

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

© 2024 г. Ю. К. Товбин^a

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

e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Анализ литературы показывает, что все поверхностные характеристики дисперсных систем: поверхностные натяжения, контактные углы, расклинивающее давление, свойства малых систем, имеют неоднозначные термодинамические определения. Чтобы снять эту неоднозначность используется второе начало термодинамики Клаузиуса, которое требует дополнительного привлечения экспериментальных данных по временам релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы.

Ключевые слова: малые системы, термодинамика, фаза, дисперсные системы, поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0044453724120194, **EDN:** ENGEMW

Многочисленные исследования наноразмерных систем [1–13] приводят к необходимости более детально рассматривать термодинамические особенности малых систем, которые не удовлетворяют представлениям о макроскопических гетерофазных системах Гиббса [14]. Уровень пространственного разрешения экспериментальных методик существенно изменился, особенно за последние 15–20 лет, тогда как уровень теоретических работ в области термодинамики не изменился – по инерции используются классические термодинамические подходы [15–18]. Специальное обсуждение термодинамики малых систем проводилось только в работах [18–20]. Они показали, что для понимания многочисленных измерений наноразмерного уровня необходим учет размерных и временных ограничений применения термодинамики [14], которая не сможет применяться к малым системам и искривленным границам раздела фаз [18–20].

В данной работе обсуждается ситуация с неоднозначностью определений термодинамических понятий, используемых в настоящее время при рассмотрении поверхностных характеристик дисперсных систем [3–5, 14–20]. Тем не менее на это не обращают внимания. На основании этих указанных общеизвестных источников приводится следующий перечень основных понятий термодинамики, имеющих неоднозначные определения:

1. *Поверхностное натяжение* (ПН) между разными фазами и агрегатными состояниями [14–17].

Для ПН пар–жидкость имеется четыре определения, введенные Гиббсом и другими авторами. Были предложены два механических способа введения ПН: через работу, совершаемую системой при создании поверхности, и через равновесие по отношению к результирующему моменту сил на разделяющей поверхности. А также два термодинамических определения ПН: по смещению положения разделяющей поверхности при всех фиксированных *внешних* параметрах системы, и по мысленному смещению разделяющей поверхности при фиксированном концентрационном профиле плотности.

Для ПН твердое–флюид имеется два определения [14] в зависимости от способа создания новой поверхности твердого тела: а) при допущении о наличии химического равновесия (в процессе кристаллизации), б) в процессе механического воздействия (деформации).

2. *Две взаимосвязи параметров фаз* при наличии гравитации в изотермических условиях.

Имеются два определения [14]: 1) термодинамические параметры системы P и μ в отсутствие расслаивания связаны между собой в виде $P = P(\mu)$, 2) термодинамические параметры системы P и μ при наличии расслаивания связаны в виде $\mu = \mu(P)$.

3. *Природа уравнения на контактные углы* на границах трех разных фаз и агрегатных состояний [3]. Есть два определения: 1) механическая природа уравнения Юнга, 2) термодинамическая природа того же уравнения (Дюпре).

4. Расклинивающее давление P . Существует два определения P : через нормальную компоненту тензора давления (механическое определение), через химический потенциал молекул (термодинамическое определение).

5. Природа размерной зависимости малых систем. Имеются два подхода к описанию размерной зависимости малых систем [18–20]: 1) через размерную зависимость химического потенциала [18, 19], 2) при сохранении внутренних фазовых свойств малых систем (по теории конденсации Янга Ли) [20–22].

Таким образом, к началу нашего столетия накопились множественности определений всех поверхностных характеристик в термодинамике дисперсных систем.

Откуда появляется неоднозначность термодинамических определений. Термодинамика – область знания без модельных представлений [14, 23–25]. Основы термодинамики включают в себя: 1) базовые понятия, используемые при формулировке начал термодинамики, 2) первое начало термодинамики, 3) второе начало термодинамики, 4) объединенную форму их записи в виде термодинамических потенциалов, 5) следствия из этих двух начал, которые выражаются в виде первых и вторых производных от выбранных термодинамических потенциалов по естественным переменным для каждого из термодинамических потенциалов. Далее эти производные связываются с измеряемыми приборными показателями либо с модельными величинами в расчетах статфизики.

Неоднозначность в термодинамике появляется из-за: 1) нарушения базовых понятий, 2) неверного выбора термодинамического потенциала, и 3) нарушения условий достижения равновесия при получении экспериментальных данных в изучаемой системе.

