

## Лекция.15

Что мы уже знаем о равновесных и неравновесных состояниях, равновесных и неравновесных процессах?

Состояние равновесие. Состояние равновесие – это состояние, в котором все параметры системы постоянны во времени, а интенсивные параметры ( $T, p, \mu$ ) одинаковы по всей системе (вспомним условия фазового равновесия!). Не путать равновесное состояние со стационарным, где вторая часть определения не выполняется! Условия равновесия, известные нам:

$$dG_{p,T,n} = 0, \quad dF_{V,T,n} = 0, \quad dH_{p,S,n} = 0, \quad dU_{V,S,n} = 0$$

Равновесный процесс – это последовательность равновесных состояний. Для описания равновесного процесса не используется понятие *времени*. Примеры равновесных, квазистатических процессов

а) расширение идеального газа в условиях, когда  $p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}}$ , пренос тепла от температуры  $T_1$  к равной ей температуре  $T_2$ , протекание химической реакции в условиях, когда  $\Delta G_{\text{реакции}} = 0$ . Квазистатические процессы протекают бесконечно медленно. Они обратимы.

Равновесный процесс описывается фундаментальным уравнением (объединенным уравнением 1-ого и 2-ого закона):

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

Если условия равновесия нарушены, состояние системы называется неравновесным.

Неравновесный процесс проходит через неравновесные состояния.

Второй закон устанавливает направление неравновесных процессов. Он утверждает, что система самопроизвольно должна идти к состоянию равновесия. В самопроизвольном неравновесном процессе энтропия возникает или производится внутри системы:

$$dS_i > 0 \quad (2)$$

Это производство при определенных ограничениях выглядит как рост энтропии всей системы:

$$dS_{U,V,n} > 0,$$

$$dS = (dS_i) + \delta Q_e/T, \quad dS_{U,V,n} = dS_i > 0 \quad (3)$$

или, например, как падение энергии Гиббса системы:

$$dG_{p,T,n} < 0, T, p, n = \text{const}$$

$$dG_{p,T,n} = dU - Q - TdS_i + p_{\text{внеш}} dV = - TdS_i < 0 \quad (4)$$

Уравнения (2-4) указывают направление неравновесных процессов, но ничего не говорят о скорости их протекания.

Это все, что мы пока знаем.

Основная задача термодинамики необратимых процессов состоит в получении выражений, связывающих  $dS_i$  с экспериментально измеряемыми величинами. Записываются уравнения для скорости производства (возникновения) энтропии  $P$ , в которые входит время:

$$P = dS_i/dt$$

Мы уже с вами дважды записывали подобные выражения: в случае теплопроводности (лекция 4), и в случае химической реакции (лекция 6).

#### Принцип локального равновесия.

Если состояние системы - неравновесное, это означает, что интенсивные параметры неодинаковы в разных частях системы. А можем ли мы вообще говорить об интенсивных параметрах (температуре, давлении, химических потенциалах) в случае неравновесной системы?

Мы будем использовать принцип *локального равновесия*. Будем считать, что неравновесную систему можно разбить на *физически бесконечно малые объемы*, внутри которых равновесие существует. Внутри таких объемов флуктуации физических величин должны быть существенно меньше самих этих величин. Можно показать, что для идеального газа при нормальной температуре данное условие выполняется в объемах до сотен кубических нанометров.

Внутри локальных областей справедливо фундаментальное уравнение:

$$du = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i \quad (5)$$

Экстенсивные параметры  $u, s, n_i$  – относятся к локальной области. Интенсивные параметры постоянны внутри локальной области. Однако, в соседней клеточке температура, давление и химический потенциал - уже другие.

(Внимание!  $u, s, n$  – это не плотности).

Локальное производство (возникновение) энтропии – это скорость производства энтропии в малом объеме:

$$\sigma = ds_i/dt = J * F > 0 \quad (6)$$

$t$ -время.

( Говорят также о функции диссипации  $\Psi = T \sigma$ , однако, мы не будем использовать этого понятия!)

Локальное возникновение энтропии представляется, как произведение обобщенных «потоков» на обобщенные «силы». Возможность такого представления мы покажем на конкретных примерах.

