

Лекция №2

## РАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ

*Процессы, которые можно описать при помощи термодинамических, кинетических и статистических законов:*

*- физическое и физико-химическое осаждение и растворение слоев;  
- электрохимические, плазменные, диффузионные процессы, создание контактов и др.*

*Большинство технологических процессов проходит при высоких концентрациях энергий в обрабатываемых материалах, особенно в приповерхностных слоях, где формируются рабочие элементы ЭС.*

*Это приводит к возникновению неравновесных состояний (напряжений).*

**Термодинамика** – наука о наиболее общих свойствах макроскопических физических систем, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о процессах перехода между этими состояниями.

Задачей термодинамики является феноменологическое исследование свойств материальных тел, характеризуемых макроскопическими параметрами, на основе общих законов, называемых **началами термодинамики**.

**Три начала термодинамики.**

**Первое начало** сформулировано в следствие применения закона сохранения энергии к явлениям, которые изучает термодинамика.

**Второе начало** характеризует направление развития процессов, изучаемых в термодинамике.

**Третье начало** накладывает ограничения на процессы, утверждая невозможность процессов, приводящих к достижению термодинамического нуля температуры.

Обоснование законов термодинамики и их связь с законами движения отдельных частиц, из которых построены тела, дает **статистическая физика**.

## 1. Термодинамические системы

*Все системы, с которыми имеют дело в термодинамике, содержат очень много точечных масс (атомов или молекул), поэтому практически невозможно определить  $6N$  переменных (двухчастичное взаимодействие в трехмерной системе).*

*Основные физические параметры в термодинамике описывают средние свойства системы.*

### Термодинамическая система – основное понятие

*Термодинамическая система (ТС) – совокупность макроскопических тел, которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (внешней средой), обмениваться с ними энергией и веществом.*

*Состояние ТС можно характеризовать макроскопическими параметрами: плотностью, давлением, концентрацией веществ, температурой, объемом, энтропией и т.д.*

**В термодинамике рассматривают:**

- *закрытые ТС*, не обменивающиеся веществом с другими системами,
- *открытые ТС*, обменивающиеся веществом и энергией с другими системами;
- *адиабатные ТС*, в которых отсутствует теплообмен с другими системами;
- *изолированные ТС*, не обменивающиеся с другими системами ни энергией, ни веществом.

**Два типа ТС**

- физически однородная - *гомогенная система*
- неоднородная - *гетерогенная система*, состоящей из нескольких однородных частей с разными физическими свойствами.

## Равновесные и неравновесные состояния

*Состояние однородных тел полностью фиксируется заданием любых двух из трех величин: температуры  $T$ , объема  $V$  и давления  $P$ .*

*Связь между  $P$ ,  $V$  и  $T$  характерна для каждого данного твердого тела, жидкости или газа и называется уравнением состояния.*

*Равновесное состояние изолированной системы, в которое она переходит по истечении промежутка времени, называется временем релаксации, которое зависит от природы тел, взаимодействия их частиц, характера исходного неравновесного состояния.*

В случае, когда не соблюдаются условия равновесия системы, прежде всего по температуре, система переходит в неравновесное состояние.

## Обратимые (квазистатические) и необратимые процессы

*Равновесный процесс, состоящий из непрерывной цепи равновесных состояний, является обратимым.*

*Термодинамика дает полное количественное описание обратимых процессов.*

## Законы равновесной термодинамики

### Первое начало термодинамики.

*Если система совершает термодинамический цикл (т.е. возвращается в конечном счете в исходное состояние), то полное количество теплоты, сообщенное системе на протяжении цикла, равно совершенной ею работе.*

*Первое начало термодинамики – закон сохранения энергии для систем, в которых существенную роль играют тепловые процессы.*

В случае однородного тела, которое способно совершать работу только при изменении объема,  $\delta A = \delta Q - p \Delta V$ , и бесконечно малое приращение (дифференциал)  $U$  равно:

$$dU = \delta Q - p\Delta V, \quad (1)$$

где  $\delta Q$  – бесконечно малое приращение теплоты, не являющееся, однако, дифференциалом какой-либо функции.

При фиксированном объеме ( $dV=0$ ) вся сообщаемая телу теплота идет на приращение внутренней энергии, и поэтому, в частности, *теплоемкость  $c_v$*  тела при постоянном объеме будет иметь вид

$$c_v = (\partial U / \partial T)_v. \quad (2)$$

## **Второе начало термодинамики**

*Второй закон термодинамики* основан на обобщении постулате Кельвина и постулате Клаузиуса, сформулированных в результате конструирования тепловых машин в начале 19 века.

