

## Можно ли обойти равновесие?

А.Н. Горбань [ag153@le.ac.uk](mailto:ag153@le.ac.uk), Г.С. Яблонский [gy@seas.wustl.edu](mailto:gy@seas.wustl.edu)

*Что не запрещено, то разрешено.* Так что же запрещено в ходе химических реакций, теплопереноса и других диссипативных процессов? Можно ли «перебросить» систему через равновесие, и если да, то на какую величину? На примере эффектов обхода равновесия обсуждаются термодинамически разрешенные и запрещенные пути процессов.

## Is It Possible to Circumvent Equilibrium?

A.N. Gorban [ag153@le.ac.uk](mailto:ag153@le.ac.uk), G.S. Yablonskii [gy@seas.wustl.edu](mailto:gy@seas.wustl.edu)

*Everything that is not prohibited is permissible.* So, what is prohibited in the course of chemical reactions, heat transfer and other dissipative processes? Is it possible to “overshoot” the equilibrium, and if yes, then how far? Thermodynamically allowed and prohibited trajectories of processes are discussed by the example of effects of equilibrium encircling.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	2
1. Теплообмен.....	2
2. Закон действия масс .....	8
3. Изомеризация .....	9
Термодинамические ограничения.....	9
Ограничения, связанные с механизмом реакции.....	14
Заключение .....	17
Литература.....	18

## Введение

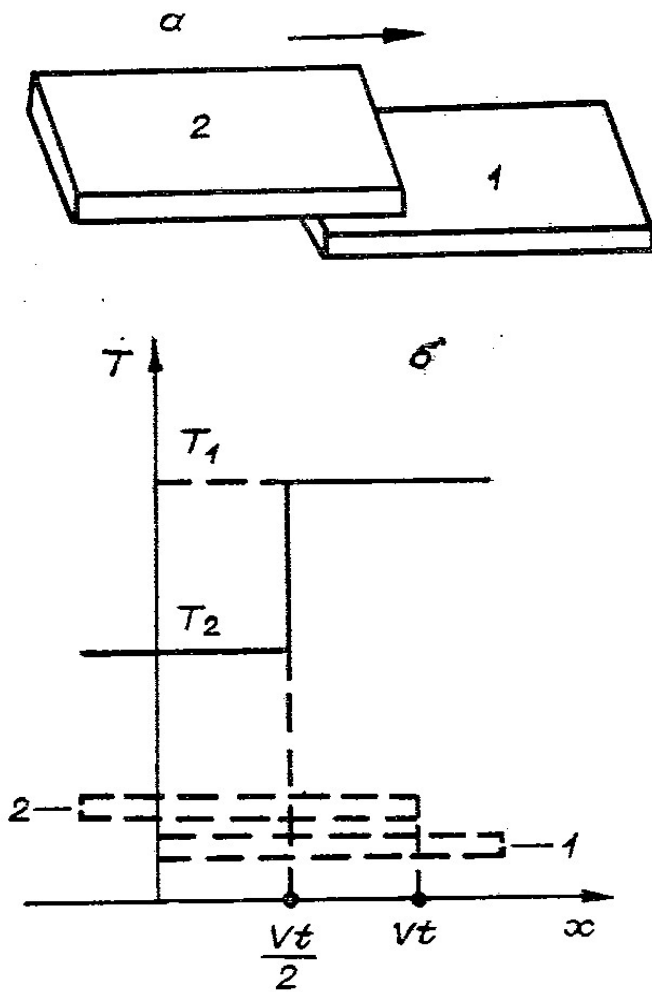
В начале было  $A$ , вещество  $A$ , 100%  $A$  в закрытом сосуде. Потом из  $A$  начало образовываться  $B$ . Появившись,  $B$  превращается обратно в  $A$ . Условия постоянны, скорости превращений пропорциональны концентрациям. Система стремится к равновесию. Пусть для определенности в равновесии концентрации  $A$  и  $B$  равны. Вопрос: может ли где-то *по дороге к равновесию* количество  $B$  в системе стать больше 50%? Ответ очевиден - нет. Если концентрации  $A$  и  $B$  дойдут до 50% процентов, то изменения прекратятся - это равновесие. Система одномерна - одна координата (например, концентрация  $A$ ) полностью описывает состояние при фиксированных условиях - заданной температуре и известном объеме. *На прямой обойти равновесие невозможно.*

А если в системе есть еще вещество  $C$ ? Что тогда - можно ли обойти равновесие? Это первый вопрос. Ответ на него - «да». Поэтому возникает второй: насколько сильно можно обойти равновесие в данном случае? Пусть (опять же для определенности) равновесные концентрации  $A$ ,  $B$ , и  $C$  равны друг другу и все эти вещества могут превращаться друг в друга (являются изомерами). Если нет специальных ограничений на механизм превращений, то для этой системы обход равновесия возможен и если в начальный момент в системе 100%  $A$ , то по дороге к равновесию концентрация  $B$  не превышает верхней границы  $b_{\max} \approx 77,3\%$ .

## 1. Теплообмен

Яркие примеры обхода равновесия можно получить, рассматривая следующую задачу.

**Задача.** Два тела одинаковой теплоемкости имеют различную температуру:  $T_1 > T_2$  (первое - горячее, второе - холодное). Можно ли так организовать тепловой контакт между ними, чтобы в результате теплопередачи горячее тело стало холодным, а холодное - горячим? *Возможен ли полный обмен температурами (или почти полный)?*



**Рис.1.** Скользящий контакт (а) и распределение для него температуры по пластинам (б)

**Решение.** Пусть тела представляют собой одинаковые тонкие прямоугольные пластины. Проведем одну пластину по другой так, как показано на рис. 1.1, а. Пусть  $L$  - длина пластины,  $d$  - толщина,  $\sigma$  - температуропроводность материала пластин. Если  $L/d$  достаточно велико, то можно выбрать такую скорость  $v$ , что

$$L\sigma/d^2 \gg v \gg \sigma/L(L \gg \sqrt{\sigma L/v} \gg d) \quad (1)$$

(значок  $\gg$  означает «много больше»). Для такой скорости  $v$  теплопереносом вдоль пластин можно пренебречь, а теплопередачу по толщине пластин считать мгновенной. В соответствии с этим положим температуру по толщине пластин считать постоянной, температуру обеих пластин в точках контакта равной и запишем закон сохранения энергии:

$$\begin{aligned} T(x, t + \Delta t) &= [T(x, t) + T(x - v\Delta t, t)]/2; \\ \partial T / \partial t + (v/2)\partial T / \partial x &= 0; T = f(x - vt/2). \end{aligned} \quad (2)$$

Поскольку  $T(x,0) = (T_1 + T_2)/2 + ((T_1 - T_2)/2)\text{sgn } x$ , из (2) получаем

$$T(x,0) = (T_1 + T_2)/2 + ((T_1 - T_2)/2)\text{sgn}(x - vt/2) \quad (3)$$

при  $0 \leq vt \leq L$  (см. рис. 1, б). Аналогично (3) верно и при  $L < vt \leq 2L$ . Поэтому после прекращения контакта пластины поменяются температурами. Обмен идет скачком - в точке  $x - vt/2$  происходит резкое изменение температур. Фронт обмена движется со скоростью  $v/2$ . Несомненно, в реальной ситуации этот фронт имеет конечную ширину и разность температур после теплообмена меньше, чем до него, однако это отличие («степень неупругости») может быть сколь угодно мало - по крайней мере в принципе.

