ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 6, с. 773–777

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ХИМИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ВЕЩЕСТВ

© 2023 г. А. М. Тойкка[a,*], Г. Х. Мисиков[a], М. А. Тойкка[a]

[a]*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Санкт-Петербург, Россия*

**e-mail: a.toikka@spbu.ru*

Поступила в редакцию 29.10.2022 г.
После доработки 29.10.2022 г.
Принята к публикации 07.11.2022 г.

Приведен вывод и анализ условий термодинамической устойчивости многокомпонентных систем с химическими реакциями на основе преобразований и различного представления матрицы устойчивости. Обсуждаются границы устойчивости и условия спинодали в системах с химическим взаимодействием веществ.

Ключевые слова: термодинамическая устойчивость, химические реакции, трансформированные переменные состава

DOI: 10.31857/S0044453723060262, **EDN:** KCXWOM

Анализу термодинамической устойчивости систем с химическим взаимодействием посвящен ряд работ, преимущественно теоретического характера, например, [1–7]. Условия химического равновесия или постоянства химического сродства являются частными вариантами дополнительных ограничений на интенсивные параметры, накладываемых на систему. В то же время, исследование устойчивости в указанных системах, безусловно, представляет самостоятельный интерес в контексте развития термодинамической теории химически реагирующих сред. В настоящем сообщении рассматриваются некоторые аспекты описания систем с химическим взаимодействием, связанные с альтернативными подходами к анализу термодинамической устойчивости.

ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Сначала будем основываться на подходе, предложенном ранее Жаровым в работе [8] для описания поведения систем с одной химической реакцией. В данной работе были впервые введены трансформированные переменные состава, сейчас широко применяемые в исследованиях систем с химическими реакциями. Фундаментальное уравнение для внутренней энергии U с учетом условия химического равновесия и одной химической реакции в этом случае имеет вид:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i dr_i, \qquad (1)$$

где T – температура, S – энтропия, P – давление, V – объем, $r_i = m_i - \nu_i' m_n$, $\nu_i' = \dfrac{\nu_i}{\nu_n}$, $\mu_i = \left(\dfrac{\partial U}{\partial r_i}\right)_{S,V,r_{k\neq i}}$, ν_i и ν_n – стехиометрические коэффициенты веществ i и n, m_i и m_n – количества веществ i и n. Отметим, что как и в статье [8], мы будем использовать не мольные, а массовые величины m_i (в кг). При этом химический потенциал определяется формулой

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial r_i}\right)_{S,V,r_{k\neq i}},$$

а в уравнении химической реакции

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i R_i = 0 \qquad (2)$$

(где R_i – символы веществ i) и условиях химического равновесия,

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_i \mu_i = 0 \qquad (3)$$

коэффициент ν_i равен “обычному” (при записи в молях веществ) стехиометрическому коэффициенту, умноженному на молекулярную массу вещества i. Соответственно, условие сохранения массы позволяет несколько упростить дальнейшие преобразования. Отметим, что в частном случае реакций, протекающих с сохранением

числа молей, все выводы также будут справедливы и для соотношений в мольных величинах. Переход к трансформированным переменным состава, α_i, может быть представлен в виде [8]:

$$\alpha_i = \frac{r_i}{\sum_{i=1}^{n-1} r_i} = x_i - \nu'_i x_n, \qquad (4)$$

где x_i и x_n – вновь массовые (не мольные) доли веществ. Для суммы α_i, в соответствии с (4), выполняется известное условие [8]:

$$\sum_{i=1}^{n-1} \alpha_i = 1. \qquad (5)$$

УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ СОХРАНЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Для исследования устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния при сохранении химического равновесия (условие (3)) будем предполагать справедливость интегральных соотношений для внутренней энергии, то есть применимость теоремы Эйлера для однородных функций первой степени. Так как

$$\sum_{i=1}^{n-1} r_i = m, \qquad (6)$$

то

$$U = TS - PV + \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i r_i. \qquad (7)$$

Соответственно, условие устойчивости фазы относительно непрерывных изменений состояния может быть записано в виде

$$U' - T''S' + P''V' - \sum_{i=1}^{n-1} \mu''_i r'_i > 0, \qquad (8)$$

где индексами ' и '' обозначены “исходная фаза” и соседняя, бесконечно близкая по свойствам фаза (по Гиббсу – примыкающее состояние [9, 10]). После преобразований (8), аналогичных анализу устойчивости при отсутствии химических реакций, получим:

