

Ю.К. Товбин

**ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ
НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ**

Ю.К. Товбин

**Основы химической термодинамики
неоднородных систем**

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2024

УДК 541.12+536.75

ББК 24.5

T50

Рецензенты

А.С. Алиханян – зав. лаб. ИОНХ РАН, д.х.н.

А.К. Буряк – директор ИФХЭ РАН, чл.- корр. РАН, д.х.н.

И.А. Успенская – зав. лаб. химфак МГУ, д.х.н.

T50 Товбин Ю.К.

Основы химической термодинамики неоднородных систем

Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2024. — 460 с. ISBN 978-5-94836-697-5

Понятие о неоднородных системах, в дополнение к понятию о гетерогенных системах, возникает при отклонениях свойств внутри однородных макро-фаз, когда масштаб неоднородностей становится меньше нижнего размера области применимости термодинамики, определяемого как размер, ниже которого становятся важными учет дискретности вещества и размерные флуктуации. Неоднородные системы появляются за счет присутствия границ раздела фаз, внешних сил или неравновесности состояния системы. В ходе развития классической термодинамики малых систем для диапазона размеров от одного до 100 нм методами статистической термодинамики было выявлено главное противоречие между квазистатическим процессом, который является основным процессом, обсуждаемым в равновесной теории фазовых переходов, и существующими экспериментальными данными по временам релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы.

Монография освещает новые разработки в классической и статистической термодинамиках, указывающие на необходимость вернуться к исходной трактовке второго начала термодинамики, сформулированного Клаузиусом, в отличие от его предельной формы, постулированной Гиббсом. Цель монографии – изложение методов расчета термодинамических функций неоднородных систем, включая важнейшую поверхностную характеристику – поверхностное натяжение, методами статистической термодинамики. Книга отражает линию о неразрывной связи равновесных и неравновесных термодинамик и дает взаимосвязь вкладов от малых неоднородных подсистем в термодинамические функции системы макроскопического размера.

Общность основ равновесной и неравновесной термодинамик заключена не только в использовании концепции локального равновесия, но и явным образом демонстрируется в ходе последовательного построения уравнений равновесия с позиций предельного перехода от неравновесного состояния к полному равновесному состоянию системы (по логике Клаузиуса). Такая логика излагается впервые, так как исторически Клаузиус обсуждал только однородные системы с одним веществом. Все охватывающие достижения термодинамики были связаны с разработкой Гиббсом теории гетерофазных систем и их поверхностей для многокомпонентных систем. Микроскопические подходы охватывают все области приложений термодинамики, как у Гиббса, но с позиции взаимосвязи равновесных и неравновесных термодинамик, как у Клаузиуса.

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.

УДК 541.12+536.75

ББК 24.5

© Товбин Ю.К., 2024

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2024

ISBN 978-5-94836-697-5

Содержание

Предисловие	7
Список литературы	14
Глава 1. Основы термодинамики и идеальные системы	15
1. Неоднородные системы	15
2. Термодинамические параметры состояния	20
3. Термодинамические процессы	24
4. Основные положения равновесной термодинамики	26
5. Начала термодинамики	26
6. Второе начало термодинамики Клаузиуса и Гиббса	31
7. Проблемы термодинамики Гиббса	33
8. Основные положения неравновесной термодинамики	36
9. Уравнения неравновесной термодинамики	39
10. Самосогласование описания равновесия и динамики в идеальных системах	43
11. Идеальный газ и неравновесная статистическая термодинамика	47
12. Неоднородные идеальные системы	51
Список литературы	57
Глава 2. Следствия из уточнений концепции Клаузиуса	62
13. Локальный уровень самосогласованности описания кинетики и равновесия	63
14. Общность локального объема dV для самосогласованного описания кинетики и равновесия	65
15. Средние самосогласованные скорости стадий в неидеальных системах	67
16. Релаксация системы в однородной фазе без гравитации	71
17. Релаксация системы в однородной фазе в поле гравитации	74
18. Релаксация двухфазной системы в отсутствие поля гравитации	78
19. Релаксация двухфазной системы в поле гравитации	81
20. Анализ вывода условий расслаивания в поле гравитации Гиббса	84
21. Релаксация двухфазной системы в общем поле поверхностных и гравитационных сил	87
22. Термодинамика и деформированные состояния твердых тел	89
23. Безмодельность термодинамики и геометрические связи	95
Список литературы	99
Глава 3. Неидеальные системы	101
24. Модель решеточного газа	102
25. Неоднородные неидеальные системы	109
26. Кинетические уравнения в конденсированной фазе	112
27. Одноузельные элементарные стадии	116
28. Двухузельные элементарные стадии	122

