

Термодинамика свойств и превращений вещества

Термодинамические основы технологических процессов

В основе любого технологического процесса лежит определенное физическое, химическое или электрохимическое воздействие на материал с целью управляемого изменения его состояния, структуры или состава.

Одним из общих, базовых подходов к описанию физических явлений является термодинамический подход, который дает результаты, применимые к разнообразным макроскопическим системам без выяснения их микроскопической основы.

Изложение термодинамики базируется на трех постулатах, называемых началами термодинамики.

I начало: $dU = \delta Q - \delta A + \mu dn + \delta A'$

II начало: “Энтропия изолированной системы не может уменьшаться”.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

III начало: энтропия S при $T \rightarrow 0$ равна нулю.

при $T \rightarrow 0$ энтропия $S \rightarrow 0$

Определения.

Термодинамическая система - совокупность элементов, между которыми возможен теплообмен и диффузия.

Гомогенная система - это однородная система. Внутри гомогенной системы нет поверхностей раздела отдельных частей, различных по строению или свойствам.

Гетерогенная система - это неоднородная система. Гетерогенность системы выражается в распадении ее на отдельные области, имеющие различные физические и химические свойства и отделенные друг от друга поверхностями раздела. Гетерогенная система состоит из гомогенных частей, называемых *фазами*.

В гетерогенной системе могут иметь место явления межфазного обмена, т.е. химическое превращение в результате протекания химических реакций, или фазовое превращение в результате перераспределения массы.

В термодинамике физическая или химическая система описывается определенным количеством макроскопических параметров.

$$V = f_V(P, T, x_1, x_2, \dots, x_i)$$

$$S = f_S(P, T, x_1, x_2, \dots, x_i)$$

V – объем, P – давление, T – температура,
 S – энтропия x_1, x_2, \dots, x_i – число молей каждого
 i – го компонента системы.

Изменение параметров системы называется *термодинамическим процессом*. Переходная стадия термодинамического процесса - *релаксация* системы характеризуется постоянной времени, называемой *временем релаксации* τ_r

Процесс, который может быть представлен как последовательная смена равновесных состояний, называется *квазистатическим* процессом. Это имеет место тогда, когда $\tau_r \ll \Delta t$, где Δt – время, характеризующее скорость изменения внешних условий.

Квазистатический процесс обладает важным свойством *обратимости*, т.е. малая вариация внешних условий может привести к его обращению (изменению его направления). Нарушение условия квазистатичности процесса ($\tau_r \geq \Delta t$) приводит к его *необратимости*.

Среди разнообразных термодинамических процессов обычно выделяют процессы, проходящие в условиях постоянства того или иного параметра системы:

- *адиабатические (изэнтропные) процессы*, протекающие в условиях идеальной тепловой изоляции тела, когда $dQ = TdS = 0$, так что $S = \text{const.}$;
- *изотермические процессы*, протекающие в условиях идеального теплового контакта с термостатом, когда тело принимает его температуру $T = \text{const}$, при этом $dQ = TdS \neq 0$
- *изохорные процессы*, протекающие в условиях постоянства объема системы $V = \text{const}$, так что $PdV = 0$;
- *изобарные процессы*, протекающие в условиях постоянства давления $P = \text{const}$, при этом $dA = PdV \neq 0$.

В вакуумных установках при непрерывной откачке выделяющихся газов могут быть осуществлены как **изохорные**, так и **изобарные** условия:

- если скорость откачки много меньше скорости газовыделения, технологический процесс можно считать протекающим при $V = \text{const}$, где V - объем вакуумной камеры.
- если скорость откачки много больше скорости газовыделения имеет место условие $P = \text{const}$, где P – предельное давление вакуумного насоса.

Основные термодинамические функции

Энтропия: $S = k \ln W$ (1.1)

W - статистический вес

Энтропия S , введенная Больцманом в форме (1.1), однозначно определяется функцией статистического распределения $w(\varepsilon)$, описывающей распределение квантовых состояний системы по энергии.

Статистический вес равен: $W(\bar{\varepsilon}) = \frac{1}{w(\bar{\varepsilon})}$ (1.2)

среднюю энергию системы $\bar{\varepsilon}$ называемую *внутренней энергией* обозначают буквой U .

окончательно получаем :

$$S(U) = k \ln W(U) = -k \ln w(U) \quad (1.3)$$

Таким образом, знание функции распределения микросостояний по энергиям позволяет с помощью формулы (1.3) найти энтропию системы. В равновесных условиях функция распределения имеет вид распределения Гиббса

$$w(\varepsilon) = A \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Свойства энтропии

1. Энтропия является положительной величиной ($S > 0$)

Обращение энтропии в нуль возможно лишь при $W = 1$.

