Еще один закон термодинамики?

В. Л. Бердичевский
Кафедра Инженерной Механики, Университет Вэйна, Детройт, Мичиган

Содержание

- Необходимые сведения из классической термодинамики.
- Почему классическая термодинамика недостаточна для макроскопического описания твердых тел?
- Энтропия микроструктуры.
- Еще один закон термодинамики?
- Пример: динамика границ зерен.

Обзор классической термодинамики:

В. Почему макроскопическое поведение должно подчиняться первому и второму законам термодинамики?

О. *(Л. Больцман, Дж. Гиббс, П. Герц):*

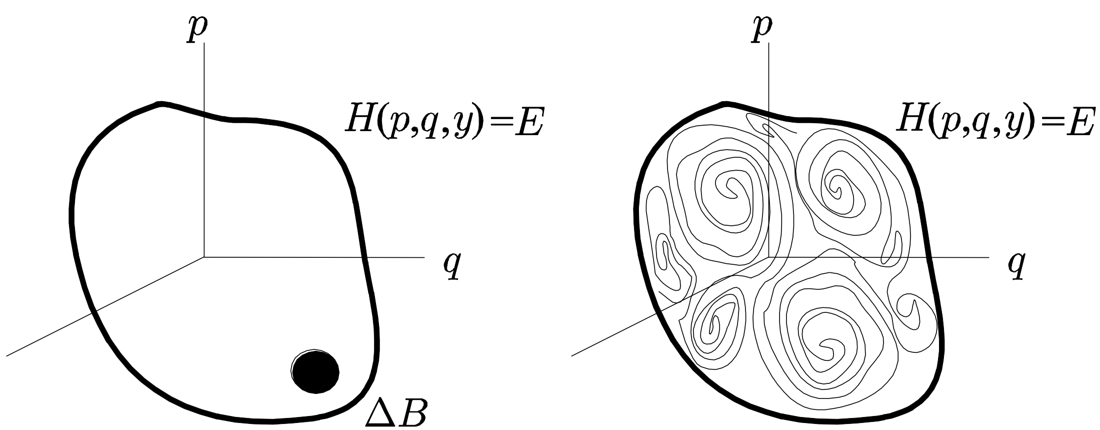
1. Имеется два разных масштаба времени: характерное время атомного молекулярного движения и характерное время макропроцессов. Первое гораздо меньше второго. Соответственно, есть быстрые и медленные переменные, описывающие микро и макродвижения.

2. Макроскопические уравнения получаются исключением быстрых переменных из динамических уравнений. Единственная причина, по которой мы наблюдаем первый и второй законы термодинамики на макроуровне, динамические уравнения, управляющие микродвижением, являются Гамильтоновыми и эргодическими. Если это не так, то, как показывают примеры, мы не имели бы на макроуровне термодинамических законов.

Обзор классической термодинамики:

Эргодические/перемешивающие Гамильтоновские системы:

$$\dot{p} = -\frac{\partial H\big(p, q, y(t)\big)}{\partial q} \qquad \dot{q} = \frac{\partial H\big(p, q, y(t)\big)}{\partial p}$$



Температура: $\left\langle p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} \right\rangle = \ldots = \left\langle p_N \frac{\partial H}{\partial p_N} \right\rangle = T$

Обзор классической термодинамики:

В. Какой смысл имеет энтропия, которая входит в уравнение притока тепла Клаузиуса?

$$\boxed{dQ = TdS}$$

О. *(Больцман):*

$$\boxed{S = k \ln W + const}$$

О. *(Гиббс /Герц)*:

$$\boxed{S = \ln \Gamma(E, y) + const}$$

$$\boxed{\Gamma(E, y) = \int_{H(p,q,y) \le E} dpdq}$$

Обзор классической термодинамики:

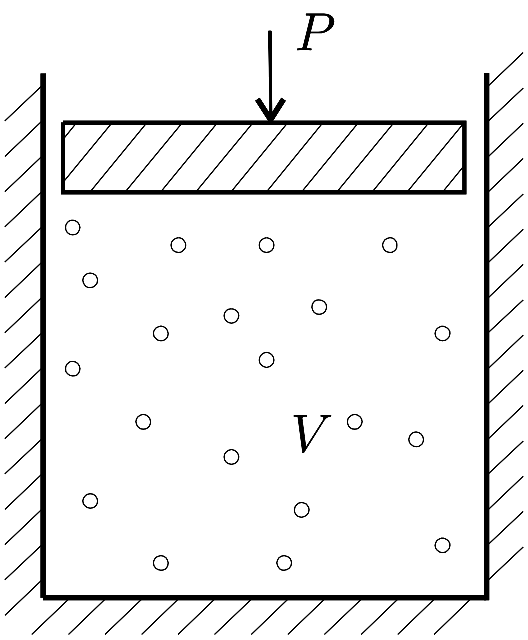
Другое проявление энтропии

Больцман:

$$\boxed{S = k \ln W + const}$$

Эйнштейн:

$$\boxed{f(V,E) = const\ e^{S(E,V)}}$$

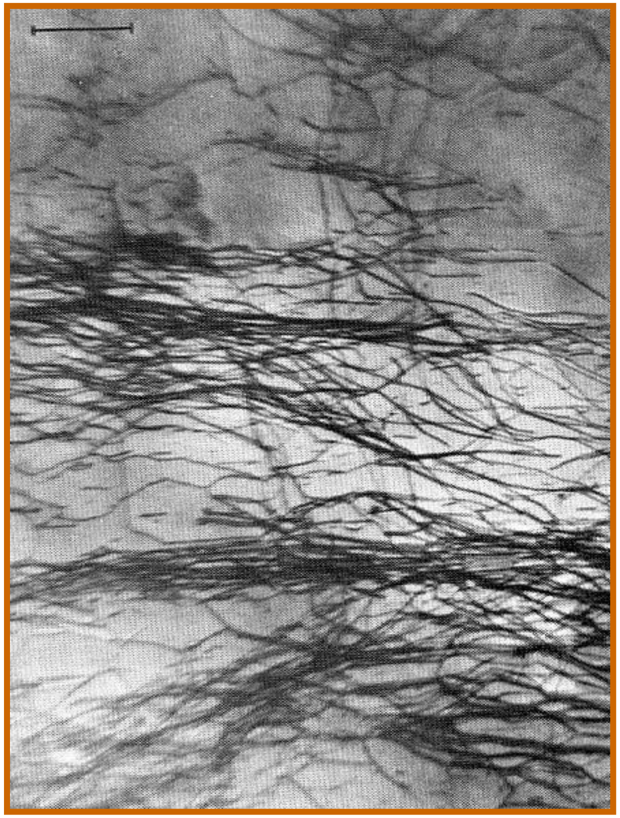


$$\boxed{f(V,E) = const\ \frac{\partial}{\partial E} e^{S(E,V)}}$$

Почему классическая термодинамика оказывается недостаточной?

Для газов и многих жидкостей исключение атомных степеней свободы выводит сразу на макроскопический уровень. Для твердых тел это обычно не так.

Пример: пластичность кристаллов и поликристаллов



Еще одно исключение быстрых по пространству степенй свободы требуется для того, чтобы оказаться на макроуровне.

Принципиально новая ситуация: динамические уравнения для дефектов – диссипативные.

Потеря универсальности.

Пример – рост зерен

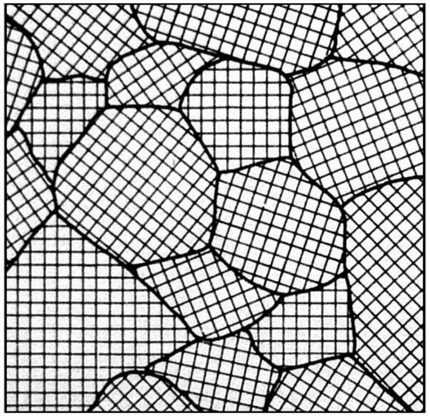
Обычный термодинамический подход: определить энергию как функцию макропараметров.

