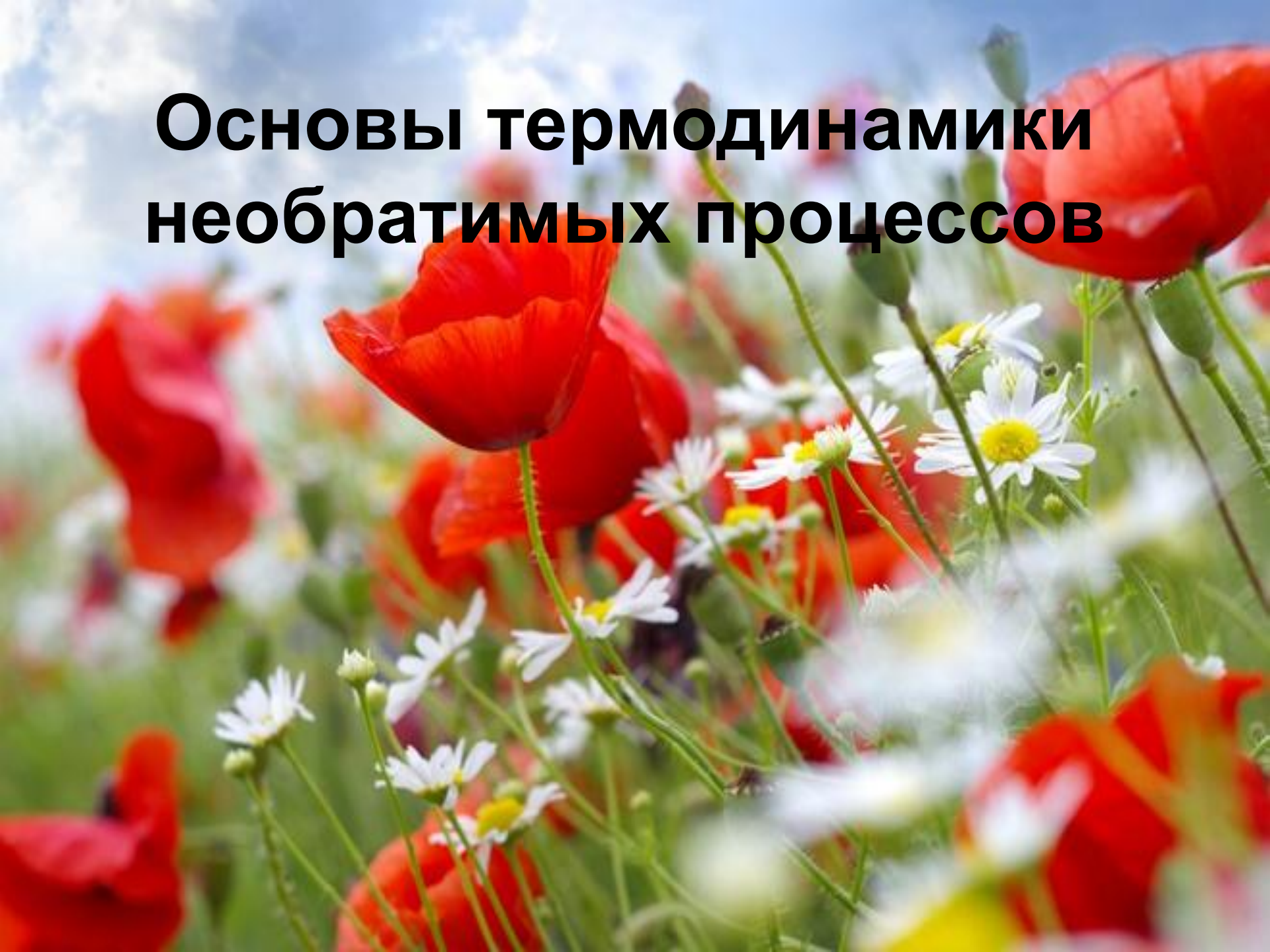