29. Самосогласованность описания равновесия и кинетики взаимодействующих частиц в неоднородной системе	129
30. Молекулярно-кинетическая теория плотных фаз и времена релаксации	133
31. Термодинамические функции неидеальных неоднородных систем	137
Список литературы	139
Глава 4. Поверхностное натяжение границы раздела двухфазных систем	141
32. Термодинамические величины поверхностного слоя	142
33. Концентрационный профиль плоских и искривленных границ	147
34. Условия на концентрационный профиль границы	151
35. Свободная энергия переходной области границы раздела двух фаз.	154
36. Поверхностное натяжение	157
37. Положение разделяющей поверхности	159
38. Численный анализ выражения термодинамического определения ПН	160
39. Анализ неоднозначности термодинамических определений ПН	163
40. Границы фаз двухкомпонентных систем.	166
41. Является ли размер малой фазы ее термодинамическим параметром?	170
42. Критерий размерной зависимости ПН в метастабильных каплях	178
Список литературы	181
Глава 5. Твердофазные системы	183
43. Равновесное состояние твердого тела	184
44. Учет внутренних и внешних деформаций в объеме и на границе	191
45. Адсорбционная деформация	200
46. Учет упорядоченности компонентов смесей в объеме и на границах раздела фаз.	212
47. Ограниченный домен упорядоченного твердого тела $A_{0,5}B_{0,5}$	219
48. Твердые сегнетоэлектрики типа «порядок — беспорядок»	222
49. Поверхностные и размерные зависимости сегнетоэлектриков типа смещения	228
50. Механические модули неоднородных твердых систем.	232
Список литературы	235
Глава 6. Трехагрегатные пористые системы	241
51. Трехагрегатное уравнение состояния в МРГ.	241
52. Методика расчета поверхностного натяжения менисков «пар — жидкость» в пористых телах.	245
53. Расслаивание флюида в щелевидной поре	250
54. Три вида двухфазных поверхностных натяжений расслаивающихся пара и жидкости внутри щелевидной поры	260
55. Три вида двухфазных поверхностных натяжений расслаивающихся пара и жидкости внутри щелевидной поры с шероховатыми стенками	265
56. Влияние величины ограниченности объема системы на поверхностные натяжения в системе «пар — жидкость — твердое»	271

57. Молекулярные распределения в расслаивающейся системе «пар — жидкость» внутри цилиндрических пор на трех границах раздела фаз	277
Список литературы	283
Глава 7. Многочастичные параметры МРГ	287
58. Ассоциативная модель флюида	287
59. Корреляционные функции модели ассоциатов	292
60. Кинетические уравнения в модели ассоциатов	296
61. Скорости одноузельных элементарных стадий и их самосогласованность	300
62. Скорости двухузельных элементарных стадий и их самосогласованность	303
63. Равновесные связи корреляторов в модели ассоциатов	307
64. Простейшие примеры расчета в МРГ с модифицированными параметрами	310
65. Замыкание многочастичных корреляторов в модели ассоциатов	316
66. Перспектива использования модели ассоциатов	321
Список литературы	324
Глава 8. Методы расчета термодинамических функций	327
67. Учет колебаний в трехагрегатных системах	328
68. Методы статистической термодинамики для расчета равновесных характеристик	331
69. Проблема расчета термодинамических функций конденсированных фаз	334
70. Проблемы расчета поверхностного натяжения парожидкостной системы	338
71. Необходимые условия расчета термодинамических функций в модели ассоциатов	341
72. Метод модельной свободной энергии	341
Список литературы	343
Заключение	348
Список литературы	355
Приложения	
Приложение 1. Константы скоростей элементарных стадий	357
Приложение 2. Адсорбционные системы	361
Приложение 3. Условия расслаивания парожидкостной системы в поле гравитации	364
Приложение 4. Гамильтониан решеточной неоднородной неидеальной системы	367
Приложение 5. Кластерный подход	371
Приложение 6. Некорректность использования коэффициентов активностей в кинетике	378
Приложение 7. Понижение размерности системы уравнений в КХП	382
Приложение 8. Компоненты смесей разных размеров	386
Приложение 9. Второе начало термодинамики и производство энтропии	391
Приложение 10. Следствие из учета времен релаксаций для термодинамики	395
Приложение 11. Метастабильные капли	398
Приложение 12. Подход Хилла к малым системам и неравновесность малых кристаллов	402



Приложение 13. Движения молекул внутри ячеек МРГ	410
Приложение 14. Твердые сегнетоэлектрики типа смещения	420
Приложение 15. Мягкая решетка адсорбата в щелевидной поре	433
Приложение 16. Непрямые корреляции	440
Список основных обозначений	453
Предметный указатель	457