

## ОБ ОДНОЙ ОШИБКЕ ГИББСА

Показано, что условия материального равновесия, найденные Дж. Гиббсом, не соответствуют реальным процессам массопереноса.

**Введение.** В своей знаменитой работе «О равновесии гетерогенных веществ» [1] Дж. Гиббс впервые распространил методы термодинамики на открытые системы. Предложенное им объединенное уравнение 1-го и 2-го начал термодинамики открытых систем имело вид:

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dM_k, \quad (1)$$

где  $U$ ,  $S$ ,  $V$  – внутренняя энергия, энтропия и объем системы;  $T$ ,  $p$  – абсолютные температура и давление;  $M_k$  – масса  $k$ -го компонента;  $\mu_k$  – химический потенциал  $k$ -го компонента, определенный как производная от энергии системы по массе этого компонента в условиях постоянства энтропии системы  $S$ , её объема  $V$  и масс других независимых компонентов системы  $M_m$ .

Вводя в уравнение (1) члены последней суммы, Гиббс полагал, что в системе с переменными массами компонентов  $M_k$  «энергия  $U$ , очевидно, будет функцией  $S$ ,  $V$  и  $M_k$ » (стр.104). Между тем это не только не очевидно, но и ошибочно. В самом деле, выражая энергию через переменные состояния, мы должны позаботиться о том, чтобы эти переменные были независимы. Такая независимость гарантируется лишь в том случае, когда в качестве координаты какого-либо процесса (т.е. физической величины, изменение которой является необходимым и достаточным признаком его протекания) выбираются параметры, не изменяющиеся при протекании процессов иного рода. Для закрытых систем, в которых имели место только процессы теплообмена и объемной деформации, параметры  $S$  и  $V$  действительно были таковыми. Однако с рассмотрением процессов массопереноса оба этих параметра стали зависимыми от массы и состава системы. Действительно, энтропию смеси  $S$  как величину экстенсивную можно представить в виде произведения удельной энтропии смеси  $s$  и её общей массы  $M = \sum M_k$ , т.е.  $S = sM$ . Отсюда следует, что энтропия системы  $S$  с необходимостью изменяется при массообмене (изменении массы системы  $M$  без изменения её состава). Далее, энтропию смеси  $S$  можно выразить также через парциальные молярные энтропии компонентов  $s_k$  и числа молей последних  $N_k$ :  $S = \sum s_k N_k$ . Отсюда следует, что энтропия системы  $S$  с необходимостью изменяется при диффузии  $k$ -х веществ через границы системы (т.е. при изменении соотноше-

ния между  $N_k$  и неизменной массе системы  $M$ ). Сказанное относится и к объему системы  $V = vM = \sum v_k N_k$ , где  $v$  и  $v_k$  – соответственно удельный и парциальный молярный объемы  $k$ -го вещества. Это наглядно проявляется в эксперименте в объемных эффектах, сопутствующих диффузии, осмосу и т.п. Таким образом, энтропия смеси  $S$  и ее объем  $V$  не являются независимыми от  $M$  и  $N_k$ , т.е. от процессов массообмена и диффузии. Это явным образом нарушает условие постоянства энтропии  $S$  и объема  $V$ , заложенное Дж. Гиббсом в приведенном выше определении понятия химического потенциала  $\mu_k$ . Последствия такого нарушения стали рассматриваться лишь недавно [2] и оценены далеко не полностью. Рассмотрим хотя бы вкратце некоторые из них и одновременно наметим пути преодоления возникших трудностей.

**Разной в определении теплоты и работы в открытых системах.** Записывая (1), Гиббс полагал, что члены  $TdS$  и  $pdV$  в нем по-прежнему (как и в закрытых системах) характеризуют элементарный теплообмен  $\delta Q$  и элементарную работу расширения  $\delta W$ . Это эквивалентно выражению :

$$dU = \delta Q - \delta W + \sum \mu_k dM_k . \quad (2)$$

Действительно, в [1] читаем: «...если система состоит из частей, между которыми, как предполагается, нет термической связи, то следует считать невозможным всякое уменьшение энтропии в любой из этих частей, так как такие изменения не могут происходить без переноса теплоты» (стр.98).

