

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.12+536.7

ТЕРМОДИНАМИКА И ДЕФОРМИРОВАННЫЕ
СОСТОЯНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

© 2020 г. Ю. К. Товбин^{а,*}

^аРоссийская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru, tovbin@nijfi.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Проведен анализ описания деформированных твердых фаз в термодинамике с позиции концепции о фазовом расслоении, которая опирается на известный результат Гиббса – полное равновесие системы представляет собой обязательное одновременное выполнение трех частных равновесий механического, теплового и химического, поэтому необходим учет времен релаксаций установления этих частных равновесий. Показано, что основные положения равновесной термодинамики и механики сплошных сред взаимно исключают друг друга. Рассмотрена микроскопическая теория описания внутренних и внешних деформаций дефектных однокомпонентных и многокомпонентных систем. Установлено, что существование внутренних деформаций твердых тел связано с заторможенностью перемешивания компонентов по пространству системы. Показано, что концепции межфазного равновесия и учета времен релаксаций позволяют сформулировать отличия в трактовках основных понятий для деформированных и недеформированных тел, ориентируясь только на характер распределения масс без использования конкретных модельных/микроскопических представлений о твердых телах.

Ключевые слова: термодинамика, механика сплошных сред, деформированные состояния, фаза, времена релаксации, микроскопическая теория

DOI: 10.31857/S004445372001032X

Раздел “Фундаментальные уравнения для твердых тел” в термодинамике Гиббса [1] предшествует рассмотрению теории капиллярности (включающей в себя гетерогенные системы с поверхностями и поверхностными явлениями). Гиббс впервые включил механику твердых тел в термодинамику, и позже их взаимосвязь не менялась [1], что фактически подразумевало, что их методы описания вещества полностью совместны. По Гиббсу, “тело является деформированным, если изменено относительное положение его частей. Под состоянием деформации понимается состояние тела касательно относительного положения его частей. В равновесии рассматривались твердые тела только в том случае, когда их состояние деформации, определяемое давлением, имеет одно и то же значение для всех направлений вблизи любой точки тела” [1]. Деформированные системы следует рассматривать как обобщение термодинамических равновесных состояний, относящихся к системам без нагрузки [1, 2], так как для них состояние деформации может быть анизотропным.

Цель данной работы – проанализировать основные положения механики и ее связь с термо-

динамикой при описании объемных деформированных состояний твердых тел, а также возможность их согласования с молекулярно-кинетической теорией [3, 4]. Последние результаты микроскопической теории [3, 4] показали ошибочность использования механики при описании малых систем и расчета поверхностного натяжения, в том числе и при выводе уравнения Кельвина.

Объемные состояния твердых тел анализируются в предположениях о фазовом равновесии в гетерогенных системах, предложенном Гиббсом [1] (главный способ описания неоднородных систем на макроскопическом уровне) и о необходимости учета реальных значений времен релаксаций процессов переноса импульса и массы в конденсированных фазах, выявленной при анализе свойств малых систем [4].

Анализ фазового равновесия опирается на известный результат Гиббса, согласно которому, при полном равновесии системы обязательно одновременно выполняются три частных равновесия: механическое, теплового и химического [1]. Эти три типа равновесия имеют разные времена релаксации, поэтому полное равновесие соответ-

ствует временам τ , превышающим максимальное время установления частного равновесия, $\tau \gg \max(\tau_{imp}, \tau_{tem}, \tau_{mass})$. Экспериментальные данные указывают на строгое следующее соответствие: $\tau_{imp} < \tau_{tem} < \tau_{mass}$ для газа, которое переходит в сильные неравенства для жидкости и твердого тела: $\tau_{imp} \ll \tau_{tem} \ll \tau_{mass}$ [5, 6]. Поэтому при полном равновесии времена $\tau \gg \tau_{mass}$. Эти соотношения означают, что в любой момент времени и для любых начальных состояний наиболее быстро происходит релаксация импульса, а наиболее медленно — релаксация массы в пространстве системы, т.е. в ходе релаксации массы в любой момент времени при текущих локальных распределениях масс устанавливается локальное распределение давления.

Необходимость учета времен релаксаций процессов переноса разных свойств имеет принципиальное значение для обоснования использования понятия о термодинамических функциях плотных фаз. Их поведение определяется, в основном, сильным вкладом потенциального взаимодействия во внутреннюю энергию системы E . (Кроме него во внутреннюю энергию дают вклад кинетические энергии разных типов движений молекул.) Переход к концепции межфазного равновесия и учету времен релаксаций позволяет сформулировать отличия в трактовках ключевых понятий для деформированных и недеформированных тел, ориентируясь только на характер распределения масс.

МЕХАНИКА СПЛОШНЫХ СРЕД (МСС) И ТЕРМОДИНАМИКА [1, 2]

Напомним основные положения МСС и ее связь с термодинамикой, при этом везде ниже будет рассматриваться однородный по своим свойствам макроскопический элементарный объем dV .