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V + \sum_{i=1}^{n-1} \Delta\mu_i \Delta r_i > 0, \qquad (9)$$

где символ Δ указывает на разность соответствующих переменных в двух состояниях, например, $\Delta T = T'' - T'$, $\Delta V = V'' - V'$ и так далее. Важно, что в общем случае это точные бесконечно малые разности, то есть при разложении, например, в ряд Тейлора, учитываются бесконечно малые высших порядков (второго, третьего, четвертого и так далее). Соотношение (9) является необходимым и достаточным условием устойчивости химически равновесной системы относительно возмущений, не связанных с нарушением химического равновесия. Очевидно, что оно отличается от классического условия устойчивости последней суммой, включающей не n, а $n - 1$ пару переменных, что связано с условием сохранения химического равновесия. Из (9) для второй вариации внутренней энергии $\delta^2 U$, т.е. при возможности пренебречь бесконечно малыми высших порядков, следует достаточное условие устойчивости, $\delta^2 U > 0$. Это условие, как и в случае систем без реакций, может быть представлено как положительно определенная квадратичная форма приращений экстенсивных параметров. Отметим, что здесь мы используем символ δ, что указывает не на конкретное изменение, а на любые виртуальные вариации величины U, которым должна удовлетворять устойчивая система.

Из уравнений (1) и (7) также следует, после известных преобразований контактной геометрии (преобразования Лежандра) [11], соотношение, являющееся модификацией уравнения Гиббса–Дюгема:

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^{n-1} r_i d\mu_i = 0. \qquad (10)$$

Для простоты и наглядности дальнейших выводов рассмотрим систему из трех веществ при условии постоянства энтропии и объема (S = const, V = const). В этом случае

$$\delta^2 U = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1}\right)(\delta r_1)^2 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_2}\right)\delta r_1 \delta r_2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2}\right)(\delta r_2)^2 + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_1}\right)\delta r_2 \delta r_1 > 0.$$

Соответственно, по теореме Сильвестра, для этой квадратичной формы

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial r_1} > 0, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial r_2} > 0. \qquad (11)$$

В случае тройной системы без реакций детерминант в условиях устойчивости (при S = const, V = const) может быть преобразован следующим образом:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_1}{\partial m_1} & \frac{\partial\mu_1}{\partial m_2} & \frac{\partial\mu_1}{\partial m_3} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial m_1} & \frac{\partial\mu_2}{\partial m_2} & \frac{\partial\mu_2}{\partial m_3} \\ \frac{\partial\mu_3}{\partial m_1} & \frac{\partial\mu_3}{\partial m_2} & \frac{\partial\mu_3}{\partial m_3} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\right)_{m_2,\, m_3} \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{\mu_1, m_3} \times \times \left(\frac{\partial\mu_3}{\partial m_3}\right)_{\mu_1,\mu_2} > 0. \quad (12)$$

Представление формы условий устойчивости через произведение производных (правая часть равенства (12)) сравнительно редко применяется при термодинамическом анализе, в сравнении с традиционной матричной формой. Такое условие было приведено Гиббсом в своей знаменитой работе [12], однако, без конкретного аналитического представления (см. [9], стр. 114]. Анализу преобразований, приводящих к подобному представлению определителя для общего случая многокомпонентной системы, посвящен ряд работ [13], в том числе, с использованием аппарата контактной геометрии [14–16]. Следуя [13], переход от матричной формы в (11) может быть иллюстрирован следующими простыми преобразованиями. Найдем производную $\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial r_2}\right)_{\mu_1}$, исходя из системы уравнений

$$\left.\begin{aligned} d\mu_1 &= \frac{\partial\mu_1}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial\mu_1}{\partial r_2} dr_2, \\ d\mu_2 &= \frac{\partial\mu_2}{\partial r_1} dr_1 + \frac{\partial\mu_2}{\partial r_2} dr_2, \end{aligned}\right\}$$

$$(dr_2)_{\mu_1} = \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_1}{\partial r_1} & 0 \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial r_1} & (d\mu_2)_{\mu_1} \end{vmatrix} \Bigg/ \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial\mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial\mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix} = \quad (13)$$

$$= \frac{\partial\mu_1}{\partial r_1}(d\mu_2)_{\mu_1} \Big/ D,$$

где символом D обозначен знаменатель в уравнении (13). Отсюда непосредственно следует

$$\left(\frac{d\mu_2}{dr_2}\right)_{\mu_1} = \frac{D}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial r_1}\right)_{r_2}}.$$