Однако по мере изучения этого вопроса стала ясной необходимость исключить из полного изменения энтропии  $dS$  и объема  $dV$  открытых систем хотя бы ту их часть, которая обусловлена переносом  $k$ -х веществ. Это соответствует пониманию теплоты и работы в открытых системах как той части энергообмена, которая не связана с переносом вещества через границы системы. Такое понимание отражено и в сборнике рекомендуемых терминов АН СССР [4]. Однако в нахождении этой части имеется серьезный разнобой [2,3]. Одни авторы предлагали вычесть из  $dS$  член  $\sum s_k N_k$ , другие –  $\sum h_k N_k$ , третьи –  $\sum u_k N_k$  где  $N_k$  – число молей  $k$ -го вещества) и т.д. [2,3]. Не лучшим образом обстоит дело и с координатой работы расширения в открытых системах. Такой разнобой означает, что упомянутое выше требование неизменности координаты какого-либо процесса при одновременном протекании в тех же точках пространства других, также независимых процессов, осознано до сих пор далеко не всеми. Применительно к рассматриваемому случаю это означает, что

при обобщении на открытые системы теплота и работа в (1) должны быть представлены через переменные, действительно остающиеся неизменными в условиях протекания ввода  $k$ -х веществ. Как было показано выше, полная энтропия  $S$  и объем системы  $V$  не являются такими координатами, поскольку они изменяются и при массообмене. Не являются ими и удельные энтропия  $s$  и объем смеси  $v$ , так как они изменяются и при диффузии. Наконец, не могут служить координатами теплообмена и работы в открытых системах также и парциальные молярные энтропии и объем  $k$ -х компонентов  $s_k$  и  $v_k$ , поскольку и они изменяются с изменением состава системы. Это обстоятельство и явилось причиной упомянутого разнобоя.

Чтобы продвинуться в этом направлении, следует учесть, что для определения теплоты и работы в общем случае открытых неравновесных систем необходимо вычесть из полного приращения  $S$  и  $V$  не только ту их обратимую часть  $\sum s_{k0} N_k$  и  $\sum v_{k0} N_k$ , которая обусловлена переносом чистых  $k$ -х веществ с удельной энтропией  $s_{k0}$  и объемом  $v_{k0}$  через границу системы, но и необратимую часть  $(s_{k0} - s_k)$  и  $(v_{k0} - v_k)$ , обусловленную последующим процессом их смешения с другими компонентами системы [6]. Эта часть выражается разностью между действительным приращением энтропии и объема смеси при вводе моля  $k$ -го вещества (характеризуемым парциальной молярной энтропией  $s_k$  и парциальным молярным объемом  $v_k$ ) и соответствующими их величинами для чистых веществ, из которых составлена смесь. Такой подход соответствует выбору в качестве координаты теплообмена и работы энтропии  $s_{k0}$  и объема  $v_{k0}$  обратимо составленной смеси (компоненты которой не взаимодействуют или отделены друг от друга подвижной теплопроводящей перегородкой). Поскольку эти параметры являются функциями только температуры и давления, это соответствует классическому определению теплоты и работы в закрытых системах. Результатом такого определения является видоизменение соотношения (1) и появление в нем вместо химического потенциала величины, учитывающей тепловые и объемные эффекты, возникающие при диффузии взаимодействующих компонентов:

$$dU = \sum N_k T ds_{k0} - N_k p dv_{k0} + \psi_k^{\partial} dN_k, \quad (3)$$

где  $\psi_k^{\partial}$  - потенциал компонента, найденный в условиях постоянства  $s_{k0}$ ,  $v_{k0}$  и числа молей всех других компонентов системы и названный в [6] диффузионным.

Уравнение (3) представляет собой альтернативную форму соотношения Гиббса, члены которого представлены переменными, действительно не изменяющимися-

ся в процессах иного рода. Это позволяет в последующем раскрыть выражение диффузионного потенциала и уточнить условия материального равновесия.