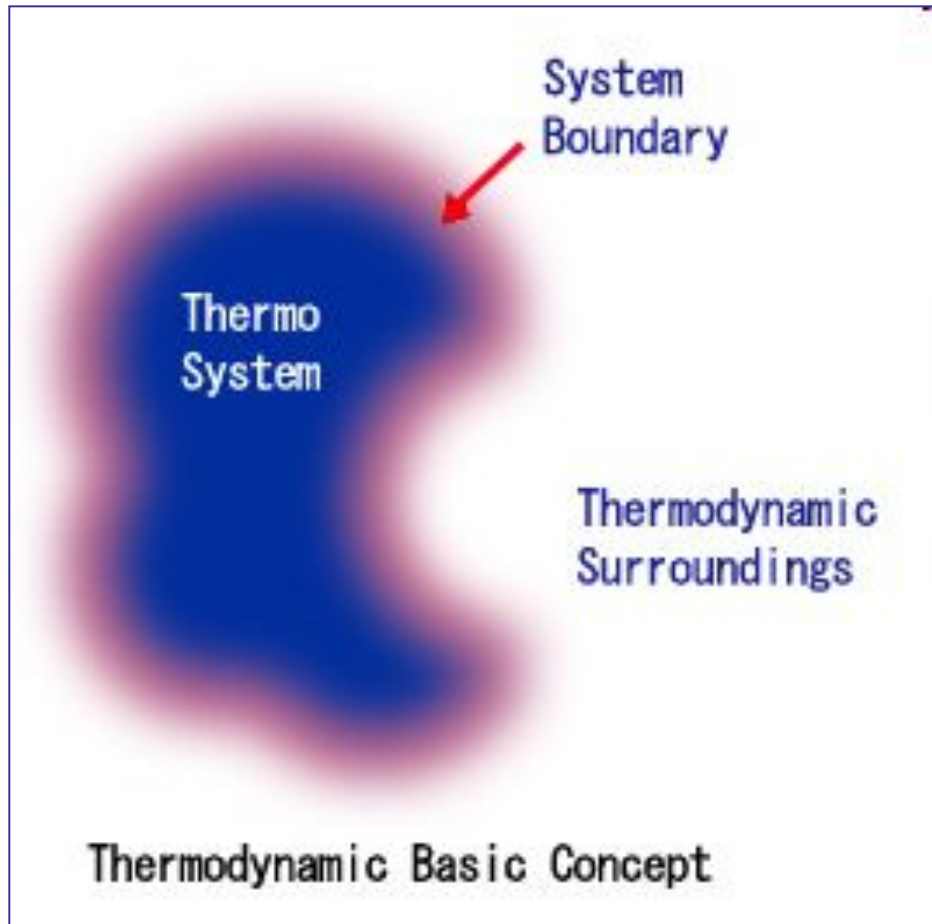


