

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МАЛЫХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ

© 2024 г. Ю. К. Товбин

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

e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 15.12.2023 г.

Выражения для термодинамических потенциалов (ТП) малых систем в термодинамике традиционно используются по аналогии с ТП обычных макрофаз. Такая форма введения ТП для малых систем исключает их специфику, состоящую в наличии размерных зависимостей для величин ТП и всех других термодинамических функций. Чтобы учесть размеры малых систем в традиционном способе введения ТП, необходимо явно отразить присутствие границы раздела фаз и связанную с ней неоднородность внутренних локальных свойств малой системы. Обсуждается общий случай введения размерных зависимостей ТП малых систем, находящихся в ограниченных объемах, с сохранением макроскопических понятий фаз и неавтономность границы раздела фаз. Рассмотрены варианты введения размерных зависимостей в ТП малых капель и расслаивающихся фаз флюида внутри пор.

**Ключевые слова:** малые системы, термодинамика, фаза, поверхностное натяжение, термодинамические параметры, времена релаксации, трехагрегатные системы, расклинивающее давление

**DOI:** 10.31857/S0044453724100048, **EDN:** NMJNFJ

Малые системы играют важную роль во многих физико-химических процессах формирования надмолекулярных образований во всех фазах. К ним относятся жидкие капли (в пересыщенном паре), газовые пузырьки (в жидких фазах) и малые кристаллы в жидких и паровых фазах [1, 2]. В последнее время активно обсуждаются: микрокристаллы, мицеллы, коллоидные частицы, олигомеры, полимерные частицы, и т.д., и модификации этих систем за счет увеличения их числа в единице объема: аэрозоли, аэрогели, пористые и непористые рыхлые тела различной структуры [3–15]. К малым системам относятся малые ферромагнетики (при уменьшении размера исчезает спонтанная намагниченность) и сегнетоэлектрики (при уменьшении размера исчезает спонтанная поляризация) [16], малые поры [17–19], в которых при уменьшении размера исчезает возможность расслаивания адсорбированных молекул с появлением двух фаз, а также многочисленные системы коллоидной химии [20–22] и др.

Очевидно, что с изменением размера меняются все термодинамические функции малых систем по сравнению с их объемными значениями, но наиболее часто в качестве размерных зависимостей малых систем упоминаются: критическая температура фазового перехода (магнетики, диэлектрики,

адсорбированные вещества и/или фазы включения в твердых телах), расклинивающее давление, величины поверхностного натяжения (ПН) капель и флюида в порах, и другие специфические (диэлектрические, магнитные, оптические) свойства малых систем в виде тонких пленок или другой геометрии малых расслаивающихся фаз.

Размеры малых систем могут меняться в широком диапазоне от нанометров до субмикронных значений. Общим для всех малых систем является тот факт, что у них существует большая доля поверхностных частиц (атомов или молекул) по отношению к числу внутренних частиц. Для них нельзя пренебречь вкладом поверхностных частиц во все термодинамические функции изучаемой малой системы. Наличие границы приводит к неоднородности локальных свойств малой системы. И это качественно отличает их от однородных макроскопических фаз гетерогенных систем, внутренние свойства которых одинаковые, что позволяет использовать классическую термодинамику Гиббса [23].

Кроме того, при построении статистической механики Гиббсом впервые было показано [24], что даже в однородных объемных фазах уменьшение размера выделенной подсистемы приводит

к увеличению внутри нее флуктуаций термодинамических величин (см. также [25–28]). По мере уменьшения размера системы в ней возрастают самопроизвольные флуктуации плотности. То есть оба фактора (присутствие границы раздела фазы и самопроизвольные флуктуации внутри фазы) приводят к отличиям свойств малых систем от свойств макрофаз. Эти естественные обстоятельства приводят к тому, что использование для описания малых систем таких же термодинамических потенциалов (ТП), как и для макрофаз, является условным, и требует своей корректировки. Чтобы термодинамические функции имели размерные зависимости нужно, чтобы такие же зависимости имели ТП. Иначе эти размерные зависимости термодинамических функций, в принципе, не могут появиться в рамках термодинамических построений.

