

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Среди множества малых систем выделен класс трехагрегатных ограниченных систем, который включает в себя области пространства, занятые атомами/молекулами в трехагрегатных состояниях, объем которых не является макроскопическим. Эти системы содержат мобильный расслаивающийся флюид между поверхностями твердых тел, ограничивающих флюид. К ним относят широкий круг систем, начиная от хорошо известных пористых материалов с разными величинами удельной поверхности (включая адсорбенты, катализаторы и мембраны) до ансамблей коллоидных частиц разной структуры и природы, находящихся в неравновесном (квазиравновесном) или равновесном состояниях полной системы. Выделенные системы отличаются от традиционных макроскопических фаз по двум признакам. Размеры каждой агрегатной области меньше размера  $dV_{macro}$ , и твердое тело может находиться в любом состоянии по степени внутренней равновесности распределения атомов (в отличие от трактовки Гиббса, у которого предполагается внутренняя равновесность твердого тела).

Аналоги термодинамических макроскопических характеристик для трехагрегатных ограниченных систем получаются взвешиванием локальных свойств, и они являются функциями размера системы.

В работе обсуждена общая структура термодинамических связей на основе двухуровневых структурных моделей в МРГ, т.к. малые системы не могут быть описаны в рамках любых термодинамических подходов. Полная энергия системы для ансамбля коллоидных частиц складывается из вкладов двух взаимопроникающих подсистем флюида и твердых тел. В общем случае энергия взаимодействия соседних твердых частиц выражается в виде двух вкладов от их прямого взаимодействия и от косвенного влияния промежуточной фазы флюида.

Рассмотрены возможные определения понятия «фаза» для малых трехагрегатных систем, согласующиеся с понятием фазового равновесия Гиббса по выполнению трех частичных равновесий (механического, теплового и химического). Возможна реализация разных видов связей между сосуществующими фазами для выполнения механического равновесия: от минимального размера малой фазы в центре ограниченной

области до размеров фазы, соизмеримой с размером характерного размера рассматриваемого элемента системы. Внутри ограниченной области элемента системы возможны три вида поверхностных натяжений, для которых сформулированы условия расчета, исключающие появление метастабильных состояний флюида.

При построении уравнений в МРГ использована жесткая решетка. Она может быть обобщена за счет уточнения моделей молекулярного уровня — переход на мягкую решетку и учет внутренних движений атомов и молекул. В этом случае система уравнений МРГ должна быть дополнена уравнениями на изменения длин связей, отражающими локальные механические равновесия [61]. Это усложняет решение системы МРГ, но сохраняет суть термодинамического анализа.

Предложенный подход может быть использован в кинетических уравнениях микрогидродинамики с подвижными частицами коллоидных систем, находящимися в потоке флюида. В работе опущен вопрос о возможной взаимосвязи величин дальнедействующих потенциалов с молекулярными распределениями флюида, особенно в случае их заторможенного движения. В этом случае возможен выход на ситуации с неравновесными ПН трех видов.

Предложенный подход может быть использован также для обсуждения термодинамики неоднородных магнетиков и диэлектриков, имеющих зеренную структуру, а также для мелкодисперсных ансамблей таких частиц. Полная схема данного подхода позволяет также использовать его и для потоков флюидов, включающих коллоидные частицы из магнетиков и диэлектриков.

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ

*О термодинамике расклинивающего давления*

Расклинивающее давление [33] было выражено через потенциал Гиббса  $G$  в виде производной  $P(H) = -\partial G / \partial H_{T,P,\mu}$  по ширине прослойки флюида  $H$  в системе, содержащей объемную фазу

флюида и подсистему с флюидом, ограниченную двумя поверхностями твердого тела (в виде щели). Производная берется при фиксированных внешних термодинамических параметрах  $T$ ,  $P$ ,  $\mu$ , которые не являются естественными переменными для данного потенциала (т.к. потенциал Гиббса является характеристической функцией с дифференциалом  $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$  для переменных  $T$ ,  $P$ ,  $N$ ). В то же время фиксация переменных  $T$ ,  $P$ ,  $\mu$  сохраняет свойства объемного флюида неизменными при варьировании ширины прослойки флюида  $H$  в ходе равновесно-обратимого изменения системы, в результате которого толщина прослойки, находящейся внутри объемного флюида, меняется от  $H$  до  $H+dH$ . Однако, вводя данную производную, авторы подчеркивают необходимость указания конкретного пути варьирования величины  $H$  и некорректность использования для определения  $\Pi$  потенциала Гельмгольца вместо потенциала Гиббса.

