

Оглавление

Предисловие от издательства	9
Об авторе	10
Предисловие.....	11
Глава 1. Когда материал стабилен?.....	14
1.1. Концепция.....	14
1.2. Введение	14
1.3. Определения	16
1.4. Первый закон термодинамики.....	18
1.5. Второй закон термодинамики.....	20
1.5.1. Необратимость и производство энтропии.....	20
1.5.2. Энтропия с точки зрения микросостояний	25
1.5.3. Конфигурационная энтропия	27
1.5.4. Резюме раздела 1.5	30
1.6. Закрытые системы и тепловые резервуары	30
1.7. Свободная энергия Гельмгольца.....	32
1.8. Свободная энергия Гиббса	33
1.9. Химические потенциалы	34
1.10. Уравнение Гиббса–Дюгема	36
1.11. Правило фаз Гиббса	37
1.12. Заключительные замечания	38
Дополнительная литература	39
Глава 2. Фазовые диаграммы	40
2.1. Введение	40
2.2. Свободная энергия – кривые состава	43
2.3. От свободной энергии – кривые состава – до состояния равновесия.....	45
2.4. Фазовая диаграмма для полной смешиваемости	48
2.5. Фазовые диаграммы для ограниченной растворимости в твердом состоянии	50
2.5.1. Эвтектические фазовые диаграммы	50
2.5.2. Схема перитектических фаз.....	51
2.6. Заключительные замечания	53
Дополнительная литература	53
Глава 3. Непрерывное движение	54
3.1. Концепция.....	54
3.2. Доказательства непрерывного движения.....	54
3.3. Колебания и термически активируемые процессы	55
3.4. Броуновское движение.....	58
3.5. Теорема флуктуации-диссипации.....	60

3.6. Некоторые другие проявления непрерывного атомного движения в материалах	64
Дополнительная литература	67
Глава 4. Дефекты.....	68
4.1. Концепция.....	68
4.2. Изменение в материалах	68
4.3. Точечные дефекты.....	70
4.4. Дислокации	76
4.5. Границы зерен	82
Дополнительная литература	84
Глава 5. Симметрия.....	85
5.1. Концепция.....	85
5.2. Введение	85
5.3. Законы сохранения	88
5.4. Физические свойства кристаллов	89
5.5. Топологические дефекты.....	92
5.6. Квазикристаллы.....	96
Дополнительная литература	101
Глава 6. Квантовое поведение.....	102
6.1. Концепция.....	102
6.2. Размер и идентичность атомов.....	102
6.3. Эксперимент с двойной щелью.....	104
6.4. Одинаковые частицы, принцип исключения Паули.....	110
6.5. Последствия принципа исключения Паули.....	112
6.6. Туннелирование	118
6.7. Термические свойства твердых веществ.....	118
6.8. Квантовая диффузия	121
6.9. Заключительные замечания	123
Дополнительная литература	124
Глава 7. Особенности малого.....	125
7.1. Концепция	125
7.2. Введение	125
7.3. Квантовые точки.....	128
7.4. Катализ	132
7.5. Гигантское магнетосопротивление	132
7.5.1. Происхождение магнетизма	132
7.5.2. Магнетосопротивление в ферромагнитных металлах.....	137
7.5.3. Гигантский магниторезистивный эффект	137
7.6. Заключительные замечания	141
Дополнительная литература	142

Глава 8. Коллективное поведение	143
8.1. Концепция.....	143
8.2. Отличается от всего.....	143
8.3. Три примера процессов, включающих несколько масштабов длинны.....	146
8.3.1. Электронная проводимость	146
8.3.2. Пластичность.....	149
8.3.3. Трещина.....	150
Дополнительная литература	153
Глава 9. Спроектированные материалы	154
9.1. Концепция.....	154
9.2. Введение	154
9.3. Микроструктура.....	156
9.4. Пример замены «никеля»	158
9.5. Самосборка	159
9.5.1. Плот из пузырей	160
9.5.2. Фотонные кристаллы.....	161
9.5.3. Квантовые точки.....	162
9.6. Умные материалы	166
9.6.1. Самовосстанавливающиеся материалы.....	168
9.6.2. Самоочищающееся стекло	168
9.7. Заключительные замечания	169
Дополнительная литература	169
Глава 10. Метаматериалы	170
10.1. Концепция.....	170
10.2. Введение.....	170
10.3. Пример: метаматериал для упругих волн	172
10.4. Электромагнитные метаматериалы и отрицательное преломление	175
10.5. Плащи невидимости	180
10.6. Заключительные замечания.....	182
Дополнительная литература	183
Глава 11. Биологическое вещество как материал	184
11.1. Концепция.....	184
11.2. Что такое жизнь?	184
11.3. Активное вещество.....	187
11.4. Синтетическая биология.....	191
11.5. Заключительные замечания.....	192
Дополнительная литература	193
Предметный указатель	194

Об авторе

Получив образование в области материаловедения в Оксфордском и Пенсильванском университетах, Эдриан Саттон работал преподавателем в Оксфордском университете, Университете Аалто и Имперском колледже Лондона (Oxford University, Aalto University and Imperial College London). Занимаясь фундаментальными аспектами науки о материалах, автор как специалист по физике материалов преподавал всю программу бакалавриата. Он консультировал компании в США, Японии и Великобритании. Получил стипендию Королевского общества в 2003 году. Является основателем Центра Томаса Юнга (Thomas Young Centre), Лондонского центра теории и моделирования материалов. Он также был директором-основателем в 2009 году Центра докторантуры (CDT) по теории и моделированию материалов в Имперском колледже, Саттон привлек в материаловедение более сотни высококлассных выпускников, специализирующихся в области физики и техники, из Великобритании и других стран. Его книга «Переосмысление доктора философии» является необыкновенной историей этого признанного CDT. В 2012 году награжден Ректорской медалью за выдающиеся заслуги в инновациях и преподавании в Имперском колледже. В 2018 году оставил оплачиваемую работу, чтобы сосредоточиться на стипендии, и Имперский колледж присвоил ему звание почетного профессора. Он живет в Оксфорде со своей женой Пэт Уайт.

Предисловие

Все доступные человечеству технологии зависят от наличия подходящих материалов. Без освоения новых материалов люди до сих пор жили бы в пещерах. Периоды цивилизации тесно связаны с названием материалов, которые люди использовали, от каменного до бронзового века – до железного и теперь кремниевого века. Марк Майдовник (Mark Miodownik) красноречиво писал о том, как разнообразные материалы формируют нашу жизнь¹. Роберт Кан (Robert Cahn) написал серьезную историю возникновения науки о материалах².

Эта книга другая. В ней автор попытается выявить ключевые понятия – основные идеи науки о материалах. Речь не идет о какой-либо конкретной экспериментальной, теоретической или вычислительной технике либо каких-нибудь конкретных материалах. Он описывает десять концепций, которые, по его мнению, занимают центральное место в материаловедении.

Одной из трудностей, с которой я столкнулся при написании этой книги, было сходство между материаловедением как дисциплиной и отдельными дисциплинами: физикой конденсированных веществ, химией твердого тела, механикой твердого тела и биологией. Материаловедение стало настолько широким, что долгое время я задавался вопросом, существуют ли какие-то понятия, выделяющие этот предмет.

Я считаю материалы классом твердых веществ, отличающихся тем, что они применяются в существующей или разрабатываемых технологиях. Связь с технологиями – это (*raison d'être*) смысл существования предмета. Этот факт объясняет, почему в изучении материалов участвуют совместно ученые и инженеры и почему его часто называют «вспомогательной дисциплиной», поскольку материаловедение способствует развитию технологии. Я пытался в этой книге подчеркнуть фундаментальную природу материаловедения и неиссякаемое богатство его интеллектуального содержания.

Проектирование материалов может быть описано³ как использование связей между структурой, свойствами и технологией произ-

¹ Miodownik M. *Stuff Matters*, Penguin Group (2013).

² Cahn R. W. *The Coming of Materials Science*, Elsevier (2001).

³ National Research Council 1989. *Materials Science and Engineering for the 1990s: Maintaining Competitiveness in the Age of Materials*, Chapter 1: What is materials science and engineering? P. 19–34. National Academies Press: Washington DC. <https://doi.org/10.17226/758>.

водства конкретного материала, для того чтобы создать материал с оптимальными свойствами для конкретных областей применения. Материаловедение описывает такие соотношения. Понимание и использование этих взаимосвязей для разработки и создания материалов для практических применений – суть «материаловедения» как дисциплины.

Чтобы определить основные концепции материаловедения, мне пришлось выделить особенности в поиске идей, которые пронизывают тему. Неизбежно некоторые из концепций являются общими для основных физических наук, таких как термодинамика (главы 1 и 2), симметрия (глава 5) и квантовое поведение (глава 6). В подобных случаях я сосредоточился на особом значении их особенностей для науки о материалах.

Термодинамика определяет стабильное равновесное состояние материала в окружающей его среде. Материал редко находится в этом стабильном состоянии, но это состояние, к которому материал будет стремиться, если он останется один в своей среде.