Основы термодинамики необратимых процессов



Основные понятия термодинамики



Термодинамическая система – совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией. Все тела вне указанной совокупности представляют собой внешнюю среду.

Основные понятия термодинамики

Изолированные системы – системы, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни массой.

Закрытые системы - системы, которые обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются массой.

Термодинамические системы

Открытые системы – системы, которые обмениваются с внешней средой и энергией, и массой.

Адиабатные (адиабатические) системы - системы, которые не обмениваются с окружающей средой энергией.

Основные понятия термодинамики

Термодинамические параметры

величины, характеризующие состояние термодинамической системы.

Экстенсивные параметры – характеризуют систему как целое. Это масса и пропорциональные ей величины, например – объем. Эти величины имеют аддитивный характер – общая масса системы равна сумме масс ее отдельных частей и т.п.

Интенсивные параметры – не зависят от массы и могут принимать вполне определенные значения в каждой точке системы.

Основные понятия термодинамики

Термодинамический процесс

изменение состояния системы, которое характеризуется изменением ее термодинамических параметров

Обратимый термодинамический процесс – процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы могут возвратиться в начальное состояние.

Равновесный процесс – процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы.

Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем.

Основные понятия термодинамики

Равновесное состояние системы – состояние, в которое со временем приходит система при постоянных внешних условиях, и которое характеризуется неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

Постоянство параметров не должно быть связано с протеканием какого-либо процесса, внешнего по отношению к системе.

термодинамика неравновесных процессов

Описание эволюции системы
во времени и свойств таких
систем

Литература:

1. Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон.
Термодинамика для химиков. М.: Химия, КолосС, 2004 – 416 с.



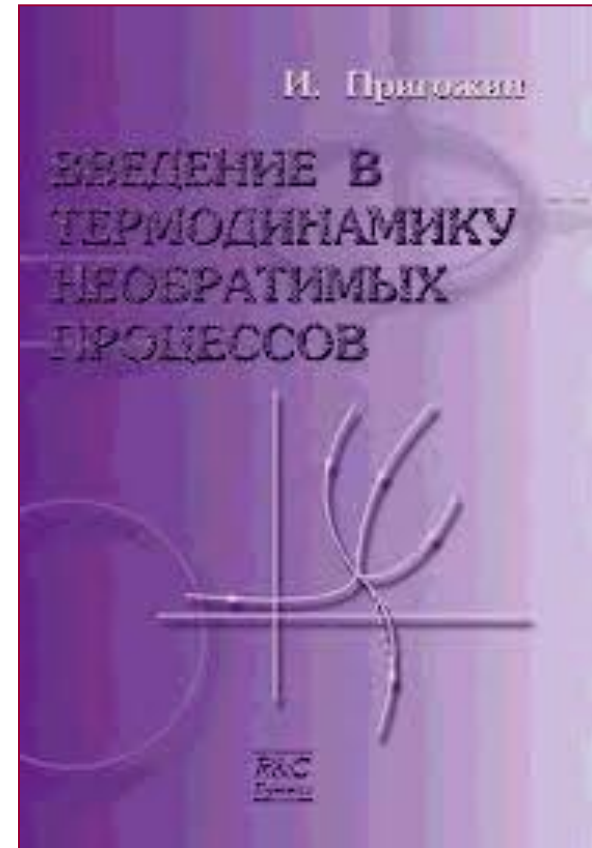
Литература:

Современная
термодинамика /
Пригожин И.,
Кондепуди Д. –
М.: Мир, 2002. –
462 с.



Литература:

Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 160с.



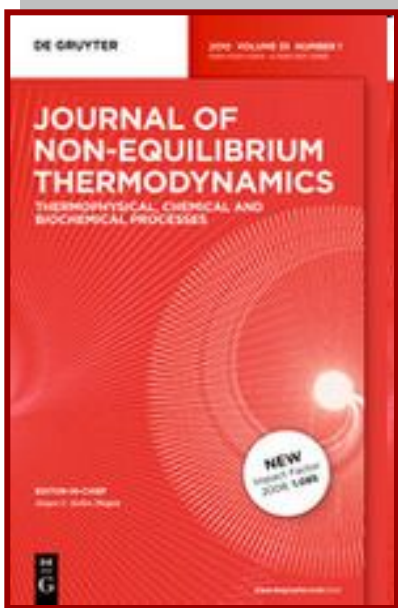
Литература:

Агеев Е.П.
Неравновесная
термодинамика в
вопросах и ответах. М.:
Эдиториал УРСС, 2001.
– 136 с.