Устройства, реализующие принцип решения (противоток), известны давно. Это обычные heat exchangers теплообменники. Тем не менее задачи подобного типа вызывают при первом знакомстве с ними известные трудности. Даже квалифицированным физикам часто на первый взгляд кажется, что «упругий» теплообмен принципиально невозможен. Это вызвано «одномерной» интуицией - если фазовое пространство одномерно, то обойти равновесие невозможно. Если бы температура обоих тел не изменялась от точки к точке, то в отсутствие третьих тел состояние системы при фиксированных начальных значениях  $T_1, T_2$  однозначно описывалось бы заданием температуры одного из тел в силу сохранения энергии. В простейших случаях при постоянной одинаковой теплоемкости  $T_1 + T_2 = \text{const}$ .

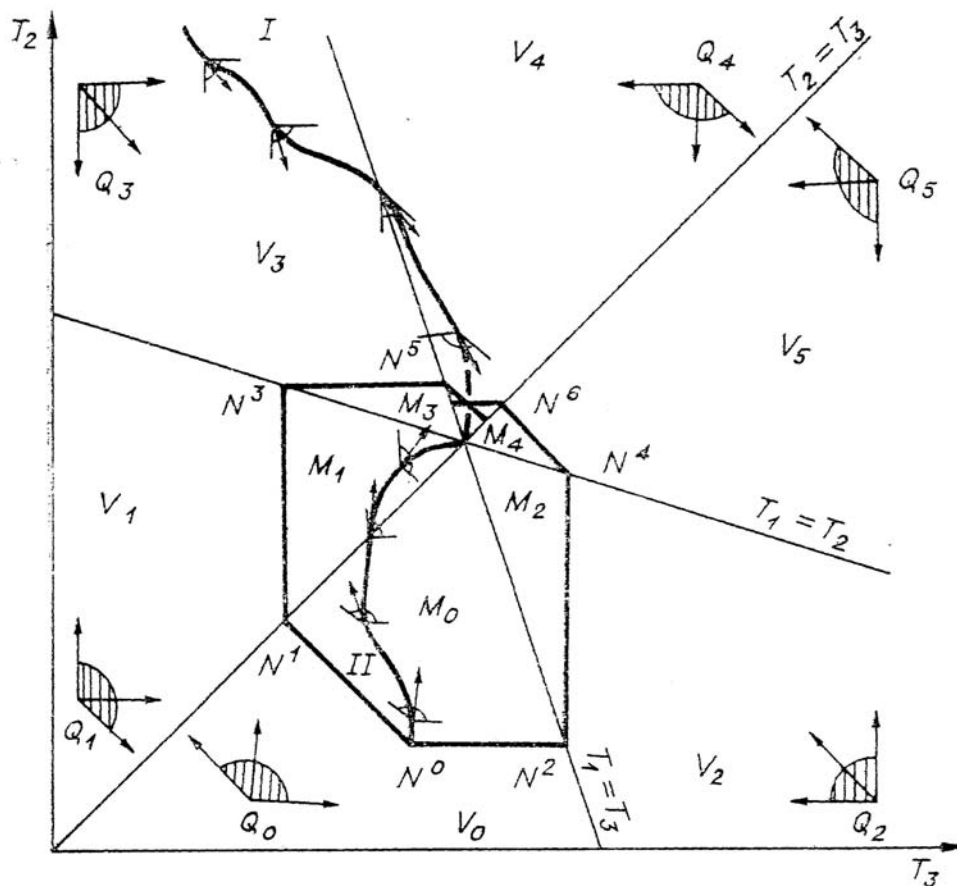
Рассмотрим подробнее двумерные системы (состояние - точка на плоскости). Пусть температура одного тела пространственно однородна, второе же состоит из двух половин, в каждой из которых температура также пространственно однородна, а коэффициент теплопередачи между половинами мы можем произвольно изменять от некоторой конечной величины до нуля. Предположение о пространственной однородности означает, что перенос тепла внутри тел (или, соответственно, половинок) происходит намного быстрее, чем теплообмен между ними.

По сути здесь мы имеем дело с тремя телами. Одно из них имеет теплоемкость  $c$ , два других (половины второго тела) -  $c/2$ . Обозначим их температуры  $T_1, T_2, T_3$ . Предполагается, что как в начальном, так и в конечном состоянии  $T_2 = T_3$ . Закон сохранения энергии дает  $T_1 + (T_2 + T_3)/2 = \text{const}$ . Поэтому для описания системы при заданной энергии достаточно двух температур. Воспользовавшись законом сохранения, можно выразить  $T_1$  через  $T_2, T_3$ :  $T_1 = 2T^* - (T_2 + T_3)/2$ , где

$2T^* = T_1^0 + (T_2^0 + T_3^0)/2$ ,  $T_{1,2,3}^0$  - температура в начальном состоянии. Плоскость с декартовыми координатами  $T_2, T_3$  разобьем линиями частных равновесий - тремя прямыми с уравнениями  $T_1 = T_2$ ,  $T_1 = T_3$  и  $T_2 = T_3$ . Эти прямые пересекаются в одной точке равновесия, где  $T_1 = T_2 = T_3 = T^*$ , и разделяют плоскость на 6 углов  $V_i$  ( $i = 0, \dots, 5$ ) (рис. 2). Далее такие углы называются *отсеками*. Каждый отсек соответствует одной расстановке знаков в неравенствах между  $T_1$  и  $T_2$ ,  $T_2$  и  $T_3$ ,  $T_1$  и  $T_3$  из следующих:

- а)  $T_1 > T_2$ ,  $T_1 > T_3$ ,  $T_2 > T_3$ ; б)  $T_1 < T_2$ ,  $T_1 < T_3$ ,  $T_2 > T_3$ ;
- в)  $T_1 < T_2$ ,  $T_1 > T_3$ ,  $T_2 > T_3$ ; г)  $T_1 < T_2$ ,  $T_1 < T_3$ ,  $T_2 < T_3$ ;
- д)  $T_1 > T_2$ ,  $T_1 < T_3$ ,  $T_2 < T_3$ ; е)  $T_1 > T_2$ ,  $T_1 > T_3$ ,  $T_2 < T_3$ .