А. В исходном недеформированном теле расположение молекул отвечает его тепловому равновесию. При этом все его части находятся в механическом равновесии друг с другом. При деформировании тела расположение молекул меняется, и тело выводится из состояния исходного равновесия. При деформировании тела в нем возникают силы, стремящиеся вернуть его в первоначальное состояние равновесия. Эти внутренние силы, возникающие при его деформировании, называются внутренними напряжениями. Если тело не деформировано, то внутренние напряжения отсутствуют.

Б. Считается, что деформированные системы следует рассматривать как обобщение термодинамических равновесных состояний, относящихся к системам без нагрузки [1, 2]. Суть обобщения заключается в том, что локальные деформации в

равновесных телах изотропны, тогда как в общем случае они могут анизотропными.

В. Силы, действующие со всех сторон на элемент объема тела dV , проявляются через его поверхность. Равнодействующая от всех внутренних напряжений в направлении оси i записывается как $\int F_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \sigma_{ik} df_k$, где величина

σ_{ik} называется тензором напряжений, она — i -я компонента силы, действующей на единичный элемент поверхности df , перпендикулярная к оси x_k . На поверхности при всестороннем сжатии $\sigma_{ik} = -P\delta_{ik}$, где $P = F/S$ — давление, направленное по нормали вглубь объема тела, F — внешняя сила, действующая на элемент площади S . В равновесии силы внутренних напряжений F_i должны взаимно компенсироваться в каждом элементе объема тела dV , т.е. должно быть $F_i = 0$. Уравнения равновесия деформированного тела в отсутствие внешних полей имеют вид: $\partial \sigma_{ik} / \partial x_k = 0$. Для любой поверхности $\sigma_{ik} n_k = -P_i$ (n_k — нормаль вдоль оси k). Внешние силы входят в граничные условия к уравнениям равновесия.

Г. Снятие нагрузки должно восстановить первоначальное состояние твердого тела, если в МСС рассматриваются только упругие деформации. Иначе это будет случай пластической деформации, при которой начинаются необратимые изменения системы под нагрузкой.

Д. Принимается условие, что “процесс деформирования совершается настолько медленно, что в каждый момент времени в теле успевают установиться состояние термодинамического равновесия, соответствующее тем внешним условиям, в которых тело в данный момент находится (фактически это условие почти всегда выполняется). Тогда процесс будет термодинамически обратимым” [2].

Е. Термодинамика вводится в МСС через работу по изменению тензора деформации u_{ik} в виде $\delta R = -\sigma_{ik} \delta u_{ik}$. Основное термодинамическое соотношение для деформируемых тел записывается как $dE = TdS - dR = dE = TdS + \sigma_{ik} du_{ik}$, вместо аналогичного соотношения в термодинамике: $dE = TdS - pdV$. Для деформированного тела свободная энергия F и термодинамический потенциал Гиббса G определяются как

$F = E - TS$ и $G = E - TS - \sigma_{ik} u_{ik} = F - \sigma_{ik} u_{ik}$, и их изменения записываются в виде

$$dF = -SdT + \sigma_{ik} du_{ik}, \quad dG = -SdT - u_{ik} d\sigma_{ik}. \quad (1)$$

Приведенное выражение для потенциала G — обобщение обычного выражения в термодинамике: $G = E - TS + pV$. Компоненты тензора напряжений можно получить, дифференцируя E или F по компонентам тензора деформации соответ-

ственно при постоянной энтропии S или температуре T :

$$\sigma_{ik} = (\partial E / \partial u_{ik})_S = (\partial F / \partial u_{ik})_T. \quad (2)$$

Ж. Выражение для свободной энергии тела F как функции от тензора деформации получается разложением в ряд по степеням малости деформаций u_{ik} . Ограничимся изотропными телами и будем считать недеформированным состояние тела в отсутствие внешних сил при той же температуре. Тогда при $u_{ik} = 0$ должны отсутствовать также и внутренние напряжения, т.е. должно быть $\sigma_{ik} = 0$. Поэтому, в силу условия (2), в разложении F по степеням u_{ik} должны отсутствовать линейные члены. С точностью до членов второго порядка получается выражение для свободной энергии деформированного изотропного тела:

$$F = F_0 + \lambda u_{ii}^2 / 2 + \mu u_{ik}^2, \quad (3)$$

где величины λ и μ называют коэффициентами Ламэ.

3. Постоянный член F_0 – свободная энергия недеформированного тела – обычно опускают из рассмотрения, подразумевая под F одну только свободную энергию деформации или, как говорят, упругую свободную энергию. Тогда вместо (3) используют запись

$$F_{\text{упр}} = \mu(u_{ik} - \delta_{ik}u_{ll}/3)^2 + Ku_{ll}^2/2, \quad (4)$$

где величины K и μ называют соответственно модулем всестороннего сжатия и модулем сдвига; K связано с коэффициентами Ламэ соотношением: $K = \lambda + 2\mu/3$.

ОПИСАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В нашу задачу не входит изложение микроскопической теории, поэтому ограничимся краткими сведениями для изложения идеи об описании внутренних деформаций. Внешние деформации описываются в рамках обычной или феноменологической теории упругости, указанной выше. Внутренние деформации описывают как в рамках традиционных моделей, вводя известные из физики дефекты и аппроксимируя их моделями механики [7, 8], или на базе микроскопической теории металлофизики [8–11], основанной на потенциальных функциях взаимодействия между всеми компонентами сплава. Микроскопическая версия теории разработана для смесей произвольных концентраций и широкого спектра дефектности твердых тел. Она подробно описана в [4, 12–15]. Микроскопическое описание свойств осуществляется через локальные плотности атомов θ_q^i сорта i , находящихся в узлах типа q , и их парных функций распределений (ФР) θ_{qp}^{ij} , харак-

теризующих нахождение пар частиц ij на узлах типа qp . Типы узлов q и p относятся к локальным неоднородностям (подрешеткам для сложных кристаллографических ячеек в объемной фазе, или для узлов переходной области на границе раздела фаз).

Для наглядности изложения идеи обсудим объемную фазу, содержащую s_c – число компонентов, (для нее у функций θ_q^i и θ_{qp}^{ij} опущены нижние индексы) и проиллюстрируем суть уравнений на примере свободной энергии системы Гельмгольца $F = E - TS$, где E – энергия и S – энтропия системы, которые выражаются через указанные функции в квазихимическом приближении (КХП) как [4, 16]

$$E = M \sum_{i=1}^{s_c} \left[\theta_i k_B T \ln(a_i) + \frac{z}{2} \sum_{j=1}^{s_c} \varepsilon_{ij} \theta_{ij} \right],$$

$$S = -M k_B \sum_{i=A}^s \left\{ \theta_i \ln(\theta_i) + \right. \quad (5)$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{j=A}^s [\theta_{ij} \ln \theta_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \right\},$$

где M – число узлов системы; $s = s_c + 1$ – число состояний занятости любого узла, содержащего атом сорта i и вакансию V ; z – число ближайших соседей; ε_{ij} – параметр взаимодействия, k_B – константа Больцмана, a_i – статсумма атома сорта i .

Точно такие же выражения для внутренней энергии и энтропии получаются в микроскопической теории, когда они выражаются через неравновесные функции распределения (ФР) $\theta_q^i(t)$ и $\theta_{qp}^{ij}(t)$, где t – время. Эволюция неравновесных функций описывается кинетическими уравнениями для этих двух типов функций [4, 13–15]. Это позволяет в каждый момент времени иметь выражение для неравновесного аналога свободной энергии $F(t)$, который зависит от времени. Если система переходит в равновесное состояние (на больших временах $t \rightarrow \infty$), то функции $\theta_q^i(t)$ и $\theta_{qp}^{ij}(t)$ переходят в свои равновесные значения $\theta_q^i(e)$ и $\theta_{qp}^{ij}(e)$, и соответственно функция $F(t)$ переходит в равновесную характеристику $F(e)$. Таким образом, расчет всех характеристик системы через ФР осуществляется одинаково, и все различие связано со способом расчета θ_f^i и θ_{fg}^{ij} как функций времени или в равновесном состоянии.

Микроскопическая теория накладывает ограничения на допустимые виды аппроксимаций, связывающие функции $\theta_q^i(t)$ и $\theta_{qp}^{ij}(t)$. Это приводит к требованию, чтобы теория самосогласованно описывала скорости элементарных стадий,

входящих в кинетические уравнения, и равновесные выражения для локальных заполнений θ_q^i . Или чтобы кинетические уравнения и уравнения равновесного распределения были самосогласованными. Уравнения КХП отвечают требованию самосогласованности для любых плотностей и температур, в отличие от всех других теоретических подходов построения кинетических уравнений [13, 14]. Если использовать более грубые, чем КХП учета взаимодействия между частицами без учета эффекта корреляций (приближения среднего поля, хаотическое и метод функционала плотности), то самосогласованность описания равновесия и скоростей элементарных стадий пропадает.

Определение неравновесных термодинамических потенциалов как аналогов равновесных термодинамических потенциалов F , G , S , U представляет собой переход от равновесной теории к кинетической теории, без рассмотрения концепции неравновесной термодинамики, в которой постулируется локальное равновесие.

