

Лекция 15

Е. стр. 308-313, стр.319-325

Термодинамика необратимых процессов.

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

Равновесие.

Состояние равновесия описывается термическим уравнением состояния

$$V = f(p, T, n_i)$$

Условия равновесия:

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

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

Если система выходит из состояния равновесия (конечно, не самопроизвольно!), например, при постоянном давлении, температуре и числе молей, то ее энергия Гиббса возрастает:

$$(dG)_{T,p,n_i} > 0$$

В состоянии равновесие энергию Гиббса можно себе представить, как функцию

$$G = \varphi(p, T, n_i)$$

Это – другая форма уравнения состояния.

Состояние равновесие – это состояние, в котором все параметры системы постоянны во времени, а интенсивные параметры (T , p , μ) одинаковы по всей системе.

В *стационарном состоянии*, все параметры постоянны во времени, однако, интенсивные параметры в разных частях системы могут быть разными (существуют градиенты интенсивных параметров).

Равновесный (квазистатический) процесс – это последовательность равновесных состояний. Для описания равновесного процесса не используется понятие *времени*.

Примеры равновесных процессов: расширение идеального газа против внешнего давления, равного внутреннему, ($p_{внут} = p_{внеш}$); перенос тепла от температуры T_1 к T_2 при

$T_1 = T_2$, химическая реакция при $\Delta G = 0$. Это как бы «предельный случай процесса», такой процесс должен идти бесконечно медленно.

Равновесный процесс описывается фундаментальным уравнением (объединенным уравнением Первого и Второго законов):

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

Если условия равновесия нарушены, состояние системы называется *неравновесным*.

Неравновесный процесс проходит через неравновесные состояния.

Второй закон устанавливает направление неравновесных процессов. 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:

$$dS_{U,V,n} > 0, \quad (3)$$

или, например, как падение энергии Гиббса системы:

$$dG_{p,T,n} < 0 \quad (4)$$

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

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:

$$P = dS_i/dt \quad (5)$$

Принцип локального равновесия.

Если состояние системы - неравновесное, это означает, что интенсивные параметры могут быть неодинаковы в разных частях системы.

Согласно принципу *локального равновесия* 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:

$$du = Tds - pdv + \sum \mu_i dn_i \quad (6)$$

Экстенсивные параметры U, S, N_i – относятся к локальной области. Интенсивные параметры T, p, μ_i постоянны внутри локальной области. Однако, в соседней «клеточке» температура, давление и химический потенциал - уже другие.

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

$$\sigma = \frac{dS_i}{Vdt} > 0 \quad (7)$$

t -время.

Локальное возникновение энтропии представляется, как произведение обобщенных «потоков» на обобщенные «силы». Возможность такого представления должна быть показана для каждого конкретного процесса.

«Силы» F в неравновесной термодинамике пропорциональны градиентам (или разностям) интенсивных переменных, обычных термодинамических сил.

«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

$$\sigma = \sum_1^k J_i F_i \quad (8)$$

Для обозначения скорости производства энтропии используются две буквы: σ и P . Это, соответственно, локальное и интегральное производство энтропии. Интегральная величина P относится ко всей системе:

$$P = \int_V \sigma dV \quad (9)$$

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

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 (рис. 1). 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 производства S_i и скорости производства σ энтропии получаем (см. рисунок 1):

$$\begin{aligned}
 ds_i &= \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \quad \sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \times \frac{1}{\Delta x} \right) = \\
 &= \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \times \frac{1}{T^2} \right)
 \end{aligned} \tag{10}$$

Если изменение температуры происходит непрерывно вдоль координаты X , то

$$\frac{\Delta T}{\Delta x}$$

заменяют на производную (dT/dx);

$$\frac{\Delta T}{\Delta x} * \frac{1}{T^2} = \frac{dT}{dx} * \frac{1}{T^2} = -\frac{grad(T)}{T^2}$$

Градиент должен быть меньше нуля! Поэтому появляется знак «минус».

$$\frac{-grad(T)}{T^2} \text{ - это «сила», } \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \text{ - это поток.}$$

Окончательно, получаем

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{\delta Q_1}{\Omega dt} \times \frac{-grad(T)}{T^2} \tag{11}$$