третье начало термодинамики $S \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$

2. Свойство аддитивности энтропии

$$S(U) = \sum_n S_n(U_n), \quad \text{где} \quad U = \sum_n U_n \quad (1.5)$$

3. В изолированной системе энтропия подчиняется *закону возрастания энтропии*

$$dS(U) = \sum_n dS_n(U_n) > 0, \quad \text{при} \quad U = \sum_n U_n = \text{const.} \quad (1.6)$$

Формула (1.6) выражает *второе начало термодинамики*

Любой неравновесный процесс является необратимым, поскольку для обратного его протекания суммарная энтропия замкнутой системы должна убывать, что запрещается законом возрастания энтропии

В состоянии термодинамического равновесия энтропия замкнутой системы максимальна и постоянна во времени, тогда

$$dS(U) = \sum_n dS_n(U_n) = 0, \quad \text{при} \quad U = \sum_n U_n = \text{const.} \quad (1.7)$$

Это означает, что равновесные процессы в системе являются обратимыми, поскольку их протекание как в прямом, так и в обратном направлениях не приводит к изменению суммарной энтропии S (хотя отдельные ее части S_n могут изменяться).

температура

$$\frac{1}{T} = \frac{dS(U)}{dU} \quad (1.8)$$

Пусть замкнутая система состоит из двух частей, между которыми возможен обмен энергией. Тогда

$$U = U_1 + U_2 = \text{const} \quad , \text{ так что } dU_1 = -dU_2$$

энтропия системы $S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$ зависит лишь от U_1 при $U = \text{const}$ т.к. $U_2 = U - U_1$

В равновесных условиях, используя выражения (1.7) и (1.8), имеем:

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \quad (1.9)$$

В неравновесных условиях, когда процесс изменяется во времени, согласно закону возрастания энтропии (1.6) и определению (1.8), имеем

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dU_1} \frac{dU_1}{dt} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2} \right) \frac{dU_1}{dt} > 0 \quad (1.10)$$

$$\text{или} \quad \frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2} \quad \text{при} \quad \frac{dU_1}{dt} > 0$$

Как видно из (1.9) и (1.10), величина T , введенная равенством (1.8), по физическому смыслу соответствует абсолютной температуре: при равновесии, согласно (1.9), температуры двух тел равны ($T_1 = T_2$), а в его отсутствие энергия (в форме тепла) самопроизвольно переходит от тела с высокой температурой к телу с низкой температурой. Так, при $T_2 > T_1$ из неравенств (1.10) получаем:

$$\frac{dU_1}{dt} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{dU_2}{dt} < 0$$

т. е. энергия нагретого тела уменьшается, а охлажденного — увеличивается.

Таким образом, замкнутая система характеризуется:

внутренней энергией U

энтропией

$$S(U) = k \ln W(U)$$

температурой

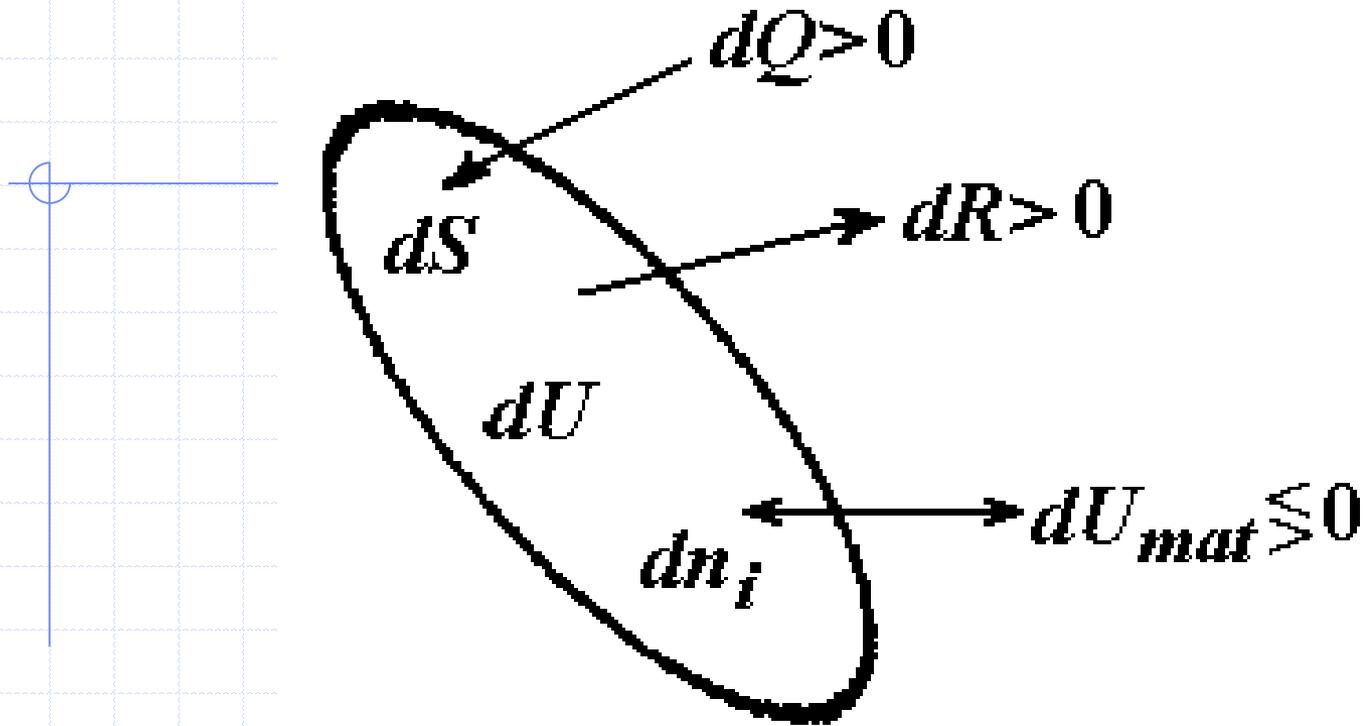
$$T = \left(\frac{dS}{dU} \right)^{-1}$$