В общем случае состояние твердого тела может быть отлично от состояния локального равновесия, которое определяется связью между унарными и парными ФР: времена релаксации этих функций могут отличаться настолько сильно, что по иерархии времен Боголюбова следует считать временную зависимость парных ФР через временную зависимость унарных ФР [4, 17, 18]: $\theta_{(2)}(t, r_q, r_p, \theta_{(1)}(r_q, t), \theta_{(1)}(r_p, t)) = \theta_{(2)}(\theta_{(1)}(r_q, t), \theta_{(1)}(r_p, t))$, где t – время, r_q – координата атома в узле q , нижний символ в скобках указывает на тип ФР. Данная иерархия приводит к следующему выражению:

$$\partial \theta_{(2)}(\theta_{(1)}(r_q, t), \theta_{(1)}(r_p, t)) / \partial t = 0, \quad (6)$$

которое определяет понятие локальной квазиравновесности парных ФР, когда поток пар успевает подстраиваться под заданный градиент плотности на макроскопическом участке. Это приводит к тому, что в локальном равновесии связь между унарными (концентрациями) и парными ФР описывается зависимостями, не зависящими от времени.

В отсутствие локального равновесия вместо уравнения (6) необходимо использовать полные кинетические уравнения для парных ФР [16]. В этом случае парные ФР становятся такими же динамическими переменными, как и концентрации, и имеют свои времена релаксации τ_{mas} (пары). Соотношения для времен релаксаций, указанные во введении, следует обобщить, учитывая иерархию времен Боголюбова $\tau_{mas}(\text{пары}) \ll \tau_{mass}$, в виде [4]:

$$t_{imp} \ll t_{tem} \ll t_{mas}(\text{пары}) \ll t_{mass}. \quad (7)$$

Поэтому в ходе сильнонеравновесного процесса переноса массы практически невозможно реализовать возврат к исходному состоянию за счет снятия любого внешнего возмущения (температурного или механического), если только не было достигнуто состояние локального полного равновесия $\tau \gg \max(\tau_{mass})$. Это приводит к появлению эффекта гистерезиса для парной ФР.

Данное соотношение $\tau_{mas}(\text{пары}) \ll \tau_{mass}$ наглядно иллюстрирует качественное различие между жидкими и твердыми системами: для жидкости происходит быстрая релаксация пар в соответствии с локальными значениями концентраций, и в них устанавливается равновесное состояние без деформационных состояний, тогда как в твердых растворах пары остаются неравновесными, что приводит к существованию деформационных состояний.

Внутренние деформации. Различие во временах релаксации концентраций компонентов твердых растворов и их пар порождает эффекты локальной деформации, так как, по исходному определению деформаций, они отсчитываются от равновесного (т.е. недеформированного) состояния системы. Неравновесные распределения компонентов могут быть реализованы на макроскопическом участке, тогда как неравновесные распределения пар компонентов реализуются на микро-скопическом участке. В первом случае имеется градиент плотности компонентов на макроскопическом участке с сохранением равновесного распределения парных ФР. В системе в силу локального равновесия пар компонентов нет внутренних напряжений. Во втором случае распределение пар компонентов не соответствует текущему равновесному значению плотности внутри локальной области. Это отвечает нарушению равновесной связи между концентрациями компонентов и их парами. В результате внутри области dV появляются внутренние напряжения.

Внутренние напряжения достаточно разнообразные. Они формируются локальными изменениями длин связей соседних атомов. На больших расстояниях эти изменения от разных точечных источников перекрываются и формируют общее поле распределений длин связей. Потенциальные поля удерживают атомы в своих положениях и не позволяют им сместиться. Фиксированное положение атома указывает на его механическое равновесие, достигаемое за счет некоторого изменения длины связей. Эти изменения влияют на силы, действующие на другие атомы и т.д. Отсчет идет некоторой строго периодической кристаллической структуры. Для сплавов Кривоглаз [9–11] предложил понятие средней решетки λ и локальные отклонения от нее для конкретных конфигураций атомов.

Свободная энергия неравновесной системы выражается формулой (5) с неравновесными унарными и парными ФР компонентом: $F_{ne} = E_{ne} - TS_{ne}$, где

$$E_{ne} = M \sum_{i=1}^{s_c} \left[\theta_i k_B T \ln(a_i) + \frac{z}{2} \sum_{j=1}^{s_c} \varepsilon_{ij} \theta_{ij} \right]_{ne},$$

$$S_{ne} = -M k_B \sum_{i=A}^s \left\{ \theta_i \ln(\theta_i) + \right. \quad (8)$$

$$\left. + \frac{1}{2} \sum_{j=A}^s [\theta_{ij} \ln \theta_{ij} - \theta_i \theta_j \ln(\theta_i \theta_j)] \right\}_{ne},$$

которые рассчитываются по кинетическим уравнениям и по формулам для состояния равновесия [4, 13–16]. Тогда неравновесные внутренние напряжения определяются как разность локальных свободных энергий:

$$\Delta F_{упр} = F_{ne} - F_e. \quad (9)$$

Имея микроскопические выражения для молекулярных распределений компонентом, можно рассчитать все характеристики системы через $\theta_q^i(t)$ и $\theta_{qp}^{ij}(t)$, и сформулировать условия их применения. Наличие неравновесной матрицы вследствие нарушения равновесной связи между унарными и парными ФР может приводить к существенным отличиям между равновесной величиной F_e и значением F_{ne} для текущего состояния твердого тела.

