

УДК 541.12+536.7

АВТОРСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КНИГИ “МАЛЫЕ СИСТЕМЫ И ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ”¹

© 2019 г. Ю. К. Товбин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН, Москва, Россия

DOI: 10.1134/S0044185619040284

Малые системы за последние 15–20 лет стали объектом активного изучения в связи с переходом экспериментальной техники на новый уровень пространственного разрешения в диапазоне размеров от 1 до 100 нм. В данном диапазоне меняются многие физические и химические свойства, что открывает новые подходы к изучению веществ и их практическому применению.

Монография освещает новые разработки в статистической термодинамике, которые ответили на самые важные вопросы по специфике малых систем – когда нельзя применять уравнения *безмодельной* термодинамики. Следует отметить, что по своему определению: “Термодинамика – наука о наиболее общих тепловых свойствах макроскопических тел. Термодинамический подход не требует привлечения упрощенных моделей рассматриваемых явлений, поэтому выводы термодинамики имеют универсальный характер.” (Физическая энциклопедия, Т. 5. 1998 г.), т.е. *безмодельность* термодинамики является ее ключевым качеством, как области науки (в отличие других естественных наук).

Ограничения использования термодинамики существуют по следующим признакам: 1) по размеру области, в которых важен учет флуктуаций, и, в частности, какие размеры элементарных объемов областей фигурируют в уравнениях термодинамики; 2) по степени однородности объема внутри фаз, и что такое минимальный размер фазы, или, чем фаза отличается от молекулярных ассоциатов; 3) по способу учета фактора кривизны искривленных границ раздела, включая вопрос о применимости уравнения Кельвина; 4) по степени неравновесных отклонений описываемых уравнениями неравновесной термодинамики, и насколько эти отклонения малы, чтобы можно было считать реальным достижение равновесного состояния. Также проанализированы понятие “пассивных сил” Гиббса и корректность применения термодинамических подходов в кинетике: использование коэффициента активности активированного комплекса.

Единственной специализированной работой по данной теме является: Hill T.L. *Thermodynamics of Small Systems*. Part 1. 1963. Part 2. 1964. New York, Amsterdam: W. A. Benjamin, Inc., Publ., но она не дала ответы на ограничения.

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

Самый простой способ ознакомиться с содержанием книги – просмотреть ее оглавление. Книга состоит из Предисловия, семи глав, Заключение, и трех Приложений.

Глава 1. Исходные положения (13), Глава 2. Основы молекулярной теории (59), Глава 3. Граница раздела фаз (100), Глава 4. Малые тела и размерные флуктуации (147), Глава 5. Неравновесные процессы (204), Глава 6. Элементарные стадии эволюции системы (267), Глава 7. Анализ термодинамических трактовок (296), Заключение (346), Приложение 1. Метастабильные капли (352), Приложение 2. Уравнения переноса и диссипативные коэффициенты (367), Приложение 3. Коэффициенты активности в ассоциированных растворах (383).

Материал в Приложениях вынесен для большей динамичности изложения, чтобы не перегружать отдельные главы в ущерб другим, и имеющие самостоятельный интерес. Необходимость совместного рассмотрения равновесной и неравновесной термодинамик вытекает из анализа вывода уравнения Кельвина, что собственно и послужило главным мотивом сопоставления результатов классической термодинамики методами статистической термодинамики.

Материал по Главам удобно смотреть по ключевым понятиям. В *первой главе* указаны примеры экспериментальных исследований малых тел и изложены основные положения классической термодинамики в том объеме, который необхо-

¹ Книга (М.: Физматлит, 2018. 408 с) была представлена на ученом совете ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН 14.12.2018.

дим для рассмотрения ограничений ее применения по размерному фактору и для определения условия нарушения локального равновесия. Это относится к формулировке основных положений равновесной термодинамики, включающих и *начала* термодинамики, сформулирована проблема уравнения Кельвина, и даны основные положения неравновесной термодинамики, включающие принципы построения феноменологических уравнений переноса молекул и скоростей химических реакций на основе закона действующих масс.

1. Малые системы (12), 2. Термодинамические параметры состояния (18), 3. Термодинамические процессы (22), 4. Основные положения равновесной термодинамики (24), 5. Начала термодинамики (25), 6. Межфазное равновесие (29), 7. Проблема уравнения Кельвина (35), 8. Основные положения неравновесной термодинамики (39), 9. Уравнения неравновесной термодинамики (41), 10. Самосогласование равновесия и динамики (45), 11. Пассивные силы Гиббса (48), 12. Необходимость учета времен релаксаций (50).