Поэтому рассматривается идея эволюции материала либо в сторону термодинамически стабильного состояния, либо в какое-либо другое состояние, определяемое воздействием различных сил. В кристаллических материалах дефекты различных типов являются агентами изменения (глава 4). Скорость изменения определяется непрерывным атомным движением в материалах как для облегчения движения дефектов, так и для их замедления (глава 3). Дефекты и их взаимодействие в кристаллических материалах являются прекрасной иллюстрацией концепции появления различной физики в материалах в различных масштабах длины как результата коллективного поведения в масштабах меньшей длины (глава 8). Появление новой физики в диапазоне масштабов длины от электронов до размера инженерных деталей является определяющей и уникальной особенностью науки о материалах. Способность манипулировать структурой материалов в этом диапазоне масштабов длины для достижения желаемых свойств приводит к концепции проектирования материалов для конкретных применений (глава 9).

Размер имеет значение для материалов, поскольку в наноразмерном масштабе в их свойствах более очевидно преобладает квантовая физика (глава 7). Это привело к росту нанонаук и нанотехнологий, лежащих в основе современной эпохи хранения и обработки информации. До введения метаматериалов примерно на рубеже XXI века не было материалов, которые демонстрировали бы определенные свой-

ства, такие как отрицательное преломление света. Метаматериалы устранили это ограничение, поскольку их свойства ограничиваются не химией, а тщательно продуманной структурой (глава 10). Рассмотрение биологического вещества как материала привело к концепции активного вещества, в которой сложность и самоорганизация возникают в результате коллективного действия энергоемких агентов (глава 11).

Я стремился сделать эту книгу понятной для всех с довузовским уровнем подготовки в области физики, химии и математики. В целом я ограничил использование математики элементарной алгебры и цитирую время от времени полезные формулы. Только в главе 10 я немного смягчил эту самодисциплину. Такая короткая книга, как эта, не может быть самостоятельной. Ссылки на книги есть в конце каждой главы. Ссылки на исследовательские работы с гиперссылками в электронной версии включены в сноски для читателя, который хочет углубиться в предмет.

Для студентов и магистров материаловедения эта книга будет освежающим и просветляющим дополнением к их обычному чтению. Выпускники других специальностей смогут получить впечатление о предмете материаловедения, и я надеюсь, что это привлечет их в аспирантуру по данному предмету. Надеюсь, мои коллеги по науке о материалах сочтут это стимулирующим и иногда провокационным.

Это не учебник. Многое из того, что есть в учебниках по материаловедению, не рассматривается в этой книге, и наоборот. Тем не менее книга эта охватывает много оснований. Я благодарен Бобу Баллуффи (Bob Balluffi), Крейгу Картеру (Craig Carter), Мартину Кастеллу (Martin Castell), Питеру Добсону (Peter Dobson), Майку Финнису (Mike Finnis), Питеру Хейнсу (Peter Haynes), Питеру Хиршу (Peter Hirsch), Стэну Линчу (Stan Lynch), Тони Пакстону (Tony Paxton), Джону Пендри (John Pendry), Бобу Понду (Bob Pond), Луке Реали (Luca Reali), Крису Рейсу (Chris Race), Тчавдару Тодорову (Tchavdar Todorov), Васеку Витеку (Vasek Vitek) и анонимным рецензентам за полезные комментарии. За любые оставшиеся ошибки отвечает автор.

Наконец, я благодарю Пэт за ее поддержку, поощрение и редакторское мастерство.

Глава 1

Когда материал стабилен?

Теория впечатляет тем более, чем проще ее основания, чем различнее предметы, к которым она относится, и чем шире область ее применимости. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная физическая теория универсального содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута.

Альберт Эйнштейн, «Автобиографические записки», п. 31, в переводе и редактировании Пауля Артура Шильпа, издательская компания Open Court (1996). ISBN 0812691792. Еврейский университет Иерусалима. С разрешения архивов Альберта Эйнштейна и Cricket Media

1.1. Концепция

Вещества стремятся к равновесию с окружающей средой, если их не деформируют, не облучают и воздействуют на них другими способами.

Термодинамика определяет условия такого равновесия при различных параметрах внешней среды. Фазовые диаграммы⁴ представляют собой карты равновесных состояний вещества при изменении температуры или концентрации его компонентов, обычно они представлены при атмосферном давлении.

1.2. Введение

Большинство веществ нестабильны или метастабильны. Материал находится в метастабильном состоянии, если его энергия находится в локальном минимуме, но не в самом низком энергетическом состоянии. Озеро в горной котловине – пример метастабильного состояния

⁴ Фазовые диаграммы будут обсуждаться в следующей главе.

воды в нем. Минимум энергии воды в озере достигается только на уровне моря. Однако, чтобы достичь моря без испарения, уровень воды в озере должен подняться над его краем котловины, удерживающей его. Без постороннего воздействия вещества стремятся к стабильному состоянию в любой среде, в которой они находятся. Такое превращение может быть внешне заметным, например в случае коррозии, когда поверхность материала химически реагирует с газами или жидкостями в окружающей среде.

Менее заметны изменения, происходящие внутри материала. Это могут быть химические по природе превращения, включающие движение атомов. Могут быть и другие изменения внутренней структуры материала, связанные с уменьшением концентрации дефектов, которые будут обсуждаться в главе 4. В зависимости от температуры материала и энергетических барьеров, которые необходимо преодолеть, эти процессы могут протекать незаметно и медленно, в некоторых случаях в масштабе геологического времени (сотни миллионов лет). Другие процессы могут происходить за пикосекунды (10^{-12} с). Возможный диапазон масштабов времени для этих процессов охватывает 27 порядков⁵.

Но материалы не всегда находятся в стабильных условиях. Например, циркониевая оболочка топливных элементов с радиоактивным топливом в атомном реакторе находится под давлением воды и постоянно бомбардируется нейтронами. Полиэтилен низкой плотности претерпевает химические изменения под воздействием солнечного света, он охрупчивается и выделяет метан и этан. Железнодорожные рельсы деформируются и могут треснуть из-за циклических нагрузок, вызываемых проходящими по ним поездами.

Термодинамика определяет условия, при которых различные области вещества находятся в равновесии друг с другом и с любой средой, в которой пребывает материал. Если материал может обмениваться энергией и/или своим веществом с внешней средой, то равновесие также учитывает такой обмен. Равновесие материала мы понимаем как отсутствие дальнейших изменений. В этой главе мы узнаем, что за условия соответствуют такому состоянию.

Любой, кто изучает физику или прикладные инженерные дисциплины, рано или поздно столкнется с термодинамикой, поскольку ее концепции и принципы очень универсальны, как заметил Эйнштейн в цитате в начале этой главы. В данной главе мы совершим довольно

⁵ Порядок величины – это коэффициент, равный десяти. Двадцать семь порядков величины означают коэффициент 10^{27} .

большое путешествие, и я предполагаю, что читатель мало знаком с термодинамикой. Поэтому сначала нам нужно определить некоторые термины, которые мы будем использовать.

1.3. Определения

В термодинамике рассматриваемый объект и его окружение называют системой. Существуют изолированные системы, в которых объект окружен непроницаемыми для энергии и материи границами. Таким образом система отделяется от окружающей среды непроницаемой границей. Но система называется закрытой, если исследуемый объект может обмениваться с окружающей средой только энергией, но не веществом. В открытых системах объект может обмениваться энергией и веществом с окружающей средой.

При этом общий химический состав объекта как в изолированной, так и в замкнутой системе не меняется, может происходить перераспределение элементов внутри системы по мере ее эволюции к равновесию. Состояние равновесия объекта зависит не только от самого объекта, но и от того, взаимодействует ли он с окружающей средой, и способов взаимодействия.

Химические вещества, составляющие систему, называются компонентами. Они могут быть атомами, такими как железо и углерод, или молекулами, такими как вода и метан. Химический состав многокомпонентной системы определяется соотношением концентраций присутствующих в ней компонентов. В многокомпонентной системе довольно часто встречаются области, в которых атомная структура и химический состав постоянны. Такие области называются фазами. Если область, занятая фазой, имеет размер в несколько нанометров, то значительная часть ее атомов будет находиться вблизи поверхности или границы ее раздела. Структура и состав такой небольшой области могут значительно отличаться от макроскопической области из тех же атомов. Сомнительно, что такую небольшую область можно классифицировать как отдельную фазу. Это одна из причин, почему термодинамика применяется только к макроскопическим системам, содержащим большое количество частиц.

Мы привыкли использовать температурные шкалы, подобные шкале Цельсия⁶, ноль которой соответствует точке замерзания чистой воды и в которой существуют отрицательные температуры. В термо-

⁶ В 1948 году 100-градусная температурная шкала была переименована в шкалу Цельсия, количественно они идентичны.