Обозначим через λ_{qp}^{ne} среднее расстояние между узлами типа q и p в неравновесном состоянии в данный момент времени t . Разность $\Delta \lambda_{qp}^{ne}(t) = \lambda_{qp}^{ne}(t) - \lambda_{qp}^e$ характеризует степень внутренних деформаций. Средние значения параметров $\lambda_{qp}^{ne}(t)$ неравновесного тела отвечают текущим значениям распределений $\theta_q^i(t)$ и $\theta_{qp}^{ij}(t)$. Или отклонение от равновесия складывается из неравновесного распределения массы $\theta_q^i(t)$ по объему системы и неравновесного распределения пар $\theta_{qp}^{ij}(t)$ по отношению к локальной плотности в любой точке системы. В силу быстрой релаксации импульса величины λ_{qp}^{ne} находятся из алгебраической, а не из кинетической связи. Эта связь может детализироваться по виду задачи: отвечать минимуму F_{ne} по $\lambda_{qp}^{ne}(t)$ при постоянных текущих значениях $\theta_q^i(t)$ и $\theta_{qp}^{ij}(t)$, или находиться из условия эквивалентности определения локального давления по термодинамическому определению и по локальному уравнению Гиббса–Дюгема (в данном случае оба типа определений относятся к неравновесным аналогам термодинамических связей).

Внешние деформации. Для описания внешних деформаций следует ввести относительные изменения длин связей за счет приложенной внешней нагрузки $U_{внеш}$: $\lambda_{qp}^e(d) = \lambda_{qp}^e + \delta \lambda_{qp}^e$ ($\delta \lambda_{qp}^e$ – деформация равновесного состояния), и $\lambda_{qp}^{ne}(d) = \lambda_{qp}^{ne} + \delta \lambda_{qp}^{ne}$ ($\delta \lambda_{qp}^{ne}$ – деформация неравновесного состояния) или $\lambda_{qp}^{ne}(d) = \lambda_{qp}^e + \Delta \lambda_{qp}^{ne} + \delta \lambda_{qp}^{ne}$, где символ δ относится к деформациям, символ Δ – к неравновесию (величины $\Delta \lambda_{qp}^{ne}$ и $\delta \lambda_{qp}^{ne}$ могут быть обоих знаков). Ограничиваясь малыми нагрузками: E или $F \gg U_{внеш}$, имеем соотношения между деформациями λ_{qp}^e , $\Delta \lambda_{qp}^{ne}$ и $\delta \lambda_{qp}^{ne}$ в виде: $\lambda_{qp}^e \gg |\Delta \lambda_{qp}^{ne}| \geq |\delta \lambda_{qp}^{ne}|$. Если $|\delta \lambda_{qp}^{ne}| > |\Delta \lambda_{qp}^{ne}|$, то механические нагрузки могут менять фазовое состояние сплава/вещества.

Введенные величины деформаций связей отсечают:

$\delta \lambda_{qp}^e = 0$ в случае локального изотропного давления, при $\lambda_{qp} = \text{const}$, либо в случае величин $\lambda_{qp} \neq \text{const}$ относится к локальной неоднородной структуре, например, к границе раздела фаз;

$\delta \lambda_{qp}^e \neq 0$ есть однородные деформации без сдвигов, например, в стержнях (при этом $\lambda_{qp} \neq \text{const}$ означает наличие в системе анизотропной структуры);

$\delta \lambda_{qp}^e \neq 0$ означает неоднородную деформацию со сдвигом как для однородной структуры, так и неоднородную деформацию для неоднородной структуры.

При деформации исходной равновесной системы с величиной F_e механические смещения происходят при ее замороженном состоянии (составе и локальной структуре). Параметры деформированного состояния – величины $\{\theta_q^i(e), \theta_{qp}^{ij}(e), \lambda_{qp}^e(d)\}$, где $\lambda_{qp}^e(d) = \lambda_{qp}^e + \delta \lambda_{qp}^e$. Поиск $\lambda_{qp}^e(d)$ идет минимизацией $F_e(d) = F_e + \delta F_{def}$ по длинам связей.

Для любого деформированного состояния анизотропной объемной фазы твердого тела свободная энергия при постоянной температуре записывается в виде:

$$F(d) = F_e + 1/2 \sum_{qp,mn} \frac{d^2 F_e}{d \lambda_{qp}^e d \lambda_{mn}^e} \delta \lambda_{qp}^e \delta \lambda_{mn}^e + \dots \quad (10)$$

При разложении свободной энергии относительно текущего значения свободной энергии F_{ne} по внешним деформациям будем иметь

$$F_{ne}(d) = F_{ne} + 1/2 \sum_{qp,mn} \frac{d^2 F_e}{d \lambda_{qp}^{ne} d \lambda_{mn}^{ne}} \delta \lambda_{qp}^{ne} \delta \lambda_{mn}^{ne} + \dots \quad (11)$$

так как речь идет о механических смещениях для фиксированного состава и ближнего порядка.

