

ТЕРМОДИНАМИКА МИКРО-НЕОДНОРОДНЫХ СИСТЕМ: СОВРЕМЕННОЕ ЗАЗЕРКАЛЬЕ И ПУТЬ ИЗ ТУПИКА

Ю. К. Товбин

ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, 119991, Москва, Ленинский пр. 31, tovbinyk@mail.ru

Обсуждается современное состояние термодинамики поверхностных и малых систем с позиции гетерофазной термодинамики Гиббса [1]. Анализ литературы показывает, что *все* поверхностные характеристики дисперсных систем имеют неоднозначные термодинамические определения. Это относится к поверхностному натяжению (ПН) пар – жидкость и твердое – флюид, обоснованию уравнения Юнга и учету влияния гравитации на условия расслаивания фаз, двойственной природой понятия расклинивающего давления, размерной зависимостью малых систем и т.д. Эти общеизвестные факты игнорируются: в итоге, все микроскопические подходы базируются на существующих термодинамических подходах с заложенными в них противоречиях.

Проблема неоднозначных термодинамических определений порождена использованием термодинамики Гиббса [1], в которой был исключен из рассмотрения релаксационный этап перехода системы в состояние равновесия на больших временах. Чтобы снять неоднозначность термодинамических определений необходимо использовать второе начало термодинамики Клаузиуса [2], которое требует дополнительного привлечения экспериментальных данных по временам релаксации процессов переноса импульса, энергии и массы [3,4].

Для выхода из тупика: введены термодинамические потенциалы, отражающие размерные эффекты малых и ограниченных систем, а также сформулированы требования к микроскопическим подходам, обеспечивающим корректное использовать второе начало термодинамики.

Возврат к полной трактовке второго начала термодинамики [2] обеспечивает выбор корректных термодинамических параметров (присутствие компонент тензора давления в качестве термодинамических параметров означает использование механической модели системы без химического равновесия, что противоречит 2-му началу термодинамики) и исключает все неоднозначности термодинамических определений. Она позволила [3,4] устранить множественность определений ПН как для систем пар – жидкость и флюид – твердое тело; получено корректное описание ПН при наличии сил гравитации; показано, что уравнение Юнга не имеет строго термодинамического обоснования; найдена модификация понятия «фаза» в ограниченных трех-агрегатных системах и причина размерной зависимости их свойств; обосновано понятие расклинивающего давления в ограниченных симметричных системах и его некорректность для несимметричных систем; и т.д.

[1] J. W. Gibbs, Trans. Connect. Acad. 1878. 3, 343; The Collected Works of J. W. Gibbs, in 2 Vols. (Longmans Green, New York, 1928), Vol. 1.

[2] R. Clausius, Mechanical Theory of Heat. London, John van Voorst. 1867.

[3] Yu. K. Tovbin, Small Systems and Fundamentals of Thermodynamics (CRC, Boca Raton, FL, 2019; Fizmatlit, Moscow, 2018).

[4] Ю. К. Товбин // ЖФХ 2021. Т. 95. № 4. С. 483.