на их нулевые смещения. Фундаментальным является обобщение Гиббсом термодинамики на макроскопические гетерогенные системы, потребовавшее введение новых *термодинамических* понятий: фаза и поверхностное натяжение. Это автоматически привело к появлению новых понятий “компонент” и “химический потенциал”.

Гиббсом разработана новая ветвь механики – статистическая механика, которая стала основной для последующей разработки всей статистической физики. Это – крупнейший шаг в развитии науки. Хотя Гиббс ориентировался на статистические разработки Больцмана для газов, но не обсуждал неравновесных состояний.

Аппарат статистической механики оказался настолько мощным, что он позволил проанализировать основы термодинамики и выявить проблемы, связанные с разделением термодинамики на две части. Путеводным в этом анализе стало понятие о времени релаксации термодинамических параметров, которое позволило разобраться и решить все проблемы.

12-4. Минусы разделения термодинамики. Исторически сложилось так, что в пренебрежении понятием о временах релаксации в термодинамике гетерогенных систем при добавлении новых термодинамических параметров к механическим параметрам при поиске условий равновесия был заложен приоритет механики над термодинамикой ($\tau_{imp} \gg \tau_{mas}$). Это неявно изменило физическую природу поверхности: вместо прямого контакта молекул сосуществующих фаз появилась инородная пленка, препятствующая установлению химического равновесия [11, 25]. Появление химического потенциала было связано с тем, что каждая из фаз рассматривается как подсистема, обменивающаяся частицами с другими фазами, т.е. каждая из фаз является открытой (при общей замкнутости всей системы). Но реальные соотношения (1) не были учтены в фазовом равновесии до последнего времени [11]. Хотя этот вопрос был обозначен при обсуждении трех частных равновесий [2], отвечающих понятию полного фазового равновесия Гиббса [1]. Неточность трактовок из-за приоритета механических над термодинамическими параметрами привела к искажению описания равновесных поверхностных свойств на границах раздела всех фаз.

Методы статистической механики позволили контролировать результаты термодинамических построений на предмет их корректности. Было получено, что понятие о полном фазовом равновесии ставит вопрос о необходимости учета времен релаксаций во всех уравнениях статфизики. Это никогда не делалось, и наоборот, вся статфизика подстраивалась под термодинамику! При анализе соответствий теории упругости [23] и термодинамики также ранее не был сделан вывод об их несовместности, так как не привлекался самый главный критерий – понятие о полном фазовом равновесии.

В результате две области термодинамики, относящиеся к малым системам (причем речь не идет об очевидной необходимости учета флуктуаций) и твердым телам, оказались некорректными. Даже для объемных фаз везде условия фазового равновесия записываются как $\mu = \mu(P, T)$, тогда как, согласно временам релаксации, должно быть $P = P(\mu, T)$. Парадоксально, но у самого Гиббса последняя запись появляется при учете внешних полей гравитации, и тот факт им специально обговорен [1] (см. также [88]), но корректная форма данной зависимости в литературе практически не встречается. В статистической термодинамике, обеспечивающей получение выражения для уравнения состояния, давление обычно находится через температуру и плотность, которая связана с химическим потенциалом. В термодинамике уравнение состояния отсутствует, но в ней имеется возможность нахождения давления для любых фаз через химический потенциал по уравнению Гиббса–Дюгема [1–10], что очень редко делается.

При разделении второго начала термодинамики на две части, естественно, было опущено требование при формулировке основ термодинамики о самосогласованности описания скоростей реакций и равновесного состояния. Ориентация шла на существующий закон действующих масс, а он не выполняется в неидеальных системах, которых большинство в реальных процессах. Требование самосогласованности не стало обязательным для теоретических работ по кинетике неидеальных/плотных реакционных систем (нет его и во всех работах Пригожина). Этого требования нет также и для процессов транспорта, где оно необходимо при расчете диссипативных коэффициентов.

