

*Посвящается памяти моих родителей
Питера и Берил Саттон*

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 длины.....	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

Предисловие от издательства

Отзывы и пожелания

Мы всегда рады отзывам наших читателей. Расскажите нам, что вы думаете об этой книге – что понравилось или, может быть, не понравилось. Отзывы важны для нас, чтобы выпускать книги, которые будут для вас максимально полезны.

Вы можете написать отзыв прямо на нашем сайте www.dmkpress.com, зайдя на страницу книги, и оставить комментарий в разделе «Отзывы и рецензии». Также можно послать письмо главному редактору по адресу dmkpress@gmail.com, при этом напишите название книги в теме письма.

Если есть тема, в которой вы квалифицированы, и вы заинтересованы в написании новой книги, заполните форму на нашем сайте по адресу http://dmkpress.com/authors/publish_book/ или напишите в издательство по адресу dmkpress@gmail.com.

Список опечаток

Хотя мы приняли все возможные меры для того, чтобы удостовериться в качестве наших текстов, ошибки все равно случаются. Если вы найдете ошибку в одной из наших книг – возможно, ошибку в тексте или в коде, – мы будем очень благодарны, если вы сообщите нам о ней. Сделав это, вы избавите других читателей от расстройств и поможете нам улучшить последующие версии этой книги.

Если вы найдете какие-либо ошибки в коде, пожалуйста, сообщите о них главному редактору по адресу dmkpress@gmail.com, и мы исправим это в следующих тиражах.

Нарушение авторских прав

Пиратство в интернете по-прежнему остается насущной проблемой. Издательство «ДМК Пресс» очень серьезно относится к вопросам защиты авторских прав и лицензирования. Если вы столкнетесь в интернете с незаконно выполненной копией любой нашей книги, пожалуйста, сообщите нам адрес копии или веб-сайта, чтобы мы могли применить санкции.

Пожалуйста, свяжитесь с нами по адресу электронной почты dmkpress@gmail.com со ссылкой на подозрительные материалы.

Мы высоко ценим любую помощь по защите наших авторов, помогающую предоставлять вам качественные материалы.

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 сожмется, 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>.

Конец ознакомительного фрагмента.

Приобрести книгу можно

в интернет-магазине

«Электронный универс»

e-Univers.ru