

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 3, с. 190.
2. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Айрапетян К. С., Киноян Ф. С. — ДАН Арм. ССР, 1986, т. 82, № 3, с. 134.
3. Hansen F. K., Ugelstad J. — J. Polym. Sci., Polym. chem. Ed., 1978, vol. 16, p. 1953—1979.
4. Koltoff J. M., Miller J. K. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, p. 3055.
5. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. — Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., Мир., 1966, 320 с
6. Багдасарьян Х. С. — Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, 300 с

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 716—719 (1986 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1+541.12

К ТЕРМОДИНАМИКЕ КВАЗИРАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 V 1984

В работе показан метод применения линейнонеравновесного уравнения термодинамики к макроскопическим химическим системам, состоящим из большого числа атомных ядер ($Z_1 > 1$) и электронов ($N_1 \geq 1$):

$$d_i S = T dS - T d_e S = -d(U - TS + pV) - S' dT + V dp - \delta A^*, \quad (1)$$

где U , V , P , S , T — соответственно внутренняя энергия, объем, давление, энтропия, термодинамическая температура.

Величина в скобках представляет энергию Гиббса:

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS, \quad (2)$$

где H и F — энтальпия и свободная энергия термосистемы.

Известно, что

$$U(S, V, \xi), \quad H(S, P, \xi), \quad F(T, V, \xi), \quad G(T, P, \xi). \quad (3)$$

Подставив полные дифференциалы этих функций термосистемы в (1), получим:

$$\left. \begin{aligned}
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = \left[1 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{v, \xi} \right] ds + \\
 &+ \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{s, \xi} \right] \frac{dv}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{s, v} d\xi - \frac{1}{T} \delta A^* \\
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = \left[1 - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{t, \xi} \right] ds + \\
 &+ \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{s, \xi} \right] \frac{dp}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{s, p} d\xi - \frac{1}{T} \delta A^* \\
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = - \left[S + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v, \xi} \right] \frac{dT}{T} - \\
 &- \left[P + \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T, \xi} \right] \frac{dv}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T, v} d\xi - \frac{1}{T} \delta A^* \\
 d_i S &= A_{xc} \frac{d\xi}{T} = - \left[S + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi} \right] \frac{dT}{T} + \\
 &+ \left[V - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi} \right] \frac{dp}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi - \frac{dA^*}{T}
 \end{aligned} \right\} (4)$$

где ξ — химическая координата, A_{xc} — химическое сродство.

Из (4) следует, что

$$\left. \begin{aligned}
 T &= \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{v, \xi} = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_{p, \xi}, & V &= \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_{s, \xi} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \xi}, \\
 P &= - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{s, \xi} = - \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{T, \xi}, & S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{v, \xi} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \xi}, \\
 A_{xc} &= T \frac{d_i S}{d\xi}.
 \end{aligned} \right\} (5)$$

Из (1), (2) и (4) следует, что при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$

$$d_i S = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi - \frac{\partial A^*}{T} = - \frac{1}{T} \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} dn_i - \frac{1}{T} \partial A^*, \quad (6)$$

где $dA^* = \sum_i F_i dr_i$, F_i — сила, δA^* — немеханическая работа, которая равна

$$\text{а) } \frac{\delta A^*}{V} = \sum_i \rho_i \frac{dW_i}{dt} dr_i = \sum_i d \left(\rho_i \frac{W_i^2}{2} \right) \text{ — в случае возникновения}$$

потока,

$$\text{б) } \delta A^* = \sum_i F_i dr_i = - \sum_i \nabla_i U_i dr_i \text{ — в случае внешнего поля.}$$

Принимая во внимание то, что

$$G_{T, p} = \sum_i n_i G_i = \sum_i n_i \mu_i, \quad G_i = \mu_i, \quad dG_{T, p} = \sum_i (\mu_i dn_i + n_i d\mu_i),$$

или

$$dG_{T, p} = \sum_i (v_i \mu_i d\xi + v_i \xi d\mu_i), \quad (7)$$

где $d\xi = \left| \frac{dn_i}{\nu_i} \right| = \frac{dn_j}{\nu_j}$, n_i — число молей исходных веществ, n_j — число молей конечных продуктов, ν_i, ν_j — стехиометрические коэффициенты. Если $\delta A^* = 0$, и термосистема является однофазной, то $d\mu_i = 0$. Тогда (6) будет иметь следующий вид:

$$d_i S = \sum_i \frac{\nu_i \mu_i}{T} d\xi - \sum_j \frac{\nu_j \mu_j}{T} d\xi \quad (8)$$