«Силы»  $F$  в неравновесной термодинамике пропорциональны градиентам (или разностям) интенсивных переменных.

«Потоки»  $J$  – это величины, имеющие привычную размерность потоков {физическая величина/площадь/время}.

Потоки и силы сопряжены. Разность температур приведет к возникновению потока тепла  $J_Q$ . Разность химических потенциалов компонентов вызовет движение вещества из одной части системы в другую (поток диффузии  $J_D$ ) и т.д. Разность химических потенциалов между продуктами и реагентами вызовет «поток химической реакции»  $J_{chem}$ . Если в системе действуют различные потоки и силы, то суммарное локальное производство энтропии равно

$$\sigma = \sum_1^k J_i F_i \quad (6a)$$

Уравнение (6) определяет только произведение «силы» на «поток». Как мы увидим в дальнейшем, разбить произведения на два сомножителя можно по-разному (см. ниже, случай теплопроводности), однако, в любом случае уравнения (6) должно выполняться.

Для обозначения скорости производства энтропии или источника энтропии используются две буквы  $\sigma$  и  $P$ . Это, соответственно, локальное и интегральное производства энтропии:

$$P = \int_V \sigma dV \quad (7)$$

Мы не будем подробно обсуждать переход от  $\sigma$  к  $P$ , но из осторожности все формулы станем писать для локального производства.

Получим выражение для потоков и сил в нескольких реальных процессах.

Одномерная теплопроводность, теплоперенос. (см. также лекцию 4)

Представим себе, что в изолированной системе существует градиент температуры вдоль оси координат  $X$ . Рассмотрим кубик объема  $V$ . Он разделен на две половины. В каждой выполняется принцип локального равновесия и мы можем ввести понятие температуры.

Однако, температуры двух частей куба – разные,  $T_2 > T_1$ . Из области 2 в область 1 переходит поток тепла  $dQ(1) = -dQ(2)$ .

Для источника энтропии получаем (см. рисунок):

$$\begin{aligned} \sigma = ds_i/dt/V &= \frac{dQ(1)}{dt * \Omega} * \{ 1/T_1 - 1/T_2 \} * (1/x) = \\ &= \frac{dQ(1)}{dt * \Omega} * \frac{T_2 - T_1}{T^2 * x} \quad (8) \end{aligned}$$

Если изменение температуры происходит непрерывно вдоль координаты X, то

$$\{T_2 - T_1\}/x$$

заменяют на производную  $(dT/dx)$ ; а произведение  $T_1 * T_2$  — на  $T^2$ .