Как устранить неоднозначность в термодинамике поверхностных характеристик. Необходимо проверить соответствие указанных требований термодинамики и основных представлений, используемых экспериментаторами (или при моделировании). Многие факторы экспериментальных измерений многократно проверены на практике, поэтому на данном уровне точности измерений сомневаться в них не приходится. Кроме этого, важную роль играют ключевые понятия самой термодинамики. Среди них имеется различие между трактовками второго начала термодинамики в подходах Клаузиуса [26] и Гиббса [14].

Напомним, что второе начало термодинамики выражается неравенством Р. Клаузиуса $\oint \delta Q/T \geq 0$ или $\delta S \geq \delta Q/T$ [26] (где δQ – количество теплоты, T – абсолютная температура; интеграл берется по замкнутому циклическому процессу, в котором система получает или отдает указанное количество теплоты при соответствующих температурах).

Формулировка Клаузиуса второго начала термодинамики по своей сути является сложной: она одновременно отражает процесс стремления в замкнутой системе к достижению равновесия, и само это предельное состояние равновесия [20, 27].

Объединенное уравнение первого и второго начала термодинамики, согласно Клаузиусу, записывается как $dU \leq TdS - PdV$, где U – внутренняя энергия, P – давление и V – объем системы, как и выше знак равенства относится к равновесию. Это означает, что переход от неравновесных состояний с $dU_{ne} < TdS - PdV$ до равновесного состояния $dU_e = TdS - PdV$ описывается кинетическими уравнениями [28]. Чтобы рассчитать изменение энтропии в ходе процессов перехода между разными начальными и конечными состояниями необходимо знать состояния системы как минимум в двух точках, чтобы проверить знак (\geq). Вблизи равновесия идут процессы релаксации термодинамических параметров, характеризующие процессы перехода системы в равновесное состояние.

В общем случае в экспериментах всегда выполняются следующие соотношения между временами релаксации процессов переноса импульса τ_p , энергии τ_T и массы τ_μ : $\tau_p \ll \tau_{mas}$ [20, 27–30]. При $T = \text{const}$ имеем: для газа отношение τ_p/τ_μ достигает до 10^{-5} раз; для жидкости это отношение достигает до 10^{-8} раз, а для твердого тела это отношение достигает величины до $10-15$ порядков. То есть при $T = \text{const}$ всегда $\tau_p \ll \tau_{mas}$.

В своей работе Гиббс указывает на прямую связь с построениями Клаузиуса, и за основу было взято уравнение $dU_e = TdS - PdV$ для строго равновесных состояний [14]. Рассматриваются только предельные значения математических функций с временной зависимостью при $t \rightarrow \infty$, когда достигается полное равновесие системы. Этой записи отвечает выбор *квазистатического процесса*, как основного процесса термодинамики.

Выводы условий фазового равновесия для капли по Гиббсу и Клаузиусу

Подход Гиббса. Рассматривается модель граници раздела фаз с упругой однородной бесконечной тонкой пленкой ($\alpha\beta$) между фазами α и β , которая излагается во всех учебниках [14, 24, 30]. Вариация энергии Гельмгольца системы при ($T = \text{const}$) записывается как $\delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^{\alpha\beta}$, которая при общем объеме системы и исключая характеристики фазы β , записывается как

$$\delta F = (\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta N_\alpha - (P_\alpha - P_\beta) dV_\alpha + \sigma dA. \quad (1)$$

Подставляя геометрические параметры сферической капли радиуса r получаем всем известное термодинамической выражение для вариации свободной энергии [24, 30]

$$\delta F = (\mu_\alpha - \mu_\beta) \delta N_\alpha - (P_\alpha - P_\beta - 2\sigma / r) 4\pi r^2 \delta r. \quad (2)$$

Для произвольных независимых переменных δN_α и dV_α мы имеем условия на химическое $\mu_\alpha = \mu_\beta$ и механическое $P_\alpha - P_\beta = 2\sigma / r$ равновесия. Второе уравнение есть уравнение Лапласа – оно является следствием использования *квазистатического процесса* движения к равновесию, что противоречит эксперименту $\tau_P \ll \tau_{\text{mass}}$.