Простейший макропараметр – средний размер зерна R:

$$\bar{v} = \frac{|V|}{N} = \textit{средний объем зерна}$$

объем образца

число зерен



$$R = \left(\frac{\bar{v}}{4\pi/3} \right)^{1/3} = \textit{радиус сферы со средним объемом}$$

Трудность: *Энергия не является функцией от макроскопических характеристик микроструктуры!*

Энергия микроструктуры

$$\boxed{U_m = \frac{\frac{1}{2}\gamma\left(a_1 + \ldots + a_N\right)}{|V|} = \gamma\,\frac{X}{R}}$$

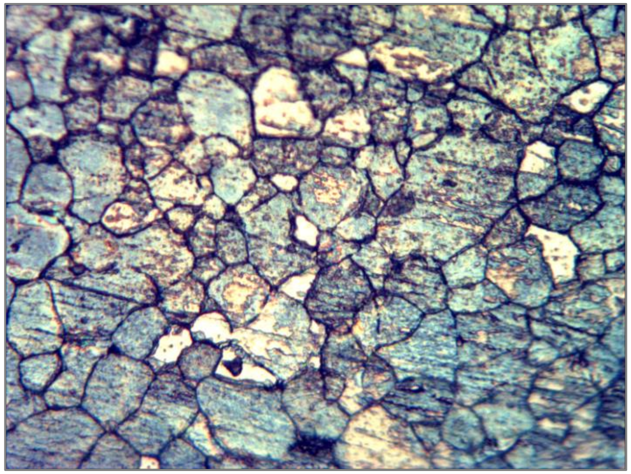
энергия единицы объема

Если все зерна сферические, то

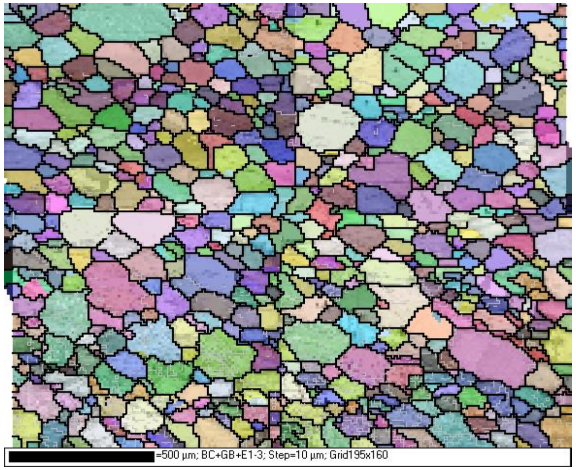
$$X = 1.5$$

$$\boxed{X = const\,\frac{\text{средняя площадь зерна}}{\left(\text{средний объем зерна}\right)^{2/3}} = const\,\frac{\bar{a}}{\bar{v}^{2/3}}}$$

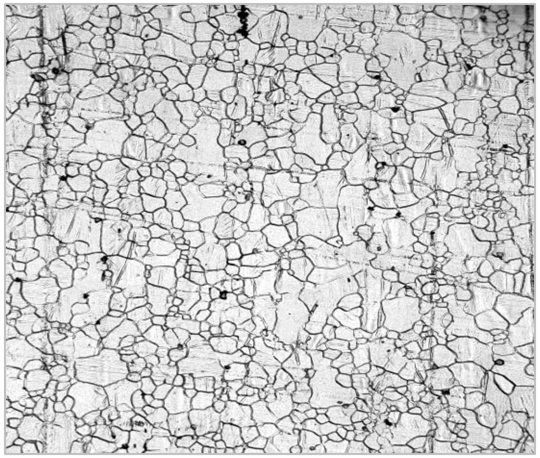
Вариации энергии границ зерен для различных микроструктур