$$\frac{T_2 - T_1}{T^2 * x} = (dT/dx) / T^2 = - \text{grad}T/T^2,$$

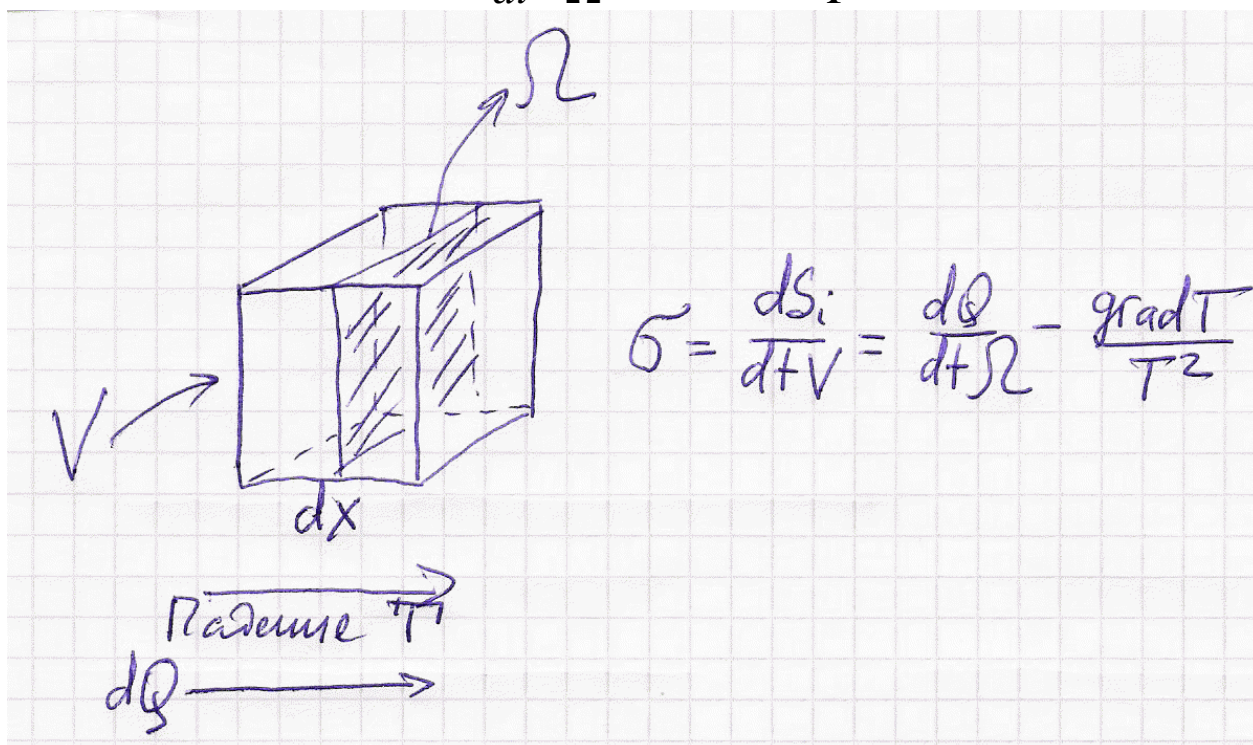
градиент должен быть меньше нуля! Поэтому появляется знак «минус». Это — «сила».

$$\frac{dQ}{dt * \Omega} - \text{это поток. Можно записать иначе. Сила — это } - \text{grad}T/T, \text{ поток, соответственно,}$$

$$\frac{dQ}{dt * \Omega * T}$$

Окончательно, получаем, в любом случае

$$\sigma = ds_i/dt/V = \frac{dQ}{dt * \Omega} * -\text{grad}T * \frac{1}{T^2} \quad (9)$$



Размерность силы -  $(1/\text{температура}/\text{см})$ , размерность потока -  $\{\text{энергия}/\text{время}/\text{см}^2\}$

Размерность  $\sigma$  -  $\{\text{энергия}/\text{температура}/\text{время}/\text{см}^3\}$

Химическая реакция (см. также лекцию 6).

Для химической реакции при  $p, T = \text{const}$  у нас было (лекция 6):

$$\sigma = dS_i/dt/V = A/T d\zeta/dt/V \quad (10)$$

Коротко напомню, как получить эту формулу:

$$(dG)_{T,P} = -T dS_i = \{ \sum(\nu_{\text{прод}}\mu_{\text{прод}}) - \sum(\nu_{\text{реак}}\mu_{\text{реак}}) \} d\xi = \Delta G_{\text{реакции}} d\xi = -A d\xi \quad (11)$$

$\Delta G_{\text{реакции}} = -A$ . Разделим (11) на температуру и объем и продифференцируем по времени, получим выражение (10).

Здесь  $A$  - химическое сродство,  $A/T$  - «сила»,  $d\zeta/dt/V$  - наблюдаемая скорость химической реакции, т.е. разность между скоростью прямой и обратной реакции, «поток».

Размерность силы - (энергия/температура), размерность потока - {моль / время / объем}

Размерность  $\sigma$  - {энергия / Т / время / см<sup>3</sup>}

В отличие от градиента температуры, сродство  $A$  - скаляр. Оно не зависит от пространственных координат. Неравновесная система, в которой отсутствуют градиенты, называется *однородной*. Это простейшая неравновесная система.

Выражения, подобные (9) и (10) можно получить и при диффузии:

$$\sigma = dS_i/dt/V = - \text{grad } \mu_1/T * dn_1/dt/\Omega \quad (12)$$

И т.п.

Таким образом, мы видим, что скорость возникновения энтропии можно условно представить, как произведение потока, на силу, вызывающую этот поток.

Что же дальше?

Линейная связь между силами и потоками.