Научная периодика

Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics



<http://www.degruyter.com/view/j/jnet>

4 Issues per year

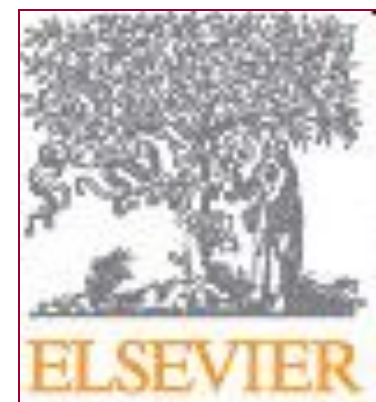
IMPACT FACTOR 2010: 1.152

Научная периодика

The Journal of Chemical Thermodynamics



Impact Factor: 2.794

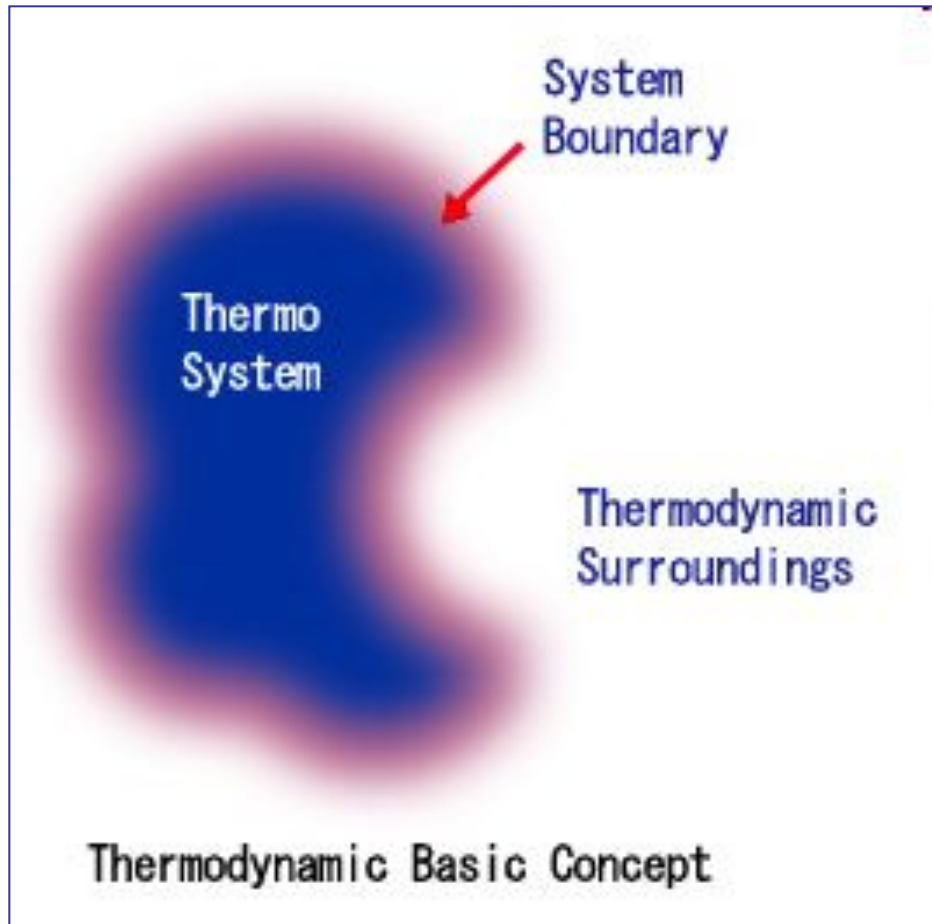


<http://www.journals.elsevier.com>

Системы в термодинамике неравновесных процессов

- **Типы неравновесных систем**
- **Постулаты термодинамики необратимых процессов**
- **Локальные величины в неравновесной термодинамике**
- **Изменение энтропии в открытой системе**
- **Производство энтропии для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений**

Системы в термодинамике неравновесных процессов



Термодинамическая система – совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией. Все тела вне указанной совокупности представляют собой внешнюю среду.