Подход Клаузуса. Найдем условия установления двухфазного равновесия с позиции эволюции системы к своему равновесному состоянию, при учете указанного выше соотношения времен релаксаций в ходе изотермического процесса [20]. Временная эволюция свободной энергии (1) вблизи окрестности точки равновесия запишется в виде двух слагаемых как $d\delta F(t)/dt = d\delta F_{\text{int}}(t)/dt + d\delta F_{\text{ext}}(t)/dt$, где первое слагаемое относится к эволюции экстенсивных, а второе слагаемое – к эволюции интенсивных переменных. Введем разности $\Delta\mu(t) = \mu_\alpha(t) - \mu_\beta(t)$, $\Delta P(t) = P_\alpha(t) - P_\beta(t)$ и перепишем уравнение на интенсивные переменные как (так как эволюция экстенсивных параметров не меняет значения интенсивных параметров состояния [20])

$$\begin{aligned} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} &= \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} \delta N_\alpha(t) - \frac{d\Delta P(t)}{dt} \delta V_\alpha(t) + \\ &+ \frac{d\sigma(t)}{dt} \delta A(t). \end{aligned}$$

Это уравнение переписывается в виде

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(t)} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = \frac{1}{v_\alpha} \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} - \frac{d\Delta P(t)}{dt} + \frac{2}{r} \frac{d\sigma(t)}{dt} \quad (3)$$

где $v\alpha$ – удельный объем молекул в фазе α , и $\delta A/\delta V = 2/r$. Все величины в (3) описываются кинетическими уравнениями в частных производных: гиперболическим для переноса импульса (давления) и параболическим для переноса массы (химического потенциала). В окрестности точки равновесия сохраняются общие соотношения между временами релаксации τ_i , величины $i = \Delta P, \Delta\mu, \sigma$ и соответствующими временными производными $\tau_i = [di(t)/dt]^{-1}$ [31]. Рассмотрим два случая [20]: А. Случай сосуществующих равновесных контактирующих между собой фаз, $d\sigma(t)/dt = 0$, и Б. Случай инородной пленки, разделяющей две фазы $d\Delta\mu(t)/dt = 0$.

Случай А.

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(t)} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = \frac{1}{v_\alpha} \frac{d\Delta\mu(t)}{dt} - \frac{d\Delta P(t)}{dt}. \quad (4)$$

В этом случае время процесса релаксации системы определяется временем релаксации процесса переноса массы (как наиболее медленный процесс), а эволюция давления в каждый момент времени

подстраивается под текущее значение химического потенциала. Это записывается в виде функциональной зависимости давления от эволюции химического потенциала как $\Delta P(t) = \Delta P(\Delta\mu(t))$. По построению в пределе $\Delta\mu(t \rightarrow \infty) = 0$, или $\mu_\alpha = \mu_\beta$, что приводит к пределу $\Delta P(t \rightarrow \infty) = 0$ при любых размерах сосуществующих фаз, или $P_\alpha = P_\beta$. Такая капля соответствует фазовому равновесию пар – жидкость по трем частным равновесиям внутренних состояний сосуществующих фаз (согласно Гиббсу [14]), и полностью согласуются с теорией конденсации Янга Ли [20–22], а также с формой записи состояния системы в задаче о гравитации $P = P(\mu)$ [14]. Решение уравнений на концентрационный профиль дает поверхностное натяжение $\sigma_e(R)$ для равновесной капли, описанной в работе [20].

Случай Б. Пусть инородная пленка исключает обмен молекул между фазами, которые находятся во внутренних равновесных состояниях, тогда время полной системы определяется релаксации самой пленки. В отсутствие обмена молекул уравнение (3) имеет вид:

$$\frac{1}{\delta V_\alpha(t)} \frac{d\delta F_{\text{int}}(t)}{dt} = -\frac{d}{dt} (\Delta P(t) - 2\sigma(t) / r).$$

Процесс установления равновесия определяется соотношениями между временами релаксации давления в капле и ПН пленки [20]. При $t \rightarrow \infty$ правая часть обращается в ноль, где каждая из величин стремится к своему предельному значению: $\sigma(t \rightarrow \infty) = \sigma_m$, которая, очевидно, не совпадает с равновесной σ_e , указанной выше, $P_\alpha = P_\alpha(t \rightarrow \infty)$ и $P_\beta = P_\beta(t \rightarrow \infty)$. В пределе получается другое состояние системы, описываемое уравнением Лапласа $P_\alpha = P_\beta + 2\sigma_m/r$ для механического равновесия при отсутствии химического равновесия. Случай Б показывает, что использование уравнения Лапласа исключает химическое равновесие, а существование метастабильных капель противоречит теории конденсации Янга Ли [20].

Следствия из анализа фазовых состояний капли по Клаузусу. Анализ фазовых состояний капли по второму началу термодинамики показал, что термодинамическими параметрами малых систем являются давление и химический потенциал. Эксперименту отвечает только соотношение $P = P(\mu)$, или в сосуществующих фазах $P_\alpha = P_\beta$ и $\mu_\alpha = \mu_\beta$ (равновесная капля).

Соотношение $\mu = \mu(P)$ означает искажение физической картины границы – введение инородной пленки между фазами, препятствующей установлению химического равновесия – в итоге получается уравнение Лапласа (метастабильная капля). Компоненты тензора давления порознь не являются термодинамическими параметрами системы.