12-5. Времена релаксации необходимы при анализе свойств систем даже в состоянии равновесия. Эти экспериментальные данные нельзя отбрасывать при общем термодинамическом анализе любых систем. Концепция времен релаксаций необходима для анализа любых процессов как равновесных, так и неравновесных в целом и для отдельных их подсистем. Исключение времени из описания процессов сводит их к идеализации с очень медленной реализацией (с очень большими временами релаксации), при которой пренебрегается спецификой каждого из свойств, стремящихся к своему равновесию. Это делает свойства системы одинаково не связанными с временами реализаций, и необходим контроль за близостью к данной идеализации.

Шкала времен релаксаций дает микроскопическое обоснование введению энтропии для любого состояния системы, а не только для равновесного. Химический потенциал – более медленная переменная состояния системы по сравнению с давлением (механическая переменная) и температурой (тепловая переменная). В этом отношении любые иные математические построения для разрешения увеличения числа термодинамических переменных избыточны.

Важность кинетического взгляда на состояние равновесия дает мощный рабочий инструмент, который ранее отсутствовал в теории: это – принцип самосогласованного описания равновесия (равенство скоростей элементарных стадий в прямом и обратном направлениях). Расшифровка этапа производства энтропии дает обоснование выделения минимального числа стадий и определения их типов для моделирования сложных многостадийных процессов, а также оценки характерных времен их реализации. Это особенно важно для описания процессов с участием твердых тел, которые, как правило, находятся в неравновесных состояниях, и для которых имеется большой диапазон времен релаксаций (до 10–15 порядков). Это относится и к поверхностным процессам с участием твердых тел. Наиболее близкие к квазистатическим процессам реализуются процессы перераспределения масс в парожидкостных системах. Однако граница раздела даже этих фаз должна рассматриваться в рамках прямого стадийного описания компонентов разных фаз без введения механистических моделей при расчете ПН и других сопутствующих характеристик.

В заключение следует отметить, что связь между тремя последовательно развивавшимися науками (механика, термодинамика и статфизика) очень тесная – она построена на одном базисе: это – базис механики как первоосновы. У Гиббса в термодинамике был заложен приоритет механики. Позже статфизика развивалась с ориентацией на термодинамику, и это также привело к ряду проблем. Поэтому сегодня, помимо уже указанных проблем в разделе 11, требуется анализ возможных последствий в предыдущих теориях, основанных на совместных подходах механики, термодинамики и статистической термодинамики для исключения нарушения экспериментального соотношения (1). Одни механические построения для равновесных состояний правомочны только при отсутствии химического равновесия. При наличии или при допущении о существовании химического равновесия всегда механическое состояние – функция температуры и химического потенциала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

Приложение 1

Что общеизвестно в термодинамике о малых системах [1–9, 64, 65]:

1) для малых фаз уравнение Лапласа $p_{жид} = p_{пар} + 2\sigma/R$ связывает давление внутри капли $p_{жид}$ радиуса R и в паре $p_{пар}$, σ – поверхностное натяжение;

2) уравнение Кельвина связывает давление $\ln\left(P(r)/P_0\right) = -\dfrac{\sigma V_L}{r_{pore}RT}$ насыщенного пара $P(r)$ над искривленной (радиуса r_{pore}) и над плоской поверхностью P_0, V_L – молярный объем, R – газовая постоянная, T – температура;

3) работа образования зародыша выражается формулой Гиббса $W = \sigma A/3$, где A – площадь поверхности;

4) в правиле фаз Гиббса $n \le k + r$ (k – число компонентов, n – число фаз, $r = 2$ отвечает T и P) в качестве *третьей* ($r = 3$) переменной выступает площадь поверхности раздела.