Напомним, что метод ТП Гиббса [23, 29] заключается в использовании так называемых “характеристических функций состояния системы, через которые наиболее просто и притом в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы” [30]. Под термодинамическими свойствами понимаются такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объема) и состава. ТП вводятся в дифференциальной форме, которые являются характеристическими функциями, выраженными через свои естественные параметры состояния (термодинамические параметры) прямым дифференцированием по экстенсивным независимым величинам. Это позволяет выразить ТП напрямую через термодинамические параметры без операции интегрирования, так как свойство характеристичности функций есть следствие выбора независимых переменных (параметров состояния). При другом выборе переменных необходимо использовать дополнительные связи и операцию интегрирования для замыкания этих связей. Интегральная форма ТП получается интегрированием дифференциального выражения для ТП при постоянстве всех интенсивных переменных, что означает изменение массы смеси без изменения ее состояния.

Однако для поверхностных явлений и малых систем формальное использование ТП в форме Гиббса привело к расхождениям с результатами статистической физики. Самым важным из них является существование в строгом равновесии системы равновесных капель с размерно-зависимой величиной ПН [28, 31, 32] вместо метастабильных капель с размерно-зависимым внутренним давлением и с постоянной величиной ПН [1, 2, 23]. То есть существует противоречие между размерными зависимостями функций (в частности, давления и ПН) и правилами построения ТП для фазовых состояний макросистем, которые не предполагают наличие каких-либо внутренних неоднородностей.

Элементом объема в классической термодинамике является величина  $dV$ , содержащая макроскопическое количество вещества (минимальный размер такого объема установлен в работе [28, 33]). Все свойства фазы внутри объема  $dV$  считаются одинаковыми. С микроскопической точки зрения базовые понятия, описывающие состояние системы в терминах термодинамических параметров, формально (исключая эффект от флуктуаций) не меняются от изменения размера рассматриваемой макроскопической области  $dV$ , фигурирующей во всех выражениях ТП. Локальные состояния систем объемом  $v$  описываются микроскопическими локальными переменными точно также как во всем объеме  $dV$  ( $v \in dV$ ). Для макро-объема любой термодинамический параметр  $P(dV)$ , относящийся к объему  $dV$ , получается усреднением по данному объему от локальных вкладов. Операцию усреднения можно формально записать как сумму по всем локальным вкладам от микро-объемов  $v$  в виде:  $P(dV) = \{ \int P(v) dv \} / dV = \sum_{v \in dV} P(v) / dV$ . (Наиболее просто и наглядно эта процедура записывается в модели решеточного газа [34–36],  $v \sim v_0$ , оперирующей понятием среднего объема  $v_0$ , приходящегося на молекулу в плотной фазе.)

Для малых систем классическая термодинамика не применима [28], но в то же время, как указано выше, понятия классической термодинамики активно используются для описания свойств малых систем, вводя размерные зависимости их свойств. Терминология термодинамики прочно вошла в научную литературу и продолжает применяться и сегодня. Термодинамика малых систем это есть обобщение макропонятий на малые системы. Естественный вопрос, по сути данной работы, зачем надо обобщать термодинамику в ту область, в которой она не применима. Ответом на него, видимо, является констатация того факта, что искоренить использование этих терминов, сложившихся за длительное время, не удастся, поэтому нужно сформулировать правила корректного их использования. Такая ситуация сложилась на протяжении многих лет при дословном переносе термодинамического подхода на малые системы [20, 37–40], и привела к многочисленным неточностям и ошибкам [28, 32, 41, 42]. Достаточно указать, что все имеющиеся поверхностные характеристики термодинамики имеют неоднозначные определения [42], что делает невозможным их обоснованное молекулярно-статистическое описание. В итоге, сегодня все методы статфизики отражают те же ошибки, которые были сделаны при использовании понятий классической термодинамики для малых систем.

Цель настоящей работы: корректно переформулировать ТП для макрофаз на мезоскопические фазы, в которых будут учитываться размерные эффекты малых микронеднородных систем

в согласии со вторым началом термодинамики Клаузиуса [41, 43]. Именно с нарушением корректного отражения второго начала термодинамики в термодинамике Гиббса связаны все эти ошибки [41, 42]. Учет времен релаксаций термодинамических параметров при их временной эволюции к своему равновесному состоянию (который присутствует по Клаузиусу, но был исключен Гиббсом) позволил снять все неопределенности в определениях поверхностных характеристик для малых систем [42]. В основе обсуждаемого фазового равновесия расслаивающихся малых систем, как и для макросистем, находятся три частных равновесия по переносу импульса (механическое), энергии (тепловое) и массы (химическое) [23]. Эксперимент указывает, что время релаксации химического равновесия является наиболее медленным из времен установления теплового и механического равновесий [25, 28, 44]. Поэтому механическое равновесие должно достраиваться под химическое равновесие, и наличие границы с ПН не должно влиять на внутренние состояния фаз.