Все неоднозначности определений поверхностных характеристик связаны с соотношением

$\mu = \mu(P)$. Они порождены единственным предположением, связанным с выбором квазистатического процесса в качестве основного процесса, определяющего равновесное состояние системы.

Устраненные неоднозначности в термодинамике поверхностных характеристик

1. Введено одно определение ПН для любых границ раздела фаз и любой кривизны пар–жидкость и твердое–флюид [32].

2. Устраняется различие Гиббса на условия расчленения фаз при учете влияния гравитации – в обоих случаях $P = P(\mu)$ [33].

3. Природа уравнения Юнга имеет сложную природу в силу неравновесности твердого тела: ПН твердое–флюид является неравновесным, а ПН пар–жидкость – равновесным. Формирование капли это процесс фазового расслоения пар–жидкость со сложной геометрией границы из-за влияния поверхностного потенциала.

4. Размерная зависимость малых систем определяется с соответствие с теорией Янга Ли – это приводит к сохранению внутренних свойств малой фаз и появлению размерной зависимости для ПН в отличие от механических моделей и подхода Хилла [21, 22].

5. Расклинивающее давление P [5] формально может иметь два определения через *среднюю величину внутреннего давления* либо через химический потенциал [34]. Нормальная компонента тензора давления в [5] не является термодинамическим параметром. Это признак использования механической модели с $\mu = \mu(P)$, нарушающей второе начало термодинамики.

Таким образом, Второе начало термодинамики состоит из двух положений: 1) оно одновременно отражает *процесс движения* в направление равновесия внутри замкнутой системы, и 2) само *пределное равновесное состояние* системы. Гиббс разделил термодинамику на равновесную и неравновесную, выбрав только предельные величины эволюционных зависимостей. Этим был исключен из рассмотрения релаксационный этап перехода системы в состояние равновесия на больших временах. Этот путь привел к представлению о квазистатическом процессе, в котором исключаются различия между временами релаксации для любых термодинамических параметров, что противоречит данным всех экспериментов. Необходимость включение времен релаксаций в основы *равновесной* термодинамики отражает внутренние свойства материи, основанные на прямых экспериментальных данных по временам релаксации. Реальные термодинамические переменные имеют разные времена релаксации, что приводит к разным типам предельных состояний двухфазных систем (капли равновесные или метастабильные).

Второе начало термодинамики по Клаузису позволяет выбрать корректный набор термодинамических параметров системы и исключает все множественности термодинамических определений поверхностных характеристик. Самым важным результатом термодинамики последнего времени стало понимание [20, 28] того, что все поверхностные характеристики дисперсных фаз (поверхностные напряжения (ПН), контактные углы, расклинивающее давление, и т.д.) невозможно корректно формулировать и рассчитывать без строгого использования второго начала термодинамики [26].

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
2. *Черемской П.Г.* Поры в твердом теле. М.: Энергатомиздат, 1990. 376 с.
3. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (*Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces. Third edition. New–York–London–Sydney–Toronto: Wiley, 1975.*)
4. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1992. 414 с.
5. *Дерягин В.Б., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
6. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
7. *Суздалев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592с.
8. *Суздалев И.П.* Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и нано структурах. М.: Красанд, 2011. 475 с.
9. *Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended Berlin – Heidelberg – New York: Springer. Science+Business Media Inc., 2007.*
10. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416с.
11. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
12. *Жиляев А.П., Пшеничнюк А.И.* Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. С. 320.
13. *Чувильдеев В.Н.* Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. С. 304.
14. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. (*The collected Works of J.W. Gibbs: In two volumes. V. 1. N.Y. etc.: Longmans, Green and Co., 1928.*)

15. Рusanov A.I. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 387 с.
16. Ono C., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
17. Роулinson Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986.
18. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. N. Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
19. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. N. Y., Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
20. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (Tovbin Yu.K., Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2019).
21. Yang C.N., Lee T.D. // Phys. Rev. 1952. V. 87. P. 404.
22. Lee T.D., Yang C.N. // Ibid. 1952. V. 87. P. 410.
23. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высш. школа, 1991. 376 с.
24. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
25. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, Ч. 1 и 2. 1967. 447 с.
26. Clausius R. Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst, 1867.
27. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
28. Товбин Ю.К. // Журн.физ.химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 483.
29. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
30. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Т. 1: Теория равновесных систем: Термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002. 238 с.
31. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
32. Товбин Ю.К. // Журн.физ.химии. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
33. Товбин Ю.К. // Там же. 2023. Т. 97. № 3. С. 322.
34. Товбин Ю.К. // Там же. 2024. Т. 98. № 3. С. 34.