динамике используется абсолютная температурная шкала, измеренная в кельвинах, ноль которой представляет абсолютный минимум температуры. Одним из способов определения этой шкалы является понятие идеального газа: совокупность идеальных точечных частиц, которые не взаимодействуют друг с другом, за исключением тех случаев, когда они сталкиваются. При фиксированном давлении количество идеального газа имеет объем, который пропорционален температуре, измеренной по абсолютной шкале, и этот объем стремится к нулю при нулевой температуре. Абсолютный ноль по шкале Кельвина равен $-273,15$ °С. Поэтому температура по шкале Кельвина равна температуре в градусах Цельсия плюс 273,15.

Тепло рассматривается как кинетическая энергия случайного движения атомов, составляющих объект. При контакте горячих и холодных тел кинетическая энергия атомов горячего тела передается атомам холодного тела посредством атомных столкновений. Мы говорим, что они достигли одинаковой температуры, когда между ними больше не передается избыток атомной кинетической энергии. На микроскопическом уровне есть локальные передачи кинетической энергии между обоими телами через атомные столкновения, но они в среднем равны нулю, когда тела имеют одинаковую температуру.

Атомы, составляющие объект исследования, также обладают потенциальной энергией. Она возникает из притягивающих и отталкивающих сил между атомами и при воздействии на объект электрическим, магнитным и гравитационным полями окружающей его среды. В твердом теле потенциал и кинетические энергии каждого атома изменяются непрерывно и чрезвычайно быстро, потому что каждый атом вибрирует относительно своего среднего положения. Период вибрации составляет около 10^{-13} с. В кубическом сантиметре твердого вещества обычно находится около 10^{22} атомов. Поэтому определить состояние кубического сантиметра твердого тела, исходя из мгновенных кинетических и потенциальных энергий каждого атома, невозможно. Но в этом и нет необходимости. В термодинамике состояние системы, содержащей один компонент, может быть определено только в терминах двух переменных, называемых переменными состояния. Например, термодинамическое состояние фиксированного количества однокомпонентного вещества определяется его уравнением состояния, которое соотносит три переменные состояния: давление, объем и температуру. Задав любые две из этих трех переменных состояния, третью переменную мы определим из уравнения

состояния. Кроме того, в отличие от кинетической и потенциальной энергий отдельных атомов, переменные состояния системы экспериментально измеряются. Переменные состояния и свойства являются либо экстенсивными, либо интенсивными. Экстенсивные переменные пропорциональны размеру системы, например объему, количеству отдельного компонента и внутренней энергии. Интенсивные переменные не зависят от размеров системы, таких как температура, давление и химические потенциалы (химические потенциалы обсуждаются в разделе 1.9).

Когда материал находится в равновесии, интенсивные переменные температуры, давления и химические потенциалы являются постоянными во всей системе. Таким образом определяется равновесное состояние материала при отсутствии каких-либо полей, действующих на материал, таких как гравитация. Если подобные поля существуют, они должны учитываться в определении равновесного состояния. Например, давление в колонне, поддерживающей высокое здание, должно увеличиваться сверху вниз для поддержания механического равновесия здания.

Как мы уже отмечали, обычно материал не находится в равновесии. Однако знать параметры равновесия важно, так как они определяют направление эволюции системы. В этом случае они подсказывают направление изменения в материале. Но скорость изменения неизвестна, потому что время никак не учитывается в равновесной термодинамике. Обычно большинство используемых материалов находятся в метастабильных состояниях, а не в полном равновесии, но это промежуточное состояние может сохраняться гораздо дольше срока службы материала. Данная особенность материалов широко используется в их конструкции, как обсуждается в главе 9.

1.4. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики – это закон сохранения энергии:

Энергия не может быть создана или уничтожена. Ее можно преобразовать только из одной формы в другую.

Как мы увидим в главе 5, в основе этого закона лежит симметрия определенного рода. Виды энергии включают кинетическую энергию, тепло и различные формы потенциальной энергии, такие как химическая энергия, электрическая энергия, магнитная энергия, гравитационная энергия и т. д.

Энергия – это способность совершить работу⁷. В термодинамике работа не имеет привычного значения труда. Она имеет то же значение, что и в механике. Работа выполняется, когда точка приложения силы перемещается в направлении силы. Прделанная работа равна силе, умноженной на смещение точки ее приложения в направлении силы. При выполнении работы передается энергия. Если сила приложена к объекту окружающей среды и точка ее приложения смещена в направлении силы, энергия передается извне объекту, и наоборот. Когда вы растягиваете пружину за ее концы, вы совершаете работу над пружиной. Работа, которую вы проделали, превратилась в потенциальную энергию пружины. Если вы отпустите один конец пружины, то она быстро сократится, и ее потенциальная энергия преобразуется в кинетическую энергию. Мы покажем, что в термодинамике есть и другие формы работы, не только механические.

В замкнутой системе внутренняя энергия объекта может увеличиваться двумя способами. Система может получать тепло, или над ней может быть проделана работа. Если она теряет тепло или производит работу, то внутренняя энергия уменьшается. В открытой системе, где объект может обмениваться материей и энергией с окружающей средой, его внутренняя энергия также может изменяться посредством добавления или удаления атомов. Если в систему добавляется атом конкретного элемента, при отсутствии одновременной передачи тепла или работы внутренняя энергия увеличивается на величину, называемую химическим потенциалом элемента. Химические потенциалы являются интенсивными переменными, такими как температура и давление, и мы увидим, что они играют центральную роль в равновесии изолированных, замкнутых и открытых многокомпонентных систем.

За исключением крайне низких температур, равновесное состояние системы определяется не только минимизацией внутренней энергии. Например, когда твердое тело плавится, его внутренняя энергия увеличивается, потому что оно поглощает скрытую теплоту, но плавление – это изменение фазы, ведущее к новому равновесному состоянию. Другим важным параметром системы является *энтропия*. В классической термодинамике энтропия определяется несколько абстрактно и связана со свойствами тепловых двигателей, на которых мы не будем здесь останавливаться. В следующем разделе представим энтропию в физических терминах.

⁷ В следующем разделе мы увидим, что существует ограничение на преобразование тепла в работу. Более точное утверждение состоит в том, что свободная энергия – это способность выполнять работу при определенных условиях. Свободная энергия описана в разделе 1.7.

1.5. Второй закон термодинамики

1.5.1. Необратимость и производство энтропии

Допустим, что мы смотрим кино о том, как мужчина ныряет с высоты в десять метров в высокий теплоизолированный резервуар, содержащий 100 кубометров воды. Раздается всплеск, когда тело ныряльщика вытесняет воду. Вода не уходит, потому что стенки бака высокие. Волны создаются и отражаются от стен. Наконец, мужчина выныривает и плывет, волнение стихает, оставляя ровную поверхность воды, и все брызги воды стекают обратно в бассейн.

Мы сразу поймем, если фильм воспроизвести в обратном направлении, потому что увидим невозможную последовательность событий. При обратном воспроизведении человек, стартовав из неподвижного положения в совершенно неподвижной воде в резервуаре, выходит совершенно сухим и летит по воздуху с достаточной скоростью, чтобы достичь исходного положения в десяти метрах над водой. Хотя это очевидно невозможно, но не нарушает первый закон термодинамики! Потенциальная энергия человека, когда он находился на высоте десяти метров над водой, преобразуется в его кинетическую энергию, когда он падает на воду, а затем в кинетическую энергию молекул воды в резервуаре. Другими словами, вода нагревается. Согласно первому закону термодинамики, нет никаких причин, по которым тепло, сообщенное воде нырнувшим пловцом, не может быть преобразовано обратно в потенциальную энергию, для подъема пловца обратно в исходное положение в 10 м над бассейном.

Запуская фильм назад, мы видим мир, в котором движение времени было обращено вспять. Но уравнения, регулирующие движение человека и движения молекул воды, абсолютно одинаковы, если время повернуто вспять. Они отображают «симметрию разворота времени». Возврат к своему первоначальному положению над бассейном не нарушает этих уравнений движения, поскольку они не зависят от направления времени. Однако все наши инстинкты говорят нам, что это невозможно.

Но что мы упустили? В 100 кубических метрах воды находится около 10^{30} молекул. Каждая из этих молекул может находиться в любом месте 100-кубического объема бассейна. Молекулы имеют диапазон скоростей, определяемый температурой воды. Каждая молекула двигалась по определенной траектории, когда мужчина прыгнул в бассейн. Траектория ныряльщика определяется его положением и скоростью на протяжении всего промежутка времени, с момента до-

стижения им поверхности воды и до некоторого времени после того, как вода в резервуаре вокруг него успокоилась. Чтобы обратить движения ныряльщика вспять, каждая молекула воды в бассейне должна повторить свою траекторию, но в обратном направлении. Это возможно, но это только одна из очень многих траекторий, по которым каждая молекула может двигаться. Общее количество возможных траекторий всех 10^{30} молекул – огромное количество, но оно не бесконечно. Обращение времени вспять не нарушило бы закон сохранения энергии, если бы все молекулы воды изменили свои траектории, что привело бы к выбросу человека из воды. Но для этого молекулы воды должны следовать одному конкретному набору из 10^{30} молекулярных траекторий из общего количества возможных траекторий намного больше 10^{30} . Вероятность того, что это произойдет, мала до степени невозможности⁸.