И что следует из анализа [11], согласно экспериментальным данным (1), для этого списка:

1) уравнение Лапласа относится только для механической подсистемы в отсутствие химического равновесия, оно неявно подразумевает наличие инородной пленки между сосуществующими фазами и несовместно с условием химического равновесия всей системы, так как противоречит экспериментальным данным (1);

2) уравнение Кельвина ошибочно, так как получено при условии приоритета механического равновесия над химическим $\tau_{imp} \gg \tau_{mas}$, оно запрещено в адсорбционной порометрии, дает неверные результаты при $r_{pore} < 12–15$ нм;

3) формула ошибочная: при ее выводе нарушены исходные понятия "фаза" и "поверхностное натяжение", введенные для макросистем самим Гиббсом; в ней должно отсутствовать деление на 3;

4) формула ошибочна, так как любая граница фаз является "неавтономной фазой" вследствие смешения математической формы записи термодинамических потенциалов и их физического смысла; значение r остается равным 2.

Общий вывод: проведенный анализ [11], основанный на соотношении (1), показал, что термодинамика в принципе не может быть применена к малым системам и к вычислению ПН любых границ раздела фаз.

Приложение 2

Анализ основ термодинамики и теории упругости твердого тела [24, 25], проведенный в рамках представлений Гиббса о фазовом равновесии в гетерогенных системах, выявил их противоречия. (Ниже курсив текст из [23].)

1. *В исходном недеформированном теле расположение молекул отвечает его тепловому равновесию. При этом все его части находятся в механическом равновесии друг с другом. При деформировании тела в нем возникают силы, стремящиеся вернуть его в первоначальное состояние равновесия. Эти внутренние силы, возникающие при его деформировании, называются внутренними напряжениями. Если тело не деформировано, то внутренние напряжения отсутствуют.*

Исключение внутренних напряжений твердого тела исключает возможность описания внутренних деформаций в термодинамике. Исходный постулат 1 механики приводит к исключению понятия о неравновесном состоянии твердого тела в отсутствие внешней нагрузки. Этот постулат 1 появился у Гиббса в связи с использованием им понятия о "пассивных силах", которое заменяет понятие о временах релаксации параметров в реальных системах.

2. *Считается, что деформированные системы следует рассматривать как обобщение термодинамических равновесных состояний, относящихся к системам без нагрузки.*

Поэтому давление при всестороннем сжатии P не является равновесным давлением P_e на макроскопической границе с мобильной фазой при данной температуре: $P = \mathbf{p} + P_e$. И тензор напряжения "$\mathbf{p}$" вводится как избыточная величина к равновесному давлению!

3. Принимается условие, что "процесс деформирования совершается настолько медленно, что в каждый момент времени в теле успевает установиться состояние термодинамического равновесия, соответствующее тем внешним условиям, в которых тело в данный момент находится (фактически это условие почти всегда выполняется). Тогда процесс будет термодинамически обратимым." [23].

Приведенная формулировка исключает понятие химического равновесия в системе, так как рассматривается квазиоднокомпонентное гомогенное тело. Она противоречит всем реальным экспериментальным значениям времен релаксаций для твердых тел $\tau_{imp} \ll \tau_{mass}$ (1).

4. *Выражение для свободной энергии тела F как функции от тензора деформации получается разложением в ряд по степеням малости деформаций u_{ik}, причем в разложении F по степеням u_{ik} должны отсутствовать линейные члены. С точностью до членов второго порядка получается выражение для свободной энергии деформированного изотропного тела $F = F_0 + \lambda u_{ii}^2/2 + \mu u_{ik}^2$, где λ и μ – коэффициенты Ламе, F_0 – свободная энергия недеформированного тела. Постоянный член F_0 – свободная энергия недеформированного тела – обычно опускается из рассмотрения, под F подразумевается одна только свободная (упругая) энергия деформации: $F = \mu(u_{ik} - \delta_{ik}u_{ll}/3)^2 + Ku_{ll}^2/2$, где $K = \lambda + 2\mu/3$ – модуль всестороннего сжатия, μ – модель сдвига.*

Постоянный член F_0 – свободная энергия недеформированного тела, является главной термодинамической функцией, зависящей от T и плотности (без F_0 нет равновесной термодинамики – она полностью исключается!). На практике в механике величина F_0 может быть любой, в том числе и неравновесной (что и бывает в подавляющем числе случаев), ее использование означает, что времена релаксации процесса переноса массы велики, и этот перенос не реализуется в ходе эксперимента.