Положение двух плоскостей твердых тел удерживается внешней силой  $\Pi(H)$ , названной расклинивающим давлением и определяемой как  $\Pi(H) = P - P_0$ , где  $P$  — давление на поверхности прослойки,  $P_0$  — гидростатическое давление в объемной фазе. Было введено представление, что внутреннее давление  $P$  можно ассоциировать с нормальной к поверхности твердого тела компонентой тензора давления в прослойке  $P = P_N$ , которая является постоянной величиной по всему сечению прослойки [1]. Понятие о  $P_N$  означает, что вся прослойка трактуется как единое целое с одной величиной давления по аналогии с объемной однородной фазой и нормальная компонента тензора давления является естественной характеристикой для классической механики сплошных сред, в которой однородная область контактирует со своей границей. Эти построения постулируют механическую модель прослойки как фазы, по аналогии с термодинамическими макрофазами [23].

Введение понятия о расклинивающем давлении  $\Pi$  связано с необходимостью отразить природу поверхностного потенциала и изменение условий использования термодинамических понятий в ограниченных по размерам системах. В последующих работах основное внимание было уделено именно природе поверхностного потенциала, тогда как термодинамическая часть трактовки  $\Pi$  оставалась без обсуждений. Модели статистической физики [3–9, 15–17]

указывают на необходимость использования микроскопического распределения молекул по пространству (по нормали к стенкам щели), т.к. система имеет переменную плотность по сечению прослойки, тогда как термодинамическое описание ограниченных систем оперирует только одной (средней) величиной термодинамического параметра.

Неоднородность плотности в прослойке автоматически приводит к необходимости взвешивания локальных значений любого термодинамического параметра (плотности, давлений и т.д.) по сечению прослойки. Как отмечено во Введении, наличие пространственных ограничений в термодинамическую систему приводит к тому, что все ее термодинамические характеристики становятся функциями ее размера  $H$ . Использование в этих условиях одного термодинамического параметра — по сечению — упрощает термодинамическое описание системы (сохраняя описание, как в макросистемах), однако такое описание относится к средним величинам неоднородной системы.

Выше указано, что неучет в изотермических условиях экспериментальных данных по временам релаксации импульса и массы привел к искажению функциональной связи между этими термодинамическими параметрами (должно быть  $P = P(\mu, T)$  [23] вместо традиционной ошибочной записи  $\mu = \mu(P, T)$  [67, 68]), что привело к искажению принципов вывода выражений на поверхностное натяжение [23]. В своей трактовке расклинивающего давления Дерягин [33], как и Гиббс для поверхностного натяжения [1], неявно использовал условие  $t_p \gg t_\mu$ , поэтому естественно, что он в качестве величины  $P$  использовал  $P_N$ . Микроскопический анализ малых систем с учетом экспериментально измеренных времен релаксаций  $t_p \ll t_\mu$  [23, 59] показывает, что величина  $\Pi$  должна иметь термодинамическую природу, т.к. является следствием термодинамического потенциала, а не механическую природу из теории сплошных сред. Это потребовало замены механической модели прослойки с нормальной компонентой тензора давления на термодинамическую. Чтобы удовлетворить экспериментальному условию  $t_p \ll t_\mu$ , в условии реализации строго химического равновесия во всей системе нужно в качестве  $P$  использовать среднее по компонентам значение тензора давления (а не его нормальную компоненту), т.е. просто само давление. Это не

меняет смысла определения  $\Pi$ , данного Дерягиным [33] (двумя разными способами, см. ниже), как избыточной функции от давления в объеме и в прослойке. Но вместо условно постоянного значения  $P_N$  нужно использовать его среднее значение по сечению прослойки, как пояснено выше. Указанные уточнения термодинамической части концепции расклинивающего давления оставляют в силе все молекулярные модели, привлекаемые для его расчета.

Тем не менее следует также отметить и другие некорректности термодинамической составляющей понятия величины  $\Pi$ . Речь идет о: 1) смешении понятий «система» и «подсистема» при использовании термодинамических потенциалов; 2) дополнительном условии о фиксации пути изменения характерного размера ограниченной системы при ее равновесии; 3) привязке к модельным представлениям о потенциальной функции взаимодействия стенка — молекула и их перекрытии между собой от двух стенок.

1) Введение расклинивающего давления связано с (1) наличием двух поверхностей твердых тел; (2) перекрыванием потенциальных полей, которые меняют состояние флюида; (3) обязательным химическим равновесием между прослойкой и объемной фазой; (4) отличием свойств прослойки и объемной фазы за счет влияния твердых тел. В то же время привязка величины  $\Pi$  к потенциалу Гиббса требует естественных переменных данного потенциала  $T, P, N$  (вместо  $T, P, \mu$ , указанных в [33]). Это обусловлено тем, что термодинамические переменные традиционно относятся к рассматриваемой системе, а не к ее подсистеме, как в случае с прослойкой флюида, находящейся внутри объемной фазы флюида. Из-за рассмотрения подсистемы Дерягин фиксирует три параметра состояния сложной системы. Поэтому, чтобы связь между  $\Pi$  и термодинамическим потенциалом была правильной, вместо потенциала Гиббса следует использовать большой потенциал  $J$  (по терминологии Кубо [69]), связанный с большой стат-суммой системы (здесь системой является прослойка). Тогда ее переменными являются  $T, V, \mu$  и только для этого потенциала выполняется обычная связь между сопряженными термодинамическими переменными (давлением и объемом) в любом ансамбле, а именно  $\Pi(H) = -\partial J / \partial H_{T,\mu}$  (т.к. производная по объему в данной ситуации есть производная

по ширине прослойки). О смене потенциала без пояснения причин отмечено также в [29].