Здесь мы наблюдаем необратимость спонтанных или естественных процессов. Как только мы смешали свежее молоко с чаем в чашке, мы уже не разделим их. Если мы смешаем горячую и холодную воду в ванной, мы не сможем отделить горячую воду от холодной. Когда мы деформируем кусок металла, например канцелярскую скрепку, так что он приобретает новую форму, металл становится более твердым и теплым, и он не будет самопроизвольно возвращаться в свое более мягкое, недеформированное состояние. Если мы разобьем фарфоровую чашку на осколки, то, тщательно сложив осколки вместе, не восстановим первоначальное состояние чашки. Если мы разряжаем конденсатор через резистор, заряд его уменьшается и в конечном итоге достигает нуля. Тепло перетекает из областей высоких температур в области низких температур, но не возвращается обратно. Именно

⁸ Если бы было бесконечное число возможных траекторий для 10^{30} молекул, то вероятность того, что человек выйдет из воды в сухом состоянии и вернется в свое исходное положение, будет $1/\infty = 0$. Причина того, что вероятность не равна нулю, хотя и чрезвычайно мала, заключается в том, что существует нижний предел различия между двумя траекториями для их классификации как отдельных. Предел устанавливается неопределенностью отношения Гейзенберга квантовой теории. Он утверждает, что неопределенность в измерении координаты положения частицы, умноженная на неопределенность в измерении значения ее импульса, по меньшей мере равна постоянной Планка, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Это дискретизирует в 6×10^{30} -мерное пространство (каждая молекула имеет 3 координаты положения и 3 координаты импульса) молекулярных траекторий в 10^{30} клеток, каждая из которых имеет объем h^3 . Если положения и моменты данной частицы попадают в одну и ту же ячейку h^3 , они должны рассматриваться как одинаковые. Хотя величина h мала, но не равна нулю. Отсюда следует, что число возможных траекторий каждой молекулы очень велико, но оно не бесконечно. (Это причина, по которой постоянная Планка появляется в статистической механике частиц, подчиняющихся классической физике, даже если она обычно является понятием квантовой физики.)

необратимость этих процессов определяет наше ощущение направления времени. Хотя фундаментальные уравнения движения атомов и молекул симметричны относительно обращения времени, во Вселенной обратного движения не происходит.

В термодинамике степень необратимости процесса характеризуется и количественно определяется чем-то, называемым *энтропией*. Во всех необратимых процессах энтропия системы и ее окружения возрастает. Для обратимого процесса общее изменение энтропии должно быть равно нулю. Если где-то происходит отрицательное изменение энтропии, это всегда компенсируется положительным изменением энтропии. Второй закон термодинамики может быть определен эквивалентными способами следующим образом:

- *невозможен процесс, в котором единственным результатом является полное превращение тепла в работу;*
- *невозможен процесс, в котором единственным результатом является передача тепла от более холодного тела к более горячему.*

В самопроизвольном процессе система естественным образом переходит из неравновесного состояния в равновесное. Только когда система находится в равновесии, энтропия постоянна. Если система изолирована, ее энтропия является максимальной. Если бы это не было правдой, спонтанное изменение изолированной системы увеличило бы ее энтропию, и поэтому система не могла бы находиться в равновесии. Термодинамика говорит нам только о направлении изменений и конечной цели. Время, необходимое для этих изменений, не прогнозируется равновесной термодинамикой.

В обратимом процессе система проходит через непрерывную последовательность равновесных состояний. Это недостижимое требование, реально осуществить которое можно, только поддерживая систему очень близкой к равновесию. Такой процесс может быть точно обращен, если он пойдет в обратном направлении лишь очень малой степени. Процесс должен выполняться очень медленно, чтобы позволить всей системе восстанавливаться в равновесии после каждого чрезвычайно небольшого изменения. Изменение энтропии, связанное с обратимым процессом, равно нулю, поскольку система проходит через последовательность только равновесных состояний.

Изменение энтропии объекта, который подвергается изменению состояния равновесия, такому как фазовое изменение или изменение температуры, не зависит от того, происходит это изменение обрати-

мо или необратимо. Это происходит потому, что энтропия объекта однозначно задается переменными, которые определяют состояние его равновесия, такими как температура, давление и химические потенциалы. В состоянии равновесия изменение энтропии зависит только от начального и конечного состояний объекта, а не от того, как он меняется от начального до конечного равновесного состояний. Это свойство энтропии делает ее функцией состояния. Любое свойство системы, однозначно определяемое ее состоянием равновесия, называется функцией состояния. Внутренняя энергия является еще одним примером функции состояния.

При обратимом изменении состояния изменение энтропии окружения является обратным по отношению к изменению состояния объекта. В этом случае изменение полной энтропии равно нулю. При необратимом изменении состояния системы сумма изменений энтропии в объекте и его окружении всегда больше нуля на величину, возрастающую со степенью необратимости. Но во всех случаях изменение энтропии объекта, претерпевающего изменение состояния, одинаково, независимо от степени необратимости изменения.

Если малое количество теплоты δq передается объекту обратимо, то увеличение энтропии объекта определяется выражением $\delta q/T$, где T – температура объекта. В этом определении δq вообще должно быть мало, потому что в противном случае температура объекта изменится после добавления δq . Но если передаваемое тепло является скрытой теплотой, связанной с фазовым переходом, то δq может быть всей скрытой теплотой, поскольку температура T постоянна во время фазового перехода. Если объект теряет тепло, δq отрицательна и энтропия объекта уменьшается.

Поскольку внутренняя энергия объекта является функцией состояния, она изменяется на одну и ту же величину при изменении состояния, независимо от того, происходит ли это изменение обратимо или необратимо. В общем, изменение состояния включает в себя как добавление или удаление тепла, так и работу, совершаемую над объектом или самим объектом⁹. Только сумма этих двух вкладов в изменение внутренней энергии не зависит от того, происходит это изменение обратимо или необратимо. Это означает, что в целом при-

⁹ Интересным исключением из этого утверждения является расширение Джоуля: идеальный газ занимает половину сосуда и отделен от вакуума в другой половине съемной перегородкой. Весь контейнер теплоизолирован. Перегородка убирается, и газ быстро занимает всю емкость. Никакая теплота не входит и не выходит из газа, и газ не совершает никакой работы. Его внутренняя энергия и температура остаются прежними. Однако, как мы увидим в следующем разделе, его энтропия увеличивается, потому что он занимает вдвое больший объем.

ток или потеря тепла, а также работа, совершаемая объектом или над ним, не являются функциями состояния.

Предположим, у нас есть изолированная система, в которой температура локально неодинакова. Если небольшое количество тепла δq покидает локальную область с температурой T_1 , энтропия области изменяется на $-\delta q/T_1$. Если количество теплоты δq передается в области, где температура равна T_2 , ее энтропия изменяется на $+\delta q/T_2$. Изменение полной энтропии системы равно $\delta q/T_2 - \delta q/T_1$. Второй закон термодинамики гласит, что для самопроизвольного протекания этого процесса полное изменение энтропии должно быть положительным.

Это верно при условии, что $T_1 > T_2$. Другими словами, тепло самопроизвольно перетекает только из областей с более высокой температурой в области с более низкой температурой, что согласуется с нашим опытом. Состояние максимальной энтропии – это когда температура постоянна во всей системе. Мы признаем, что это условие теплового равновесия в изолированной системе.

Второй закон термодинамики декларирует, что в теплоте есть нечто уникальное. Довольно легко преобразовать потенциальную энергию в электрическую и преобразовать электрическую энергию обратно в потенциальную, хотя и с некоторыми потерями из-за трения. Это то, что часто делается на гидроаккумулирующей электростанции Динорвиг (Dinorwig)¹⁰ в провинции Сноудония, Северный Уэльс. Также возможны преобразования между другими формами энергии. Но только не в случае, когда конечным продуктом является тепло. Например, когда самолет приземляется, большая часть его кинетической энергии превращается в тепло нагревания тормозных колодок. Однако это тепло нельзя использовать для отправки самолета обратно в воздух, несмотря на первый закон.

Второй закон термодинамики и наш опыт говорят нам, что после превращения энергии в теплоту невозможно превратить всю эту теплоту обратно в работу. Это часто описывается как «рассеяние» энергии. Как мы увидим в следующем разделе, статистическая механика объясняет это свойство тепла с точки зрения распределения энергии между микросостояниями системы. По мере того как энергия становится более рассеянной, она становится менее способной совершать работу, например поднять самолет в воздух.

¹⁰ <https://www.electricmountain.co.uk/Dinorwig-Power-Station>.