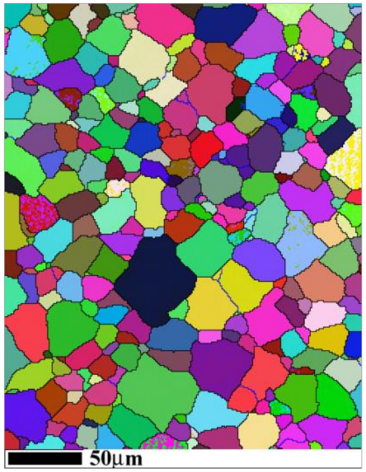
K=0.059



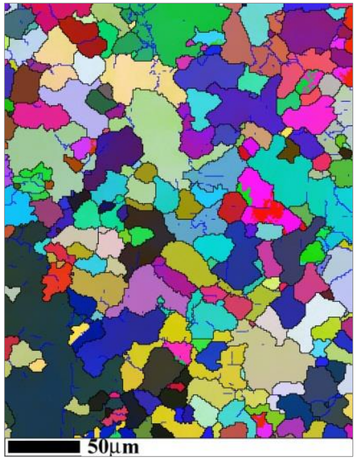
K=0.067



K=0.071



K=0.054



K=0.073

K= *средняя площадь зерна*/ (*средний периметр*)^2

C. Yan & X. Wu

Grain boundary energy

How large is 10% of grain boundary energy?

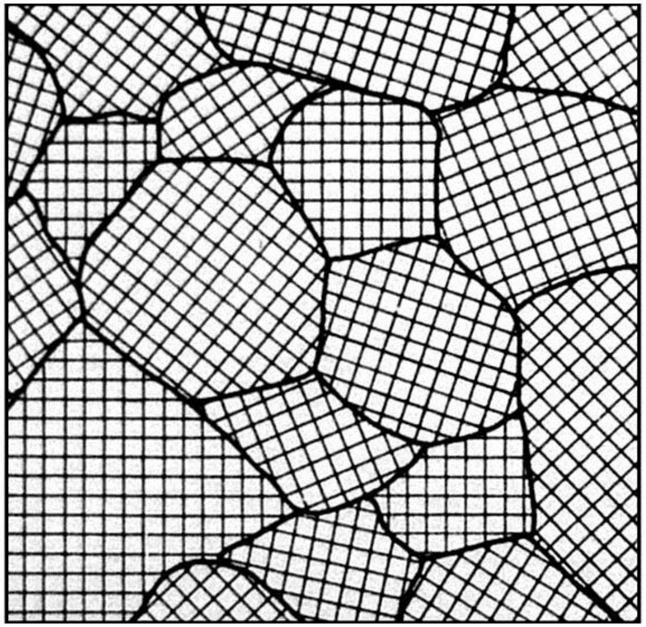
$$For\ Al\ \ at\ \ T = O\,K^{\circ}\ \ and\ \ D = 50\,\mu m$$

$$U_{GB} = \frac{Grain\ boundary\ energy}{volume} = 3.6 \cdot 10^{4}\ \frac{J}{m^{3}}$$

$$U_{d} = Dislocation\ energy\ per\ unit\ volume\ for\ \rho = 10^{12}\ \frac{1}{m^{2}}$$