При построении уравнения Кельвина используется связь между давлениями в соседних фазах из условия механического равновесия, как в механике сплошных сред, которое никак не связано с химпотенциалом (во времена Лапласа и Кельвина такого понятия не было), и это приводит к так называемым метастабильным каплям. Эти капли отсутствуют в теории Янга—Ли как равновесные объекты, что иллюстрирует их искусственность. Исторически сложилось так, что уравнение Кельвина было первым уравнением для малых тел, и оно стало определяющим для всего развития направления науки. Многолетний накопленный опыт использования этого уравнения поставил его под сомнение, не дожидаясь, когда будет дано объяснение указанного противоречия. Сегодня от уравнения Кельвина практически полностью отказались в двух самых важных областях его практического применения: процессах формирования новых фаз и адсорбционной геометрии.

В качестве основного объекта обсуждаются многофазные системы и правило фаз Гиббса. Именно переход от макросистем к полидисперсным системам, пористым телам, и малым системам, потребовал более детального рассмотрения размерных эффектов и неизбежных для малых систем флуктуаций. Совместное рассмотрение классической термодинамики как общей системы взглядов на равновесные и неравновесные процессы неизбежно приводит к необходимости анализа времен релаксаций термодинамических параметров системы.

Во второй главе дается изложение основ статистической термодинамики. Единственным под-

ходом, позволившим решить задачу сопоставления результатов классической и статистической термодинамик, оказался дискретно-континуальный метод на базе многочастичных функций распределений (введенных Н.Н. Боголюбовым, 1946), с использованием дискретных распределений молекул на масштабе размера молекул, формируя ячейки, и с континуальным описанием на шкале меньше размера молекул внутри ячеек.

13. Микроскопические состояния молекул и их описание (57), 14. Континуальные функции распределений молекул (59), 15. Уравнения на континуальные функции распределений (61), 16. Дискретные функции распределений молекул (63), 17. Функции распределений молекул в дискретно-континуальном описании (72), 18. Связь термодинамических функций с корреляционными функциями (79), 19. Основы расчета неравновесных функции распределений молекул (84), 20. Кинетические уравнения в плотных фазах (87).

Задача данной главы показать отличие молекулярного описания систем от термодинамического. Вводятся континуальное описание распределения молекул в пространстве (равновесное распределение молекул описывается цепочкой уравнений ББГКИ) и дискретно-континуальное распределение. В нем описание координат молекул разбивается на две шкалы: дискретную с характерным размером порядка размера молекул (начальное изложение строится для простейшего случая симметричных частиц), что приводит к выделению ячеек, и на континуальную, описывающую распределение центра масс молекул внутри ячейки. Объяснено отличие данного подхода от разных версий предыдущих решеточных построений и показана его прямая связь с цепочкой ББГКИ. По-видимому, впервые в отечественной литературе дано объяснение роли теории конденсации Янга—Ли (1952), которая имеется только в переводах иностранных авторов по статистической физике и в учебнике для математиков, обсуждающих те аспекты теории, которые обходят задачу описания малых систем.

Введены основы расчета неравновесных функции распределений молекул в дискретно-континуальном описании, и ее частный случай — кинетические уравнения процессов переноса и химических реакций в плотных фазах (Master Equation).

Третья глава посвящена изложению традиционного термодинамического подхода к учету присутствия границ раздела фаз и молекулярного подхода для описания плоской и искривленной границ. Показана принципиальная разница между молекулярной и термодинамической постановками задачи о границе раздела фаз.

21. Термодинамические величины поверхностного слоя (95), 22. Плоская граница раздела

макроскопических фаз (98), 23. Молекулярное описание плоской границы раздела фаз (103), 24. Молекулярное описание искривленной границы раздела фаз (111), 25. Свойства равновесных капель (120), 26. Три характерные шкалы размеров капель (125), 27. Критерий минимального размера фазы (128), 28. Равновесные капли и правило фаз (133).

Молекулярная теория приводит к существованию системы уравнений для нахождения концентрационного профиля плотности между сосуществующими фазами. Решение этой системы уравнений позволяет рассчитать поверхностное натяжение между паром и жидкостью и приводит к существованию равновесных капель (2010 г.), которые не могут появиться в термодинамике из-за ее грубости описания свойств границ фаз. Также молекулярная теория дает возможность найти размерную зависимость величины поверхностного натяжения $\sigma(R)$ от радиуса капли R , что позволяет определить условия появления новой фазы или минимальный размер фазы R_0 . (Традиционные метастабильные капли в дискретной версии теории обсуждаются в Приложении 1.)