**Неадекватность условий материального равновесия.** Базируясь на соотношении (1), Гиббс в [1] впервые нашел условия равновесного распределения  $k$ -х веществ в гетерогенной системе. Эти условия состояли в равенстве температур  $T$ , давлений  $p$  и химических потенциалов  $k$ -х веществ  $\mu_k$  во всех частях таких систем, что соответствовало тепловому, механическому и материальному (по Гиббсу, «химическому») равновесию в них. Поскольку под равновесием в термодинамике понимается состояние, характеризующееся прекращением каких-либо макропроцессов, логично было бы предположить, что упомянутые выше виды равновесия означают прекращение соответственно теплообмена, объемной деформации и массообмена между частями рассматриваемой системы. Однако впоследствии стало ясно, что равенство химических потенциалов  $\mu_k$  еще не является достаточным условием для прекращения процесса перераспределения  $k$ -х веществ. Выяснилось, что с обращением в нуль перепадов химического потенциала всех компонентов системы, т.е. с удовлетворением условий материального равновесия по Гиббсу, процесс перераспределения  $k$ -х веществ не прекращается. При этом сохраняется возможность переноса этих веществ за счет перепада температур (термодиффузия, термоосмос), давлений (бародиффузия, обратный осмос), электрических потенциалов (электроосмос, электрофорез, гальваностегия) и т.п. С другой стороны, при протекании процесса перераспределения  $k$ -х веществ не может установиться и термическое равновесие, поскольку при этом сохраняется возможность тепломассопереноса (переноса внутренней энергии хаотического движения  $k$ -х веществ). Наряду с отмеченным выше нарушением условия постоянства  $S$  и  $V$  в процессах массопереноса это свидетельствует о несоответствии условий равновесия Гиббса реальному положению дел. Чтобы убедиться в этом, будем исходить из объединенного уравнения 1-го и 2-го начал термодинамики гомогенных (по составу и физическим свойствам) систем, записанного для единицы массы и потому справедливого как для закрытых, так и открытых систем:

$$\Delta u = q - w = \int T ds - \int p dv, \quad (4)$$

где  $u$ ,  $s$ ,  $v$  – удельная энергия, энтропия и объем системы;  $q$ ,  $w$  – удельная теплота и работа расширения.

Умножая все члены этого уравнения на массу системы  $M$  и применяя преобразование Лежандра  $Mdu = dU - udM$ , вместо (4) можем написать:

$$\Delta U = M \int T ds - M \int p dv + \int udM = Q - W + \int udM, \quad (5)$$

где  $Q = Mq$ ;  $W = Mw$  – теплота и работа, полученная системой в целом.

Легко видеть, что соотношение Гиббса (1) не переходит в (4) для частного случая гомогенной системы (когда  $K = 1$  и  $\mu = u - Ts + pv$ ), как этого следовало ожидать. Иное дело, если условия материального равновесия найдены на основе выражения (3) и соответствуют равенству во всех частях системы диффузионного потенциала. Его связь с химическим потенциалом  $\mu_k$ , нетрудно установить, если вычесть из первых двух слагаемых выражения (1) члены  $\sum s_{ko} dN_k$  и  $\sum v_{ko} dN_k$ , обусловленные массопереносом, и одновременно прибавить их к его последнему слагаемому (1) с тем, чтобы не нарушить закон сохранения энергии. Сопоставляя выражение, полученное после такой перестановки слагаемых, с (3), найдем:

$$\delta U_m = \sum \psi_{k\partial} dN_k = \sum (\mu_k + T \bar{s}_k - p \bar{v}_k) dN_k, \quad (6)$$

откуда следует, что

$$\psi_{k\partial} = \mu_k + T s_{ko} - p v_{ko}. \quad (7)$$

Если теперь воспользоваться известным представлением химического потенциала  $\mu_k$  через парциальные молярные величины (парциальную молярную внутреннюю энергию  $u_k$ , парциальную молярную энтропию  $s_k$  и парциальный молярный объем  $v_k$   $k$ -го компонента  $\mu_k = u_k - Ts_k + pv_k$  [2,3]), выражению (8) можно придать вид:

$$\psi_{k\partial} = u_k + T(s_{ko} - s_k) - p(v_{ko} - v_k). \quad (8)$$

Фигурирующая в этом выражении величина  $q_k = T(s_{ko} - s_k)$  обусловлена разностью между действительным приращением энтропии смеси  $s_k$  при изобарно-изотермическом его вводе, и энтропией  $s_{ko}$ , привнесенной извне молекулой  $k$ -го вещества. Она характеризует тепловые эффекты, возникающие при смешении взаимодействующих компонентов, и принадлежит к термодинамическим функциям смешения. Аналогичным образом разность  $(\bar{v}_k - v_k)$  характеризует объемные эффекты, возникающие при смешении взаимодействующих компонентов, а величина  $w_k = p(v_{ko} - v_k)$  – работу объемной деформации, сопровождающую эти эффекты.