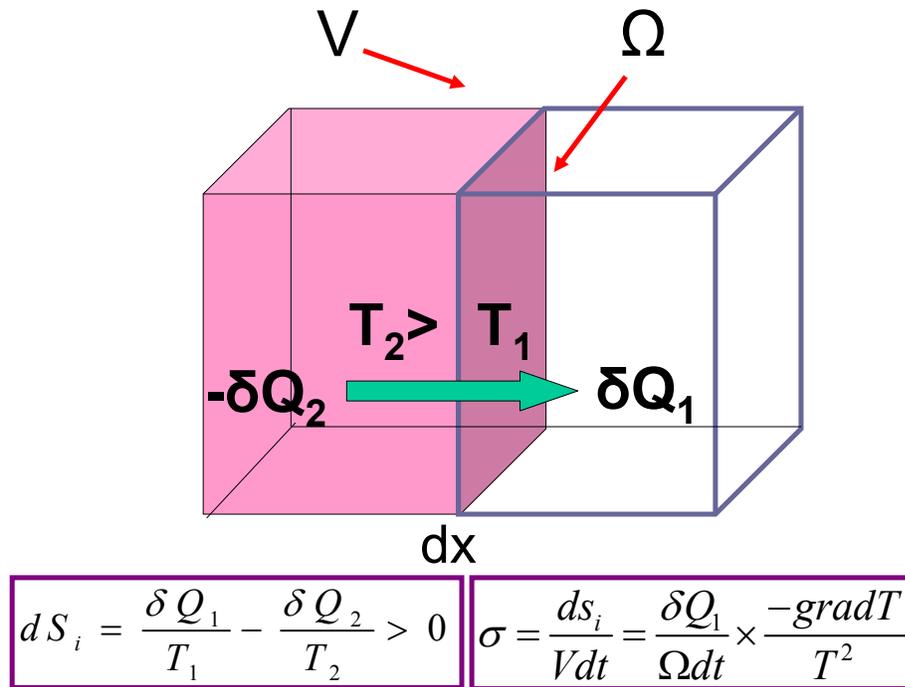


Рис.1. Скорость производства энтропии при теплопереносе.

Размерность силы - $\left\{ \frac{1}{\text{температура} \times \text{длина}} \right\}$,

размерность потока - $\left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{время} \times \text{площадь}} \right\}$

Размерность σ - $\left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура} \times \text{время} \times \text{объем}} \right\}$

Химическая реакция (см. также лекцию 6).

Для химической реакции при $p, T = \text{const}$:

$$\begin{aligned} (dG)_{T,p} &= -T dS_i = \{ \Sigma(v_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \Sigma(v_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} d\xi = \Delta G_{\text{реакции}} d\xi \\ &= -A d\xi \end{aligned}$$

(12)

$\Delta G_{\text{реакции}} = -A$. Разделим (12) на температуру T , объем V и продифференцируем по времени t . Получим выражение

$$\sigma = \frac{dS_i}{Vdt} = -\frac{d\xi}{Vdt} \times \frac{\Delta G}{T} = \frac{d\xi}{Vdt} \times \frac{A}{T} \quad (13)$$

Здесь A - химическое сродство, $\frac{A}{T}$ - «сила», $\frac{d\xi}{Vdt}$ - наблюдаемая скорость химической реакции, т.е. разность между скоростью прямой и обратной реакции, «поток».

$$\text{Размерность силы} - \left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура}} \right\},$$

$$\text{Размерность потока} - \left\{ \frac{1}{\text{время} \times \text{объём}} \right\}.$$

$$\text{Размерность } \sigma - \left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура} \times \text{время} \times \text{объем}} \right\}$$

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

Линейная связь между силами и потоками.

Вблизи равновесия, при малых значениях сил, т.е. когда малы градиенты и разности между интенсивными параметрами в системе, разумным выглядит предположение о линейной связи между потоками и силами.

Можно представить «поток», как функцию «силы», и разложить его в ряд Маклорена

$$J_i = J_i(F_i = 0) + \left(\frac{dJ_i}{dF_i} \right) F_i + \left(\frac{d^2 J_i}{dF_i^2} \right) F_i^2 + \dots \quad (14)$$

При нулевой силе поток обращается в нуль. Это – состояние равновесия. Первое слагаемое в правой части равно нулю. Вблизи равновесия можно пренебречь всеми членами ряда в правой части, кроме второго, т.е. можно записать

$$J_i = \left(\frac{dJ_i}{dF_i} \right) F_i. \quad (15)$$

Мысль о линейной связи между потоками и силами вблизи равновесия, основана, однако, не на умозрительном уравнении (15), а на экспериментальных данных для различных процессов.

Для теплопроводности существует закон Фурье:

$$\frac{\delta Q_1}{\Omega dt} = -\alpha_T \times grad(T) \quad (16)$$

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

Размерность α_T - $\left\{ \frac{\text{энергия}}{\text{температура} \times \text{время} \times \text{длина}} \right\}$

Уравнение (16) – пример экспериментального линейного закона.

В общем виде линейную связь между «потоками» и «силами» можно выразить соотношением

$$J_i = L_i * F_i \quad (17)$$

L_i называют феноменологическим коэффициентом.

Соединяя соотношение (8) и (17) получаем, если действует одна сила:

$$\sigma = L_i F_i^2 \quad (18)$$

В случае теплопроводности, объединяя (11) и (16), получим

$$\frac{\delta Q_1}{\Omega dt} = -\alpha_T \times grad(T) = -T^2 \alpha_T \times \frac{grad(T)}{T^2}; \quad (19)$$

$$L_Q = T^2 \alpha_T$$

$$\sigma = \alpha_T \times grad(T) \frac{grad(T)}{T^2} = \alpha_T \times \left(\frac{grad(T)}{T} \right)^2 = L_Q \times \left(\frac{grad(T)}{T^2} \right)^2 \quad (20)$$

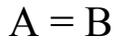
Другие примеры экспериментальных линейных законов.