*Второй закон* исключает возможность построения perpetual mobile второго рода. Он является обобщением

**Постулат Кельвина:**

*Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого будет превращение в работу теплоты, извлеченной из источника, имеющего всюду одинаковую температуру.*

**Постулат Клаузиуса:**

*Невозможен процесс, единственным конечным результатом которого был бы переход теплоты от тела с данной температурой к телу с более высокой температурой.*

Из этих постулатов следует, что для тепловых машин, работающих с обратимым циклом Карно, коэффициент полезного действия  $\eta$  максимален и имеет значение

$$\eta = (T_1 - T_2)/T_1, \quad (3)$$

где  $T_1$  – температура нагревателя;  $T_2$  – температура холодильника.

*Если цикл необратим, то КПД оказывается меньше этой величины.*

Следствием 2-го начала термодинамики является существование *энтропии*  $S$  как функции состояния.

Используя понятие энтропии, Клаузиус дал наиболее общую формулировку 2-го начала термодинамики:

*существует функция состояния системы – ее энтропия  $S$ , приращение которой  $dS$  при обратимом сообщении системе теплоты равно:*

$$dS = \delta Q/T; \quad (4)$$

при реальных (необратимых) адиабатических процессах  $dS > 0$ , т.е. энтропия возрастает, достигая максимального значения в состоянии равновесия.

## Термодинамические функции

Основные термодинамические функции состояния:

- внутренняя энергия  $U$ ,
- энтальпия  $H$ ,
- свободная энергия (функция Гельмгольца)  $F$ ,
- функция Гиббса  $G$ , химический потенциал  $\mu$ .

Внутренняя энергия  $U$  – энергия системы, зависящая от ее внутреннего состояния. Включает энергию хаотического (теплого) движения всех микрочастиц системы (молекул, атомов, ионов и т.д.) и энергию взаимодействия этих частиц.

Кинетическая энергия движения системы как целого и ее потенциальная энергия во внешних силовых полях во внутреннюю энергию не входят.

Энтальпия  $H$  (теплосодержание, тепловая функция Гиббса) – термодинамическая функция, характеризующая состояние макроскопической системы в термодинамическом равновесии при выборе в качестве основных независимых переменных энтропии  $S$  и давления  $p$ .

Обозначается  $H(S, p, N, x_i)$ , где  $N$  – число частиц системы,  $x_i$  – другие макроскопические параметры системы.

Энтальпия – аддитивная функция, т.е. энтальпия всей системы равна сумме энтальпий составляющих ее частей.

Связь энтальпии с внутренней энергией  $U$  системы:

$$H = U + pV, \quad (5)$$

где  $V$  – объем системы.

**Равновесному состоянию системы** при постоянных  $S$  и  $p$  соответствует **минимальное значение энтальпии.**

Изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) **характеризуют тепловые эффекты фазовых переходов** (плавления, кипения и т.д.), химические реакции и другие процессы, протекающие при постоянном давлении.

**При тепловой изоляции тел и постоянном давлении энтальпия сохраняется, поэтому ее называют иногда теплосодержанием или тепловой функцией.**

**Свободная энергия  $F$  (функция Гельмгольца)** –

термодинамический потенциал (функция), определяется как разность между внутренней энергией системы и произведением ее энтропии на температуру:

$$F = U - TS. \quad (6)$$

Величину  $TS$ , вычитаемую при нахождении свободной энергии из значения внутренней энергии, **иногда называют связанной энергией.**

**Энергия Гиббса  $G$  (термодинамическая функция Гиббса)** – функция термодинамической системы при независимых параметрах  $p$ ,  $T$  и  $N$  (число частиц в системе).

Она определяется равенством

$$G = F + pV = H - TS. \quad (7)$$

**Химический потенциал  $\mu_i$**  (термодинамическая функция состояния),

**определяет изменение термодинамических потенциалов при изменении числа частиц в системе**

Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -го компонента многокомпонентной системы

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \quad (8)$$

при  $i \neq j$ .

$\mu_i$  - равен частной производной от любого из термодинамических потенциалов по количеству (числу частиц)  $n_i$  этого компонента при постоянных значениях остальных термодинамических переменных ( $S, p, V, T, n_j$ ), определяющих данный термодинамический потенциал  
 Полные дифференциалы  $U, H, F, G$  :

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^k \mu_i dn_i, \quad (9)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i, \quad (10)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i^k \mu_i dn_i, \quad (11)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i^k \mu_i dn_i. \quad (12)$$

## Условия термодинамического равновесия

**Фаза** - совокупность однородных частей системы, одинаковых во всех точках по составу, физическим и химическим свойствам и имеющих видимые границы.

Физические процессы - основаны на фазовых равновесиях.

Равновесие жидкость – пар  
 равновесие твердое тело – пар  
 равновесие жидкость – твердое тело

Химических процессов - основаны на протекании химических реакций.

Условия физико-химического равновесия и стабильности фазы формулируются на основе понятий основных термодинамических функций.