Поскольку для невзаимодействующих веществ, а также однокомпонентной системы  $s = s_k = s_{k0}$ ,  $v = v_k = v_{k0}$ , то для рассматриваемого случая  $\psi_{k0} = u$ . Таким образом, именно диффузионный, а не химический потенциал удовлетворяет общепринципу соответствия. Следствия такой формы представления диффузионного потенциала [6] подтверждаются экспериментально найденными зависимостями для термомеханических и термодиффузионных явлений [2,3].

**Усложнение законов переноса.** Как уже отмечалось, равенство химических потенциалов в различных частях гетерогенной системы, т.е. выполнение условий материального равновесия по Гиббсу, еще не обеспечивает прекращения процессов перераспределения  $k$ -х веществ. Это обстоятельство потребовало соответствующего усложнения законов переноса нейтральных и заряженных компонентов. С этой целью в теории необратимых процессов (ТНП) постулируется, что поток  $k$ -го вещества  $\mathbf{J}_k$  зависит от всех действующих в системе термодинамических сил  $\mathbf{X}_j$ , выражаемых, в частности, через отрицательные градиенты или перепады температур, давлений и химических потенциалов всех компонентов системы [2,3]:

$$\mathbf{J}_k = \sum L_{kj} \mathbf{X}_j \quad (j=1,2,\dots,K, K+1, \dots,n), \quad (9)$$

где  $L_{kj}$  – эмпирические (кинетические) коэффициенты, подчиняющиеся соотношениям взаимности  $L_{kj} = L_{jk}$ .

Эти «матричные» законы переноса называются феноменологическими (согласующимися с опытом). Дополнительные (недиагональные) члены (9) с  $k \neq j$  введены для учета разнообразных эффектов (термомеханических, термохимических, термоэлектрических и т.п.), которые сопровождают процесс переноса  $k$ -х веществ. Движущие силы в эти законах находятся из выражения для скорости возникновения энтропии

$$dS/d\tau = \sum \mathbf{X}_j \cdot \mathbf{J}_j, \quad (10)$$

с привлечением соотношения (1). При этом разбиение каждого члена суммы (10) на потоки  $\mathbf{J}_j$  и так называемые термодинамические силы  $\mathbf{X}_j$  совершенно произвольно (единственным требованием является одновременное исчезновение всех  $\mathbf{J}_j$  и  $\mathbf{X}_j$  с наступлением полного равновесия).

Согласно законам (9), любой из потоков  $\mathbf{J}_k$  не исчезает с обращением в нуль градиентов химического потенциала всех независимых компонентов системы, поскольку он может быть вызван градиентом температуры (термодиффузия, термоосмос) или давления (бародиффузия, обратный осмос). Более того, согласно (9) пере-

нос тепла возможен и в изотермических системах, если только имеются потоки  $k$ -х веществ. С другой стороны, в соответствии с (9), прекращение процесса массообмена между частями системы возможно и в отсутствие термического и механического равновесия, когда отдельные слагаемые (9) взаимно компенсируются.

Такое обобщение законов переноса достигается в ТНП за счет резкого увеличения числа эмпирических коэффициентов  $L_{kj}$ . Между тем, как показано в [5,6], для описания явлений термодиффузии, термоосмоса, термоэлектричества и т.п. применима более простая (термодинамическая) форма законов переноса

$$\mathbf{J}_k = L_k \mathbf{X}_k = L_k \sum \mathbf{X}_{kj} , \quad (11)$$

где  $\mathbf{X}_{kj}$  – компоненты единственной (результатирующей) движущей силы  $\mathbf{X}_k$ . В частности, термодинамическая сила диффузии  $\mathbf{X}_k$  включает в себя составляющие, зависящие не только от градиентов концентраций всех независимых компонентов системы, но и от градиентов температуры и давления, поскольку согласно (13) диффузионный потенциал  $\psi_{k\partial} = \psi_{k\partial}(T, p, c_j)$ .