1.5.2. Энтропия с точки зрения микросостояний

В разделе 1.3 мы видели, что термодинамическое состояние изолированной системы выражается в терминах переменных состояния, таких как давление, объем и температура. Это макроскопические переменные, и они определяют макросостояние системы. Как мы будем обсуждать в главе 3, если бы мы могли заглянуть внутрь одного из этих макросостояний на атомном уровне, мы увидели бы атомы в постоянном движении. Если в изолированной системе есть N атомов, то с их положением связано $3N$ переменных, и еще $3N$ переменных связаны с их мгновенными скоростями¹¹. Эти $6N$ переменных составляют микросостояние системы. Каждому макросостоянию системы соответствует очень большое количество возможных микросостояний¹². Но некоторые макросостояния могут иметь намного больше микросостояний, чем другие. Например, когда кристалл плавится, жидкое состояние имеет гораздо больше микросостояний, чем кристалл, потому что атомы больше не ограничены своими средними положениями внутри кристалла.

Понятие энтропии было введено в то время, когда не все верили, что материя состоит из атомов. Его вывод в классической термодинамике включает «циклы Карно» и «тепловые двигатели», и он несколько абстрактен. Людвиг Больцман дал более физическое понимание энтропии. Больцман показал, что энтропия увеличивается с числом W микросостояний изолированной системы, учитывая, что внутренняя энергия, количество частиц каждого вида, объем и форма системы постоянны.

Если предположить, что каждое микросостояние одинаково вероятно, Больцман показал, что энтропия S пропорциональна логарифму числа W микросостояний системы:

$$S = k_B \log_e W, \quad (1.1)$$

где константа пропорциональности k_B – постоянная Больцмана, равная $1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. Постоянную Больцмана можно вычислить, если разделить универсальную газовую постоянную¹³, $R = 8,314$ Дж/(моль·К), на число Авогадро, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. При наличии энтропии, связанной

¹¹ Множители 3 возникают из-за трех пространственных измерений системы.

¹² Хотя число микросостояний очень велико, оно не бесконечно по квантово-механической причине, объясненной в сноске 5.

¹³ Газовая постоянная равна R в уравнении состояния идеального газа $PV = nRT$, где P – давление газа, измеренное в паскалях, V – его объем в кубических метрах, T – его температура в кельвинах и n – количество газа в молях.

со сменой макросостояния изолированной системы, новое макросостояние имеет большее количество микросостояний, в которых оно может существовать. Это и подразумевается при утверждении, что внутренняя энергия рассеивается на большем количестве микросостояний, когда энтропия увеличивается. Это не означает, что в любой данный момент времени внутренняя энергия распределяется между всеми существующими микросостояниями. Это означает только то, что имеется больше доступных микросостояний, из которых выбирается одно для всего макросостояния в любой данный момент времени.

Нетрудно понять, почему энтропия должна зависеть от логарифма числа микросостояний. Рассмотрим две изолированные системы A и B при одинаковой температуре. Пусть число микросостояний системы A равно W_A , а системы B равно W_B . Энтропиями отдельных систем являются $S_A = k_B \log_e W_A$ и $S_B = k_B \log_e W_B$. Предположим, что две системы приведены в термический контакт, чтобы создать единую комбинированную систему, сохраняя барьер между ними, дабы предотвратить смешивание их содержимого. Поскольку две системы A и B имеют одинаковую температуру, тепловые потоки между ними отсутствуют. При отсутствии теплового потока между ними и при отсутствии смешения их содержимого энтропия объединенной системы является такой же, как и общая энтропия отдельных систем A и B . Общая энтропия отдельных систем равна $S_A + S_B = k_B \log_e W_A + k_B \log_e W_B$. Количество микросостояний комбинированной системы составляет $W_A \times W_B$, а следовательно, ее энтропия — $k_B \log_e (W_A W_B)$. Эти выражения действительно равны друг другу, поскольку $\log_e (W_A W_B) = \log_e W_A + \log_e W_B$. Только функция логарифма обладает таким свойством.

В идеальном газе при постоянной температуре количество доступных микросостояний пропорционально объему газа, поскольку каждая газовая частица может свободно передвигаться по всему объему. Поэтому энтропия идеального газа при постоянной температуре пропорциональна логарифму занимаемого им объема. Поэтому энтропия газа при расширении Джоуля увеличивается (см. сноску 9). Напротив, атомы в твердом веществе ограничены своими соседями для перемещения в гораздо меньших объемах, чем общий объем твердого вещества. Они вибрируют относительно своих равновесных положений, и доступные им микросостояния при постоянной температуре увеличиваются с их амплитудами вибрации. Поэтому атомы в менее замкнутых, более открытых областях в данном твердом теле вносят больший вклад в общую энтропию твердого вещества, чем

атомы в более замкнутых областях. Эти идеи переносятся на экзотические материалы, такие как коллоиды, где частицы, которые хоть и малы, но много больше атомов по размеру, удерживаются в суспензии в жидкости. Обнаружено, что инертные сферы суспендированы в жидкость, но иногда возможна их кристаллизация в структурах, имеющих неплотную упаковку. Такие открытые структуры стабилизируются не потенциальной энергией, а более высокой энтропией¹⁴.

1.5.3. Конфигурационная энтропия

Энтропия изолированной системы также может увеличиваться в результате смешивания разделяемых атомов вместе. Это называется конфигурационная энтропия. В качестве простого примера рассмотрим гипотетический квадратный двумерный кристалл с квадратной решеткой, содержащий решетку ячеек размером 10×10 . Для простоты мы в этом примере будем считать атомы неподвижными. Каждый из 100 участков решетки может быть занят либо черным атомом, либо белым. Цвет обозначает либо отдельный изотоп одного и того же элемента, такого как углерод-12 и углерод-14, либо атомы двух элементов. Пусть будет 50 черных атомов и 50 белых атомов, расположенных на 100 участках. Существует «максимально разделенное» состояние, как показано на рис. 1.1a. Существует также «максимально смешанное» состояние, в котором четыре соседние ячейки вокруг каждого черного атома являются белыми и наоборот, как показано на рис. 1.1b. Рисунок 1.1c иллюстрирует конфигурацию, в которой 100 атомных участков заняты случайным образом на 50 черных и 50 белых атомов. Это удивительный факт, что есть около 10^{29} похожих случайных конфигураций из 50 черных и 50 белых атомов на этих 100 решетчатых сайтах¹⁵. Каждая из конфигураций, показанных на рис. 1.1, является микросостоянием кристалла из 100 атомов.

Если черный и белый атомы являются изотопами одного атома, потенциальные энергии всех этих конфигураций равны, потому что энергии связей между атомами независимы от числа нейтронов в каждом атомном ядре. При всех температурах вплоть до точки плавления энтропия стремится к максимуму, когда кристалл находится в неупорядоченном состоянии, поскольку все конфигурации 10^{29} являются одинаково доступными, и подавляющее большинство из них яв-

¹⁴ Mao X., Chen Q., Granick S. Nature Mater 12, 217 (2013).

¹⁵ Общее число конфигураций – биномиальный коэффициент ${}^{100}C_{50} = 100!/(50!)^2$. Количество случайных конфигураций на 6 меньше ${}^{100}C_{50}$, поскольку существует 4 конфигурации, например рис. 1.1a, и 2 конфигурации, например рис. 1.1b.

ляются неупорядоченными. В реальном кристалле со многими более чем 100 атомными участками число возможных случайных атомных конфигураций быстро увеличивается. Вот почему было так трудно разделить изотопы урана в Манхэттенском проекте по разработке атомной бомбы.

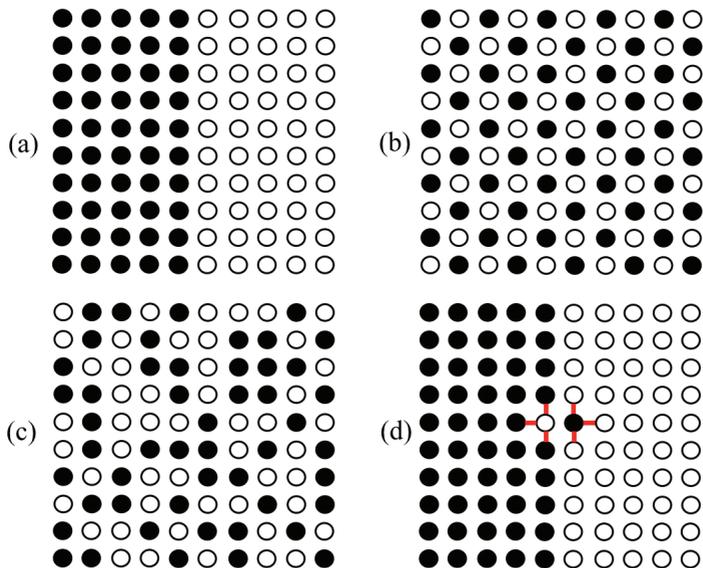


Рис. 1.1. Четыре атомные конфигурации кристаллической решетки 10×10 , с 50 «черными» атомами и 50 «белыми» атомами, занимающими 100 участков решетки: (a) наиболее разделенное состояние; (b) наиболее смешанное состояние; (c) одна из $\approx 10^{29}$ конфигураций с местами, занятыми черными и белыми атомами случайным образом; (d) атомная конфигурация, показанная на (a), с одним обменом между черными и белыми атомами на границе раздела. Обмен вводит 6 новых связей, показанных красным, между черными и белыми атомами

Предположим, что связи между атомами одного цвета имеют меньшую потенциальную энергию, чем связи между атомами разных цветов. Поэтому потенциальная энергия системы минимизируется, когда количество связей между черными и белыми атомами минимизируется. Это соответствует конфигурации, показанной на рис. 1.1a. Есть еще три конфигурации, эквивалентные рис. 1.1a, полученные вращением всего кристалла вокруг нормали к странице на 90° , 180° и 270° . Любое отклонение от конфигурации, показанной на рис. 1.1a,

требует энергии, но при отсутствии тепла в изолированной системе такие отклонения не допускаются первым законом. Затем конфигурационная энтропия $k_B \log_e 4$, потому что являются четырьмя эквивалентными конфигурациями.