Возможны еще два способа расстановки знаков в этих неравенствах:  $T_1 > T_2$ ,  $T_1 < T_3$ ,  $T_2 > T_3$  и  $T_1 < T_2$ ,  $T_1 > T_3$ ,  $T_2 < T_3$ , но они внутренне противоречивы, и им не соответствует ни один отсек.



**Рис. 2.** Отсеки  $V_i$  ( $i = 0, \dots, 5$ ), углы возможных направлений  $Q_i$  ( $i = 0, \dots, 5$ ) (заштрихованы), примеры допустимых путей ( $I, II$ ) и множество состояний,

достижимых из данного начального  $N^0$  (область с выделенной границей), для теплообмена трех тел, если одно из них имеет теплоемкость  $c$ , два других -  $c/2$ .

Рассмотрим движение системы при наличии контактов между телами. Если приведены в контакт первое и второе тело, а третье изолировано, то движение происходит вдоль прямой  $T_3 = \text{const}$  по направлению к точке ее пересечения с прямой  $T_1 = T_2$ . Аналогично и для других контактов. В каждом отсеке есть тройка направлений движения, соответствующая трем парным контактам (рис. 2).

*Возможное направление движения* системы есть сумма с положительными коэффициентами направляющих векторов для парных контактов. В каждом отсеке однозначно определен угол возможных направлений  $Q_i$  ( $i = 0, \dots, 5$ ). Кривая с выделенным направлением движения есть допустимый путь перемещения системы, если в каждой ее точке касательный вектор, ориентированный по направлению движения, лежит в угле возможных направлений (рис. 2). Угол возможных направлений выбирается в соответствии с тем отсеком, где лежит точка. Линия частичного равновесия считается принадлежащей обоим пограничным с ней отсекам, а угол возможных направлений для лежащих на ней точек есть пересечение углов, соответствующих прилегающим отсекам.

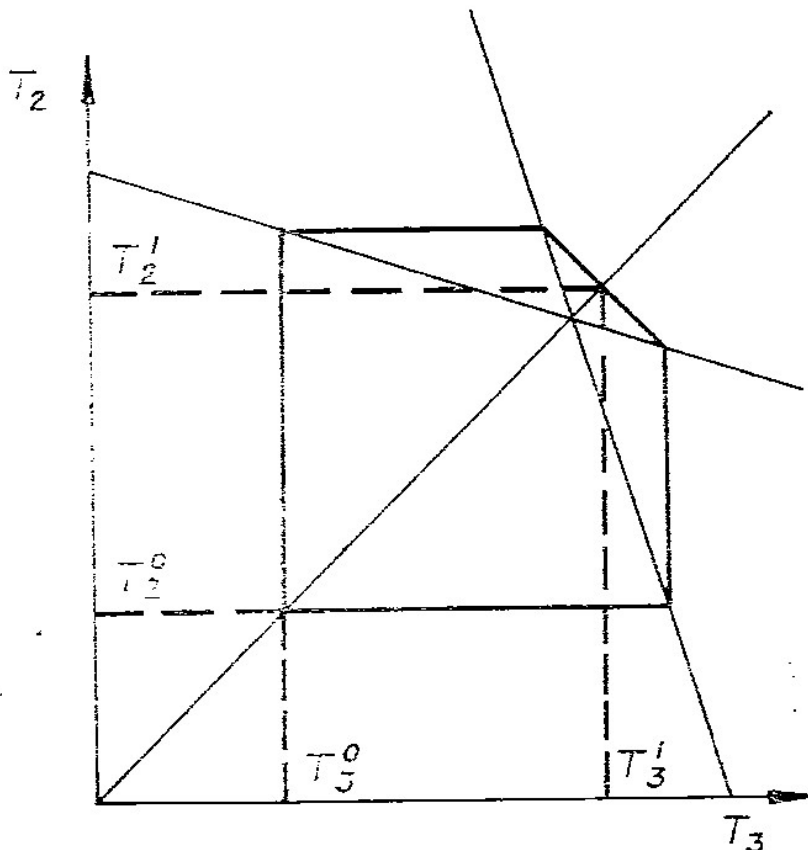
Для каждого начального состояния построим область состояний, в которые можно попасть из него, двигаясь по допустимым путям (*область достижимости*). Пусть  $N^0$  - начальное состояние (рис. 2),  $N^0$  лежит в отсеке  $V_0$ ,  $Q_0$  - соответствующий угол возможных направлений. Перенесем вершину этого угла в точку  $N^0$  и рассмотрим его пересечение с  $V_0$ :  $M_0 = V_0 \cap (N^0 + Q_0)$ . Обозначим  $N^1$  и  $N^2$  наиболее удаленные от равновесия точки этого множества, лежащие на граничных прямых  $V_0$ . Соответствующие соседние отсеки обозначим  $V_1, V_2$ , а углы возможных направлений -  $Q_1, Q_2$ . Перенесем вершины углов  $Q_1, Q_2$  в точки  $N^1, N^2$  и рассмотрим их пересечения с  $V_1, V_2$  соответственно  $M_1 = V_1 \cap (N^1 + Q_1)$  и  $M_2 = V_2 \cap (N^2 + Q_2)$ . В этих множествах есть точки, лежащие на прямых, ограничивающих  $V_1, V_2$  и не примыкающих к  $V_0$ . Выберем из них самые далекие от равновесия и повторим построение (рис. 2). Будем повторять описанное построение до тех пор, пока после

очередного шага не перестанут появляться новые точки. Получим множество  $M = \cup M_i (i = 1, \dots, 6)$ . Это множество всех состояний, достижимых из  $N^0$ .

По условию исходной задачи в начальный и конечный моменты  $T_2 = T_3$ . Обозначая температуры в конечном состоянии  $T'_{1,2,3}$  и повторяя построения рис. 2, получим (рис. 3): если  $T_1^0 > T_{2,3}$ , то

$$\max T'_{2,3} = \frac{5T_1^0 + 4T_{2,3}^0}{9}; \min T'_1 = \frac{4T_1^0 + 5T_{2,3}^0}{9}; \max(T'_{2,3} - T'_1) = \frac{T_1^0 - T_{2,3}^0}{9}. \quad (4)$$

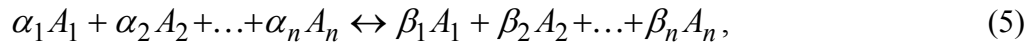
Способ реализации (4) таков: первое тело приводится в равновесие с одной половиной второго, их температура становится равной  $(T_{2,3}^0 + 2T_1^0)/3$ . Затем первое тело приводится в равновесие со второй половиной и приобретает температуру  $(4T_1^0 + 5T_{2,3}^0)/9$ . Затем в равновесие приходят половины между собой. Их конечная температура  $(5T_1^0 + 4T_{2,3}^0)/9$ .