$$U_{d}\ is\ on\ the\ order\ of\ \frac{1}{10}U_{GB}$$

Энтропия микроструктуры

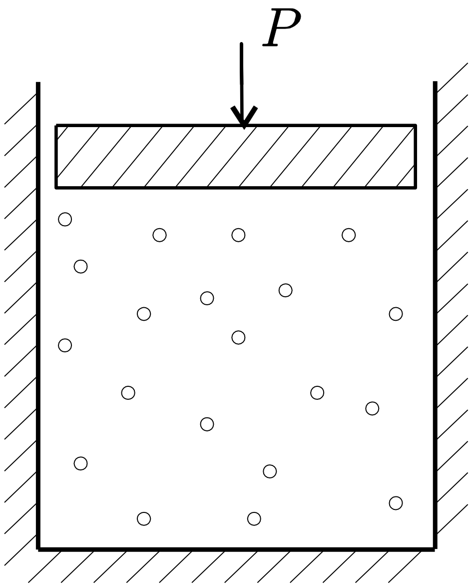


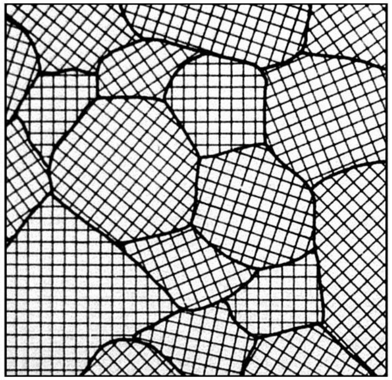
Энергия не определяется по среднему размеру зерна и

ДОЛЖНА РАССМАТРИВАТЬСЯ КАК НЕЗАВИСИМЫЙ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР

Энтропия микроструктуры





Энергия не определяется по среднему размеру зерна и ДОЛЖНА РАССМАТРИВАТЬСЯ КАК НЕЗАВИСИМЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР

ГАЗ ПОД ПОРШНЕМ:

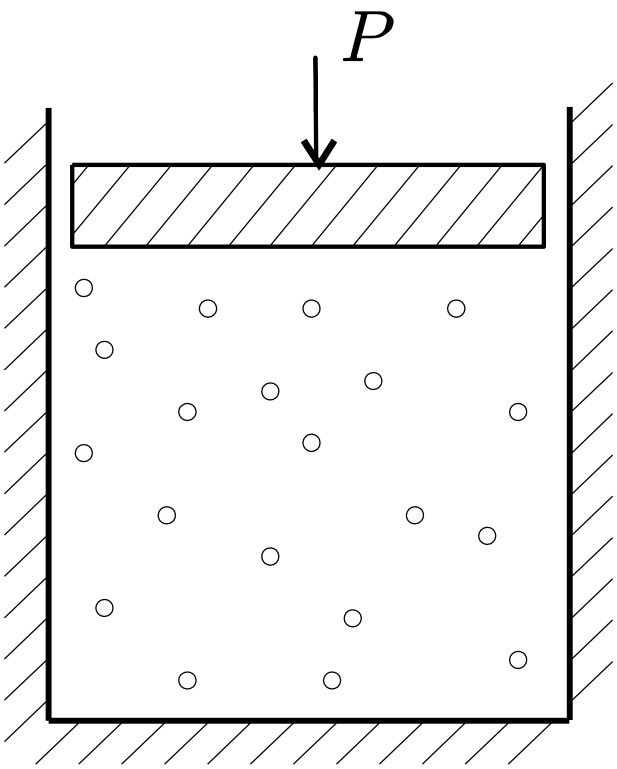
Параметры состояния: плотность ρ и температура T

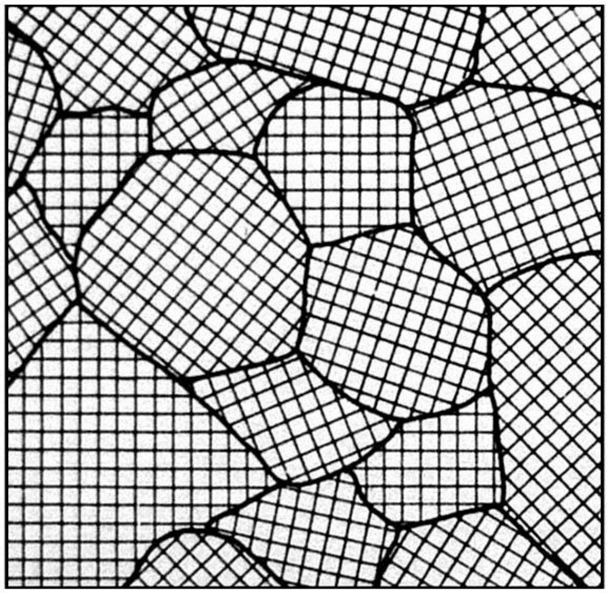
или плотность ρ и энергия E.