Системы в термодинамике неравновесных процессов

Для неравновесных систем (открытых и закрытых) характерны неравновесные состояния, параметры и свойства которых являются функциями времени и/или пространства. **В общем случае неравновесную систему нельзя охарактеризовать едиными значениями T и p .**

f_i - СВОЙСТВО СИСТЕМЫ

Однородное состояние

$$\frac{\partial f_i}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} \neq 0.$$

Стационарное состояние

$$\frac{\partial f_i}{\partial r} \neq 0, \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} = 0,$$

**Неоднородное и
нестационарное
состояние**

$$\frac{\partial f_i}{\partial r} \neq 0, \quad \text{и} \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} \neq 0,$$

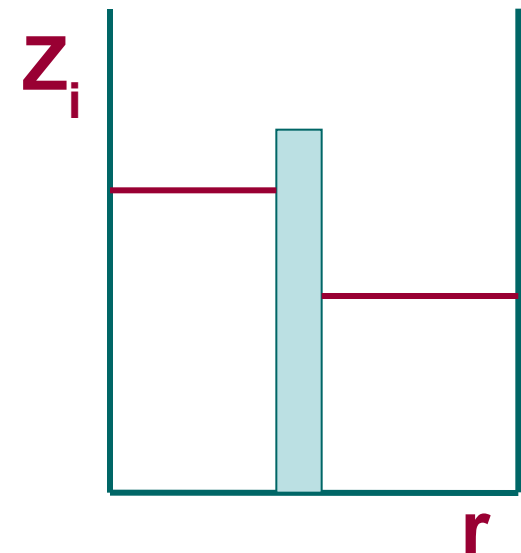
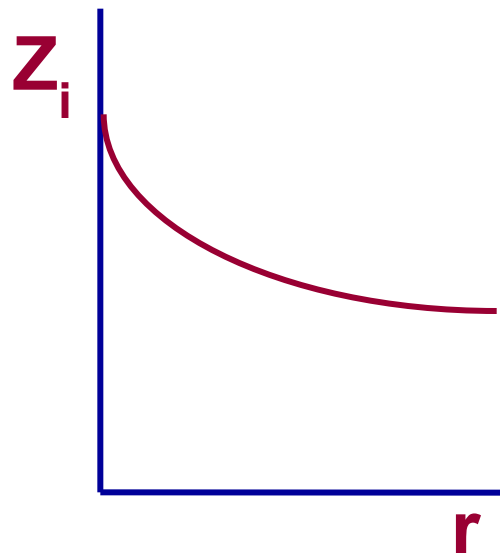
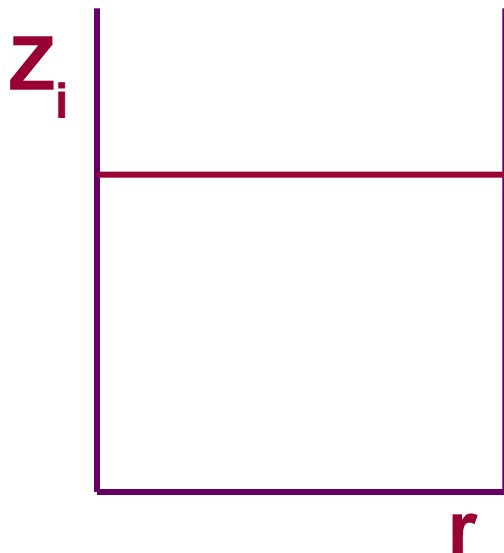
Равновесное состояние

$$\frac{\partial f_i}{\partial r} = 0, \quad \text{и} \quad \frac{\partial f_i}{\partial t} = 0,$$