То есть

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial r_1}\right)_{r_2} \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial r_2}\right)_{\mu_1} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial r_1}\right)_{r_2} \frac{D}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial r_1}\right)_{r_2}},$$

откуда

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_1}{\partial r_1} & \frac{\partial\mu_1}{\partial r_2} \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial r_1} & \frac{\partial\mu_2}{\partial r_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial r_1}\right)_{r_2} \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial r_2}\right)_{\mu_1} > 0. \quad (14)$$

Эта формула легко обобщается на случай многокомпонентных систем с реакцией (2), аналогично работе [13]. В краткой форме этот результат может быть представлен в виде

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial\mu_1}{\partial r_1} & \cdots & \frac{\partial\mu_1}{\partial r_{n-1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial\mu_{n-1}}{\partial r_{n-1}} & \cdots & \frac{\partial\mu_{n-1}}{\partial r_{n-1}} \end{vmatrix} = \prod_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial r_i}\right)_{\mu_{j=1,\ldots,i-1},\ r_{k=i+1,\ldots,n-1}} > 0 \quad (15)$$

При переходе к концентрационным переменным уравнение (1) с учетом условий (5) и (6), а также уравнения (10), преобразуется к виду

$$du = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\partial u}{\partial \propto_i} d\propto_i = Tds - Pdv + \sum_{i=1}^{n-2} (\mu_i - \mu_{n-1}) d\propto_i,$$

где строчные буквы u, s и v – символы параметров, отнесенных к единице массы (“удельные” величины). Соответственно, квадратичная форма $\delta^2 u > 0$ включает меньшее число слагаемых. Для наглядности рассмотрим систему из четырех веществ и вновь закрепим s и v. В этом случае условие устойчивости принимает вид

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial u_1}{\partial \propto_1} & \frac{\partial u_1}{\partial \propto_2} \\ \frac{\partial u_2}{\partial \propto_1} & \frac{\partial u_2}{\partial \propto_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial u_1}{\partial \propto_1}\right)_{\propto_2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial \propto_2}\right)_{u_1} > 0.$$

Как уже было отмечено выше, при сохранении числа молей в ходе химической реакции приведенные выше соотношения, записанные для масс веществ (в *кг*), будут справедливы и в мольных единицах. Например, для системы из четырех веществ с реакцией со стехиометрией, аналогичной процессам этерификации и гидролиза сложного эфира [17, 18]:

$$R_1 + R_2 = R_3 + R_4.$$

трансформированные концентрационные переменные, $\propto_i$, могут быть отнесены к мольным величинам

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= x_1 + x_4, \\ \alpha_2 &= x_2 + x_4, \\ \alpha_3 &= x_3 - x_4, \end{aligned}\right\}$$

где x_i – мольные доли.

ГРАНИЦЫ УСТОЙЧИВОСТИ

На границе устойчивости (14), а также (15), обращается в нуль. Равенство нулю детерминанта устойчивости в случае систем без реакций подробно рассматривается в литературе [10, 19–21]. Известно, что при достижении границы устойчивости именно детерминант обращается в нуль, а не его диагональные элементы, миноры $\frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}$ и $\frac{\partial \mu_2}{\partial m_2}$ в (14). Этот математический вывод, естественно, может быть распространен на рассматриваемый случай системы с химической реакцией (при сохранении химического равновесия). В связи с формой (14) и (15) возникает вопрос об условиях границы устойчивости, определяемой правой частью равенства. Покажем, что при достижении указанной границы первой обращается в нуль вторая из производных, $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2}\right)_{\mu_1}$ в (14). Действительно, первая из производных, $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1}\right)_{r_2}$, представляет собой диагональный минор определителя в (14). Соответственно, уравнением границы устойчивости (спинодали) является равенство

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial r_2}\right)_{\mu_1} = 0. \qquad (16)$$

Приведенный результат обобщается на случай произвольного числа веществ и независимых параметров, как следствие (15). При этом следует иметь в виду, что должны быть рассмотрены производные интенсивных величин, так как в основу выводов положено фундаментальное уравнение для внутренней энергии. Кроме того, как указано в [10], экстенсивные параметры могут меняться и при постоянстве интенсивных величин (например, изменение общей массы). В общем случае граница устойчивости может быть представлена через производные любой интенсивной величины по экстенсивной. Например, одно из условий