**Рис. 2.** Теплообмен трех тел с максимальным эффектом обхода равновесия; в начальный и конечный моменты  $T_2 = T_3$ .

## 2. Закон действия масс

При описании кинетики химической реакции представляют сложную реакцию как совокупность простых (элементарных), а скорости простых реакций находят по сравнительно простому правилу. В простейшем случае скорость элементарной реакции задается законом действия масс. Такие простейшие системы называются *кинетически идеальными*. Элементарная реакция задается своим *стехиометрическим уравнением*



здесь  $A_i$  - символы веществ,  $\alpha_i, \beta_i$  - *стехиометрические коэффициенты* - целые числа, показывающие, сколько молекул  $A_i$  участвует в одном акте элементарной реакции в качестве исходного реагента ( $\alpha_i$ ) и в качестве продукта ( $\beta_i$ ). В (5) одновременно записаны как прямая, так и обратная реакции (направление реакции указывается стрелкой). Для обратной реакции  $\beta_i$  - число молекул  $A_i$ , участвующих в одном акте реакции в качестве исходного реагента,  $\alpha_i$  - число молекул  $A_i$ , получающихся в одном акте реакции в качестве продукта. По закону действия масс скорости прямой ( $w^+$ ) и обратной ( $w^-$ ) реакции суть

$$w^+ = k^+(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_i}; \quad w^- = k^-(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i} \quad (6)$$

где  $c_i$  - концентрация  $A_i$ ,  $T$  - температура,  $k^\pm(T)$  - константы скорости. Число различных констант скорости равно  $2p$ , где  $p$  - количество различных *элементарных стадий* (взаимно обратных элементарных реакций (5)). Однако не всегда эти  $2p$  констант можно задавать независимо.

Ограничения на возможные значения констант могут быть сформулированы в виде *принципа детального равновесия*: для каждого  $T$  существует такой набор положительных концентраций  $c_i^*$  (точка равновесия), что

$$w^+(c^*, T) = w^-(c^*, T). \quad (7)$$

Существование такой точки *детального равновесия* влечет многочисленные следствия. В частности, оно связано с постоянным убыванием в ходе реакции некоторых функций. Так, для реакций, осуществляемых при постоянных объеме и температуре, монотонно уменьшается функция

$$G = \sum_{i=1}^n c_i (\ln(c_i / c_i^*) - 1). \quad (8)$$



Действительно, для реакции при указанных условиях дифференциальные уравнения, которым подчиняется динамика концентраций  $c$ , имеют вид (точкой над буквой обозначается производная по времени):

$$\dot{c}_i = \sum_s (\beta_{si} - \alpha_{si}) w_s(c, T). \quad (9)$$

где  $s$  - номер стадии, величины  $c$  индексом  $s$  соответствуют  $s$ -й стадии,  $w_s(c, T) = w_s^+(c, T) - w_s^-(c, T)$ .

В силу этих уравнений (9) функция (8) меняется по следующему закону:

$$\dot{G} = - \sum_s w_s \ln(w_s^+ / w_s^-) \leq 0. \quad (10)$$

Последнее неравенство очевидно: для любых положительных  $a, b$   $(a - b)(\ln a - \ln b) \geq 0$  из-за того, что  $\ln$  - возрастающая функция.

Будем рассматривать только закрытые идеальные химические системы и реакции при постоянных объеме и температуре. Для них роль второго начала термодинамики играет утверждение: функция  $G$  (8) в ходе химической реакции должна убывать (не возрастать).

### 3. Изомеризация

Если реагирующая смесь состоит только из двух веществ - изомеров  $A_1$  и  $A_2$ , то система все время движется к равновесию, а перейти его не в состоянии: пусть равновесные концентрации  $A_1$  и  $A_2$  суть  $c_1^*$  и  $c_2^*$ , тогда  $c_1(t)$  и  $c_2(t)$  монотонно приближаются к  $c_1^*$  и  $c_2^*$ . При наличии большого числа веществ такого простого ограничения на динамику уже нет. Тем не менее возможный вид функции  $c_i(t)$  ( $c_i$  - концентрация  $i$ -го вещества) не произволен и аналог монотонности существует. Это связано с существованием убывающих со временем функций состава.

**Термодинамические ограничения.** Предполагается, что система состоит из  $n$  изомеров  $A_1, \dots, A_n$  и идеальна. При указанных условиях со временем должны убывать функция  $G$  (8). С точностью до постоянных множителей и слагаемых  $G$  - свободная энергия системы.

Если  $t_1, t_2$  - моменты времени и  $t_2 > t_1$ , то  $G(c(t_1)) > G(c(t_2))$ . Здесь  $c(t)$  - вектор (набор) концентраций в момент  $t$ . Но неравенство  $G(c(0)) > G(c(t))$  - не единственное ограничение на возможное значение  $c(t)$  при данном  $t > 0$ . В одномерном случае (два

изомера, один закон сохранения  $c_1 + c_2 = \text{const}$ ) точка должна лежать по ту же сторону равновесия, что и  $c(0)$ : если  $c_1(0) > c_1^*$ ,  $c_2(0) < c_2^*$ , то и  $c_1(t) > c_1^*$ ,  $c_2(t) < c_2^*$ , а если  $c_1(0) < c_1^*$ ,  $c_2(0) > c_2^*$ , то  $c_1(t) < c_1^*$ ,  $c_2(t) > c_2^*$  ( $t > 0$ ).

Чтобы получить аналог этого ограничения для числа веществ  $n > 2$ , обратимся к исследованию *термодинамически допустимых путей реакции*. В рассматриваемом случае это такие непрерывные кривые  $c(t)$  ( $t \geq 0$ ), что:

а)  $c_i(t) \geq 0$  для всех  $t > 0$ ,

б) выполняется балансное ограничение  $\sum_{i=1}^n c_i(t) = \bar{c} = \text{const}$ ,

в)  $G(c(t))$  - монотонно убывающая функция  $t$ .

Переход из точки  $c^0$  в точку  $c^1$  называется *термодинамически разрешенным* (при данных условиях), если существует термодинамически допустимый путь реакции  $c(t)$ , для которого  $c(0) = c^0$ ,  $c(\tau) = c^1$  при некотором  $\tau > 0$ . В противном случае такой переход считается термодинамически запрещенным.