Язык термодинамики является общепринятым и строгое ее изложение для малых систем необходимо для организации корректных молекулярных расчетов, чтобы обеспечить правильное использование методов статфизики, так как они основаны на идеях термодинамики (а не наоборот). Для этого надо доопределить классическую термодинамику на малые системы. Без корректных определений понятий “фаза” и ПН нельзя получить правильные молекулярные распределения в статфизике в системах с развитой поверхностью. Учет внутренней неоднородности системы решается переходом к средним локальным величинам на шкале среднего размера для одной частицы.

**Фаза.** В классической термодинамике фазовые равновесия описываются путем введения ТП и поиска условий равновесия в системе с учетом искривленной границы на их основе. Это дает три частных равновесия (механическое, тепловое и химическое) и вводится понятие ПН границы [23]. Тот же способ описания переносится на малые системы (или микрофазы), находящиеся в макросистемах, которые описываются такими же термодинамическими параметрами при задании характерного размера фазы, например, ее радиуса  $R$ . В итоге, для малых систем сохраняется понятие “фаза” вместе с тремя частными равновесиями и принципом не автономности границы.

В случае ограниченных мезоскопических систем понятие “фазовое равновесие” относится к сосуществующим фазам расслаивающейся системы. Будем задавать присутствие ограничений в виде размерного параметра  $H$ . В изотермических условиях для замыкания уравнений на фазовые равновесия помимо установления химического равновесия требуется вводить условия на механическое равновесие.

Соотношения времен релаксаций процессов переноса импульса и массы указывают на то, что определяющим в ходе формирования новой фазы является процесс фазового распределения/расслоения молекул в сложной геометрии границ твердых тел, а не условия механического равновесия на этих границах раздела фаз. Условия на механическое равновесие должны отражать соотношения экспериментально измеренных времен релаксаций процессов переноса импульса и массы — их расчет проводится на основе молекулярных распределений, строго соответствующих предварительно найденному химическому равновесию.

Как указано выше, в силу неоднородности внутреннего состояния малых фаз им соответствуют средние значения локальных величин этих неоднородных областей (порядка  $H$ ). Соответственно, механическому равновесию отвечает среднее значение внутренних давлений в соседних существующих фазах, и в случае рассмотрения пористых материалов помимо центральных гомогенных участков плотности к ним дополнительно подключаются соответствующие переходные области между центральными областями и твердыми стенками. В этом случае фактор ограниченности системы отражается числом размерности ограниченных осей внутри нее.

Также важным фактором состояния системы является ее открытость или закрытость относительно химического равновесия с объемной фазой. В первом случае химическое равновесие является общим по всему объему, определяемое внешней величиной химического потенциала. Этот путь полностью согласуется с традиционным использованием правила Максвелла на петлях брутто-изотерм внутри пористых систем [19], которые отражают внутреннюю неоднородность пространства пор. Приравнивая усредненные давления пара и жидкости внутри пор, получаем условия на механическое равновесие сосуществующих фаз. Во втором случае величина химического потенциала зависит от всех факторов ограниченной системы, определяющих ее состояние.

Понятие “фаза” необходимо также, чтобы можно было ввести понятие ПН. Если нет понятия “фаза”, то нельзя ввести и понятие ПН, которое, как и фаза, также является макроскопическим понятием. В малых системах использование понятия фаза относится к внутренне неоднородным областям вещества. Такая неоднородность может быть как от влияния границы сосуществующих фаз (капля жидкости в паре), так и от влияния границ контактирующих фаз (капля жидкости на поверхности твердого тела), но не находящихся в химическом равновесии с малой системой.

Для малых систем размерные зависимости обязаны быть в силу ограниченности их собственного

объема. Характер таких размерных зависимостей следует из микроописания распределения молекул методами статфизики. То есть условия на равновесие задаются термодинамикой, а размерные зависимости определяются методами статфизики. Если некорректно задаются условия равновесия, то соответственно получаются некорректными и размерные зависимости.