При деформации исходной неравновесной системы F_{ne} механические смещения рассматриваются при частичной химической релаксации в ходе перемешивания компонентов. Параметры деформированного состояния – величины $\{\theta_q^i(t), \theta_{qp}^{ij}(t), \lambda_{qp}^{ne}(d)\}$, где $\lambda_{qp}^{ne}(d) = \lambda_{qp}^{ne} + \delta\lambda_{qp}^e$. Минимизация $F_{ne}(d) = F_{ne} + \delta F_{qp}^{ne}$ по $\lambda_{qp}^{ne}(d)$ будет при фиксированных функциях $\theta_q^i(t)$ и $\theta_{qp}^{ij}(t)$. Нагрузка может задаваться двумя способами: 1) наложение нагрузки в момент t , которому отвечает набор переменных $\{\theta_q^i(t), \theta_{qp}^{ij}(t)\}$, и поиск величин $\delta\lambda_{qp}^{ne}$ в данный момент времени t , либо 2) наложение нагрузки в момент времени $t_1 < t$, когда релаксация системы частично происходила под нагрузкой, к моменту t это будет давать другое состояние системы. Аналогичны ситуации со снятием внешней нагрузки. Работа с неравновесными аналогами термодинамических функций позволяет точно отразить суть процесса деформации.

Обе записи $F_{ne}(d)$ и $F_e(d)$ относятся к фиксированному состоянию унарных и парных ФР. Меняются только относительные смещения атомов под влиянием внешнего возмущения. Переход между $F_{ne}(d)$ и $F_e(d)$ и обратно – не механическое возмущение, а диффузионный процесс перераспределения атомов смеси [8, 19–21]. Различные степени деформации характеризуют различными степенями неравновесия системы в термодинамическом смысле в силу заторможенности перераспределения масс. (Случай создания трещин или дислокаций требуют самостоятельного описания.)

СООТВЕТСТВИЕ МЕЖДУ МЕХАНИКОЙ И ТЕРМОДИНАМИКОЙ

При обсуждении соответствия термодинамики и механики за основу, естественно, взять положение Гиббса о существовании фаз в гетерогенных системах, поэтому напомним определение понятия “фаза” и сопоставим его с основными понятиями механики. Фаза определяется как однородная как по составу, так и по физическому состоянию гомогенная часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, на которой скачком изменяются какие-либо свойства (и соответствующие им параметры) [1, 4]. Внутри фазы гомогенная система имеет одинаковые физические свойства в любых локальных, произвольно выбранных частях, равных по объему.

Любое равновесие в термодинамике всегда рассматривается как фазовое равновесие, соот-

ветствующее *полному* перемешиванию компонентов во всем объеме системы, чтобы иметь полностью гомогенную систему или подсистему в рассматриваемой отдельной фазе гетерогенной системы. Внутреннее состояние равновесной фазы характеризуется производной $dF_e/dV = -P_e$, где P_e – равновесное давление. Если известна величина P_e , то данная производная определяет средние расстояния между частицами (2). Подчеркнем, что процедуре расчета производной $dF_e/dV = \Delta F_e/\Delta V$ соответствует разность двух значений свободной энергии F_e , отвечающих двум разным равновесным состояниям для двух разных значений объема $\Delta V = V_2 - V_1$.

По определению, величина F_e – свободная энергия системы в состоянии полного равновесия по всем трем частным равновесиям. С позиций термодинамики, именно эта величина составляет главный интерес для термодинамических функций системы.

Термодинамика не различает агрегатных состояний вещества: термодинамическая трактовка жидкости и твердого тела одинакова. Но внешние нагрузки по-разному влияют на внутреннее состояние вещества фазы. В жидкости разность ΔV в производной от F_e относится к двум равновесным состояниям вследствие быстрого перемешивания молекул, а для твердого тела при определении разности ΔV следует различать упругую деформацию (с замороженным состоянием молекул в пространстве) и неупругую (с частичным перераспределением частиц и полным в случае строго равновесия).

Комментарии к пунктам А–З

А. Если тело не деформировано, то внутренние напряжения отсутствуют. Исходный постулат механики приводит к исключению понятия о неравновесном состоянии твердого тела. Этот постулат появился у Гиббса в связи с использованием им понятия о “пассивных силах”. Подробное обсуждение “пассивных сил” дано в [4] – оно заменяет понятие о временах релаксации реальных систем. Исключение внутренних напряжений твердого тела исключает возможность описания внутренних деформаций в термодинамике.