Для изучения термодинамически запрещенных переходов оказывается полезным рассмотреть поверхности уровня функции  $G$ , задаваемые уравнениями  $G(c) = g = \text{const}$ . При некоторых  $g$  эти поверхности становятся несвязными - распадаются на отдельные куски (связные компоненты), лежащие в симплексе  $c_i \geq 0$ ,  $c_1 + c_2 + \dots + c_n = \bar{c} = \text{const}$ , и разрезающие его, каждая - на две части. В одной из этих частей  $G(c) > g$ , в другой есть точки, где  $G(c) < g$  (в частности, точка равновесия  $c^*$ ), но в ней могут быть и такие  $c^0$ , что  $G(c^0) > g$ . Траектория системы, начинающаяся в такой  $c^0$ , не может пересечь соответствующую связную компоненту поверхности уровня - для этого на каком-то участке движения должна была бы нарушиться монотонность изменения  $G(c(t))$ . Поэтому возможна следующая ситуация:  $G(c^0) > G(c^1)$ , но не существует такой непрерывной кривой  $c(t)$ , что  $c(0) = c^0$ ,  $c(1) = c^1$ ,  $G(c(t))$  - монотонно убывающая функция. Проиллюстрируем это графически, предельно упростив систему: пусть изомеров всего три ( $A_1, A_2, A_3$ ), а их равновесные концентрации равны ( $c_1^* = c_2^* = c_3^* = c^*$ ). При фиксированном значении баланса  $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c} = 3c^*$  состояние системы изображается точкой, лежащей в треугольнике  $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c}$ ,  $c_i \geq 0$ , ( $i = 1, 2, 3$ ). Этот треугольник представляет собой

сечение положительного октанта плоскостью. Его удобно изображать равносторонним треугольником на плоскости (рис. 4, а) с высотой  $\bar{c}$  (стороной  $2\sqrt{3}\bar{c}/3$ ). Если состояние системы изображается вершиной треугольника, это означает, что в системе присутствует только один изомер:  $c_1 = \bar{c}$ , либо  $c_2 = \bar{c}$ , либо  $c_3 = \bar{c}$ . На рис. 4 для каждой вершины указано соответствующее вещество. Концентрация  $A_i$  есть длина перпендикуляра, опущенного из точки  $c$  (изображающей состояние) на сторону, противоположную вершине  $A_i$  (той вершине, где  $c_i = \bar{c}$ ). Рассмотрим линии уровня функции  $G$  (8). Если  $g$  близко к  $G(c^*)$ , то линия  $G(c) = g$  связна (рис. 4, б). Однако если  $g$  становится больше минимума  $G(c)$  на ребрах треугольника, но остается меньше максимума  $G(c)$  в треугольнике, то линия  $G(c) = g$  распадается на три связные части (рис. 4, в).

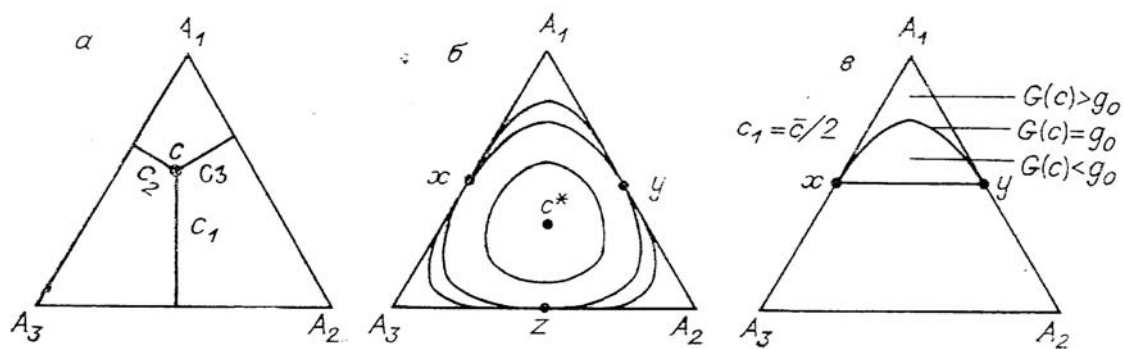


Рис. 4. Три изомера: а – система координат, б – линии уровня  $G$ , в – область недоступности вблизи  $A_1$ .

Минимум  $G(c)$  на ребрах треугольника достигается на их серединах, совпадает для всех ребер (так как  $c_1^* = c_2^* = c_3^* = \bar{c}/3$ ) и равен  $g_0 = \bar{c}(\ln(3/2) - 1)$ . Дуги линии уровня  $G(c) = g_0$ , соединяющие середины ребер, образуют непроходимые границы - невозможность пересечь их «изнутри» есть аналог невозможности перехода равновесия, но уже для двумерной системы. Весь треугольник разбивается на четыре области (рис. 4, б): треугольники  $A_1xy$ ,  $A_2yz$ ,  $A_3zx$  (одна сторона каждого из них есть участок кривой  $G(c) = g_0$ ) и область  $G(c) < g_0$ . Ни одна точка ( $c^0$ ) из внутренности какого-либо из этих криволинейных треугольников не может быть связана ни с какой внутренней точкой ( $c^1$ ) другого криволинейного треугольника термодинамически допустимым путем (вдоль которого  $G$  не возрастает). Это невозможно даже в том

случае, когда  $G(c^0) > G(c^1)$ , - все равно по дороге от  $c^0$  к  $c^1$  траектория должна пересечь «изнутри» (со стороны меньших значений  $G$ ) одну из дуг кривой  $G(c) = g_0$  (рис. 4, б). Допустимость перемещений внутри треугольников и в области  $G(c) \leq g_0$  определяется по справедливости неравенства  $G(c^0) > G(c^1)$ . Пусть выполнено одно из следующих условий:

- а)  $c^0$  и  $c^1$  лежат обе в одном из криволинейных треугольников  $A_1xu, A_2yz, A_3xz$ ;
- б)  $c^0$  лежит в одном из криволинейных треугольников  $A_1xu, A_2yz, A_3xz$ , а  $c^1$  - в области  $G(c) \leq g_0$ ;
- в)  $G(c_0) \leq g_0, G(c^1) < g_0$  -

тогда перемещение из  $c^0$  в  $c^1$  термодинамически разрешено в том и только в том случае, когда  $G(c^0) > G(c^1)$ . Более того, поскольку перемещение из одного криволинейного треугольника в другой запрещено, здесь перечислены все возможные случаи разрешенных перемещений в треугольнике.