**Поверхностное натяжение.** ПН вводится как избыточная свободная энергия между двумя сосуществующими фазами. Гиббс определил ее величину, как относящую к математической разделяющей поверхности, не обладающей ни объемом, ни массой. Такое определение ПН удобно для простых геометрий (типа искривленной границы, характеризующей двумя радиусами кривизны или простой сферой, или плоскостью). В случае локально неоднородных распределений молекул такую границу целесообразно вводить на микроуровне шкалы размера одной молекулы через кусочно-разрывную функцию, которая обладает такими же избыточными локальными свойствами [45], как и в макросистеме [23].

Общим случаем малых систем является ограниченная мезоскопическая система, содержащая внутри себя малые расслаивающиеся системы. Это случай характеризуется двумя размерными параметрами: размером малой системы ( $R$ ) и размером мезосистемы ( $H$ ). Если в системе нет ограничений, то рассматривается одна малая система (размера  $R$ ) внутри бесконечного объема. Размер  $R$  в термодинамике определен как размер квазифазы с внутренним однородным состоянием. Дополнительно есть ширина переходной области, которую надо учитывать, чтобы рассматривать большой ансамбль малых капель.

Если имеется только символ  $H$ , то это значит что ограниченная система является однофазной. Этот символ относится ко всем свойствам фазы, в том числе и ее ТП. Тогда при рассмотрении состояния двух и более внутренних малых фаз внутри мезосистемы все термодинамические функции должны содержать два размерных признака, обозначаемых как  $(R|H)$ .

Размерные символы ( $R$ ) и ( $H$ ) могут быть векторными, если геометрия малой или ограниченной системы характеризуется большим числом размерных параметров.

**Термодинамические функции.** Пусть внутри ограниченной системы находятся две фазы с искривленной границей раздела. Обозначим через  $dW(R|H)$  механический вклад в энергию системы при изменении объема и поверхности раздела малой системы  $R$  внутри ограниченного объема мезосистемы  $H$ . Процесс рассматривается при временах, при которых имеющиеся ограничения не меняются. То есть их времена релаксации много

больше, чем изменение состояния малой системы внутри объема.

В двухфазной системе, состоящей из фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , и искривленной границы раздела сосуществующих фаз элементарная работа  $dW(R|H)$ , производимая системой при изменении ее объема ( $dV(R|H)$ ) и площади границы ( $dA(R|H)$ ), записывается как

$$dW(R|H) = P_{\beta}^{av}(R|H)dV_{\beta}(R|H) + P_{\alpha}^{av}(R|H)dV_{\alpha}(R|H) - \sigma(R|H)dA(R|H). \quad (1)$$

Здесь считается, что  $V(R|H) = V_{\alpha}(R|H) + V_{\beta}(R|H)$ ,  $P_{av}(R|H) = P_{\beta}^{av}(R|H) = P_{\alpha}^{av}(R|H)$ , причем при новом понятии фаза для ограниченного объема ( $H$ ) величина давления в малых фазах относится к средним величинам для каждой из фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . Это построение отличается от традиционной формы записи не только дополнительными размерными символами, но и отсутствием производной от ПН по величине радиуса, отвечающего поверхности натяжения в традиционной термодинамике (поверхность натяжения это разделяющая поверхность, на которой происходит скачек давления по уравнению Лапласа [37–40]). Включение уравнения Лапласа в величину  $dW(R|H)$  означает приоритет процесса установления механического равновесия над процессом установления в системе химического равновесия, что противоречит всем экспериментальным данным [28]. Такие данные [25, 28, 44] показывают, что времена релаксации установления механического равновесия много меньше, чем времена установления химического равновесия. При установлении в системе полного равновесия общий ход процесса определяет перераспределением массы, описываемого химпотенциалом  $\mu$ , под которую в каждый момент времени обязательно подстраивается механическое равновесие, описываемое давлением  $P$  [28, 41]. Это условие соответствует функциональной связи между давлением и химпотенциалом в виде  $P = P(\mu)$ , которое выполняется для любого объема системы  $V(R|H)$ . Приоритет имеет процесс установления химического равновесия [28], исключающего присутствие уравнения Лапласа, которое имеет смысл только в отсутствие химического равновесия.