Для параметров состояния ρ, E свойства газа определяются термодинамической функцией

$$\boxed{S = S(E, \rho)}$$

Энтропия микроструктуры





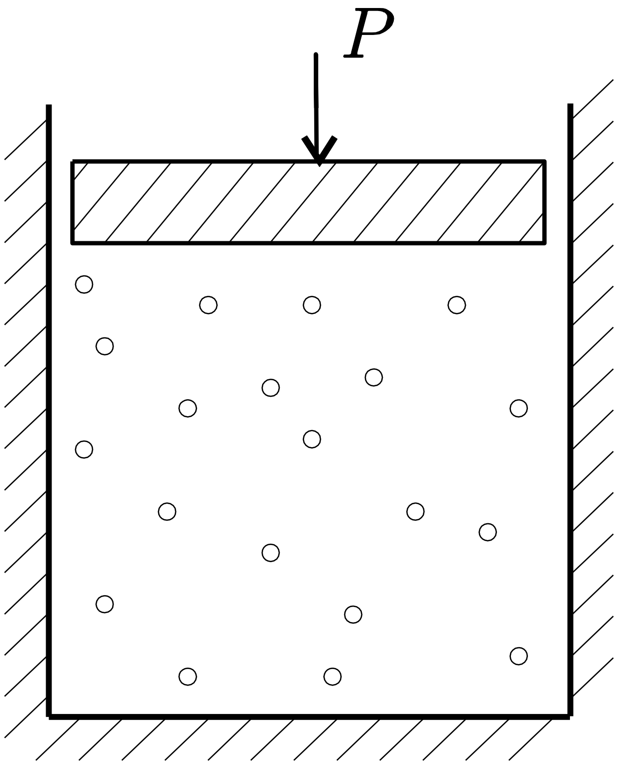
E, ρ

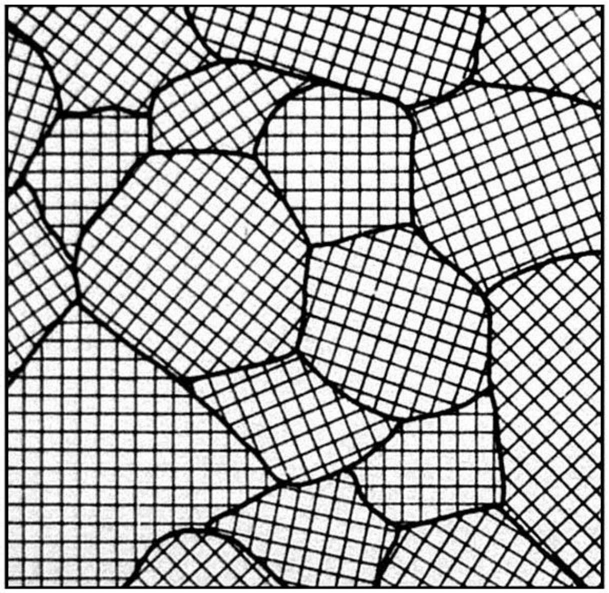
$$S = S\left(E, \rho\right)$$

E, R

???

Энтропия микроструктуры





E, ρ

E, R

$$S = S\left(E, \rho\right)$$

$$S_m = S_m\left(E_m, R\right)$$

Энтропия микроструктуры

Конструктивное определение, используя «второе лицо» энтропии

Вероятностное распределение энергии образца с макропараметром R:

$$\boxed{f\left(E_m|R\right)=const\, e^{S_m\left(E_m,R\right)}}$$

$E_m =$ энергия микроструктуры

$S_m =$ энтропия микроструктуры

Conjecture (ВБ 2005, 2008):

«Еще один закон термодинамики»:

в изолированных термодинамически устойчивых системах

$$\boxed{\frac{dS_m}{dt}\leq 0}$$

Основные вопросы

Имеется ли уравнение состояния

$$\boxed{S_m = S_m(U_m, R)} \quad ?$$

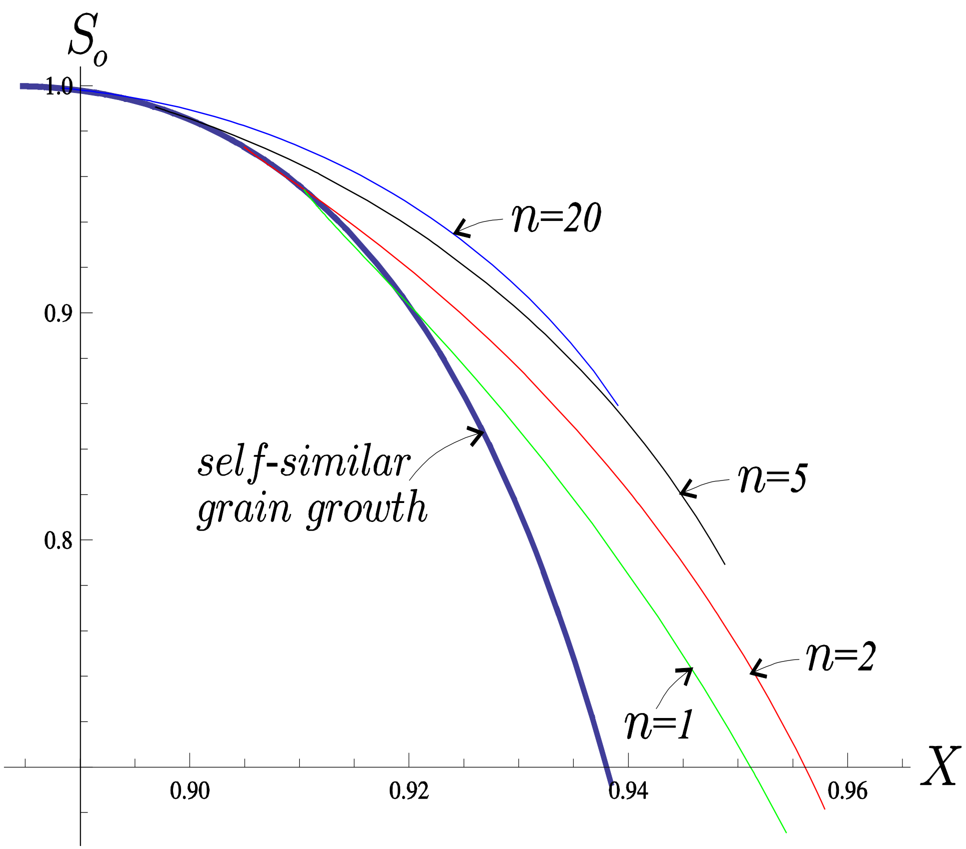
Как измерить S_m экспериментально?

Энтропия зерен

$$энергия \propto \int v^{2/3} f(t,v)dv, \quad R \propto \left(\int v f(t,v)dv\right)^{1/3}$$