Следующий ход в термодинамике необратимых процессов - это установление связи между потоками и силами. Откуда берется эта связь? Она существует вблизи равновесия, при малых значениях сил, т.е. когда малы градиенты и разности между интенсивными параметрами в системе. В состоянии равновесия потоки и силы равны нулю. Вблизи равновесия линейная связь между потоками и силами выглядит разумным приближением. Можно представить поток, как функцию силы и разложить в ряд Маклорена, пользуясь тем, что в состоянии равновесия и поток, и сила равны нулю. Тогда

$$J_i = \frac{dJ_i}{dF_i} F_i + \frac{d^2 J_i}{dF_i^2} F_i^2 + \dots$$

Если ограничимся первым слагаемым в правой части, то получим линейную зависимость потока от силы.

Однако, теоретическая (математическая) возможность существования линейных законов малоинтересна.

Мы подтверждаем линейную связь между потоками и силами вблизи равновесия экспериментально, с помощью известных законов экспериментальной физики и химии.

Например, для теплопроводности существует закон Фурье:

$$dQ(1)/dt/\Omega = -a_T * (\text{grad}T); \quad (13)$$

где  $a_T$  - коэффициент теплопроводности, не зависящий от градиента (разности) температур.

Размерность  $a_T$  – {энергия/температура/время/длина}

Перед нами пример экспериментального линейного закона. «Поток» связан с «силой» неким постоянным коэффициентом. В линейной неравновесной термодинамике говорят о феноменологических коэффициентах  $L$ , которые связывают силы и потоки:

$$J_i = L_i * F_i \quad (14)$$

Соединяя соотношение (6) с уравнением (14) получаем

$$\sigma = L_i F_i^2 \quad (15)$$

В случае теплопроводности, сравнивая (9) и (13), получим

$$dQ(1)/dt/\Omega = -a_T * T^2 * (\text{grad}T) / T^2 = -L_Q * (\text{grad}T) / T^2; \quad (15)$$

$$L_Q = a_T * T^2.$$

$$\sigma = dS_i/dt/V = a_T * \{(\text{grad}T)/T\}^2 = L_Q * \{(\text{grad}T)/T^2\}^2 \quad (16)$$

$a_T$  - в законе Фурье - константа, может быть лучше ее саму принять за феноменологический коэффициент ?

Итак, если «силой» считать  $(\text{grad} T)/T$ , а потоком -  $dQ(1)/dt/\Omega/T$  - соответственно, то феноменологический коэффициент  $L_Q = a_T$ .

Если сила и поток – это, соответственно,  $(\text{grad} T)/T^2$  и  $dQ(1)/dt$ , то феноменологический коэффициент -  $L_Q = a_T * T^2$ .

Мы видим, что правая часть уравнения (9) и общего уравнения (6) может быть разбита на «поток» и «силу» по-разному.

Линейная связь между потоками и силами - вещь весьма распространенная. Еще один пример линейного соотношения - известный закон Ома.

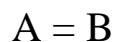
$$dq/dt/\Omega = I = U/R = - (\text{grad} \Phi) / R; \quad (17)$$

Здесь  $1/R$  - феноменологический коэффициент для электропроводности.

Для химической реакции (важнейший для нас случай!), однако, экспериментальный закон, связывающий силу и поток не является линейным.

Скорость производства энтропии (10) выражена как произведение силы ( $A/T$ ) на поток ( $d\zeta/dt/V$ ). Поток представляет собой обычную скорость химической реакции  $r$ , равную разности скоростей прямой  $r_1$  и обратной  $r_{-1}$  реакций.

Найдем теперь связь между потоком и силой в случае химической реакции. Рассмотрим простейшую реакцию



и получим выражение для скоростей с помощью *кинетического закона действующих масс* (это тот экспериментальный закон, на который мы опираемся в данном случае!):

$$r_1 = k_1 p_A; \quad r_{-1} = k_{-1} p_B \quad (18)$$

$$K = k_1 / k_{-1} ; \quad Q = p_B / p_A$$

Из определения химического сродства следует, что

$$-RT \ln K + RT \ln Q = \Delta G = -A \quad (19)$$

Подставляя выражения для  $K$  и  $Q$  из (18) получаем:

$$RT \ln (k_{-1} p_B / k_1 p_A) = RT \ln (r_{-1} / r_1) = -A$$

$$r = r_1 - r_{-1}$$

$$r_{-1} / r_1 = e^{-A/RT} \text{ и}$$

$$d\zeta/dt/V = r = r_1 * (1 - e^{-A/RT}) \quad (20)$$

Это важнейшее соотношение мы будем подробно обсуждать на будущий год в курсе химической кинетики.