Соответственно, свободная энергия Гельмгольца открытой системы с искривленной границы (ее естественными переменными являются  $T$ ,  $V$ ,  $N_i$ ), переписывается как

$$dF(R|H) = -P_{\beta}^{av}(R|H)dV_{\beta}(R|H) - P_{\alpha}^{av}(R|H)dV_{\alpha}(R|H) + \sigma(R|H)dA(R|H) - S(R|H)dT + \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i dN_i(R|H), \quad (2)$$

где  $s_c$  — число компонентов системы,  $\mu_i$  — химический потенциал молекулы  $i$ -й компоненты, который должен быть постоянным во всей системе ( $R|H$ ), если она находится в химическом равновесии с термостатом или материнской фазой,  $N_i(R|H)$  — число молекул компонента  $i$  внутри системы ( $R|H$ ),  $N_i(R|H) = N_\beta^i(R|H) + N_\alpha^i(R|H)$ . Здесь символ  $S(R|H) = S_\alpha(R|H) + S_\beta(R|H)$  отражает энтропию сосуществующих фаз, и общая производная  $dT$  исключает возможность существования разных температур внутри малой системы.

Уравнение (2) для двухфазной ограниченной системы есть аналог фундаментального уравнения Гиббса для двухфазной макросистемы [39], определяющее ПН  $\sigma(R|H)$  на разделяющей поверхности в открытой системе:

$$\sigma(R|H) = (\partial F(R|H) / \partial A(R|H))_{T, V_\alpha, V_\beta, N}, \quad (3)$$

где символ  $N$  представляет набор чисел  $N_1(R|H)$ ,  $N_1(R|H) \dots N_{s_c}(R|H)$  в ограниченной системе ( $R|H$ ). Отсюда выделяя вклад  $F_b(R|H)$  переходной области системы между малыми фазами  $\alpha$  и  $\beta$ , определяемый как  $F_b(R|H) = F(R|H) - F_\alpha(R|H) - F_\beta(R|H)$ , где для всей системы ( $R|H$ ) свободная энергия запишется как

$$F(R|H) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_i(R|H) - P_\beta^{av}(R|H) V_\beta(R|H) - P_\alpha^{av}(R|H) V_\alpha(R|H) + \sigma(R|H) A(R|H),$$

а для фазы  $\alpha$ :

$$F_\alpha(R|H) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_\alpha^i(R|H) - P_\alpha^{av}(R|H) V_\alpha(R|H),$$

(аналогично для фазы  $\beta$ ). Это дает

$$F_b(R|H) = \sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i(R|H) + \sigma(R|H) A(R|H), \quad (4)$$

где  $N_b^i(R|H) = N_i(R|H) - N_\alpha^i(R|H) - N_\beta^i(R|H)$  — избыточное число молекул компонента  $i$  в переходной области по отношению к их числу  $N_\alpha^i(R|H)$  и  $N_\beta^i(R|H)$  в сосуществующих фазах. Избыточные величины  $F_b(R|H)$  и  $N_b^i(R|H)$ , в отличие от  $\sigma(R|H)$ , зависят от положения разделяющей поверхности. Выберем разделяющую поверхность так, чтобы первое слагаемое в (4) обращалось в ноль — это выделяет, так называемую эквимолекулярную разделяющую поверхность,

$$\sum_{i=1}^{s_c} \mu_i N_b^i(R|H) = 0. \quad (5)$$

Тогда получим выражение, определяющее ПН:

$$F_b(R|H) = \sigma(R|H) A(R|H). \quad (6)$$

Структура выражения (6) совпадает со структурой обычного определения ПН для плоской и искривленной границы [28], но оно явным образом содержит размерные параметры. Наличие символа ( $H$ ) в  $\sigma(R|H)$  означает сложную итерационную процедуру поиска положения разделяющей поверхности, удовлетворяющую уравнению (5), в полях поверхностного потенциала, ограничивающего объемом системы ( $R|H$ ).

Используя сформулированный принцип введения ТП, можно формальными процедурами обычного дифференцирования получить выражения, определяющие ПН  $\sigma(R|H)$  и расклинивающие давление  $P(H)$  при учете размерных зависимостей.

1. *Объемная фаза.* Если вернуться к макроскопическим объектам, то автоматически получаются известные термодинамические соотношения [23, 37–40], которые относятся к плоской границе раздела фаз (для которой  $P = P_\alpha = P_\beta$  и  $\sigma = \text{const} = \sigma_{\text{bulk}}$ ).