Системы в термодинамике неравновесных процессов

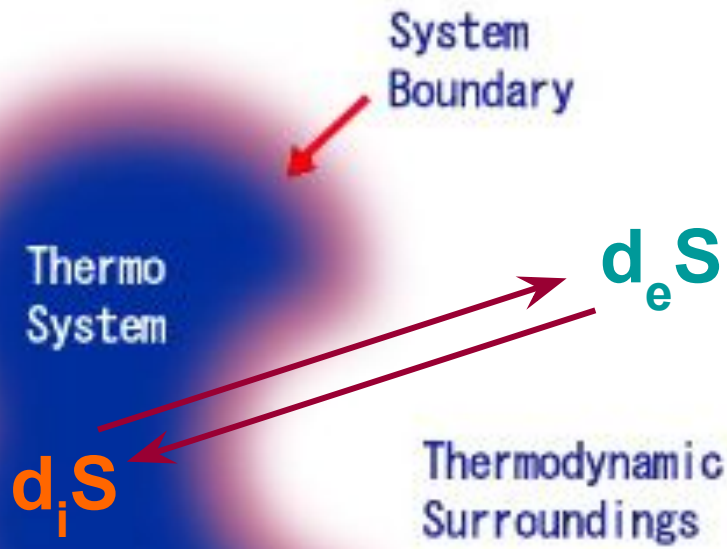
однородные, непрерывные и прерывные

$Z_i(r, t)$ – интенсивное свойство



Постулаты термодинамики необратимых процессов

①



$$dS \geq 0$$

$d_i S$ – производство
энтропии
количество энтропии,
производимое внутри
системы

$$dS = d_e S + d_i S$$

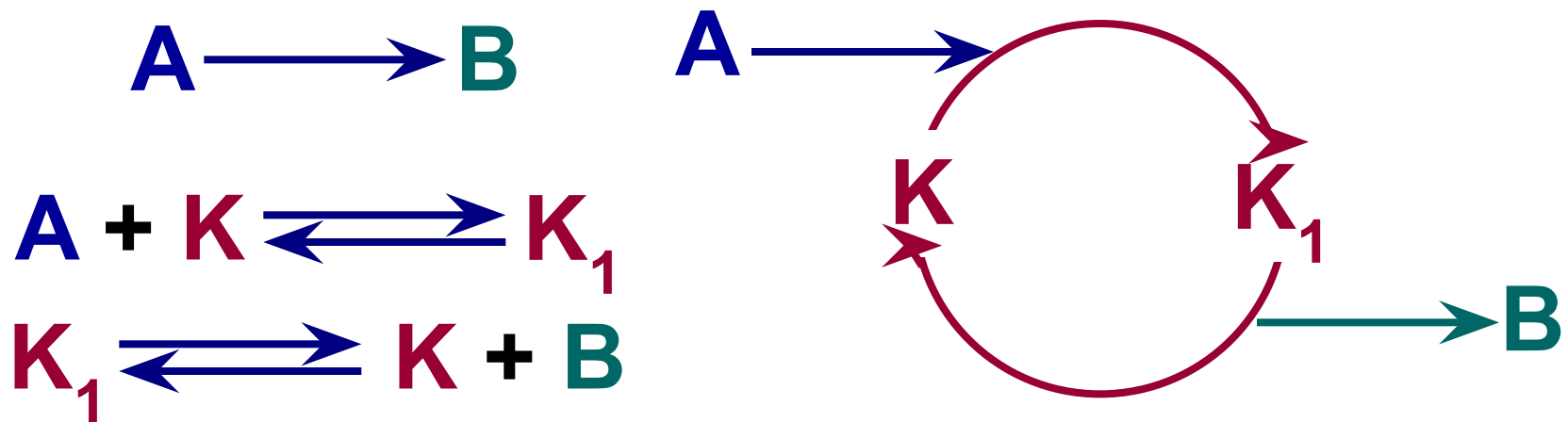
Постулаты термодинамики необратимых процессов

- ② энтропия вне равновесия зависит от тех же величин и переменных, что и в состоянии равновесия (допущение существования локального равновесия)

$$d_i S \geq 0$$

Постулаты термодинамики необратимых процессов

③ возможность сопряжения различных термодинамических процессов, самопроизвольно и одновременно протекающих внутри системы



Постулаты термодинамики необратимых процессов

④

принципиальная важность понятия
устойчивости неравновесной
системы

Локальные величины в неравновесной термодинамике

Локальные макроскопические величины – величины, отнесенные к физически бесконечно малым частям системы

Физически бесконечно малая величина – конечная, но относительно малая часть целого. Применимо только для экстенсивных величин.