Представьте, что мы быстро нагреваем систему, изображенную на рис. 1.1a, до низкой температуры, а затем изолируем ее. Новое равновесное состояние изолированной системы определяется максимизацией энтропии при несколько более высокой внутренней энергии. Обмен соседними черно-белыми атомами на границе раздела повышает потенциальную энергию системы, поскольку увеличивает число связей между атомами разного цвета на шесть, как показано на рис. 1.1d.

При условии, что в кристалле имеется достаточное количество тепла для обеспечения необходимого увеличения потенциальной энергии, локальная тепловая флуктуация дает возможность осуществить обмен. Дополнительная потенциальная энергия новых связей сопровождается уменьшением кинетической энергии системы, поддерживая постоянное значение внутренней энергии. Пара обменных атомов на границе раздела может осуществлять обмен с другими атомами без дальнейшего увеличения потенциальной энергии. Таким образом, как только происходит обмен на границе раздела, обмениваемый белый атом может занимать любой из 50 мест черного атома, показанных на рис. 1.1d. Аналогично обмениваемый черный атом может занимать любой из 50 участков белого атома. Таким образом, один обмен на интерфейсе приводит к $50 \times 50 = 2500$ новым конфигурациям, которые имеют одинаковую потенциальную энергию. Конфигурационная энтропия увеличилась в результате этого обмена на поверхности раздела.

При наличии достаточного количества тепла в системе могут иметь место дальнейшие обмены. При равновесии атомная структура системы не постоянна во времени, а проходит через все доступные состояния при данной внутренней энергии. При изменении атомной структуры изменяется и общая потенциальная энергия связей. Температура системы должна изменяться для поддержания постоянной внутренней энергии. Средняя температура упадет до величины при равновесии, которая меньше температуры системы до ее уравнивания. Дальнейшее добавление тепла в систему в конечном итоге позволит сделать доступными все конфигурации 10^{29} . Хотя состояние, показанное на рис. 1.1a, или одна из трех эквивалентных конфигураций, продолжает иметь самую низкую потенциальную энергию, она

крайне маловероятна, когда существует так много более доступных неупорядоченных конфигураций, таких как рис. 1.1с.

«Наиболее смешанная» конфигурация, показанная на рис. 11b, возникает при низких температурах, когда связи между атомами разных цветов имеют более низкую потенциальную энергию, чем связи между атомами одного цвета¹⁶. Когда кристалл нагревается, все больше атомных обменов может происходить до тех пор, пока в конечном итоге все 10^{29} случайных конфигураций станут доступными, если предположить, что он не плавится первым. Таким образом, равновесная конфигурация кристалла при высоких температурах является средней по всем 10^{29} конфигурациям, почти все из которых являются случайными. В этом состоянии, если бы атомы действительно были окрашены в черно-белый цвет, все они выглядели бы серыми на усредненной фотографии – промежуточным между черным и белым цветом.

1.5.4. Резюме раздела 1.5

Необратимость спонтанных естественных процессов указывает направление изменения времени. Такие процессы всегда связаны с увеличением энтропии в системе и ее окружении: это второй закон термодинамики. Чем больше увеличение энтропии, тем больше степень необратимости. Только обратимые процессы не создают энтропии. В изолированной системе энтропия напрямую связана с количеством микросостояний, к которым система может получить доступ с помощью внутренней энергии, имеющейся в системе. Необратимость преобразования работы в тепло вызвана рассеиванием энергии среди очень большого числа микросостояний системы. Это рассеивание иногда называют «деградацией энергии»: энергия сохраняется, когда преобразуется в тепло, но она теряет способность совершать работу.

1.6. Закрытые системы и тепловые резервуары

До сих пор мы рассматривали энтропию только изолированных систем. В замкнутой системе объект, который мы изучаем, может обме-

¹⁶ Отметим следующее: есть черные атомы в верхнем левом и нижнем правом углах и белые атомы в верхнем правом и нижнем левом углах. Существует эквивалентная конфигурация, полученная вращением кристалла на $\pm 90^\circ$ в плоскости страницы, где положения всех черных и всех белых атомов взаимозаменяются. Поэтому энтропия этой конфигурации является $k_B \log 2$.

ниваться теплом с окружающей средой, но он не может обмениваться материей. Для исследования замкнутой системы мы представляем, что объект исследования находится в тепловом контакте с большим тепловым резервуаром при постоянной температуре T_r . Роль теплового резервуара заключается в получении или отдаче тепла для поддержания объекта при постоянной температуре T_r . В процессе предполагается, что нет необратимых изменений энтропии внутри резервуара, таких как смешивание или химические реакции. Резервуар находится в состоянии внутреннего равновесия. В этих условиях, если тепловой резервуар передает небольшое количество тепла δq_{rev} объекту, он подвергается обратимому изменению состояния, и энтропия резервуара изменяется на $\delta S_{res} = \delta q_{rev} / T_r$. Если объект принимает тепло δq_{rev} обратимо, его энтропия изменяется на $+\delta q_{rev} / T_r$. Таким образом, в обратимой передаче тепла полное изменение энтропии равно нулю.

При обратимой передаче тепла δq_{rev} от резервуара к объекту внутренняя энергия объекта увеличивается на $\delta U = \delta q_{rev}$. Это связано с тем, что ни сам объект не совершает работу, ни работа не совершается над ним, если изменение состояния связано только с передачей тепла. Но предположим, такое же изменение внутренней энергии $\delta U = \delta q_{rev}$ объекта вызвано необратимым изменением его состояния, при котором над ним дополнительно к передаче тепла δq_{irrev} выполняется работа δw . Поэтому $\delta U = \delta q_{rev} = \delta q_{irrev} + \delta w$. Изменение энтропии резервуара имеет значение $\delta S_{res} = -\delta q_{irrev} / T_r$, т. к. он потерял тепло δq_{irrev} и все изменения содержания тепла в резервуаре происходят обратимо. Поскольку объект претерпел такое же изменение состояния, его изменение энтропии остается $\delta S_{obj} = \delta q_{rev} / T_r$, т. к. энтропия является функцией состояния. Поскольку изменение состояния теперь необратимо, должно быть верно, что $\delta S_{res} + \delta S_{obj} > 0$, а следовательно, $\delta q_{rev} > \delta q_{irrev}$. Разность $\delta q_{rev} - \delta q_{irrev}$ обеспечивается работой δw , выполняемой объектом за счет уменьшения тепла.

С другой стороны, если изменение состояния включает в себя передачу тепла от объекта к резервуару, больше тепла передается, если изменение состояния происходит необратимо, чем если оно происходит обратимо. Пусть δq_{rev} и δq_{irrev} – количество тепла, передаваемого от объекта к резервуару при обратимых и необратимых изменениях состояния соответственно. Изменение энтропии объекта равно $\delta S_{res} = -\delta q_{rev} / T_r$ независимо от того, происходит изменение состояния обратимо или необратимо. Изменение энтропии резервуара составляет $\delta S_{res} = +\delta q_{irrev} / T_r$. Поэтому полное изменение энтропии

равно $(\delta q_{irrev} - \delta q_{rev}) / T_r$, которое должно быть положительным. Разность $\delta q_{irrev} - \delta q_{rev}$ представляет собой работу, выполняемую объектом, за счет уменьшения количества теплоты в резервуаре.

В обоих случаях произведенная работа уменьшает количество теплоты, если изменение состояния происходит необратимо.

1.7. Свободная энергия Гельмгольца

Мы видели, что в изолированной системе равновесие получается, когда энтропия достигает максимума. Когда изолированная система эволюционирует к равновесию, то ее температура меняется. Однако удобнее иметь критерий равновесия в замкнутой системе, в которой температура поддерживается постоянной, за счет контакта с термическим резервуаром, но никакие частицы не покидают объект и не попадают в него. Тем не менее движение частиц и химические реакции внутри объекта не прекращаются, и могут появляться новые фазы. Критерий равновесия описывается свободной энергией Гельмгольца, которая является функцией внутренней энергии, энтропии и температуры и поэтому является функцией состояния.

Но не стоит воспринимать такую «свободную» энергию как ответ на проблемы мирового энергоснабжения, поскольку такого понятия, как энергия без экономических затрат, не бывает. В этом контексте употребление слова «свободная» совершенно другое. Как мы увидим, это означает максимальную энергию, доступную для работы в системе, поддерживаемой при постоянной температуре. Лучшими названиями были бы «доступная работа» или «полезная энергия», но термин «свободная энергия» прижился и стал общеупотребимым.