2. *Капля в объемной фазе.* В этом случае нет ограничений и символ  $H$  следует опустить. Имеется единственный радиус капли, что означает скалярную величину размера  $R$ . Построенные выражения приводят к следующему выражению для вклада механической работы в ТП

$$dW = PdV - \sigma(R)dA(P), \quad (7)$$

которое отражает учет различия времен релаксаций процессов переноса импульса и массы [46]. Данное выражение соответствует равновесной капле [28, 32], у которой  $P = P_\alpha = P_\beta$ , и нет поверхности натяжения со скачком давления между фазами, как в традиционных метастабильных каплях [1, 2, 37–40]. В то же время выражение (7) явно демонстрирует влияние кривизны разделяющей эквимолекулярной поверхности радиусом  $R$  на величину  $\sigma(R)$  и на площадь элемента поверхности границы  $dA$ .

Переход от механического вклада (7) к любому из ТП, например, к свободной энергии (как конкретизация вида ТП) сохраняются дословно, как выше. В этом случае помимо размерной зависимости  $\sigma(R)$ , обсуждаемой выше для паро-жидкостных систем, для малых твердых частиц с жесткой/неравновесной матрицей атомов твердого тела получается зависимость от размера критической температуры фазовых переходов первого рода спиновых или электрических диполей (с появлением спонтанной намагниченности или поляризации).

Для макросистем данный случай отвечает переходу к любым макроискривленным границам раздела фаз с объемным значением величины ПН  $\sigma_{\text{bulk}}$  (но без включения уравнения Лапласа).

3. *Расклинивающее давление в ограниченной системе.* Исходное понятие “расклинивающего

давления” связано с рассмотрением ограниченной по размеру щелевидной геометрии шириной  $H$ , содержащей однофазный флюид (пар или жидкость), который находится в химическом равновесии с материнской фазой вне поры. Данное понятие активно используется в коллоидной химии и означает полное соответствие с данным выше понятием об ограниченных системах. 1) В таких ограниченных по объему системах нельзя пренебречь влиянием стенок на термодинамические потенциалы. 2) Обязательно химическое равновесие флюида прослойки с объемной макрофазой. 3) Описание ограниченной системы по аналогии с макрофазами общими термодинамическими параметрами для данной ограниченной системы. Эти три положения составляют термодинамическую часть общей трактовки о расклинивающем давлении  $P(H)$ , в отличие от разнообразных моделей молекулярного уровня, относящихся к физическим представлениям о природе поверхностного потенциала. Для обоснования введения расклинивающего давления  $P(H)$  в качестве ТП следует использовать ансамбль большой статистической суммы (символ  $J$  по терминологии Кубо [47] с его естественными переменными  $T, V, \mu_i$ ):  $J(H) = -P(H)V(H) = F(H) - G(H)$ , тогда при фиксированной ширине поры  $H$  и площади поверхности стенки щели  $A$  (так что  $V = AH$ ) будем иметь размерную величину внутреннего давления  $P(H) = -\partial J(H)/\partial H_{T,\mu}$ . Дополнительно рассмотрим избыточную величину этого давления по отношению к давлению  $P_0$  в материнской фазе  $P(H) = P(H) - P_0$  [42].

Данная ситуация является также характерной для всех пористых материалов с той разницей, что стенки пор в таких материалах являются жесткими и практически неизменными (и диапазон изменения расстояния между стенками очень мал), тогда как в коллоидных системах изменение расстояния между твердыми поверхностями может быть заметной величиной.

4. *Флюид в ограниченных порах.* Для пористых материалов более важны и чаще обсуждаются двухфазные состояния адсорбированных веществ (флюидов). Здесь, как и в макрофазах, речь может идти о формировании границы раздела разреженной и плотной фаз. Спектр различных типов систем очень сильно может варьироваться от обычного варианта 4а, когда обе фазы разделены на разных участках относительно узких пор и граница проходит от одной стенки до другой, до случая макропор, в которых на одной из стенок могут формироваться отдельные капли (случай 4б) или капли могут появиться в центре широких пор без формирования перемычек между стенками (случай 4в), т.е. в случаях 4б и 4в граница между фазами не соединяет обе стенки поры/канала.