Б. При обсуждении понятия “фаза” дано подробное объяснение смысла того “обобщения”, которое вводит механика по отношению к равновесным состояниям фазы. Очевидно, что оно нарушает самые важные понятия термодинамики, связанные с химическим равновесием или с полным перемешиванием компонентов смеси. В теории упругости [1, 2] деформации – дополнительные смещения по отношению к равновесному расстоянию между частицами, а также наличие дополнительных напряжений по отношению к

равновесному давлению [2]. Поэтому термин *деформированная фаза* допускает состояние неравновесия в силу отсутствия полного перемешивания компонентов по всему объему или элементу dV . Иначе это было бы новое состояние равновесия при общем сжатии системы при наложении внешней нагрузки, как это имеет место в жидкости или газе вследствие быстрого перемешивания молекул (которого нет в твердых телах).

В. Следует отметить, что давление при всестороннем сжатии P не является равновесным давлением P_e на макроскопической границе с мобильной фазой при данной температуре. Или тензор напряжений вводится как избыточная величина к равновесному давлению! Этот принципиальный момент связан с разложением в ряд свободной энергии, начиная с квадратичного слагаемого (см. также пункт Ж).

Г. Снятие нагрузки в твердых телах должно восстановить первоначальное состояние твердого тела, если только в механике смотрятся упругие деформации. А это возможно только, если под нагрузкой состояние твердого тела является замороженным по унарным и парным ФР. В противном случае начинаются изменения унарных и парных ФР — это будет случай пластической деформации, при котором начинаются концентрационные изменения системы под нагрузкой (они обычно практически необратимы в твердых телах). *Ошибочность* расширения термодинамики на деформированные состояния следует также из обычной логики ее обоснования: упругость малых деформаций означает возвращение системы в исходное состояние после снятия внешней нагрузки, и если исходное состояние — равновесное (а именно оно всегда постулируется), то делается вывод, что и нагруженное состояние равновесно. Однако, есть два возражения. 1) Если исходное недеформированное состояние неравновесно, то нельзя делать вывод, что нагруженное состояние — равновесное. Можно делать вывод лишь об обратимости малых внешних возмущений, точнее, об обратимости состояний механической подсистемы в общей системе, которая в целом остается неравновесной. 2) Наличие внешней (даже малой) нагрузки в термодинамике ничего не говорит о времени ее приложения. При больших временах в системе начинаются процессы перераспределения массы вещества, которые искажают исходное состояние до деформирования. Как указано выше, фактор времени важен с точки зрения реализации полного равновесия по трем частным равновесиям.

Д. Приведенная формулировка для обратимого процесса является стандартной для введения квазистатического процесса в термодинамике, но здесь она опять исключает понятие химического равновесия в системе, так как рассматривается

квази-однокомпонентное гомогенное тело. Эта формулировка может соответствовать фазе пара (или жидкости), в которой реализуется быстрое перемешивание, но для твердых тел экспериментальные данные о временах релаксации переноса импульса и массы показывают $\tau_{imp} \ll \tau_{mass}$, поэтому условия Б и Е, отвечающие $\tau_{imp} \gg \tau_{mass}$, никогда не выполняются, как противоречащие реальным значениям времен релаксации.

Е. В тексте [2] дан комментарий относительно обобщения для потенциала Гиббса $G = E - TS + pV$. “При всестороннем сжатии выражение для G переходит в $G = F + pu_{ii} = F + p(V - V_0)$, где $V - V_0$ — изменение объема в результате деформации. Отсюда видно, что в МСС используется другое определение G , которое отличается от термодинамического ($G = F + pV$) членом $-pV_0$, связанным с избыточным значением внешней нагрузки и вызываемой ей деформациями.” Однако, как указано выше в пункте В, вводимое при внешней нагрузке напряжение $P = p + P_e$ отсчитывается от равновесного давления в системе P_e , которое опущено в данном комментарии. Поэтому более строго следует писать: $G = F + pu_{ii} = F + (p + P_e)(V - V_0) \approx F + p(V - V_0) + P_e(V - V_0)$, где последнее слагаемое для подавляющего числа систем, естественно, мало по сравнению с первыми двумя слагаемыми, но для сложных кристаллов оксидов, гидридов и других нестехиометрических соединений, а также при изучении процесса абсорбции, этот вклад может играть роль.

Ж. Этот пункт учтен выше в комментарии для пункта Д. Он опирается на малость деформаций и возможность разложения свободной энергии по степеням деформаций. Еще раз поясним: с точки зрения механики, оба условия: $u_{ik} = 0$ и $\sigma_{ik} = 0$ выполняются одновременно (пункт Ж), и это означает, что любое равновесное тело не должно иметь деформированные состояния как в объеме, так и на поверхности. Поэтому наличие на границе раздела фаз равновесного давления P_e не входит в определение величины напряжения σ_{ik} или $\sigma_{ik}n_k = 0$, а естественные изменения длин постоянных решеток в переходной области границы раздела λ_{qp} не считаются деформированными состояниями.