Из-за отсутствия контактов с внешней средой внутренняя энергия в этом случае сохраняется ($dU = 0$), а энтропия может либо возрасть ($dS > 0$) для неравновесных процессов, либо оставаться неизменной ($dS = 0$) при равновесии.

Модель замкнутой (полностью изолированной) системы является абстракцией. В реальных условиях любое тело может обмениваться энергией U с окружающей средой, являясь *открытой системой*.

Закон сохранения энергии в открытых системах

Пусть рассматриваемая система с энергией U имеет энтропию S , объем V и, будучи многокомпонентной, содержит частицы разного сорта в количествах $N_1, N_2, N_3, \dots, N_K$, так что ее состав может быть охарактеризован числом молей $n_1 = N_1/N_A, \dots, n_K = N_K/N_A$, где K — число компонентов в системе, N_A постоянная Авогадро. Эти величины в результате взаимодействия открытой системы с внешним окружением получают приращения dS, dV и dn_i .



Приращения dS , dV и dn_i , вносят аддитивные вклады в изменение dU внутренней энергии системы.

Изменение внутренней энергии системы может происходить в результате протекания следующих процессов:

- **Обмена тепловой энергией $dU_{\text{теп}} = dQ$ (тепловой контакт)**
- **Совершения механической работы $dU_{\text{мех}} = -dR$ (механический контакт)**
- **Обмен материальными частицами (материальный контакт) с изменением внутренней энергии на $dU_{\text{мат}}$**

закон сохранения энергии для открытой системы может быть записан в дифференциальной форме

$$dU = dU_{\text{мен}} + dU_{\text{мех}} + dU_{\text{мат}} \equiv dQ - dR + dU_{\text{мат}} \quad (1.11)$$

Согласно (1.11), положительной теплотой ($dQ > 0$) считается тепло, получаемое телом от посторонних источников, а положительной работой ($dR > 0$) — работа, производимая телом над внешней средой; при этом первое дает положительный, а второе — отрицательный вклад в изменение внутренней энергии тела

Если отсутствует механический и материальный контакты, то

$$dQ \equiv dU_{\text{мен}} = TdS \quad (1.12)$$

механическая работа

$$-dR \equiv dU_{\text{мех}} = -PdV \quad (1.13)$$

Изменение состава системы на величину dn_i вносит соответствующий вклад в величину dU_{mat} , так что в общем случае

$$dU_{\text{mat}} = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.14)$$

коэффициент пропорциональности μ называется химическим потенциалом частиц i -го сорта

Таким образом, уравнение для первого закона термодинамики может быть записано в следующем виде

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

Следует иметь в виду, что такие термодинамические величины, как U , S и др. (H , F , G), являются *функциями состояния* в том смысле, что их значения однозначно определяются только состоянием системы независимо от того, в результате какого процесса система пришла в это состояние. В отличие от этого, теплота Q и работа A не являются функциями состояния, поскольку их величина определяется не только состоянием системы, но и зависит от характера процесса, при котором осуществляется переход системы из начального состояния в конечное.