Все эти ситуации описываются непосредственно формулами (1)–(6), и они содержат оба типа

размерных параметра  $R$  и  $H$ . Здесь центральным вопросом является правило расчета внутренних давлений  $P_\alpha^{av}(R|H)$  и  $P_\beta^{av}(R|H)$  в сосуществующих фазах. Эти правила определены в работах [48, 49].

5. *Капля на открытой поверхности.* Частным вариантом случая 4б может также рассматриваться такая система с макроширокими порами, когда влиянием второй стенки можно пренебречь. Это будет система, имеющая открытую поверхность, над которой возможно существование изолированных капель разной геометрии/формы. В такой ситуации нарушается признак изолированности малой системы, для которой вводится понятие расклинивающего давления, и поэтому этот термин (как расклинивающее давление для несимметричных систем) становится некорректным.

6. *Изолированные поры.* Предполагается, что в пунктах 3 и 4 термин ограниченные системы относятся к системам с числом ограниченных осей координат равным одному или двум (аналоги щелевидных или цилиндрических пор/каналов), что не нарушает химическое равновесие флюида с термостатом (исключая случай 4б). Ограниченные по трем направлениям системы составляют особый тип систем – в них все три оси конечные, в них нет связи с материнской внешней фазой или термостатом, и общее количество вещества в них фиксировано. Эти системы также описываются формулами (1)–(6) для ТП в виде свободной энергии, но их размерные параметры имеют векторную природу, зависящую от конкретной геометрии ограниченного объема. Кроме того, конечный объем пор предполагает иной тип построения уравнений взаимосвязи между областью фаз и переходной областью. Эти особенности требуют отдельного рассмотрения с детализацией функций распределений неоднородных областей разного типа [19].

*Неавтономность границы раздела фаз.* В классической термодинамике часто используется принцип работы с избыточными функциями на границе раздела фаз, как с самостоятельными “поверхностными” фазами (это следует из идентичной формы записи уравнений для ТП через избыточные функции, как для объемных ТП [23]). Однако реальные свойства границы раздела фаз определяются тем фактом, что они являются неавтономными фазами, или состояние поверхности не влияет на объемные состояния фаз [32, 38–40]. Этот принцип был перенесен на малые системы [28], где он означает, что процедура расчета фазовых состояний и свойств переходной области могут проводиться на микрокопическом уровне по аналогии, как в макротермодинамике при условии неавтономности границы раздела фаз. Если для макросистем неавтономность границы раздела фаз отражает макроскопическое свойство системы, то для малых систем этот принцип является допущением – он зависит от размера малой и/или ограниченной системы. Данный

принцип является естественным обобщением на малые ограниченные системы, указанные в пунктах 1–5, в силу существования строго химического равновесия с материнской фазой, полностью определяющего внутренние состояния фаз.

Однако при рассмотрении влияния ограничивающих стенок на внутренние давления в сосуществующих фазах для изолированных объемов или пор, связь с термостатом исключается, и ситуация внутри изолированного объема зависит от внутреннего распределения фаз в полях стенок твердых тел. Детали этих распределений могут зависеть от точности учета всех межмолекулярных взаимодействий. В частном случае, это различие в описании свойств флюида проявляется при описании “фаз” в ограниченных системах: в переходной области флюида, граничащего с твердыми неравновесными стенками, все его связи между твердым телом и флюидом учитываются явным образом, тогда как для границы раздела пар–жидкость используется принцип неавтономности границы раздела фаз (пункты 3–5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная модификация записей ТП для малых и ограниченных систем, содержащие размерные признаки позволяют сохранить традиционные термодинамические подходы для получения термодинамических параметров как для объемных фаз. Размерные зависимости отражают внутренние неоднородные локальные состояния малой фазы, вызванные наличием ее границы. Все термодинамические параметры выражаются через взвешивание локальных свойств малой системы. Новые ТП соответствуют экспериментальным временам релаксации термодинамических параметров, и исключают присутствие метастабильных состояний флюида. Общий вариант введения размерных зависимостей ТП для малых систем, находящихся в ограниченных объемах, имеет два уровня размерных параметров – размера самой малой фазы и размера ограниченного объема, содержащего малую фазу. При построении обобщенных ТП сохраняются понятия о фазах и неавтономность границы раздела фаз. Как и для макрофаз – это подходы могут быть дословно обобщены на многофазные системы, однако какая возможность естественно ограничивается общим объемом ограниченной системы.