З. Постоянный член F_0 — свободная энергия недеформированного тела — является главной термодинамической функцией, зависящей от T и плотности, поэтому вариация объема существенно зависит от этих параметров. Ограничение только свободной энергией деформации или упругой свободной энергией — традиционная форма интерпретации механических характеристик в феноменологической теории упругости, когда изучаются только избыточные величины напряжений и деформаций, что практически ис-

ключает термодинамический анализ твердых тел. При использовании в качестве начальной точки описания состояния системы (F_0) без внешней нагрузки следует опустить линейные вклады (3). Тем более термодинамический анализ исключается при пренебрежении слагаемым F_0 (4). Этим автоматически исключают из рассмотрения внутренние напряжения. На практике величина F_0 может быть неравновесной, и ее использование означает, что времена релаксации процесса переноса массы велики, и этот перенос не реализуется в ходе эксперимента. Использование только деформационных сдвигов в виде относительных смещений u_i и компонентов тензора деформации u_{ik} не отражает зависимости F от T и плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ деформируемых состояний твердых тел связан с переходом к фазовому рассмотрению твердых тел и к учету времен релаксаций установления трех частных равновесий. Показано, что появление внутренних деформаций и напряжений в системе связано с отсутствием перемешивания частиц системы. При этом допускается неравновесное состояние системы вследствие полного или частичного замораживания ее состояния по распределению масс. Таким образом, деформированные фазы отличаются от равновесного состояния тем, что в них нарушено условие полного перемешивания компонентов по объему фазы.

Когда наложение внешней нагрузки не ограничивает подвижности атомов/молекул, то реализуется новое состояние равновесия (например, в виде сжатия полного объема паровой и жидких фаз, в которых имеется высокая подвижность компонентов). Но в твердом теле такое быстрое перераспределение компонентов невозможно (за исключением температур около температуры плавления). Хотя, естественно, что в твердом теле практически мгновенно реализуется локальное механическое равновесие только при практически замороженных унарных и парных ФР, и снятие нагрузки должно полностью восстановить первоначальное состояние образца. Но если начался процесс переноса массы, то возврат к исходному состоянию реализовать практически невозможно из-за различия в процессах переноса массы и эволюции парных ФР (эффект гистерезиса для парной ФР). Гистерезис снимается только после достижения полного локального равновесия.

Таким образом, включение деформаций в термодинамику противоречит ключевым понятиям “фаза” и “фазовое равновесие”, введенных Гиббом ранее. Деформированные состояния неравновесны. Степень их неравновесия может быть

разной от чисто механических возмущений без изменения состояния по составу и локальному строению до пластифицированных неравновесных состояний с изменением по составу и локальному строению.

Механика рассматривает гомогенизированные псевдо-однокомпонентные системы [2, 22] – в них нет химического потенциала компонентов, тогда как сам факт деформированности материала есть следствие замороженности подвижности атомов. Причина – та же, что и для малых систем – отсутствие в системе полного химического равновесия [4].

Микроскопическая теория позволяет перейти на описание дефектных однокомпонентных и многокомпонентных системы с учетом атомистического строения. Предложенный подход к разработке основ моделей механохимии и физико-химической механики позволяет оценивать свойства деформируемых тел по данным о равновесном состоянии и по степеням неравновесности (парных ФР) и деформированности состояний системы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
3. Товбин Ю. К. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 1. С. 5.
4. Товбин Ю. К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
5. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 508 с.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 568 с.
7. Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. М.: Мир, 1985. 352 с.
8. Смирнов А. А. Теория сплава внедрения. М.: Наука, 1979. 367 с.
9. Кривоглаз А. М., Тихонова Е. А. // Укр. физ. журн. 1969. Т. 5. С. 174.
10. Хачатурян А. Г. Теория фазовых переходов и структура твердых тел. М.: Наука, 1974. 384 с.
11. Кацнельсон А. А., Олемской А. И. Микроскопическая теория неоднородных структур. М.: Изд-во МГУ, 1987. 333 с.
12. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 486 с.
13. Товбин Ю. К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.

14. *Tovbin Yu.K.* // Progress in Surface Science. 1990. V. 34. P. 1.
15. *Товбин Ю.К.* Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит. 2012. 624 с.
16. *Товбин Ю.К.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 11. С. 1788.
17. *Боголюбов Н.Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 110 с.
18. *Гуров К.П.* Основания кинетической теории. М.: Наука, 1967. 460 с.
19. *Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угасте Ю.Э.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 350 с.
20. *Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э.* Процессы взаимной диффузии в сплавах. Наука, 1973. 360 с.
21. *Мерер Х.* Диффузия в твердых телах. Долгопрудный: Изд. Дом. "Интеллект", 2011. 536 с.
22. *Седов Л.И.* Механика сплошной среды. М.: Наука, 1970. Т. 1. 492 с.