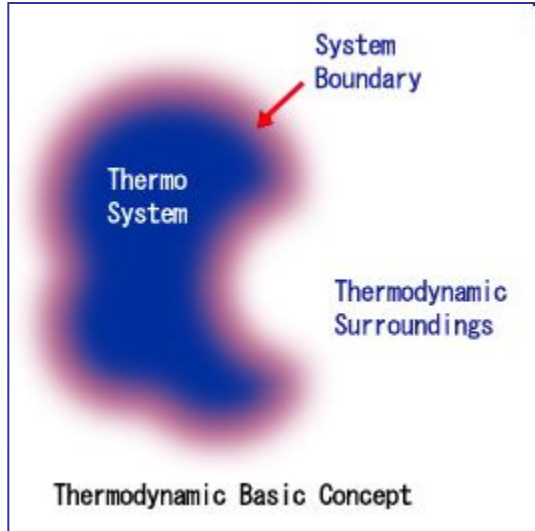
Физически бесконечно малый объем должен быть велик по сравнению с расстоянием между молекулами и очень мал по сравнению с макроскопическими неоднородностями среды.

Локальные величины в неравновесной термодинамике

Локальное термодинамическое равновесие - термодинамическое равновесие, которое реализуется только в физически бесконечно малых частях системы. При этом макроскопические величины, характеризующие систему в целом, становятся функциями координат и времени.

Время установления локального равновесия составляет порядка $1,6 \cdot 10^{-10}$ с для газов и $1 \cdot 10^{-13}$ с для жидкостей

Изменение энтропии в открытой системе



$$dS \geq 0$$

$$dS = d_e S + d_i S$$

$$dS = d_i S \geq 0$$

изолированные
системы

Изменение энтропии в открытой системе

$$dS = d_e S + d_i S$$

$$dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt$$

Скорость общего изменения энтропии dS/dt системы равна сумме скорости возникновения (производства) энтропии внутри самой системы $d_i S/dt$ и скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой $d_e S/dt$

Изменение энтропии в открытой системе

$$dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt$$

1. $dS/dt > 0$

$d_e S/dt > 0$ или $d_e S/dt < 0$, но $|d_e S/dt| < d_i S/dt$

2. $dS/dt < 0$

$d_e S/dt < 0$ и $|d_e S/dt| > d_i S/dt$

3. $dS/dt = 0$

$d_e S/dt < 0$ и $|d_e S/dt| = d_i S/dt$

Изменение энтропии в открытой системе

Стационарное состояние

$$dS/dt = 0$$

$$d_e S/dt < 0 \text{ и } |d_e S/dt| = d_i S/dt$$

$$dS/dt = d_e S/dt + d_i S/dt = 0$$

$$dS = d_e S + d_i S = 0$$

$d_i S$ для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений

*T, p – изотропны и постоянны во времени
Обмен со средой – равновесный
Обмен веществом со средой - отсутствует*

$$dS = d_e S + d_i S$$

$$d_e S = \delta Q / T$$

*Изменение энтропии в результате ее
равновесного обмена с окружающей
средой*

*$d_i S$ – производство энтропии внутри системы за счет
протекающих химических реакций*

$$d_i S = dS - d_e S = dS - \delta Q / T$$

**$d_i S$ для однородной гомогенной системы
при наличии химических превращений**

***Система совершает только механическую
работу расширения***

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$d_i S = dS - (dU + PdV)/T$$

$$d_i S = (1/T)(\underline{TdS - dU - PdV})$$

$$dG = \underline{-TdS + dU + PdV}$$

$$d_i S = -dG/T > 0$$

**$d_i S$ для однородной гомогенной системы
при наличии химических превращений**

$$d_i S = -dG/T > 0$$

$$\sigma \equiv d_i S/dt = -(1/T)(dG/dt) > 0$$

***Скорость производства энтропии в
открытой системе при постоянных
 T и p пропорциональна скорости
уменьшения термодинамического
потенциала Гиббса системы***