2) Утверждение [33] о том, что необходима фиксации способа уравнивания двух тел при определении расклинивающего давления, искажает смысл равновесного состояния системы в отношении взаимного положения двух плоскостей твердых тел, т.к. в равновесии путь достижения своего предельного положения стенок на больших временах не играет роли. Фактически данное дополнение неявно вводит зависимость от пути движения, т.е. вводит неравновесие системы, что и привело к использованию нормальной компоненты тензора давления  $P_N$  вместо давления самого  $P$  [33].

3) При практическом использовании концепции расклинивающего давления заложено смешение термодинамики и молекулярных моделей, когда выделяют размеры приповерхностных областей, чтобы обосновать введение новой величины  $\Pi$ . Либо наличие ограниченной области описывается одним параметром и тогда размеры приповерхностных областей не играют роли, либо отслеживается размер приповерхностной области и тогда состояние прослойки не может быть описано одним параметром. Это происходит при перенесении концепции расклинивающего давления на так называемые несимметричные системы — у них отсутствует вторая поверхность твердого тела, ограничивающего систему. Размеры приповерхностных областей термодинамика не определяет. (У Гиббса разделяющая поверхность — это математическая поверхность без ширины.) Поэтому, чтобы не искажать термодинамику, единственным параметром ограниченной системы может быть только общая ширина прослойки.

В этом случае получается, что помимо обычного прямого взаимодействия поверхностей двух твердых тел, формирующих прослойку, появляется вклад от так называемого непрямого взаимодействия между стенками, если связывать понятие расклинивающего давления  $\Pi$  внутри прослойки с производной от потенциала большого ансамбля  $J$  при дифференцировании по ширине прослойки  $H_s$ , отражающем общее поведение системы за счет взаимодействий поверхностей между собой и флюидом. В результате получается разница между потенциальным (модельным) и термодинамическим (безмодельным) толкованиями взаимодействия

между твердыми телами в термодинамическом толковании  $\Pi$ .

Также обратим внимание на то, что в [33] дано второе определение величины  $\Pi$  как  $\Pi = \mu - \mu_0$ , где  $\mu$  и  $\mu_0$  — химический потенциал флюида внутри прослойки и в объемной фазе. Поэтому существует два разных определения для  $\Pi$  через  $P - P_0$  и  $\mu - \mu_0$  (их отличия связаны с механической и термодинамической моделями прослойки), и аналогичные два определения следуют из термодинамики малых систем (данная работа). Отличия между термодинамическими [33] и микроскопическими определениями (здесь и в [70]) связаны с отличием в выборе способа описания состояния выделенной прослойки. В подходе [33] заложена прямая аналогия с объемной фазой: одна термодинамическая характеристика для неоднородной системы и рассогласование с временами релаксации импульса и массы. В микроскопическом описании характеристики прослойки выражаются через средние величины термодинамических величин, и есть полное согласование с экспериментальными данными по временам релаксации процессов переноса импульса и массы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.)
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, 1945.
3. Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл — жидкость — пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003.
4. Volmer M., Weber A. // Z. Phys. Chem. 1926. B. 119. S. 277.
5. Volmer M. Kinetik der phasenbildung. Dresden: Steinkopff, 1939.
6. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 4. С. 307.
7. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Там же. 2001. Т. 70. № 4. С. 330.
8. Haruta M., Date M. // Appl Catal. A: General. 2001. V. 222. P. 427.
9. Daniel M.-C., Austric D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 293.
10. Haruta M. // Gold Bull. 2004. V. 37. № 1–2. P. 27.
11. Смирнов В.В., Ланин С.Н., Васильков А.Ю. и др. // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2005. № 10. С. 2215.
12. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М. и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 47.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
14. Суздаlev И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
15. Суздаlev И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах. М.: Кранд, 2011. 475 с.
16. Handbook Springer of Nanotechnology / Bharat Bhushan (Ed.) 2nd revised and extended edition. Berlin — Heidelberg — New York: Springer. Science + Business Media Inc., 2007.
17. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
18. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС, 2002. 736 с.
19. Жилев А.П., Пшеничнюк А.И. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах. М.: Физматлит, 2008. С. 320.
20. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. С. 304.
21. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 1. New York — Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1963.
22. Hill T.L. Thermodynamics of Small Systems. Part 2. New York — Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., Publ., 1964.
23. 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.]
24. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
25. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с. [Gregg S.J., Sing K.G.W. Adsorption, Surface Area, and Porosity. Academic Press, London, 1982.]
26. Черемской П.Г. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
27. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. [Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New — York — London — Sydney — Toronto: Wiley, 1975.]
28. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. школа, 1992. 414 с.