Суть рассогласования состоит в том, что любое твердое тело считается равновесным, хотя свободная энергия выбрасывается из рассмотрения, и речь идет только об упругой компоненте свободной энергии, хотя условие $\tau \gg \tau_{mas}$ не выполняется.

Приложение 3

Уравнение Паули записывается для матрицы плотности вероятности $\rho(n, t)$ нахождения слабовзаимодействующих частиц в совокупности Δn близко расположенных энергетических состояний (это – аналог фазовой ячейки в классической механике) в виде [38]

$$\frac{\partial\rho(n,t)}{\partial t} = \sum_{n'} \nu_{n'} P_{n'n}\rho(n',t) - \sum_{n'} \nu_n P_{nn'}\rho(n,t), \quad (\text{П3-1})$$

где ν_n – число состояний в Δn; $P_{nn'}$, $P_{n'n}$ – вероятности переходов в единицу времени из состояния n в состояние n', и наоборот. Здесь первая сумма в правой части выражает прирост плотности вероятности за счет переходов из ячеек n' в ячейку n, а вторая – убыль за счет обратных переходов из ячейки n в ячейки n'. Приращение временного аргумента Δt относится к шкале времени, превышающей время одного перехода. Данное выражение записано в марковском приближении, когда последующее состояние системы полностью определяется его текущим состоянием в момент времени t , и не зависит от значений заселенности уровней на предыдущих временах $t' < t$. Такая структура уравнения описывает монотонное приближение системы к равновесию.

Если в качестве примера рассматривается мономолекулярная реакция в термостате инертного газа с постоянной концентрацией, то это уравнение запишется как [38]

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_j \omega P_{ji} n_j(t) - \sum_j \omega P_{ij} n_i(t) - k_i n_i(t) + R_i(t), \quad (\text{П3-2})$$

где n_i – концентрация реагирующих молекул в i-м энергетическом состоянии в момент времени t; P_{ij} – вероятность перехода при столкновении реагирующей молекулы с молекулой термостата из j-го состояния в i-е энергетическое состояние (отнесенное к одному столкновению); P_{ji} – вероятность обратного перехода, k_i – коэффициент скорости химической реакции для i-го энергетического уровня, $R_i(t)$ – скорость возбуждения i-го уровня извне, ω – частота столкновений.

Уравнения (П3-1) и (П3-2) имеют чисто “балансовую” природу, и позволяют рассматривать с единой точки зрения многочисленные процессы переходов между уровнями, включая химические реакции. Для химических реакций поведение колебательных степеней свободы можно считать независимыми от состояний поступательных τ_{tran}, вращательных τ_{rot} и электронных степеней свободы, связанных с диссоциацией τ_{dis} и ионизацией $\tau_{ion}(\tau_{tran} \sim \tau_{rot} \ll \tau_{vib} \ll \tau_{dis} < \tau_{ion})$.