Вблизи каждой вершины есть область (примыкающий криволинейный треугольник), в которую невозможно попасть извне. Возникает интересный вопрос: насколько можно приблизиться к данной вершине (для определенности  $A_1$ ), если начальное состояние задано. Пусть начальные концентрации суть  $c_1^0, c_2^0, c_3^0$ , требуется найти  $\sup c_1^1$ , где  $c_1^1, c_2^1, c_3^1$  - состояние, в которое можно перейти из  $c^0$ , и верхняя грань берется по всем таким состояниям  $c^1$ . Геометрически ясно (рис. 4, б), что  $\sup c_1^1$  надо искать таким образом:

- а) если  $c^0$  лежит в  $A_1xu$  или в области  $G(c) \leq g_0$ , то  $\sup c_1^1$  есть максимум  $c_1$  на линии  $G(c) = G(c^0)$ ;
- б) если  $c^0$  лежит в  $A_2yz$  или  $A_3xz$ , то  $\sup c_1^1$  есть максимум  $c_1$  на линии  $G(c) = g_0$ .

Чтобы найти  $\sup c_1^1$  для данного  $c^0$ , надо уметь находить указанные максимумы и, кроме того, иметь аналитические критерии принадлежности точки  $c^0$  той или иной области. Эти критерии выглядят так:  $c^0$  лежит в области  $G(c) \leq g_0$  тогда и только тогда, когда  $G(c_0) \leq g_0$ ,  $c^0$  лежит в  $A_1xu$  тогда и только тогда, когда  $c_1^0 > \bar{c}/2$ ,  $G(c_0) > g_0$ ,  $c^0$  лежит в  $A_2yz$  тогда и только тогда, когда  $c_2^0 > \bar{c}/2$ ,  $G(c_0) > g_0$ ,  $c^0$  лежит в  $A_3xz$  тогда и только тогда, когда  $c_3^0 > \bar{c}/2$ ,  $G(c_0) > g_0$ . Критерий

принадлежности  $c^0$ , например,  $A_1x_u$  получен так (рис. 4, в): криволинейный треугольник  $A_1x_u$  состоит из тех и только тех точек прямоугольного треугольника  $A_1x_u$ , в которых  $G(c) > g_0$ .

Из симметрии системы ясно, что  $\max c_1$  на линии уровня  $G(c) = g$  достигается на прямой  $c_2 = c_3 = (\bar{c} - c_1)/2$ . Точки пересечения этой прямой с линией уровня  $G(c) = g$  находятся из уравнения

$$c_1 \ln(c_1/c^*) + (\bar{c} - c_1) \ln((\bar{c} - c_1)/(2c^*)) - \bar{c} = g. \quad (11)$$

На рис. 5, а представлена зависимость  $c_1/c^*$  от  $a = g/c^* + 3$  для решения (11):  $x = \max_{G(c)=g} c_1/c^*$ .

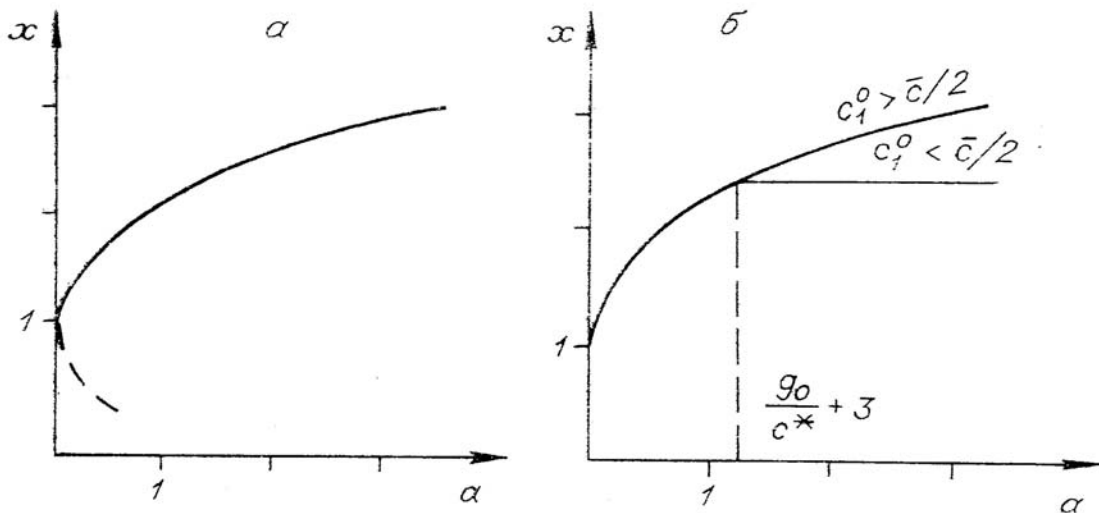


Рис. 5. Решения уравнения (11) (а) и две ветви зависимости  $\sup c_1^1$  от  $G(c^0)$  (б).

Используя решение (11), можно найти, как изменяется  $x = \sup c_1^1/c^*$  в зависимости от  $a = G(c^0)/c^* + 3$  (рис. 5, б). При  $G(c^0) \leq g_0$  эта зависимость однозначна. Если  $G(c^0) > g_0$ , то возможны два варианта: при  $c_1^0 < \bar{c}/2$ , ( $c^0$  лежит в  $A_2yz$  или  $A_3xz$ )  $\sup c_1^1$  равен максимуму  $c_1$  на линии  $G(c) = g_0$  (нижняя ветвь графика на рис. 5, б), если же  $c_1^0 > \bar{c}/2$ , то зависимость  $\sup c_1^1$  от  $G(c^0)$  дается решением уравнения (11) (верхняя ветвь графика на рис. 5, б).

В одномерной системе (два изомера) с единичной константой равновесия ( $c_1^* = c_2^*$ ) невозможность перехода через равновесие можно в наших обозначениях сформулировать так: если  $c_1^0 \leq \bar{c}/2$ , то  $c_1^1 > \bar{c}/2$ . В только что разобранном

двумерном случае возможно аналогичное утверждение, но с другими коэффициентами: если  $c_1^0 < \bar{c}/2$ , то  $c_1^1 \leq 0,773\bar{c}$  ( $0,773\bar{c}$  приближенное значение решения (11) при  $g = g_0$ ).

