

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 технологам, 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).

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	6
<b>Глава 1. Исходные положения . . . . .</b>	<b>13</b>
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
<b>Глава 2. Основы молекулярной теории . . . . .</b>	<b>59</b>
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 опи- сании . . . . .	75
18. Связь термодинамических функций с корреляционными функциями	83
19. Основы расчета неравновесных функций распределений молекул . .	88
20. Кинетические уравнения в плотных фазах . . . . .	91
<b>Глава 3. Граница раздела фаз . . . . .</b>	<b>100</b>
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

<b>Глава 4. Малые тела и размерные флуктуации</b> . . . . .	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
<b>Глава 5. Неравновесные процессы</b> . . . . .	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
<b>Глава 6. Элементарные стадии эволюции системы</b> . . . . .	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
<b>Глава 7. Анализ термодинамических трактовок</b> . . . . .	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 состояниям . . . . .	322
63. Метастабильные состояния . . . . .	326
64. Некорректность использования коэффициента активности в кинетике . . . . .	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