Приложение 4

Кинетические уравнения в МРГ и неравновесные потенциалы. Физической причиной неравновесности состояний твердых тел является диффузионное торможение перераспределения компонентов в их локальных объемах. Эволюция таких процессов описывается кинетическими уравнениями диффузионного типа. Кинетический подход отражает самое главное свойство равновесного состояния – его динамический характер. МРГ обеспечивает построение кинетических уравнений на всех временных шкалах, и она применима для всех агрегатных состояний веществ [45]. В рамках КХП все вероятности многочастичных конфигураций, описывающие влияние окружающих частиц на скорости элементарных процессов, выражаются через локальные концентрации θ^i_f и парные функции θ^{ij}_{fg}. Структура замкнутой системы уравнений для унарных и парных ФР, относящихся к ближайшим соседям, записывается (здесь символ α относится к номеру стадии многостадийного процесса) в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\theta^i_f &= \sum_\alpha P^i_f(\alpha)(U^i_f(\alpha), U^{ij}_{fg}(\alpha)), \\ \frac{d}{dt}\theta^{ij}_{fg} &= \sum_\alpha P^{ij}_{fg}(\alpha)(U^i_f(\alpha), U^{ij}_{fg}(\alpha)). \end{aligned} \quad (\text{П4-1})$$

Правые части уравнений содержат вклады $P^i_f(\alpha)$ и $P^{ij}_{fg}(\alpha)$ от скоростей элементарных стадий: $U^i_f(\alpha) = U^i_f(\alpha|\theta^i_f, \theta^{ij}_{fg})$ – скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$ на узлах типа f, $U^{ij}_{fg}(\alpha) = U^{ij}_{fg}(\alpha|\theta^i_f, \theta^{in}_{fg})$ – скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_\alpha \leftrightarrow b + d_\alpha$ на парах соседних узлов fg. Более подробно структура уравнений пояснена в [45, 46, 84], а правые части (П4-1) пояснены в Приложении 5.

Наличие парных функций θ_{ij} позволяет учесть предысторию процесса, которая задается не только начальными распределениями концентраций, но и начальными значениями парных ФР. Парные функции играют ключевую роль в кинетических уравнениях: они не только описывают влияние предыстории процесса в динамике, но и обеспечивают самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий в равновесном состоянии [45, 46, 84].

Неравновесные термодинамические потенциалы. Зная решение кинетических уравнений (П4-1) относительно θ^i_f и θ^{ij}_{fg}, в каждый момент времени можно рассчитать любые термодинамические функции, зависящие от них как от аргументов, в том числе и неравновесные термодинамические потенциалы. Обсудим этот вопрос на примере энергии Гельмгольца $F = E - TS$, где E – энергия и S – энтропия системы. Энергия и энтропия системы выражается через указанные неравновесные функции (для простоты рассмотрим однородную систему) как [11, 88]

$$E = N\left\{\sum_{i=1}^{s-1}\left[\theta_i\beta^{-1}\ln(a_i) + z\sum_{j=1}^{s-1}\varepsilon_{ij}\theta_{ij}/2\right]\right\},$$

$$S = Nk_{\text{B}}\sum_{i=A}^{s}\left\{\theta_i\ln(\theta_i) + \right. \qquad (\text{П4-2})$$

$$\left. + z/2\sum_{j=A}^{s}[\theta_{ij}(r)\ln\theta_{ij}(r) - \theta_i\theta_j\ln(\theta_i\theta_j)]\right\},$$

где ε – параметр взаимодействия ближайших соседей, z – число соседних узлов, a_i – константа удерживания частиц сорта i, $1 \le i \le s_c$ – число компонентов смеси, $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$.

Таким образом, выражения (П4-2) записывают неравновесную энергию Гельмгольца в любой момент времени, включая и равновесное состояние системы. При наличии неравновесных состояний твердых тел, как указано в работе [89], в таких ситуациях можно говорить о неравновесных аналогах равновесных потенциалов контактирующих твердой и мобильных фаз. Теоретическое описание на микроскопическом уровне в МРГ приводит к тому, что все термодинамические потенциалы одинаково выражаются через унарные и парные ФР вне зависимости от состояния системы. Отличие между равновесием и динамикой заключается в способе описания самих унарных и парных ФР. В равновесии унарные и парные ФР связаны уравнениями, не содержащими время. В динамике унарные и парные ФР явным образом связаны кинетическими уравнениями через временной аргумент (П4-1). Детальные уравнения диффузионного типа, описывающие процессы в твердотельных матрицах, были построены в [11, 45, 85].