Четвертая глава количественно характеризует малые системы и вводит для них новый способ математического описания на базе дискретного исчисления. Показана необходимость использования симметризованных разностных производных разных порядков, что позволяет контролировать традиционные дифференциальные производные, используемые в статистической физике при поиске экстремумов статистических сумм и вычислениях размерных флуктуаций. Приведены примеры использования дискретного исчисления для расчета равновесных характеристик малых систем. Найдена нижняя граница размеров применимости термодинамического описания без учета влияния дискретной природы вещества и вклада флуктуаций. Обсуждаются другие примеры, ограничивающие размеры областей, в которых применима термодинамика.

29. Флуктуации малых тел (137), 30. Дискретность вещества (139), 31. Идеальная система, один компонент (145), 32. Идеальная система, два компонента (156), 33. Неидеальные системы (165), 34. Нижняя граница применимости термодинамики (170), 35. Микронеоднородные системы (178).

Пятая глава посвящена неравновесным процессам. Для них вводятся кинетические уравнения на основе условия локального равновесия. Времена релаксации позволяют оценить возможность реализации равновесного процесса в лабораторных условиях. По мере увеличения степени неравновесности происходит изменение структуры системы кинетических уравнений и в дополнение к изменению термодинамических параметров состояния необходимо учитывать времена релакса-

ции парных функций, что резко увеличивает размерность системы. Этот переход позволяет найти критерий реализации локального равновесия. Обсуждаются возможность применения уравнений для сильнонеравновесных процессов: турбулентные течения и замороженные состояния твердых тел при пониженных температурах. Тип уравнений, входящий в общую систему уравнений переноса, указан в Приложении 2, также там обсуждается вопрос о расчете диссипативных коэффициентов и об описании временной эволюции ансамбля малых тел в двухуровневой модели. Введение времен релаксаций различных свойств позволяет обсудить суть понятия “пассивных сил” Гиббса и так называемые неравновесные термодинамические функции. С их помощью вводится неравновесное поверхностное натяжение, и анализируется релаксация границы раздела фаз для разного типа границ. В заключение Главы 5 приведены примеры влияния флуктуаций в кинетике элементарных стадий идеальных и дан подход к учету флуктуаций в малых неидеальных реакционных системах.

36. Времена релаксации (189), 37. Движения в трех агрегатных состояниях (199), 38. Уравнения сохранения свойств молекул (203), 39. Иерархия времен Боголюбова (208), 40. Критерий на локальное равновесие (210), 41. Сильнонеравновесные состояния и структура уравнений переноса (214), 42. Времена релаксации и пассивные силы (217), 43. Неравновесные термодинамические функции (221), 44. Неравновесное поверхностное натяжение (226), 45. Релаксация границы раздела фаз (230), 46. Влияние флуктуации на скорости стадий (234), 47. Флуктуации скоростей в малых неидеальных реакционных системах (241).

В шестой главе изложены основы химической кинетики в неидеальных реакционных системах. Показано, что эти уравнения обеспечивают условия самосогласованного описания равновесия и кинетики химических реакций и процессов переноса для любых степеней неравновесности. Этот раздел играет принципиальную роль для описания непрерывного перехода от любых неравновесных состояний систем к их равновесию для уравнений, рассматриваемых в Главе 5, что позволяет связать между собой материал по неравновесной термодинамике Главы 1 и кинетические уравнения Главы 2.

48. Скорость элементарных стадий в теории абсолютных скоростей реакций (249), 49. Одноузельные процессы (251), 50. Самосогласование скоростей одноузельных стадий с равновесным распределением молекул (254), 51. Двухузельные процессы (257), 52. Самосогласование скоростей двухузельных стадий с равновесным распределением молекул (261), 53. Эффекты корреляции в скоростях стадий (263), 54. Учет вторых и следую-

ший соседей (266), 55. Неидеальные неоднородные системы (268), 56. Скорость теплового движения молекул (271).