Такая (диагональная) форма законов переноса непосредственно вытекает из уточненных условий материального равновесия, поскольку при  $\mathbf{X}_{k\partial} = - \text{grad} \psi_{k\partial} = 0$  поток  $\mathbf{J}_k$  исчезает. По форме она напоминает законы Фурье, Ома, Фика, Дарси и Ньютона, отличаясь от них, однако, более сложным характером движущей (результатирующей) силы  $\mathbf{X}_k$ . Однако теперь эта форма является достаточной для описания термохимических и термомеханических эффектов. Это становится возможным благодаря наличию в результирующей силе  $\mathbf{X}_k$  компонент  $\mathbf{X}_{kj}$ , выражаемых градиентами температуры, давления, диффузионного и электрического потенциалов, что позволяет описать «побочные» эффекты термодиффузии, термоосмоса, термоэлектричества и т.п. без введения дополнительных кинетических коэффициентов  $L_{kj}$  [5,6]. Таким образом, корректировка формы потенциала компонента позволяет избежать переусложнения законов переноса, допущенного в ТНП.

**Невозможность нахождения условий материального равновесия.** Вследствие недостаточности условий материального равновесия, найденных Дж. Гиббсом, в термодинамической литературе утвердилось мнение, что такое (частичное, неполное) равновесие не может быть выражено средствами классической термодинамики, и для его описания необходимо привлечение ТНП [2,3]. Взамен материального рав-

новесия ТНП вводит понятие так называемого *стационарного состояния*, которое также характеризуется прекращением процесса перераспределения  $k$ -го вещества и постоянством параметров системы, но при условии поддержания этого состояния воздействием извне (посредством теплообмена с окружающей средой). От равновесия такое состояние отличается тем, что в системе сохраняются потоки тепла, а в условия стационарности наряду с термодинамическими параметрами входят кинетические коэффициенты  $L_{kj}$  [2,3]. Стационарное состояние является неравновесным состоянием с отличным от нуля «производством энтропии»  $dS/dt$ . Таким образом, вопреки логике в современной термодинамике отрицается возможность установления условий материального равновесия как особого и независимого от других вида частичных (неполных) равновесий.

Между тем такой вывод также является следствием неполноты формы химического потенциала. Правильная его форма, как показано в [5,6], зависит от условий протекания процессов массопереноса и различна для процессов диффузии, осмоса, фильтрации и т.п. Иными словами, разнообразие условий протекания процесса массопереноса влечет за собой и разнообразие формы потенциала компонента. В частности, для процессов изобарно-изотермической диффузии химический потенциал уступает место диффузионному потенциалу. В отличие от химического, этот потенциал содержит величины  $q_k$  и  $w_k$ , которые характеризуют тепловые и объемные эффекты, сопровождающие процесс смешения. В теории необратимых процессов величина  $q_k$  рассматривалась как один из эмпирических коэффициентов переноса  $L_{kj}$ , смысл которого как «теплоты переноса»  $k$ -го компонента раскрывалась лишь «апостериори» в результате интерпретации результатов эксперимента. Естественно, что о вхождении этой термодинамической величины в потенциал компонента речь не могла идти. Лишь благодаря исключению  $q_k$  из теплоты процесса и включению ее в потенциал компонента оказалось возможным получить условия материального равновесия, не зависящие от наличия или отсутствия теплового равновесия и отвечающие всем экспериментальным следствиям [5,6].

**Ограниченность теории необратимых процессов.** Неадекватность химического потенциала условиям материального равновесия, вынудившая ТНП перейти к матричной форме законов массопереноса (10), породила еще одну трудность. Дело в том, что предложенный ТНП метод исследования налагающихся процессов переноса базируется на применении соотношений взаимности  $L_{kj} = L_{jk}$ , доказанных



впервые Л. Онсагером на основе соображений молекулярно-кинетического характера [5,6]. Эти соотношения позволяют уменьшить число кинетических (феноменологических) коэффициентов  $L_{kj}$  от  $n$  при чисто эмпирическом описании до  $n(n+1)/2$  и тем самым существенно облегчить исследование таких процессов. По своему значению эти соотношения иногда называют «четвертым началом термодинамики». Однако эти соотношения справедливы только для линейных феноменологических законов (10), когда коэффициенты  $L_{kj}$  постоянны. Это справедливо лишь в непосредственной близости к равновесию, что резко ограничивает сферу применимости ТНП.