Таким образом, все уравнения для свободной энергии и любых других термодинамических функций, включая ПН, выраженные через унарные и парные ФР, в неравновесных условиях представляют собой выражения для расчета неравновесных аналогов равновесных термодинамических функций.

Приложение 5

Самосогласованность описания равновесия и динамики элементарных стадий. В кинетической теории для любых фаз ключевой является проблема самосогласованности выражений для скоростей элементарных реакций (стадий) и состояния равновесия реакционной системы. Суть такого утверждения состоит в том, что, приравнивая выражения для скоростей реакции любой из стадий, протекающих в прямом и обратном направлениях, должны получать уравнения, описывающие равновесное распределение молекул данной системы.

Это утверждение хорошо знакомо на примере закона действующих масс для элементарных стадий химических реакций в газовой фазе. Для описания скоростей реакций используют закон действующих масс, который был эмпирически установлен Гульдбергом и Вааге [90–92]. Для обратимых реакций общего вида можно записать $\sum_i \nu_i[A_i] \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \sum_j \nu_j[A_j]$, 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); k_1 и k_2 – константы скорости реакции в прямом и обратном направлениях. Численно они равны скорости реакции при единичных значениях концентрации каждого из реагентов в прямом направлении.

Скорость рассматриваемой реакции в рамках закона действующих масс запишется как $w = k_1\prod_i c_i^{\nu_i} - k_2\prod_j c_j^{\nu_j}$. В состоянии равновесия скорость равна нулю ($w = 0$), из чего следует, что константы скорости в прямом и обратном направлениях связаны между собой: $k_1/k_2 = \prod_j c_j^{\nu_j}/\prod_i c_i^{\nu_i} = K$, где $K = k_1/k_2$ представляет собой константу равновесия данной стадии. Таким образом, константа равновесия может быть определена разными путями: либо из равновесных, либо из кинетических измерений. В этом смысле можно считать, что эмпирические закономерности для описания скоростей реакции и равновесия в рассматриваемой системе, дают самосогласованное описание данного процесса на любых временных интервалах, включающих конечные отклонения равновесного состояния, как и сам предельный случай равновесия.

Однако закон действующих масс полагает, что реализуется равновесное распределение молекул в реакционной системе, и что лимитирует стадия химического превращения, а также отсутствуют: 1) диффузионный транспорт на макроскопическом уровне (равномерное распределение по макрообъему), 2) влияние внешних полей, 3) диффузионно-контролируемый режим реакции на молекулярном уровне, 4) влияние межмолекулярных взаимодействий, и 5) доля частиц, реагирующих в единицу времени, настолько мала, что она не искажает равновесного распределения молекул в системе.

Для большинства реальных процессов требуется учет неидеальности реакционной системы, и кинетическая теория в МРГ дала выражения для скоростей элементарных стадий в уравнении (П4-1), выразив их слагаемые $U_f^i(\alpha)$ – скорости элементарных одноузельных процессов $i \leftrightarrow b$

(здесь $h \in z_f$), $U^{ij}_{fg}(\alpha)$ – скорости элементарных двухузельных процессов $i + j_\alpha \leftrightarrow b + d_\alpha$ ($h \in z^*_f$) через унарные и парные ФР.

Все скорости элементарных стадий $U^i_f(\alpha)$ и $U^{ij}_{fg}(\alpha)$ рассчитываются в рамках теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем, выписанных в КХП-учете межчастичного взаимодействия [11, 45, 85]. Свойства активированного комплекса в теории абсолютных скоростей реакций для неидеальных реакционных систем зависят от взаимодействия между частицами в переходном и основном состояниях. Это требует, помимо знания величин ε_{ij} в основном состоянии, знание взаимодействий частиц в переходном состоянии ε^*_{ij}. Поэтому формулы для скоростей $U^i_f(\alpha)$ и $U^{ij}_{fg}(\alpha)$ зависят как от ε_{ij}, так и от энергии ε^*_{ij}.