$$S_m = -\int f(t,v)\ln f(t,v)dv$$

может быть измерена экспериментально



$$\bar{v} S_m = \ln\frac{\bar{v}}{v_0} + S_0(X,n)$$

$$X = \frac{U_m R}{\gamma}$$

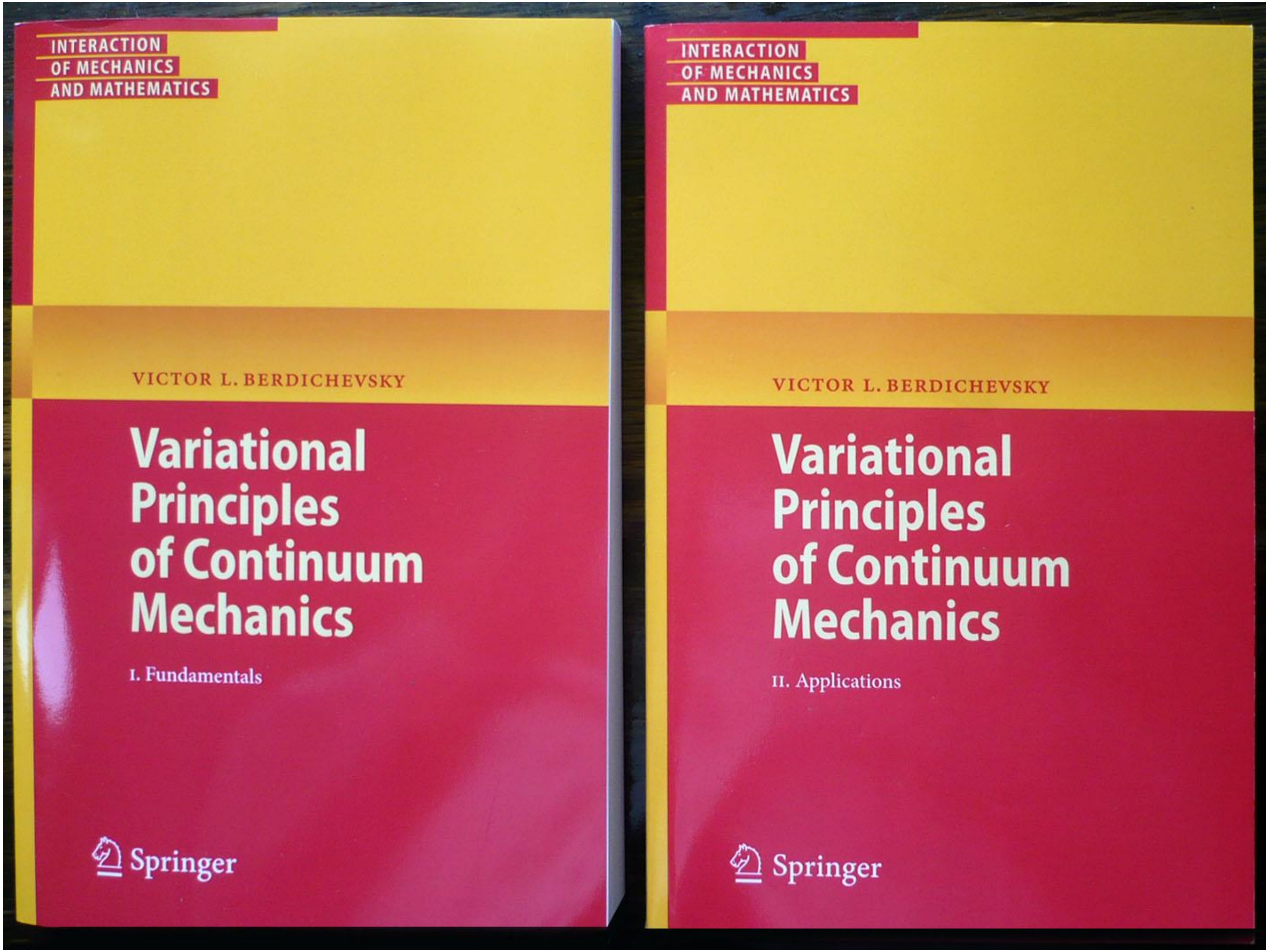
уравнение состояния

$$\frac{dS_m}{dt} < 0$$

Энтропия действительно убывает

Заключительное замечание

Все вопросы, обсуждавшиеся в докладе, относятся к любому материалу, микроструктура которого меняется


INTERACTION
OF MECHANICS
AND MATHEMATICS
VICTOR L. BERDICHEVSKY
Variational Principles of Continuum Mechanics
I. Fundamentals
Springer
INTERACTION
OF MECHANICS
AND MATHEMATICS
VICTOR L. BERDICHEVSKY
Variational Principles of Continuum Mechanics
II. Applications
Springer