Уравнение (20) показывает, что между силой и потоком в случае химической реакции нет очевидной линейной связи. Только при малых значениях сродства ( $A \ll RT$ ) можно записать:

$$r = r_1 * (A/RT) = r_1 / R * (A/T) \quad (21)$$

Для того, чтобы выполнялось соотношение (21) необходимо, чтобы сродство химической реакции при температурах 300К было меньше 2.5 кДж/моль. Простой расчет показывает, что  $Q$  должно отличаться от  $K$  меньше, чем в полтора раза. Таким образом, очерчена область, в которой выполняется линейное соотношение (21). Понятно, что химику весьма часто приходится работать и вне этой линейной области!

Уравнение (21) можно сравнить с выражением для потока теплопроводности (15) :

Феноменологический  $L_Q = a_T^* T^2$  (коэффициент теплопроводности) формально соответствует коэффициенту  $L_{\text{chem}} = r_1/R$ . Этот последний коэффициент не зависит от сродства химической реакции. Даже при большом  $A$  скорость химической реакции может быть низкой из-за кинетических затруднений ( $r_1/R$  близко к нулю), что по смыслу напоминает случай плохой теплопроводности. В результате линейное уравнение для скорости производства энтропии в химической реакции можно записать как

$$\sigma = ds_i/dt/V = A/T d\zeta/dt/V = r_1/R^*(A^2/T^2) \quad (22)$$

Здесь  $(A/T)$  - сила,  $r_1/R = L_{\text{chem}}$  - феноменологический коэффициент. Являются ли феноменологические коэффициенты константами? На примере уравнений (21,22) мы видим, что это не всегда так. Величина  $r_1$  - это скорость прямой реакции, которая должна меняться при движении системы к равновесию.

#### Перекрестные эффекты.

Линейная термодинамика описывает возникновение перекрестных эффектов.

Что это такое ?

Пусть в системе есть две силы и два связанных с ними потока, соответственно,  $J_1, F_1$  и  $J_2, F_2$ .

Оказывается, что сила провоцирует не только «свой» поток ( т.е.  $F_1$  - поток  $J_1$  ), но и поток сопряженный ( $F_1$  - поток  $J_2$  ) и т.п. Возникают *перекрестные эффекты* и можно для линейных процессов записать:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} * F_1 + L_{12} * F_2 \\ J_2 &= L_{21} * F_1 + L_{22} * F_2 \end{aligned}$$

Например, если в системе есть градиенты температуры (сила  $F_1$ ) и химического потенциала (сила  $F_2$ ), то возникнет поток тепла, вызванный разностью химических потенциалов (эффект Дюфура) и поток вещества, вызванный разностью температур (термодиффузия).

Феноменологические коэффициенты  $L_{12}, L_{21}$  называются перекрестными.

#### Соотношения Онсагера и принцип Кюри.

Соотношения Онсагера накладывают ограничения на перекрестные феноменологические коэффициенты:

$$L_{12} = L_{21} \quad (\text{соотношение Онсагера}) \quad (23)$$

и тогда

$$\sigma = L_{11} * F_1^2 + L_{22} * F_2^2 + 2L_{21} * F_1 * F_2 > 0$$

Соотношения Онсагера следуют из принципа микроскопической обратимости. Бывает, что из высших соображений симметрии

$$L_{12} = L_{21} = 0 \quad (\text{принцип Кюри}) \quad (24)$$



Согласно принципу Кюри, для возникновения перекрестных эффектов : силы должны иметь одинаковый тензорную размерность, т.е. должны быть обе либо скалярами, либо векторами, либо тензорами. Например, химическое сродство - скаляр, а градиент температуры - вектор, поэтому, в этом случае перекрестных эффектов не возникает, и для перекрестных коэффициентов выполняется соотношение (24). А, вот, градиенты температуры и химического потенциала взаимно влияют друг на друга. В этом случае выполняется соотношение (23), но не (24).