В качестве примера приведем выражения для скоростей диффузионного смещения $U^{iV}_{fg}(\alpha)$ при учете взаимодействия ближайших соседей

$$U^{iV}_{fg}(\alpha) = K^{ij}_{fg}(\alpha)\theta^{iV}_{fh}\prod_{\eta\in z^*_f} S^i_{f\eta}\prod_{\chi\in z^*_g} S^V_{g\chi}, \qquad (\text{П5-1})$$

где $K^{ij}_{fh}(\alpha)$ – константа скорости элементарной стадии миграции, $S^i_{f\eta} = \sum_{m=1}^{s}\theta^{im}_{f\eta}\exp[\beta(\varepsilon^{im*}_{f\eta} - \varepsilon^{im}_{f\eta})]/\theta^i_f$, $S^V_{h\chi} = \sum_{m=1}^{s}\theta^{Vm}_{h\chi}\exp(\beta\varepsilon^{im*}_{h\chi})/\theta^V_f$ – сомножители функции неидеальности для скорости перескока. Произведение в (П5-1) берется по соседним узлам η (для центрального узла f) и χ (для центрального узла g), исключая связь fg, что отмечено звездочкой в z^*_f и z^*_g. В отсутствие учета эффектов корреляции функции $S^i_{f\eta}$ перепишутся как $S^i_{f\eta} = \sum_{m=1}^{s}\theta^m_\eta \times$ $\times \exp[\beta(\varepsilon^{im*}_{f\eta} - \varepsilon^{im}_{f\eta})]$ в хаотическом приближении и $S^i_{f\eta} = \sum_{m=1}^{s}\exp[\beta(\varepsilon^{im*}_{f\eta} - \varepsilon^{im}_{f\eta})\theta^m_\eta]$ в приближении среднего поля.

Качественным отличием выражений (П5-1) для скоростей является их зависимость от парных ФР $\theta^{im}_{f\eta}$ – они отражают эффекты влияния соседних молекул на функцию неидеальности. Их наличие также обеспечивает учет предыстории для неравновесных состояний системы, а в пределе больших времен решение кинетических уравнений (П4-1) в замкнутой системе обязательно переходит в уравнения для равновесного распределения компонентов.

В рамках МРГ для любых конденсированных фаз были найдены требования, при которых выполняются условия самосогласованности описания скоростей реакций и равновесия системы [11, 45, 46]. Доказано: теория обеспечивает самосогласованное описание динамики и равновесия на всех пространственных масштабах для *любых плотностей, температур, интенсивностей латеральных взаимодействий и внешних полей* только в случае учета эффектов корреляции как минимум для ближнего порядка.

В противном случае условие самосогласованности нарушается, поэтому: 1) приближение молекулярного/среднего поля, 2) хаотическое приближение, и 3) метод функционала плотности не могут быть использованы для описания кинетических процессов в плотных фазах. Для них в результате их приравнивания скоростей реакции в противоположных направлениях не получаются аналогичные уравнения для изотерм в тех же приближениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
2. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
3. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
4. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
5. *Кричевский И.Р.* Понятия и основы термодинамики. М.: Химия 1970. 140 с.
6. З*оммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. 480 с.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
8. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с.
9. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 462 с.
10. *Хазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
11. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с.
12. *Yang C.N., Lee T.D.* // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
13. *Lee T.D., Yang C.N.* // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
14. *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
15. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
16. *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.

18. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 231.
19. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2127.
20. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Там же. 2010. № 4. С. 663.
21. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Там же. 2010. № 4. № 4. С. 839.
22. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 10. С. 1882.
23. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
24. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 2. С. 204.
25. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2020. Т. 94. № 3. С. 457.
26. *Гельфер Я.М.* История и методология термодинамики и статистической физики. М.: Высшая школа, 1981. 354 с.
27. *Clausius R.* Abhandlungen uber der MechanischeWarmetheorie. Braunschweig, 1864, Abhandl. IX, §14.
28. *Clausius R.* // Ann. Phys. 1865. 125, S. 390.
29. *Больцман Л.* Избранные труды. М.: Наука, 1984. 589 с.
30. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
31. *де Донде Т., ван Риссельберг П.* Термодинамическая теория сродства (Книга принципов). М.: Металлургия, 1984. 134 с.
32. *Onsager L.* // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405.
33. *де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
34. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 304 с.
35. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 734 с.
36. *Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е.* Явления переноса. М.: Химия, 1974.
37. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.
38. *Pauli W.* In: Probleme der modernen Physik. Zum A. Sommerfeld 60. Geburtstage. Leipzig, Springer-Verl., 1928. S. 30.
39. *To1man R.C.* The Principles of Statistical Mechanics. Oxford, 1938.
40. *Полак Л.С.* Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
41. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Наука, 1970. 455 с.
42. *Крылов О.В., Шуб Б.Р.* Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 286 с.
43. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 119 с.
44. *Крылов Н.С.* Работы по обоснованию статистической физике. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
45. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
46. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
47. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
48. *Маделунг Э.* Математический аппарат физики. М.: Наука. 1968. 620 с.
49. *Путилов К.А.* Термодинамика. М.: Наука, 1971. 375 с.
50. *Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
51. *Caratheodory C.* // Math. Ann. 1909. V. 61. P. 355.
52. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Высшая школа, 1991. 224 с.
53. *Коган М.Н.* Кинетика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
54. *Соболев С.Л.* // УФН. 1997. Т. 167. № 10. С. 1095.
55. *Крокстон К.* Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1979.
56. *Айзеншиц Р.* Статистическая теория необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 128 с.
57. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 9. С. 1461.
58. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
59. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 6. С. 853.
60. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902
61. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
62. *Товбин Ю.К.* // Там же. 2020. Т. 94. № 8. С. 1131.
63. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Там же. 2019. Т. 93. № 9. С. 1437.
64. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
65. *Щукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. 416 с.
66. *Rusanov A.I.* // Surface Science Reports, 2005. V. 58. P. 111.
67. *Товбин Ю.К., Зайцева Е.С.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 12. С. 1889.
68. *Ursell H.D.* // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. V. 23. P. 685.
69. *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Мир. 1980.
70. *Мартынов Г.А.* Классическая статическая физика. Теория жидкостей. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 326 с.
71. *Frenkel J.* // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 200.
72. *Band W.* // Ibid. 1939. V. 7. P. 324.
73. *Band W.* // Ibid. 1939. V. 7. P. 927.
74. *Hill T.L.* // Ibid. 1955. V. 23. P. 617.
75. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкостей. М.: ГИФМЛ, 1961. 280 с.
76. *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Т. 2: Теория разновесных систем: Статистическая физика: Учебное пособие. Изд. 2-е, сущ. перераб. и доп. М.: Едиториал УРСС, 2002. 432 с.

77. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 485.
78. *Товбин Ю.К., Вотяков Е.В.* // Там же. 2020. Т. 94. № 9. С. 1427.
79. *Титов Е.В., Зайцева Е.С., Товбин Ю.К.* // Сборник тезисов докладов 27 Симпозиум "Современная химическая физика", Туапсе, 2015, 337 с.
80. *Френкель И.Я.* Введение в теорию металлов. М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. 384 с.
81. *Ферцигер Дж., Капер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир. 1976. 556 с.
82. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1097.
83. *Кривоглаз М.А., Смирнов А.А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
84. *Смирнов А.А.* Теория сплавов внедрения. М.: Наука, 1979. 365 с.
85. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1–235.
86. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 2. С. 273.
87. *Вакс В.Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 328 с.
88. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
89. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
90. *Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.* Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
91. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976. 374 с.
92. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.