Свободная энергия Гельмгольца A определяется как внутренняя энергия U за вычетом температуры T , умноженной на энтропию S , таким образом: $A = U - TS$. Рассмотрим объект, погруженный в большой резервуар для тепла при температуре T_r . Позвольте объекту перейти из состояния, помеченного цифрой «1», в состояние, помеченное цифрой «2». Свободная энергия Гельмгольца объекта в состоянии 1 равна $A_1 = U_1 - T_r S_1$, а в состоянии 2 — $A_2 = U_2 - T_r S_2$. Пусть объект произведет работу, переходя из состояния 1 в состояние 2. И таким образом, $U_2 - U_1 = q - w$. Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния, U_2 и U_1 не зависят от степени необратимости изменения состояния. Однако q и w зависят от степени необратимости. q и w одинаковы только при обратимом процессе.

Если изменение состояния происходит обратимо, то в предыдущем разделе мы увидели, что q является максимумом и равен $T_r(S_2 - S_1)$.

Разница в свободных энергиях Гельмгольца тогда равна $A_2 - A_1 = -w$, что можно записать как $w = A_1 - A_2$. Но если изменение состояния происходит необратимо, мы видели в предыдущем разделе, что количество тепла q меньше, чем $T_r(S_2 - S_1)$. В этом случае $A_2 - A_1 < -w$, что может быть записано как $w < A_1 - A_2$. Таким образом, изменение свободной энергии Гельмгольца между двумя состояниями является максимальным объемом работы, доступным при переходе. Максимум достигается, когда изменение состояния происходит обратимо.

Возвращаясь к изменению свободной энергии Гельмгольца $A_2 - A_1 < -w$, мы видим, что $A_2 - A_1 < 0$ в спонтанном изменении состояния, если нет проделанной работы w . Отсюда следует, что свободная энергия Гельмгольца эволюционирует к минимальному значению в замкнутой системе, где температура поддерживается постоянной, и она удерживается в жестком контейнере, так что никакая работа не выполняется объектом или на нем. Минимизация свободной энергии Гельмгольца является критерием равновесия системы в этих условиях.

1.8. Свободная энергия Гиббса

Наконец, мы пришли к одной из самых полезных термодинамических понятий в материаловедении (и химии). В предыдущем разделе мы видели, что минимизация свободной энергии Гельмгольца является критерием равновесия в объекте, удерживаемом при постоянной температуре, при условии что поверхности объекта ограничены таким образом, что никакая работа не может быть выполнена объектом или на нем. Если объект стремится расшириться по мере приближения к состоянию равновесия, расширение подавляется наложенными на него ограничениями, и давление в объекте повышается. В материаловедении мы обычно занимаемся материалами при постоянном давлении, обеспечиваемом атмосферой Земли 101 кПа на уровне моря. На термодинамическую стабильность большинства твердых веществ это давление влияет слабо. Но при использовании жидкостей и газов, находящихся при постоянном давлении и при постоянной температуре, важно иметь критерий равновесия в системах. Иногда при деформации металлов и сплавов могут создаваться высокие давления, достаточные для стабилизации фаз, нестабильных при атмосферном давлении. В науках о Земле нам интересно узнать, какие фазы минералов стабильны в диапазоне давлений и температур, которые могут существовать в литосфере. Минимизация свободной энергии Гиббса является критерием равновесия в системе, подерживаемой при постоянной температуре и постоянном давлении.

Свободная энергия Гиббса G определяется как свободная энергия Гельмгольца $U - TS$, к которому добавлено произведение давления P на объем V , таким образом: $G = U - TS + PV$. Поскольку T, P и V являются переменными состояния, а U и S являются функциями состояния, свободная энергия Гиббса является функцией состояния.

Рассмотрим изменение свободной энергии Гиббса объекта из состояния, помеченного как первое «1», в состояние, помеченное как второе «2», при постоянном давлении P и постоянной температуре T . Тогда $G_2 = U_2 - TS_2 + PV_2$ и $G_1 = U_1 - TS_1 + PV_1$. Как и в предыдущем разделе, можно записать $U_2 - U_1 = q - w$, что не зависит от того, происходит ли изменение состояния обратимо или необратимо. Так как $q \leq T(S_2 - S_1)$, мы имеем $G_2 - G_1 \leq -w + P(V_2 - V_1)$. Выражение $P(V_2 - V_1)$ — это механическая работа, сделанная объектом против приложенного давления P при изменении объема объекта с V_1 на V_2 , и она включена в w . Как увидим в следующем разделе, химические формы работы, которые могут происходить внутри объекта, также могут быть учтены, но не обязательно способствуют изменению объема. Для учета этих других форм работы мы пишем $w = w_c + P(V_2 - V_1)$, где w_c связан с условиями химической работы. И таким образом, работа $w_c \leq G_1 - G_2$. В процессе, в котором температура и давление поддерживаются постоянными во всей системе, работа, выполняемая химическими процессами в объекте, меньше или равна уменьшению свободной энергии Гиббса. При отсутствии химических изменений в объекте $G_2 - G_1$ меньше 0.

Критерием равновесия системы, удерживаемой при постоянной температуре и постоянном давлении, выступает минимум свободной энергии Гиббса. Это типичные условия, при которых обычно проводятся эксперименты на материалах, поэтому свободная энергия Гиббса является основным фактором для фазового равновесия в материалах.

1.9. Химические потенциалы

В изолированной системе внутренняя энергия постоянна, над системой не производится механическая работа, она ее тоже не производит, и тепло не поступает в систему и не выходит из нее. Но это не означает, что энтропия изолированной системы не может измениться. Например, может быть увеличение конфигурационной энтропии в результате смешивания компонентов, или могут происходить фазовые превращения, производящие тепло. Другим примером изменения энтропии в изолированной системе является расширение в пустоту в примере Джоуля, описанное в сноске 9.

В однородном материале внутренняя энергия, свободная энергия Гельмгольца и свободная энергия Гиббса являются экстенсивными величинами. Поэтому они должны зависеть от количества частиц каждого вещества, присутствующего в системе. Если при постоянной температуре, давлении и постоянном числе всех других компонентов число частиц n_i – частиц компонента i – изменяется на малую величину δn_i , то изменится и δG свободной энергии Гиббса, а связь между этими величинами является химическим потенциалом $\mu_i \delta n_i$. Это наиболее практичное определение химического потенциала для компонента i . Химический потенциал является интенсивным свойством системы, таким как температура и давление. Различия в температуре приводят к переносу тепла. Различия в изменении объема меняют давление. Различия в химическом потенциале вызывают перенос частиц. При равновесии температура, давление и химический потенциал каждого компонента являются постоянными во всей системе¹⁷.

Рассмотрим однокомпонентное вещество в равновесии с его паром, например воду. При заданных температуре и давлении давление пара определяется равенством химического потенциала молекул воды в паровой фазе и в жидкой фазе. Если молекулы воды выводятся из пара, химический потенциал в паровой фазе становится меньше, чем в жидкой фазе. И тогда вода испаряется для восстановления равновесия. В многокомпонентном материале химическим потенциалом каждого компонента можно манипулировать путем изменения давления компонента в газе, с которым материал находится в равновесии. Изменения во многих порядках величины давления компонента в газовой фазе могут быть достигнуты путем помещения исследуемого вещества материала в герметичный сосуд с другим материалом, где химический потенциал компонента сильно отличается. Например, помещая оксид металла в герметичный сосуд с другим материалом с более отрицательным химическим потенциалом относительно кислорода (что означает более сильное сродство к кислороду), оксид металла может быть восстановлен до металла.

Рассмотрим материал, содержащий k компонентов в термодинамическом равновесии с его паром. Предположим, что компоненты атомарные, а не молекулярные. Пусть число атомов компонента j в материале равно n_j . Атомная концентрация компонента j в материале тогда составляет $c_j = n_j / N$, где N – общее число атомов в материале. Если при постоянной температуре и давлении за счет конденсации

¹⁷ При определении равновесия необходимо учитывать внешние поля, такие как поля напряжений или магнитные поля в магнитном материале.

материал обратимо растёт за счёт добавления атомов ΔN из пара, увеличение числа атомов компонента j является $c_j \Delta N$. Для поддержания равновесия в системе химический потенциал каждого компонента остается постоянным во время процесса аккреции. Изменение свободной энергии Гиббса материала тогда равно $\Delta G = (\mu_1 c_1 + \mu_2 c_2 + \dots + \mu_k c_k) \Delta N$. Продолжая процесс конденсации, мы выводим свободную энергию на один атом g в материале $g = \mu_1 c_1 + \mu_2 c_2 + \dots + \mu_k c_k$. Таким образом, мы получили явную зависимость свободной энергии Гиббса материала от химического состава.