Принцип минимального производства энтропии и теорема Пригожина.

Равновесная термодинамика построена на экстремальных принципах. Второй закон представляет собой экстремальный принцип. В линейной термодинамике необратимых процессов был сформулирован принцип минимального производства энтропии в стационарных состояниях.

*В стационарном состоянии производство энтропии достигает минимального значения, совместимого с наложенными на систему ограничениями.*

*Стационарными* называются такие состояния системы, в которых

а) переменные состояния не меняются со временем,

б) некоторые силы  $F_i$  искусственно поддерживаются на заданном уровне, то есть внутри системы принудительно сохраняются градиенты некоторых интенсивных параметров.

Условие б) объясняет, почему система не может достичь равновесия и останавливается в стационарном состоянии. Если снять принуждение и сделать силы  $F_i$  «свободными», система со временем перейдет в равновесное состояние.

В стационарном состоянии (в отличие от равновесного!) производство энтропии не прекращается.

На систему кроме сил  $F_i$  действуют и силы  $F_k$ , которые могут меняться свободно.

Докажем следующую теорему:

Для того, чтобы производство энтропии в стационарном состоянии было минимальным относительно возможных изменений свободных сил  $F_k$ , необходимо и достаточно, чтобы потоки  $J_k$ , сопряженные этим силами, были равны нулю.

Доказательство проведем для простейшего случая, когда на систему действуют только две силы. Одну из них ( $F_1$ ) поддерживают постоянной. Пусть производная от производства энтропии по свободной силе  $F_2$  обращается в нуль

$$d\sigma / dF_2 = 0 \quad (25)$$

Покажем, что в этом случае в системе выполняется условие

$$J_2 = 0 \quad (25a)$$

и наоборот.

Пусть в системе нет перекрестных потоков, тогда

$$\sigma = L_{11} F_1^2 + L_{22} F_2^2, \quad (dP/dF_2) = 0 = 2 L_{22} F_2 = 2J_2 \quad (26)$$

Результат – тривиальный. Одна сила,  $F_1$ , поддерживается постоянной, а другая, свободная сила  $F_2$ , исчезнет вместе со своим потоком  $J_2$ . Мы доказали необходимость (25а), достаточность – очевидна. Заметим, что соотношение (26) обеспечивает также выполнение условия (а) в определении стационарного состояния.

Чуть сложнее обстоит дело в случае, когда перекрестные потоки возможны. Тогда, если на систему действуют две силы, получим:

$$\sigma = \sum L_{ij} F_i F_j = L_{11} F_1^2 + 2L_{12} F_2 F_1 + L_{22} F_2^2 \quad (27)$$

и

$$(d\sigma/dF_2) = 2L_{12} F_1 + 2L_{22} F_2 = 0 \quad (28)$$

или

$$F_2 = -L_{21}/L_{22} * F_1 \quad (29)$$

Посмотрим, что при этом произойдет с потоками:

$$J_1 = L_{11} F_1 + L_{12} F_2 = (L_{11} - L_{21}/L_{22}) * F_1 \quad (30)$$

$$J_2 = L_{21} F_1 + L_{22} F_2 = L_{21} F_1 - L_{12} F_1 = 0 \quad (31)$$

Проведя рассуждение в обратном направлении, докажем необходимость условия (25а). Условия (29-31) обеспечат выполнение пункта (а) из определения стационарного состояния.

Таким образом, нам удалось доказать теорему, согласно которой при  $F_1 = \text{const}$  минимум производства энтропии достигается в стационарном состоянии, когда исчезает поток, соответствующий свободной силе  $F_2$ . Условия (25) и (25а) эквивалентны. Для доказательства нам были необходимы линейные соотношения и принцип Онсагера.

Феноменологические коэффициенты считались независимыми от  $F_2$ .

В отсутствие линейных соотношений доказательство невозможно.