Химическая реакция.

Скорость производства энтропии в этом случае выражена соотношением (13).

Поток представляет собой обычную скорость химической реакции Γ , равную разности скоростей прямой (Γ_1) и обратной (Γ_{-1}) реакций.

Найдем связь между потоком и силой в случае химической реакции. Рассмотрим простейшую реакцию в идеальной газовой смеси



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

$$r_1 = k_1 c_A; r_{-1} = k_{-1} c_B; K = \frac{c_B}{c_A} = \frac{p_B}{p_A} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (21)$$

k_1, k_{-1} - константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно. K - константа равновесия.

Из определения химического сродства A следует, что

$$A = -\Delta G = -\Delta G_T^0 - RT \ln Q = RT \ln K - RT \ln \frac{c_B}{c_A} \quad (22)$$

Подставляя выражения для K из (21), получаем:

$$RT \ln \left(\frac{k_{-1} c_B}{k_1 c_A} \right) = RT \ln \left(\frac{r_{-1}}{r_1} \right) = -A = \Delta G$$

$$\Gamma = r_1 - r_{-1}$$

$$\frac{r_{-1}}{r_1} = e^{-\frac{A}{RT}} = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

и

$$\frac{d\xi}{dt} \times \frac{1}{V} = r = r_1 - r_{-1} = r_1 \times \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right) = r_1 \times \left(1 - e^{\frac{\Delta G}{RT}} \right) \quad (23)$$

Уравнение (23) показывает, что между силой и потоком в случае химической реакции *нет* линейной связи. Только при малых значениях сродства ($A \ll RT$) можно записать:

$$r = r_1 \left(1 - 1 - \frac{\Delta G}{RT} \right) = -r_1 \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) = r_1 \left(\frac{A}{RT} \right) = \frac{r_1}{R} \left(\frac{A}{T} \right) \quad (24)$$

$$L_{chem} = \frac{r_1}{R}$$

Для того, чтобы выполнялось соотношение (24) необходимо, чтобы сродство химической реакции при температурах 300К было меньше 2.5 кДж/моль.

Обсуждение уравнения (23) и (24). Кинетический и термодинамический контроль за ходом химической реакции. Сравнение линейных уравнений (19) и (24).

В результате уравнение для скорости производства энтропии в химической реакции можно записать как

$$\sigma = \frac{ds_i}{Vdt} = \frac{A}{T} \times \frac{d\xi}{Vdt} = \frac{r_1}{R} \times \left(\frac{A}{T} \right)^2 = L_{chem} \left(\frac{A}{T} \right)^2 \quad (25)$$

Два правых равенства выполняются только в линейном приближении.

На примере уравнений (24) видно, что феноменологический коэффициент не является константой. Величина r_1 — это скорость прямой реакции, которая должна меняться при движении системы к равновесию.

Перекрестные эффекты.

Пусть в системе есть две силы и два связанных с ними потока, соответственно,

$$J_1, F_1 \text{ и } J_2, F_2.$$

В этом случае 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*. Для линейных процессов можно записать:

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

$$L_{11}, L_{22} > 0 \quad (26)$$

Перекрестные эффекты – экспериментальный факт.

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:

$$L_{12} = L_{21} \text{ (соотношение Онсагера)} \quad (27)$$

и тогда

$$\sigma = L_{11} * F_1^2 + L_{22} * F_2^2 + 2L_{12} * F_1 * F_2 \quad (28)$$

Соотношения Онсагера следуют из принципа микроскопической обратимости.

Согласно *принципу Кюри*, для возникновения перекрестных эффектов силы должны иметь одинаковую тензорную размерность, т.е. должны быть обе либо скалярами, либо векторами, либо тензорами. Силы разной тензорной размерности не могут вызвать перекрестных эффектов. Для них

$$L_{12} = L_{21} = 0 \quad (29)$$

Например, химическое сродство - скаляр, а градиент температуры - вектор, поэтому, в этом случае перекрестных эффектов не возникает. Градиенты температуры и химического потенциала – векторы. В этом случае выполняется соотношение (27), но не (29).

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

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_2} \right)_{F_1} = 0 \quad (30)$$

Покажем, что в этом случае в системе выполняется условие

$$J_2 = 0 \quad (31)$$

Пусть перекрестные эффекты возможны.
Тогда

$$\sigma = L_{11} F_1^2 + 2L_{12} F_2 F_1 + L_{22} F_2^2$$

и

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial F_2} \right)_{F_1} = 2L_{22} F_2 + 2L_{12} F_1 = 0 \quad (32)$$

или

$$F_2 = -\frac{L_{12}}{L_{22}} F_1 \quad (33)$$

Для потоков получаем

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2 = \left(L_{11} - \frac{(L_{12})^2}{L_{22}} \right) F_1 \quad (34)$$

$$J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2 = \left(L_{21} - L_{22} \frac{L_{12}}{L_{22}} \right) F_1 = 0 \quad (35)$$

Проведя рассуждение в обратном направлении, докажем *необходимость* условия (30).

Примеры выполнения теоремы Пригожина.