Давайте повторим вывод, но для внутренней энергии. Рассмотрим обратимый рост материала, содержащего k компонентов, путем аккреции небольшого числа δn_j атомов каждого компонента j таким образом, чтобы состав материала был постоянным. Температура T , давление P и химические потенциалы $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_k$ постоянны во всей системе. Из определения $\delta S = \delta q / T$ изменения энтропии δS , связанного с изменением тепла δq , изменение тепла материала составляет $T \delta S$. Механической работой, выполняемой материалом, является $P \delta V$, где δV – малое изменение объема материала. Изменение внутренней энергии материала, связанное с увеличением количества атомов каждого компонента, составляет $(\mu_1 \delta n_1 + \mu_2 \delta n_2 + \dots + \mu_k \delta n_k)$. Поэтому изменение внутренней энергии материала составляет

$$\delta U = T \delta S - P \delta V + \mu_1 \delta n_1 + \mu_2 \delta n_2 + \dots + \mu_k \delta n_k. \quad (1.2)$$

Это уравнение называется объединенными первым и вторым законами термодинамики. Из него следует, что изменение внутренней энергии при постоянной энтропии и объеме, когда число атомов компонента j изменяется на δn_j , составляет $\mu_j \delta n_j$. Это альтернативное, но не очень практичное определение химического потенциала. Более важным моментом является то, что термины после $T \delta S$ представляют работу. Термин $(\mu_1 \delta n_1 + \mu_2 \delta n_2 + \dots + \mu_k \delta n_k)$ «химическая работа» соответствует термину w_c в предыдущем разделе.

1.10. Уравнение Гиббса–Дюгема

Продолжая процесс аккреции, который описывается уравнением 1.2, приходим к выводу, что внутренняя энергия U равна $TS - PV + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_k n_k$. Это уравнение следует из того, что энтропия, объем и количество атомов каждого вида являются экстенсивными переменными, тогда как температура, давление и химические потенциалы являются постоянными. Рассмотрим изменение внутренней энергии, если температура, давление и химические потенциалы из-

меняются незначительно в дополнение к небольшим изменениям в энтропии, объеме и количестве атомов каждого компонента. Получаем следующее уравнение¹⁸:

$$\delta U = T\delta S - P\delta V + \mu_1\delta n_1 + \mu_2\delta n_2 + \dots + \mu_k\delta n_k + [S\delta T - V\delta P + n_1\delta\mu_1 + n_1\delta\mu_1 + \dots + n_k\delta\mu_k].$$

Сравнивая этот вывод с уравнением 1.2, мы видим, что термин в квадратных скобках должен быть равен нулю, то есть

$$S\delta T - V\delta P + n_1\delta\mu_1 + n_1\delta\mu_1 + \dots + n_k\delta\mu_k = 0. \quad (1.3)$$

Это отношение называется уравнением Гиббса–Дюгема. В нем говорится, что при равновесных изменениях температуры давление и химические потенциалы не являются независимыми. Существует уравнение Гиббса–Дюгема для каждой фазы, присутствующей в системе при равновесии.

1.11. Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса является центральным для построения фазовых диаграмм, которые я описываю в следующей главе. Рассмотрим две фазы α и β , состоящие из одного и того же одиночного компонента κ . Например, это могут быть жидкая вода и лед. Пусть фаза α находится при температуре T_α и давлении P_α . Химический потенциал компонента κ определяет фазу α : $\mu_\kappa^{(\alpha)} = \mu_\kappa^{(\alpha)}(T_\alpha, P_\alpha)$. Пусть фаза β находится при температуре T_β и давлении P_β . Химический потенциал компонента κ в фазе β определяют так: $\mu_\kappa^{(\beta)} = \mu_\kappa^{(\beta)}(T_\beta, P_\beta)$. Если две фазы должны сосуществовать в равновесии, то должны выполняться условия: $T_\alpha = T_\beta$, $P_\alpha = P_\beta$ и $\mu_\kappa^{(\alpha)} = \mu_\kappa^{(\beta)}$. Поэтому существует три уравнения, связывающих четыре переменные T_α , P_α , T_β и P_β . И тогда остается 1 степень свободы (потому что $4 - 3 = 1$). Это означает, что существует только одна переменная состояния, которая может изменяться независимо. Но после фиксации термодинамическое состояние системы, содержащей две фазы α и β в равновесии, полностью определяется. Например, при

¹⁸ Рассмотрим изменение $\delta(xy)$ величины xy , если x изменяется на $x + \delta x$ и y изменяется на $y + \delta y$, где $\delta x/x \ll 1$ и $\delta y/y \ll 1$. Тогда $\delta(xy) = (x + \delta x)(y + \delta y) - xy$. Умножая термины в скобках, мы находим, что $\delta(xy)$ представляет собой $(xy + x\delta y + y\delta x + \delta x\delta y) - xy = x\delta y + y\delta x + \delta x\delta y$. Поэтому дробное изменение $\delta(xy)/(xy)$ равно $\delta x/x + \delta y/y + (\delta x/x) \times (\delta y/y)$. Поскольку два первых слагаемых много меньше 1, третье слагаемое еще меньше. Им можно пренебречь. Поэтому очень хорошее приближение $\delta(xy)/(xy)$ равно $\delta x/x + \delta y/y$. Умножив обе стороны на xy , получим $\delta(xy) = x\delta y + y\delta x$. Поскольку δx и δy стремятся к нулю, это уравнение становится точным. Оно использовалось для получения δU . Например, изменение TS равно $\delta(TS) = T\delta S + S\delta T$.

нормальном атмосферном давлении 101 кПа температура, при которой лед и вода находятся в равновесии, равна 0 °С. Но при давлении 209,9 МПа температура плавления льда меняется на 21,9 °С.

При наличии трех фаз одного компонента в равновесии температура и давление каждой фазы составляют шесть переменных. При равновесии существуют два уравнения, относящихся к трем температурам, два уравнения, относящихся к трем давлениям, и два уравнения, относящихся к трем химическим потенциалам. Поэтому существует $6 - 6 = 0$ степеней свободы: существуют уникальная температура и давление, при которых три фазы однокомпонентной системы могут находиться в равновесии. Этот набор известен как тройная точка. В чистой воде тройная точка находится при температуре 0,01 °С и давлении 611,2 Па.

При наличии P (Phase) фаз в равновесии в многокомпонентной системе C (Component) компонентов число степеней свободы F (Freedom) задается уравнением

$$F = C + 2 - P \quad (1.4)$$

Это правило фазы Гиббса¹⁹. Число термодинамических переменных состояния равно $C + 2$, поскольку помимо температуры и давления существуют химические потенциалы фаз C .

Однако для каждой из P фаз существует отношение Гиббса–Дюгема между переменными $C + 2$. Отсюда и правило.

1.12. Заключительные замечания

Эта глава охватывает много оснований от законов термодинамики до правила фазы Гиббса. Правило фазы лежит в основе построения фазовых диаграмм температура–состав, на которые мы переходим в следующей главе. Но мы едва коснулись роли термодинамики в материаловедении. Другое из его применений, которое включает исчисление нескольких переменных, заключается в установлении часто неожиданных взаимосвязей между свойствами материалов, которые было бы трудно вывести иначе. Они особенно полезны, когда свойство, которое чрезвычайно трудно измерить экспериментально, выражается в терминах других величин, которые измеримы.

Термодинамика не связана с механизмами каких-либо изменений

¹⁹ Дэвид Гаскелл, который преподавал автору термодинамику, когда он был студентом Университета Пенсильвании, дал следующее мнемоническое правило, чтобы вспомнить правило фазы: P (позиция, фазы) + F (силы, степени свободы) = C (констель, компоненты) + 2.

фазы или с тем, сколько времени они занимают для достижения равновесного состояния. Чтобы определить скорости, с которыми материалы претерпевают фазовые изменения, и приблизиться к равновесию, мы должны рассмотреть «кинетику». На практике, поскольку материалы обычно не находятся в равновесии, кинетика столь же значима, как термодинамика при определении присутствующих фаз. Она включает изучение атомных механизмов, с помощью которых происходят изменения в материалах. Некоторые из этих механизмов мы обсудим в главе 4.

Дополнительная литература

1. *Adkins C. J.* Equilibrium thermodynamics, 3rd edition, Cambridge University Press (1987).
2. *Cottrell A. H.* An Introduction to metallurgy, 2nd edition, The Institute of Materials (1995).
3. *Denbigh K.* The principles of chemical equilibrium, Cambridge University Press (1964).
4. *Gaskell D. R. and Laughlin D. E.* Introduction to the Thermodynamics of Materials, Taylor and Francis (2018).
5. *Сивухин Д. В.* Общий курс физики: в 5 т. Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. 6-е изд., стер. М.: Физматлит, 2014.
6. *Матвеев А. Н.* Молекулярная физика. 4-е изд., стер. СПб.: Лань, 2010.
7. *Кикоин А. К., Кикоин И. К.* Молекулярная физика: учеб. пос. для студентов вузов, обучающихся по физическим, техническим и педагогическим направлениям. 4-е изд., стер. СПб.: Лань, 2008.
8. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.