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial r_1}\right)_{T,V,\mu_2,\,\mu_3,\ldots\mu_{n-1}} = 0 \qquad (17)$$

одновременно означает, что на границе устойчивости выполняется известное условие (для систем без реакций [10]):

$$dT = dP = d\mu_1 = d\mu_2 = \ldots = 0,$$

то есть и в данном случае (при сохранении химического равновесия) на границе устойчивости, при пренебрежении бесконечно малыми высших порядков, устанавливается безразличное (нейтральное) равновесие [10]. Отметим, что в равенстве (16) и других аналогичных условиях (17) закрепляются все независимые интенсивные параметры, кроме одного, в данном случае, V, а не P. Это связано с известными термодинамическими ограничениями, вытекающими из уравнения Гиббса–Дюгема (10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты следует отнести к альтернативным формулировкам условий термодинамической устойчивости систем с химическим взаимодействием компонентов (при сохранении химического равновесия). Иными словами, рассмотрена устойчивость химически равновесных систем относительно нехимических возмущений [22]. Особенностью рассмотренных форм условий устойчивости является их анализ не только на основе матрицы устойчивости, но и как результат преобразования детерминанта устойчивости в произведение частных производных интенсивных параметров. Эта модификация условий устойчивости дает возможность представить в новой форме и границы устойчивости, фактически, уравнение спинодали в химически равновесных системах. Результаты могут иметь определенную значимость для развития теории устойчивости, включая исследования критических состояний многокомпонентных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта № 21-13-00038).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gitterman M., Steinberg V.* // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 847. https://doi.org/10.1063/1.433076
2. *Gitterman M., Steinberg V.* // Ibid. 1978. V. 69. P. 2763. https://doi.org/10.1063/1.436873
3. *Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic theory of Structure, Stability and Fluctuations. London: Wiley, 1971. 306 p.
4. *Gitterman M.* J. Statist. Phys. 1990. V. 58. P. 707. https://doi.org/10.1007/BF01112772
5. *Ung S., Doherty M.* Chem. Eng. Sci. 1995. V. 50. P. 3201. https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00159-3
6. *Fishtik I.* J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 3851. https://doi.org/10.1021/jp045863j
7. *Toikka A.M.* Stability of Chemical and Phase Equilibrium: Alternative forms of Equations for Thermodynamic Analysis. In Mathematical Chemistry; *Hong W.I.*, Ed.; Nova Science Publishers, Inc.: Singapore. 2010. P. 509.
8. *Жаров В.Т.* // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 9. С. 1967.
9. *Gibbs J.W.* The Collected Works. V. 1. Thermodynamics. London: Longmans and Green. 1931. 461 p.

10. *Сторонкин А.В.* Термодинамика гетерогенных систем. Ч. 1–2. Л.: ЛГУ, 1967. 447 с.
11. *Arnold V.I.* Contact geometry: The geometrical method of Gibbs's thermodynamics. Proceedings of the Gibbs Symposium, Yale University, 1989 / G.D. Mostow, D.G. Caldi, Eds. Providence, RI, USA: American Mathematical Society – American Institute of Physics, 1990. P. 163.
12. *Gibbs J.W.* // Trans. Connect. Acad. 1875. V. 3. P. 108.
13. *Тойкка А.М.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2557.
14. *Gromov D., Toikka A.* // J. Math. Chem. 2020. V. 58. P. 1219. https://doi.org/10.1007/s10910-020-01126-1
15. *Gromov D., Toikka A.* // Entropy. 2020. V. 22. P. 1113. https://doi.org/10.3390/e22101113
16. *Gromov D., Toikka A.* // Ibid. 2021. V. 23. P. 1548. https://doi.org/10.3390/e23111548
17. *Жаров В.Т., Первухин О.К.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 8. С. 1970.
18. *Toikka A.M., Jenkins J.D.* Chem. Eng. J. 2002. V. 89. № 1–3. P. 1. https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00310-2
19. *Münster A.* // Chemical Thermodynamics. Hoboken, NJ, USA: JohnWiley & Sons, 1970. 387 p.
20. *Prigogine I., Defay R.* Chemical Thermodynamics. Harlow, UK: Longmans, Green and Co., 1954. 533 p.
21. *Tisza L.* Generalized Thermodynamics. Cambridge, MA, USA: MIT Press, 1966. 384 p.
22. *Жаров В.Т.* Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. Вып. 2 / Под ред. А.В. Сторонкина. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. С. 35–52.