В седьмой главе обсуждаются вопросы по анализу термодинамических трактовок, связанных с уравнением Кельвина: дано объяснение, в чем состоит противоречие между теорией Янга—Ли и уравнением Кельвина. Тот же принцип приоритета условия механического равновесия над химическим равновесием, как в уравнении Кельвина, был использован в работе Гиббса и в последующих работах двадцатого века по уточнению построений Гиббса. Сегодня относительно мало, что известно по размерным свойствам малых капель, поэтому в седьмой главе разбираются характеристики метастабильных и равновесных капель. Завершает обсуждение противоречия между теорией Янга—Ли и уравнением Кельвина *прямой расчет времени релаксации* перехода от метастабильных капель к равновесным. Также в седьмой главе обсуждаются вопросы о точности используемых молекулярных теорий при рассмотрении термодинамических характеристик, о метастабильных состояниях твердофазных систем, и об использовании коэффициентов активности в равновесии (Приложение 3) и в кинетике.

57. Теория Янга—Ли и уравнение Кельвина (275), 58. Малые тела Дж.В. Гиббса (278), 59. Молекулярная теория метастабильных сферических капель (281), 60. Сравнение свойств равновесных и метастабильных капель (287), 61. Квазитермодинамика (293), 62. Времена релаксации метастабильных капель к равновесным состояниям (299), 63. Метастабильные состояния (303), 64. Некорректность использования коэффициента активности в кинетике (309).

В заключение подводятся итоги обсуждения сравнений результатов классической с позиций статистической термодинамики, вплоть до конкретных числовых оценок, но в качестве примера новых результатов ниже приведены общедоступные сведения о малых системах из всех существующих курсов термодинамики: что известно в термодинамике о малых системах и что из этого верно:

1. Для малых фаз уравнение Лапласа, связывает давление внутри капли радиуса R и в паре $p_{\text{жид}} = p_{\text{пар}} + 2\sigma(R)/R$. Это уравнение относится только к механической подсистеме, оно недостаточно для полного равновесия системы, включающего химическое равновесие. При наличии химического равновесия это уравнение ошибочно.

2. Уравнение Кельвина, связывающего давление $\ln(P(r)/P_0) = -\frac{\sigma V_L}{r_{\text{поре}} RT}$ насыщенного пара $P(r)$ над искривленной (радиуса $r_{\text{поре}}$) и плоской поверхностью, ошибочно. В адсорбционной поро-

метрии оно запрещено, т.к. не может применяться для $R < 25\text{--}30$ нм.

3. Работа образования зародыша выражается формулой Гиббса $W = \sigma A/3$ (где A — площадь поверхности) — *Формула ошибочная: при ее выводе нарушены исходные понятия “фаза” и “поверхностное натяжение”, это приводит к появлению коэффициента 1/3.*

4. Наличие в правиле фаз Гиббса ($n \leq k + r$, где $r = 2$ отвечает T и P , k — число компонентов, n — число фаз) в качестве третьей $r = 3$ переменной площадь поверхности раздела A ошибочно (т.к. любая граница фаз является “неавтономной фазой”) из-за смешения математической формы записи термодинамических потенциалов и их физического смысла.

Общий вывод сравнений: теория показала, что термодинамика в принципе не может быть применена к малым системам и к вычислению поверхностного натяжения любых границ раздела фаз.

Все указанные ошибки и общий вывод следуют из единственной ошибки. В термодинамике принято, что время релаксации процесса переноса импульса $\tau_p \gg \tau_\mu$ времени релаксации процесса переноса массы; тогда как эксперимент дает обратное соотношение $\tau_p \ll \tau_\mu$. **140 лет никто не замечал ошибку, которая была особенно очевидна после теории конденсации Янга—Ли 1952 года.**

Книга была завершена к осени 2017 года. Объяснить исторически сложившуюся ситуацию сложно, но сейчас, видимо, важно другое: понять в каких молекулярных теориях осталась та же ошибка, поэтому условно можно сформулировать следующие вопросы к статистической физике:

1. Какой единственный корректный способ расчета поверхностного натяжения для любых границ раздела фаз, удовлетворяющий термодинамическому определению Гиббса.

2. Как вводить поверхностное натяжение в системах с кулоновским зарядом для макрограниц и при наличии размерных эффектов. (Переформулировка уравнений для электро-капиллярных явлений, начиная от плоских до искривленных границ раздела фаз с величиной поверхностного натяжения, зависящей от радиуса кривизны.)

3. Как описывать полидисперсные системы с участием твердых тел и с выходом на физико — химическую механику в равновесии и динамике. (Это будет затрагивать теорию И.М. Лифшица для диффузионно-вязкого течения полидисперсных материалов, и описание эффекта Ребиндера.)

4. Возможно, следует более корректно учитывать времена релаксации в задаче при описании критического состояния вещества с учетом присутствия поверхностного натяжения в расслаивающей полидисперсной системе.