### Химическое и фазовое равновесия.

**Фазовое равновесие** - подразумевает одновременное сосуществование двух или более фаз.

Для закрытой системы, содержащей  $\Phi$  фаз и  $k$  компонентов, условие равновесия из принципа минимального значения внутренней энергии системы имеет вид

$$\sum_{j=1}^{\Phi} dU^{(j)} = 0 \text{ при } \sum_{j=1}^{\Phi} dS^{(j)} = 0; \sum_{j=1}^{\Phi} dV^{(j)} = 0; \sum_{j=1}^{\Phi} dn_i^{(j)} = 0. \quad (13)$$

Из уравнения для полного дифференциала внутренней энергии

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i, \quad (14)$$

записанного для каждой фазы, и соотношения (13) можно получить условия фазового равновесия:

$$\begin{aligned} T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \dots = T^{(\Phi)}; & \text{ условие термического равновесия,} \\ P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} = \dots = P^{(\Phi)}; & \text{ условие механического равновесия} \end{aligned} \quad (15)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(\Phi)}, \text{ условие химического равновесия}$$

где  $i = 1, 2, 3, \dots, k$ .

При протекании в гетерогенной системе химической реакции к уравнениям (15) добавляется условие:

$$\sum_{i=1}^k a_i \mu_i = 0, \quad (16)$$

где  $a_i$  - стехиометрические коэффициенты компонентов реакции (для исходных компонентов обычно берутся со знаком «-»).



## Правило фаз

*Правило фаз дает число термодинамических степеней свободы, понимаемое как минимальное число независимых параметров системы, которые можно произвольно изменять без нарушения фазового и химического равновесия.*

## Диаграммы состояния

*Диаграмма состояния (диаграмма равновесия, фазовая диаграмма) –*

*геометрическое изображение равновесных состояний термодинамической системы при разных значениях параметров, определяющих эти состояния: температуры  $T$ , давления  $p$ , состава системы (концентраций компонентов  $x_i$ ), мольного объема  $v$ , напряженностей электрического и магнитного полей и др.*

*Диаграмма состояния* дает информацию о фазовом составе системы в зависимости от  $T$ ,  $p$ ,  $x_i$  и других параметров.

В простейшем случае, когда система состоит только из одного компонента, диаграмма состояния представляет собой трехмерную пространственную фигуру, построенную в трех прямоугольных координатных осях, по которым откладывают значения  $T$ ,  $p$  и  $v$  (или других параметров).

Обычно рассматривают проекции трехмерной диаграммы состояния на одну из координатных плоскостей, чаще на плоскость  $p$ ,  $T$  (рис. 1).

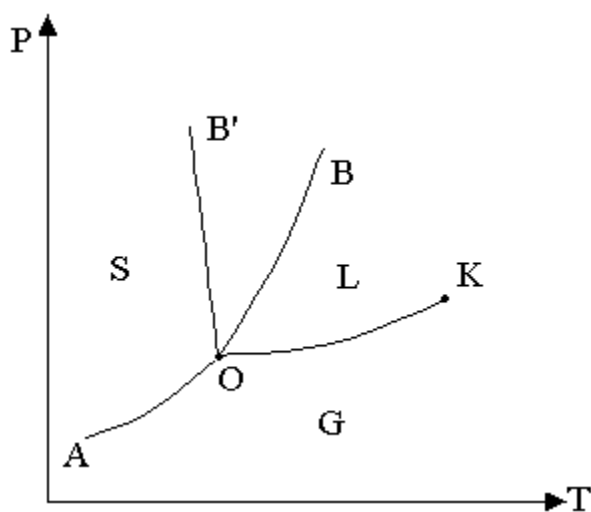


Рис.1.1. Диаграмма состояния

Любая точка диаграммы состояния (*фигуративная точка*) изображает равновесное состояние вещества при данных значениях  $p$  и  $T$ . Точка  $O$  (тройная точка) соответствует равновесию трех фаз вещества: твердой, жидкой и газообразной. В точке  $O$  пересекаются три кривые:

$AO$  (кривая *возгонки* или *сублимации*), каждая точка которой соответствует равновесию твердой и газообразной фаз вещества:

- кривая *испарения*  $OK$  - жидкой и газообразной фазам;
- кривая *плавления*  $OB$  (или  $OB'$ ) – твердой и жидкой фазам ( $OB$  для веществ, у которых температура плавления  $T_{пл}$  растет с давлением,  $OB'$  - для веществ с уменьшающимся  $T_{пл}$  с ростом  $p$ ).

Эти *кривые делят* плоскость диаграммы состояния *на области существования каждой из трех фаз: твердой (S), жидкой (L) и газообразной (G)*.

*В точке K (критической точке) исчезает различие между свойствами жидкости и газа.* Согласно *правилу фаз Гиббса*, точке  $O$  соответствует безвариантное равновесие, точкам на кривых  $OA$ ,  $OB$ , ( $OB'$ ) и  $OK$  - моновариантное равновесие, а точкам в каждой из областей  $S$ ,  $L$  и  $G$  – дивариантное (двухвариантное) равновесие.