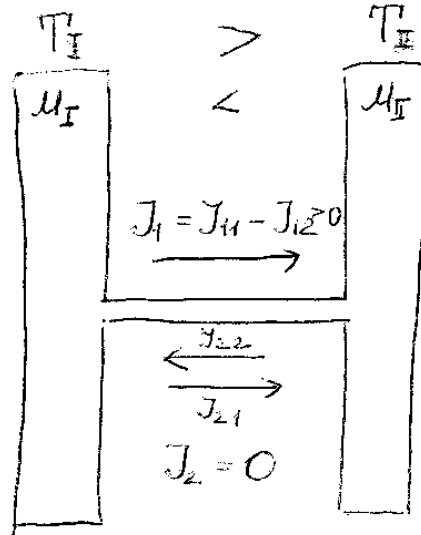
Комментарий.

Отметим, что выполнение условия (25а) экспериментально подтверждено для многих стационарных состояний. Оно может быть выведено из эмпирических физических законов. Однако, если считать условие (25а) необязательным атрибутом стационарного состояния, условие минимума производства энтропии также не выглядит обязательным.

Пример. Схематическая термодиффузия.

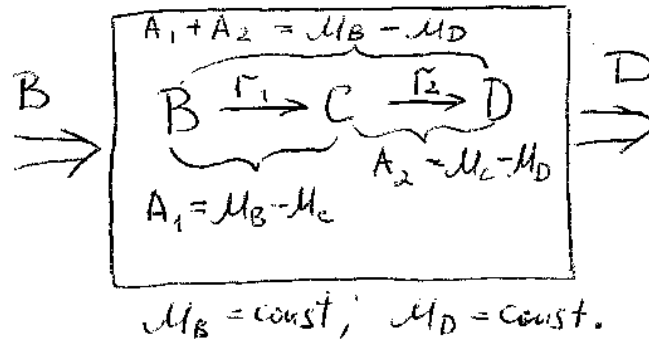
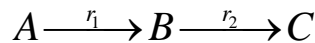
Рассмотрим простейшую *прерывную* неравновесную систему, подверженную действию разности температур (сила  $F_1$ ) и разности химических потенциалов ( $F_2$ ). Система разбита на две части, соединенные капилляром. Каждая из частей находится в термодинамическом равновесии. Между этими частями наблюдаются потоки тепла ( $J_1$ ) и диффузии ( $J_2$ ).

Если в системе искусственно поддерживать постоянную разность температур между частями,  $F_1 = \text{const}$ , то минимум производства энтропии будет соответствовать ситуации, когда, несмотря на наличие градиента химического потенциала, диффузии не будет. Поток обычной диффузии ( $J_{22}$ ) будет скомпенсирован потоком термодиффузии ( $J_{21}$ ).



Последовательная химическая реакция.

В системе происходит последовательное превращение



На систему действуют две независимые силы:

$$F_1 = (A_1 + A_2)/T \text{ и } ; F_2 = (A_1 - A_2)/T$$

Сила  $F_1$  сопряжена со скоростью реакции прямого превращения вещества  $B$  в  $D$  (поток  $J_1$ ). Сила  $F_2$  сопряжена со скоростью реакции образования промежуточного продукта  $C$  (поток  $J_2$ ).

Будем искусственно поддерживать силу  $F_1 = ((A_1 + A_2)/T)$  постоянной. Для этого достаточно обеспечить постоянные химические потенциалы (постоянные концентрации)  $B$  и  $D$  в системе.

Какое соотношение скоростей реакций 1 и 2 будет наблюдаться в состоянии с минимумом скорости производства энтропии?

$$\sigma = L_2 (\{A_1 - A_2\}/T)^2 + L_1 (\{A_1 + A_2\}/T)^2$$

$$(d\sigma/dF_2) = 2L_2 \{A_1 - A_2\}/T = 0$$

или

$$J_2 = L_2 \{A_1 - A_2\}/T = 0,$$

что соответствует равенству скоростей образования и разложения промежуточного соединения  $C$ , т.е.

$$r^{(1)} = r^{(2)}$$

Получено условие стационарности для промежуточного продукта, хорошо известное в химической кинетике!

Литература.

1. П. Гленсдорф, И. Пригожин, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. Глава 3. Линейная термодинамика необратимых процессов.  
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/korobov/glava3.pdf>