Переход к диагональной форме кинетических уравнений (12) снимает это ограничение, поскольку в этом случае для нахождения упомянутых выше эффектов наложения не требуется применения соотношений взаимности. Это становится возможным благодаря тому, что в условиях материального равновесия поток  $\mathbf{J}_k$  исчезает одновременно с силой  $\mathbf{X}_k$ . Последнее возможно как в случае полного равновесия (когда все компоненты  $\mathbf{X}_{kj}$  результирующей силы  $\mathbf{X}_{kj}$  обращаются в нуль), так и в случае частичного равновесия (когда эти компоненты взаимно компенсируются). Условия такой компенсации и характеризуют искомые эффекты наложения независимо от того, являются ли при этом коэффициенты  $\mathbf{X}_k$  в уравнениях (12) постоянными величинами или произвольными функциями термодинамических сил  $\mathbf{X}_k$ . Тем самым снимаются ограничения, связанные с нелинейностью уравнений (10).

**Обсуждение результатов.** Термодинамический метод исследования опирается, как известно, на свойства полного дифференциала ряда функций состояния, в частности, энергии системы. По мере усложнения систем число независимых координат, определяющих энергию, увеличивается. Это требует большой осторожности в их выборе, поскольку каждая из них по-прежнему не должна изменяться при протекании процессов иного рода. К сожалению, в отношении координат теплообмена и работы в открытых системах это было осознано слишком поздно, что привело к искажению формы потенциала компонента. В результате условие равенства химического потенциала во всех частях гетерогенной системы оказалось недостаточным для адекватного отражения результатов экспериментов, и для этого потребовалось применение более сложных методов теории необратимых процессов.

Предложенная альтернативная форма потенциала компонента делает условия материального равновесия независимыми от условий теплового и механического равновесия. Это опровергает установившееся мнение о том, что материальное

равновесие может наступить только при наличии теплового равновесия. Использование уточненной формы условий равновесия позволяет сохранить диагональную форму законов Фурье, Ома, Фика, Дарси и Ньютона при их обобщении на случай действия в системе нескольких движущих сил различной природы. Благодаря нахождению результирующей этих сил удастся описать этими законами «побочные» (сопутствующие основным) эффекты термодиффузии, термоосмоса, термомеханические, механокалорические и т.п. явления, дав им при этом новое объяснение [8]. Кроме того, удастся преодолеть известную ограниченность ТНП линейными системами и состояниями вблизи равновесия [7]. Приведенные здесь критические замечания, однако, нисколько не умаляют заслуг В.Гиббса. В этой связи уместно привести высказывание выдающегося ученого М. Борна: "Неизбежна критика классических доказательств, однако это отнюдь не означает принижения великолепных достижений мастеров науки, чья интуиция вывела нас на правильный путь - нужно только отвести в сторону мусор, который не отваживалась удалить чересчур почтительная традиционность" [7].

#### Источники информации

1. Гиббс Дж. В. *Термодинамика. Статистическая механика.*- М.: Наука, 1982.
2. Де Грот С., Мазур П. *Неравновесная термодинамика.* Пер. с англ.- М.: Мир, 1964. (S.R. Groot and P.Mazur, *Non-equilibrium Thermodynamics*, Amsterdam, 1962.)
3. Хаазе Р. *Термодинамика необратимых процессов:* Пер. с нем.- М.: Мир, 1967. (R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Darmstadt, 1963.)
4. Термодинамика. Терминология. М.: АН СССР, 1973. - 56 с.
5. Эткин В.А. О неадекватности условий материального равновесия. ([www. sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/7448.html](http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/7448.html)).
6. Эткин В.А. Термокинетика (Термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии). Тольятти, 1999.- 228 с. ([www. sciteclibrary.ru /rus/catalog/ pages/7448.html](http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/7448.html)).
7. Борн М. Критические замечания по поводу традиционного изложения термодинамики./ Развитие современной физики. – М.: Наука, 1921. С.223-256.

12.11.2004