### **Ограничения, связанные с механизмом реакции.**

Термодинамические ограничения определяются только списком реагентов, положением точки равновесия и видом функции  $G$  (8). Они будут справедливы даже в том случае, если допускаются элементарные стадии, скажем, вида  $11A_1 + 12A_2 \leftrightarrow 23A_3$ . Как правило, таких элементарных реакций не бывает. Сокращая список возможных элементарных стадий до разумного, мы, естественно, сужаем множество возможных путей реакции по сравнению с термодинамически допустимыми путями. Исследуем возникающие в системе трех изомеров ограничения, связанные с тремя механизмами реакции:

а)  $A_1 \leftrightarrow A_2, A_2 \leftrightarrow A_3$ ; б)  $A_1 \leftrightarrow A_2, A_1 \leftrightarrow A_3$ ; в)  $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3 \leftrightarrow A_1$ .

Пусть, как и выше,  $c_1^* = c_2^* = c_3^* = \bar{c}/3$ . Для каждой стадии существует поверхность (в этом примере - линия) равновесия, на которой прямая реакция уравнивается обратной. Для стадии  $A_i \leftrightarrow A_j$  она в данном примере задается уравнением  $c_i = c_j$ . Линии равновесия стадий разбивают треугольник  $A_1A_2A_3$  на *отсеки*, в которых однозначно определено направление каждой реакции - прямое или обратное (рис. 6, а-в). Стадия  $A_1 \leftrightarrow A_2$  сдвигает систему вдоль прямой  $A_3 = \text{const}$  по направлению к линии равновесия  $A_1 \leftrightarrow A_2$ . Аналогично к своим линиям равновесия сдвигают систему и другие стадии. Если механизм реакции одностадийный, то движение происходит по прямой. Внутри данного отсека каждой стадии сопоставляется вектор, направленный вдоль этой прямой к линии равновесия. Для многостадийных сложных реакций возможное направление движения есть комбинация с положительными коэффициентами направляющих векторов всех стадий. Внутри каждого отсека множество таких комбинаций образует угол - *угол возможных направлений движения* (см. Рис. 6, а-г для различных механизмов реакции). Если же точка лежит на линии равновесия какой-нибудь стадии, то ей сопоставляется угол, совпадающий с пересечением углов прилегающих отсеков.

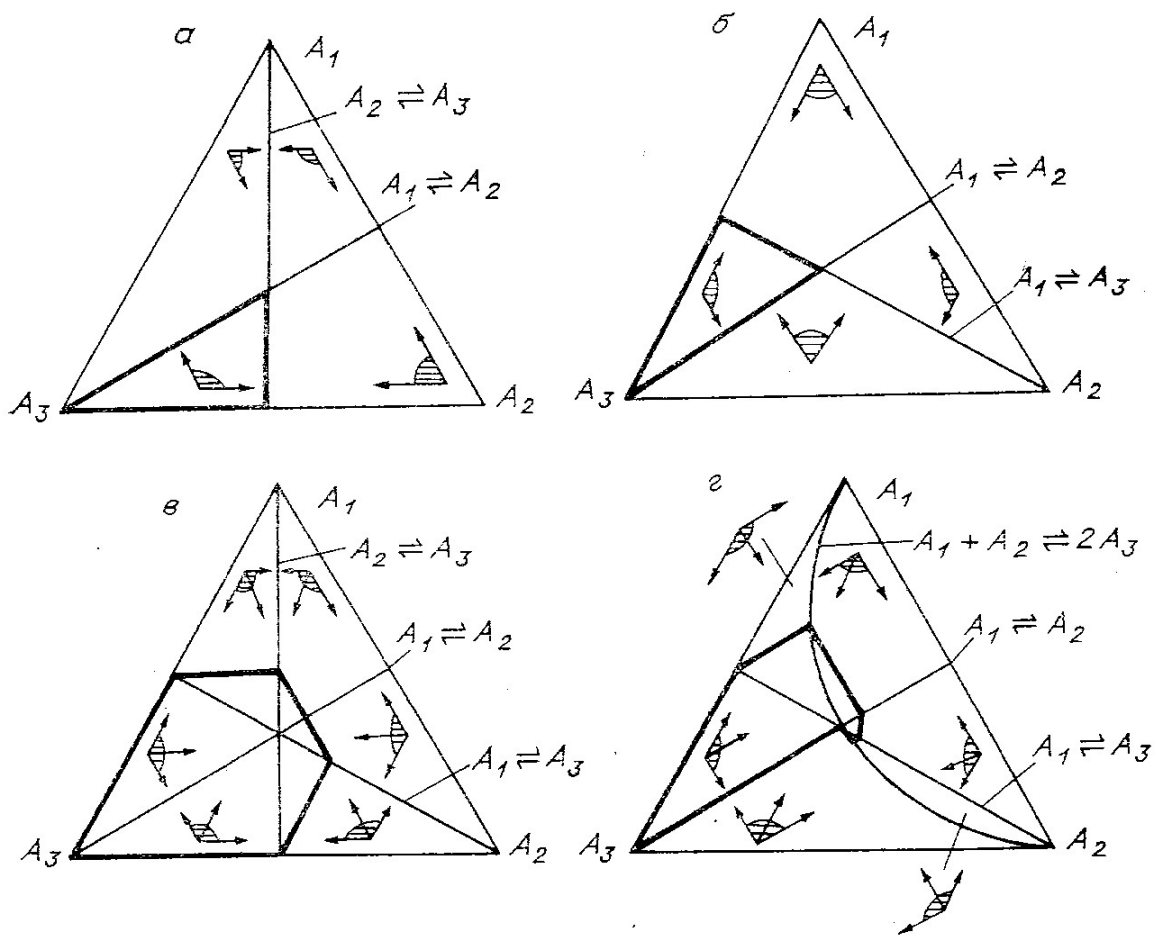


Рис. 6. Составы, достижимые из  $A_3$  (области с выделенной границей), для различных механизмов реакции:

а -  $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3$ ,

б -  $A_2 \leftrightarrow A_1 \leftrightarrow A_3$ ,

в -  $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3 \leftrightarrow A_1$ ,

г -  $A_1 \leftrightarrow A_2$ ,  $A_1 \leftrightarrow A_3$ ,  $A_1 + A_2 \leftrightarrow 2A_3$ ;

указаны линии равновесия стадий и углы возможных направлений (заштрихованы).

Гладкая кривая  $c(t)$  ( $t \geq 0$ ) есть допустимый путь реакции, если

а)  $c_i(t) \geq 0$  для любых  $t \geq 0, i = 1, 2, 3$ ;

б)  $c_1(t) + c_2(t) + c_3(t) = \bar{c} = \text{const}$ ;

в) касательный вектор  $(dc_1/dt, dc_2/dt, dc_3/dt)$  принадлежит углу возможных направлений, соответствующему точке  $(c_1, c_2, c_3)$  (см. рис. 6).