Для равновесного состояния термохимической системы имеем:

$$d_i S = 0, \quad \sum_i \nu_i \mu_i - \sum_j \nu_j \mu_j = 0$$

Скорость роста энтропии для необратимого химического процесса пропорциональна скорости химической реакции:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{\partial_i S}{\partial t} + \bar{W} \nabla_i S = \sum_i \frac{\nu_i \dot{\xi}}{T} \mu_i \quad (9)$$

где $\frac{\nu_i \dot{\xi}}{T}$ — плотность химического потока, $\frac{d_i S}{dt}$ — скорость роста энтропии при необратимом химическом процессе, μ_i — химический потенциал термохимической системы.

По Пригожину и Онзагеру [1-7],

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_i J_i X_i = \sum_i L_{ij} X_j X_i \quad (10)$$

где X_i — термодинамическая движущая сила, L_{ij} — коэффициент взаимности Онзагера, который является транспонированной матрицей.

В состоянии равновесия система может находиться сколь угодно долго ($t = \infty$).

$$S = K \ln W_i = K \ln \prod_i \left[\frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \right] \quad (11)$$

где W_i — термодинамическая вероятность, g_i — число микросостояний, N_i — число бозонов в i -ой подсистеме, $(g_i - 1)$ — число незаполненных состояний, то вблизи абсолютного нуля температуры имеем:

$$\mathcal{E}_0 = \frac{1}{2} h\nu, \quad U_0 = N_A \mathcal{E}_0, \quad C_{v,0} = \left(\frac{\partial U_0}{\partial T} \right)_v = 0, \quad G_1 = 1, \quad W = 1,$$

$$S_0 = K \ln W_{i,0} = K \ln 1 = 0, \quad Qe = T(S'_0 - S_0) = TS'_0 = 0, \quad S'_0 = 0,$$

$$T(S'_0 - S_0) = T(S'_{i0} - S_{i0}) = 0, \quad S_{i0} = 0, \quad S'_{i0} = 0.$$

Таким образом, при абсолютном нуле температуры энтропия системы обращается в ноль, а система становится адиабатной (третий закон термодинамики).

Можно показать, что:

1) в состоянии равновесия термосистема характеризуется:

$$F_{\text{minimum}}, S_{\text{maximum}}, W_{\text{maximum}}$$

2) в неравновесном состоянии термосистемы имеем:

$$F_{\text{maximum}}, S_{\text{minimum}}, W_{\text{minimum}}$$

Из этого следует функциональная связь между S и W .

При постоянной температуре, давлении и химическом параметре имеем:

$$\left. \begin{aligned} U(v), U(v + \Delta v)_T &= U(v) + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T, \mu} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots, \\ S(v), S(v + \Delta v)_T &= S(v) + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{T, \mu} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 s}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots, \\ W(v), W(v + \Delta v)_T &= W(v) + \frac{\partial w}{\partial v} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 w}{\partial v^2} \Delta v^2 + \dots \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Если $\Delta v = dv$, то, кроме первого члена в (12), остальными можно пренебречь из-за малости, и мы получим соотношения квазиравновесной термодинамики, а если $\Delta v > dv$ — линейные уравнения неравновесной термодинамики, и если $\Delta V \gg dv$ — уравнения неравновесной термодинамики.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Onsager L. — Phys. Rev., 1931, vol. 37, p. 405.
2. Prigogine J. — Thermodynamics of Irreversible processes, New York, 1967.
3. Дьярмати И. — Неравновесная термодинамика. М., Мир, 1974.
4. Хаазе Р. — Термодинамика необратимых процессов. М., Мир, 1967.
5. Пригожин И. — Неравновесная статистическая механика. М., Мир, 1964.
6. Пригожин И., Дефэй Р. — Химическая термодинамика. М., Наука, 1966.
7. Де Гроот С., Мазур П. — Неравновесная термодинамика. М., Мир, 1964.