

Ю. К. ТОВБИН

**МАЛЫЕ СИСТЕМЫ
И ОСНОВЫ
ТЕРМОДИНАМИКИ**



Ю. К. ТОВБИН

**МАЛЫЕ СИСТЕМЫ
И ОСНОВЫ
ТЕРМОДИНАМИКИ**



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2018

УДК 541.12+536.75
ББК 24.5
Т 50



*Издание осуществлено при поддержке
Российского фонда фундаментальных
исследований по проекту 18-13-00008,
не подлежит продаже*

Товбин Ю.К. **Малые системы и основы термодинамики.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018. — 408 с. — ISBN 978-5-9221-1809-5.

Малые системы за последние 15–20 лет стали объектом активного изучения в связи с переходом экспериментальной техники на новый уровень пространственного разрешения в диапазоне размеров от 1 до 100 нм. В данном диапазоне меняются многие физические и химические свойства, что открывает новые подходы к изучению веществ и их практическому применению.

Монография посвящена новым разработкам в статистической термодинамике, которые позволили ответить на самые важные вопросы по специфике малых систем, когда нельзя применять уравнения безмодельной термодинамики. Ограничения существуют по следующим признакам: размер областей, в которых важен учет флуктуаций (в частности, какие размеры элементарных объемов областей фигурируют в уравнениях термодинамики); степень однородности объема внутри фаз; способ учета фактора кривизны искривленных границ раздела (включая вопрос о применимости уравнения Кельвина); степень неравновесных отклонений, описываемых уравнениями неравновесной термодинамики (насколько эти отклонения малы, чтобы можно было считать реальным достижение равновесного состояния). Также проанализированы понятие «пассивных сил» Гиббса и корректность применения термодинамических подходов в кинетике.

Книга предназначена специалистам в области физической химии, статистической термодинамики, физики поверхностных явлений и фазовых переходов, кинетической теории в конденсированных фазах, гидродинамики, механики твердых тел, а также технологах, занимающимся созданием новых материалов, студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Материал книги отражает результаты, полученные в ходе выполнения проектов РФФИ (№ 09-03-00035а, 12-03-00028а, 15-03-00587а).

ISBN 978-5-9221-1809-5

© ФИЗМАТЛИТ, 2018

© Ю. К. Товбин, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Глава 1. Исходные положения	13
1. Малые системы	13
2. Термодинамические параметры состояния	19
3. Термодинамические процессы	22
4. Основные положения равновесной термодинамики	24
5. Начала термодинамики	25
6. Межфазное равновесие	30
7. Проблема уравнения Кельвина	35
8. Основные положения неравновесной термодинамики	40
9. Уравнения неравновесной термодинамики	42
10. Самосогласование равновесия и динамики	45
11. Пассивные силы Гиббса	49
12. Необходимость учета времен релаксаций	50
Глава 2. Основы молекулярной теории	59
13. Микроскопические состояния молекул и их описание	60
14. Континуальные функции распределений молекул	61
15. Уравнения для континуальных функций распределений	64
16. Дискретные функции распределений молекул	65
17. Функции распределений молекул в дискретно-континуальном описании	75
18. Связь термодинамических функций с корреляционными функциями	83
19. Основы расчета неравновесных функций распределений молекул	88
20. Кинетические уравнения в плотных фазах	91
Глава 3. Граница раздела фаз	100
21. Термодинамические величины поверхностного слоя	100
22. Плоская граница раздела макроскопических фаз	103
23. Молекулярное описание плоской границы раздела фаз	109
24. Молекулярное описание искривленной границы раздела фаз	119
25. Свойства равновесных капель	128
26. Три характерные шкалы размеров капель	134
27. Критерий минимального размера фазы	138
28. Равновесные капли и правило фаз	142

Глава 4. Малые тела и размерные флуктуации	147
29. Флуктуации малых тел	147
30. Дискретность вещества	149
31. Идеальная система, один компонент	157
32. Идеальная система, два компонента	169
33. Неидеальные системы	178
34. Нижняя граница применимости термодинамики	185
35. Микронеоднородные системы	193
Глава 5. Неравновесные процессы	204
36. Времена релаксации	204
37. Движения в трех агрегатных состояниях	216
38. Уравнения сохранения свойств молекул	219
39. Иерархия времен Боголюбова	224
40. Критерий на локальное равновесие	226
41. Сильнонеравновесные состояния и структура уравнений переноса	230
42. Времена релаксации и пассивные силы	234
43. Неравновесные термодинамические функции	238
44. Неравновесное поверхностное натяжение	242
45. Релаксация границы раздела фаз	246
46. Влияние флуктуации на скорости стадий	250
47. Флуктуации скоростей в малых неидеальных реакционных системах	258
Глава 6. Элементарные стадии эволюции системы	267
48. Скорость элементарных стадий	268
49. Одноузельные процессы	270
50. Самосогласование скоростей одноузельных стадий с равновесным распределением молекул	273
51. Двухузельные процессы	275
52. Самосогласование скоростей двухузельных стадий с равновесным распределением молекул	280
53. Эффекты корреляции в скоростях стадий	283
54. Учет вторых и следующих соседей (однородные системы)	286
55. Неидеальные неоднородные системы	288
56. Скорость теплового движения молекул	291
Глава 7. Анализ термодинамических трактовок	296
57. Теория Янга–Ли и уравнение Кельвина	296
58. Малые тела Дж. В. Гиббса	299
59. Молекулярная теория метастабильных сферических капель	302

60. Сравнение свойств равновесных и метастабильных капель	310
61. Квазитермодинамика	316
62. Времена релаксации метастабильных капель к равновесным состоя- ниям	322
63. Метастабильные состояния	326
64. Некорректность использования коэффициента активности в кине- тике.	331
Заключение	346
Приложение 1. Метастабильные капли	352
Приложение 2. Уравнения переноса и диссипативные коэффициенты . . .	367
Приложение 3. Коэффициенты активности в ассоциированных растворах	383
Список основных обозначений	396
Предметный указатель	401