Описанные допустимые пути и термодинамически допустимы - вдоль них монотонно убывает функция  $G(c(t))$ . Переход в ходе реакции от состава  $c^0$  к составу  $c^1$  допустим тогда и только тогда, когда существует такой допустимый путь  $c(t)$ , что

$c(0) = c^0$ ,  $c(\tau) = c^1$  для некоторого  $\tau > 0$ . Пусть задано  $c^0$ . Так же, как и для теплообмена (см. первый раздел и рис. 2), построим множество тех  $c^1$ , для которых допустим переход от  $c^0$  к  $c^1$ .

На рис. 6, а-в изображены множества достижимых состояний  $M$  для различных механизмов реакции и начального состояния  $c_1^0 = c_2^0 = 0$ ,  $c_3^0 = \bar{c}$ . Для механизмов  $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3$  и  $A_3 \leftrightarrow A_1 \leftrightarrow A_2$  множество  $M$  при таком начальном состоянии совпадает с  $M_0$  (рис. 6, а, б). Для большего механизма  $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3 \leftrightarrow A_1$  множество  $M$  существенно шире (рис. 6, в). Для механизма  $A_1 \leftrightarrow A_2 \leftrightarrow A_3$  и данного начального состояния значение  $c_1^1$  не превосходит  $c^* = \bar{c} / 3$ . Для двух других рассматриваемых механизмов реакции  $c_1^1$  не превосходит  $\bar{c} / 2$  (как и в одномерном случае).

Покажем все на том же примере (три изомера,  $c_1^* = c_2^* = c_3^* = \bar{c} / 3$ ), каким образом наличие стадии с взаимодействием различных веществ позволяет обойти равновесие (точнее, снимает запрет). Дополним механизм реакции  $A_2 \leftrightarrow A_1 \leftrightarrow A_3$  стадией  $A_1 + A_2 \leftrightarrow 2A_3$  (механизм (г)). Ее линия равновесия задается уравнением  $c_1 c_2 = c_3^2$  (все при том же условии  $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c}$ ). В силу реакции  $A_1 + A_2 \leftrightarrow 2A_3$  система движется вдоль прямой, параллельной биссектрисе угла  $A_3$  (рис. 6, г). Направляющий вектор имеет компоненты (1, 1, -2). Максимальное значение  $c_1^1$  для  $c_1^0 c_2^0 = 0$ ,  $c_3^0 = \bar{c}$  дает допустимый путь, состоящий из двух прямолинейных отрезков - движения от  $c^0$  к точке  $c_1 c_3 = \bar{c} / 2$ ,  $c_2 = 0$  вдоль линии  $c_2 = 0$  и движения от этой точки вдоль прямой, параллельной биссектрисе угла  $A_3$ , к линии равновесия стадии  $A_1 + A_2 \leftrightarrow 2A_3$ . Этот путь можно интерпретировать следующим образом: вначале приходит в равновесие стадия  $A_1 \leftrightarrow A_3$ , потом  $A_1 + A_2 \leftrightarrow 2A_3$ . Значение  $c_1$  в конце пути есть  $\bar{c}(11 - \sqrt{13}) / 12 \approx 0,6261\bar{c}$ .

Таким образом, при наличии в механизме реакции стадии с взаимодействием различных веществ обход равновесия не запрещен. Для каждого конкретного механизма реакции множество допустимых путей (и достижимых состояний) уже, чем множество термодинамически допустимых путей.



## **Заключение**

Общие запреты для направлений протекания процессов, общие ограничения на величину различных эффектов дают нам принципы термодинамики.

И в жизни, и в науке принципы нужны для уничтожения гипотез, идей, конструкций. Так, закон сохранения энергии связан с уничтожением вечных двигателей первого рода (черпающих энергию из ничего), второе начало термодинамики - с уничтожением вечных двигателей второго рода (черпающих энергию из равномерно распределенного тепла). Принципы - средство массового уничтожения: истребляются сразу все упомянутые конструкции. И невозможно, и не нужно обсуждать новые вечные двигатели - для этого надо сначала всерьез уничтожить принципы термодинамики.

Но столь серьезное средство нуждается в столь же внимательном и бережном отношении. Рассмотрение эффектов обхода равновесия позволит яснее понять, как устроены термодинамические ограничения на динамику неравновесных систем, что запрещено, а что – нет.

## Литература

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с. (Прекрасное изложение базовых понятий термодинамики.)
2. Gorban A.N. Invariant sets for kinetic equations // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1978. V. 10, № 2. PP. 187-190. (Первая работа по областям достижимости и допустимым путям.)
3. Горбань А.Н., Яблонский Г.С., Быков В.И. Путь к равновесию // *Математические проблемы химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1980. С. 37-47. **29**. (Первая подробная статья.)
4. Gorban A.N., Jablonsky G.S., Bykov V.I. The path to equilibrium // *Intern. Chem. Eng.*, 1982. V. 22, № 2. PP. 375-386. (Английский перевод статьи [3].)
5. Горбань А.Н. Обход равновесия. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с. (Первое детальное изложение теории термодинамических ограничений и эффектов обхода равновесия.)
6. Shinnar R., Feng C., Structure of complex chemical reactions. Thermodynamic constrains in kinetic modeling and catalyst evaluation, *Ind. and Eng. Chem. Fund.*, V. 24 (1985), No. 2, 153-170. (Изложение теории термодинамических ограничений на простейших примерах.)
7. Shinnar R., Thermodynamic analysis in chemical process and reactor design, *Chem. Eng. Sci.*, 43, Iss. 8 (1988), 2303-2318. (Изложены принципы приложения теории термодинамических ограничений к конструированию реакторов на простейших примерах.)
8. Vuddagiri S.R., Hall K.R., Eubank Ph.T., Dynamic modeling of reaction pathways on the Gibbs energy surface. *Ind. and Eng. Chem. Fund.*, V. 39 (2000), 508-517. (Еще одна попытка приложений термодинамического анализа к простым системам.)
9. Каганович Б.М., Кучменко Е.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А. Термодинамическое моделирование фазовых переходов в многокомпонентных системах // *Изв. РАН. Энергетика*. – 2005. – № 2. – С. 114-121.
10. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А. Описание неравновесных процессов в энергетических задачах методами равновесной термодинамики // *Изв. РАН. Энергетика*. – 2006. – № 3. – С. 64-75.
11. Gorban A.N., Kaganovich B.M., Fillipov S.P., Keiko A.V., Shamansky V.A., Shirkalin I.A., Thermodynamic equilibria and extremes: Analysis of thermodynamic accessible regions and partial equilibria in physical, chemical, and technical systems. Springer, 2007. (Обзор вычислительных алгоритмов термодинамического анализа и его приложений к реальным и модельным системам.)