Сформулированные ТП для малых систем не конкретизируются под вид молекулярных моделей, и их реализация зависит от корректности принципа неавтономных границ раздела фаз на микроуровне. Так, в моделях с неограниченными по длине порами можно проводить расчеты сосуществующих фаз по анализу изотерм с петлей Ван-дер-Ваальса [19]. Для них при нахождении ПН можно пренебречь вкладами одиночных переходных областей в общий объем системы и использовать принцип

неавтономных границ. Но если таких переходных областей много (и им соответствует ансамбль соизмеримых объемов с ненулевым весом), то анализироваться должна повторяющаяся единица системы, и внутри нее должны учитываться все связи, как в изолированной системе. Другим примером влияния состояния границы на состояние фаз является учет внутренних движений молекул: тепловые колебательные движения молекул определяют локальные длины связей между поверхностными частицами флюида или флюид – твердое тело. Этот микроскопический фактор непосредственно связан с нормальной и тангенциальной компонентами тензора давления при заданной величине локального среднего значения внутреннего давления (определяемого величиной  $\mu$ ). Сами по себе эти компоненты тензора давления не могут быть термодинамическими параметрами, и поэтому не могут определять размерные свойства ТП и их производных (в том числе,  $P(H)$  или  $\Pi(H)$ , как принято в [20–22]). В то же время средние локальные давления  $P_{av}(R|H)$  являются термодинамическими параметрами, согласующимися с экспериментально наблюдаемым соотношением времен релаксаций импульса и массы.

Таким образом, введение ТП малых систем позволяет дать новое определение “фаза” и обеспечить правильный выбор ТП для ограниченных систем, исключить метастабильные состояния в малых и ограниченных системах, и формирует корректные подходы при использовании методов статистической физики для их анализа.

Работа проводилась в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (№ 44.2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945.
2. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 210 с.
3. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4 С. 307.
4. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4 С. 330.
5. Daniel M.-C., Austic D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
6. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592с.
7. Chang Q. Sun // Progress in Solid State Chemistry. 2007. V. 35. P. 1.
8. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.

9. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin – Heidelberg – New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.
10. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456с.
11. Суздалев И.П. Электрические и магнитные переходы в наноклстерах и наноструктурах. М.: Кранд, 2011. 475 с.
12. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. 463 с.
13. Новые материалы. / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС. 2002. 736 с.
14. Жилев А.П., Пшеничнюк А.И. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. С. 320.
15. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. С. 304.
16. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
17. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. [S.J. Gregg, K. G.W. Sing, Adsorption, Surface Area, and Porosity, Academic Press, London, 1982].
18. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
19. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с. (Tovbin Yu.K., Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, FL, 2017.)
20. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.)
21. Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
22. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш.школа, 1992. 414 с.
23. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
24. Gibbs J.W. Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed with Especial References to the Rational Foundations. N.Y., 1902. (Гиббс Дж.В., Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики, 1902).
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
26. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
27. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
28. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с. (Tovbin Yu.K. Small systems and fundamentals of thermodynamics. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019.)
29. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
30. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
31. Товбин Ю.К., Рабинович А.Б. // Изв.АН. Сер. Хим. 2010, № 4. С. 663.
32. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 8. С. 1128.
33. Товбин Ю.К. // Там же. 2012. Т. 86. № 9. С. 1461.
34. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с. (Hill T.L. Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications. N.Y.: McGraw–Hill Book Comp. Inc., 1956.)
35. Хуанг К. Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с. (Huang K. Statistical Mechanics. New York–London: Wiley, 1966)
36. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ – твердое тело. М.: Наука, 1990. (Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas–solid surface processes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991.)
37. Volmer M. Kinetik der phasenbildung. Dresden: Steinkopff. 1939.
38. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
39. Оно-Кондо Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
40. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
41. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
42. Товбин Ю.К. // Там же. 2024. Т. 98. № 12. В печати.
43. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst, 1867.
44. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
45. Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. // Хим. Физика. 2007, Т. 26. № 9. С. 98.
46. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11. С. 1547
47. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970. 304 с. (Kubo R. Thermodynamics. North-Holland Publ. Company, Amsterdam 1968.
48. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 3. С. 34
49. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Там же. 2024. Т. 98. № 4. С. 117