

ГЛАВА 1

ПРОСТЫЕ ПРИМЕРЫ

1.1. ТЕПЛООБМЕН



Яркие примеры обхода равновесия можно получить, рассматривая следующую задачу.

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

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, а σ — температуропроводность материала пластин. Если L/d достаточно велико, то можно выбрать такую скорость v , что

$$L\sigma/d^2 \gg v \gg \sigma/L \quad (L \gg \sqrt{\sigma L/v} \gg d): \quad (1.1)$$

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 постоянной, а температуру обеих пластин в точках контакта равной и запишем закон сохранения энергии:

$$\begin{aligned} T(x, t + \Delta t) &= [T(x, t) + T(x - v\Delta t, t)]/2; \\ \partial T/\partial t + (v/2)\partial T/\partial x &= 0; \quad T = f(x - vt/2). \end{aligned} \quad (1.2)$$

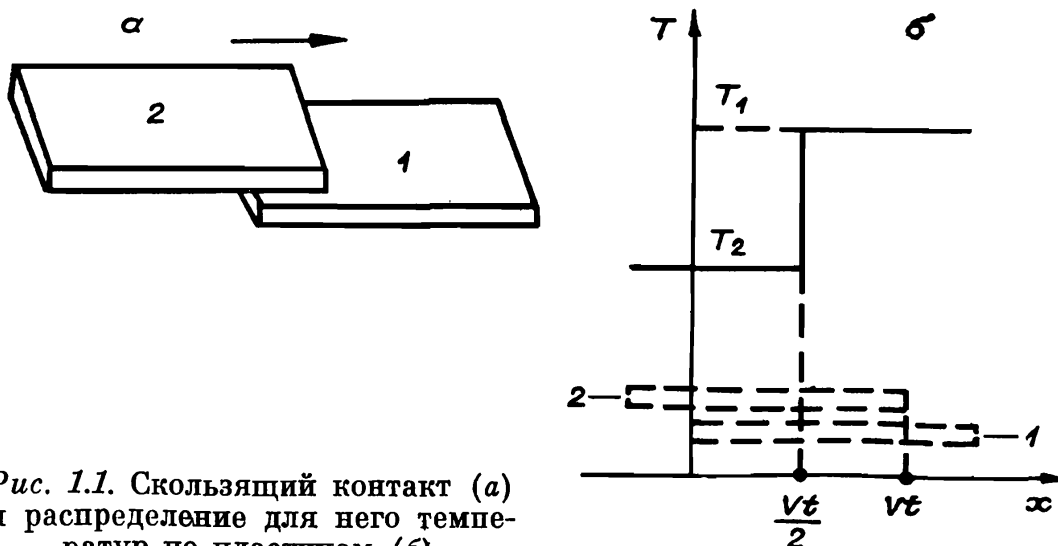


Рис. 1.1. Скользящий контакт (а) и распределение для него температур по пластинам (б).

Поскольку $T(x, 0) = (T_1 + T_2)/2 + ((T_1 - T_2)/2) \operatorname{sign} x$, из (1.2) получаем

$$T = (T_1 + T_2)/2 + ((T_1 - T_2)/2) \operatorname{sign} (x - vt/2) \quad (1.3)$$

при $0 \leq vt \leq L$ (см. рис. 1.1, б). Аналогично (1.3) верно и при $L < vt \leq 2L$. Поэтому после прекращения контакта пластины поменяются температурами. Несомненно, в реальной ситуации какой-то прирост энтропии наблюдаться будет и фронт теплообмена будет иметь конечную ширину, однако «степень неупругости» $(S' - S)/S$ (S — энтропия до контакта, S' — энтропия после контакта) может быть при этом сколь угодно мала — по крайней мере в принципе.

Задачу в таком виде автор узнал от Р. Нахмансона. Устройства, реализующие принцип решения (противоток), известны давно. Это обычные теплообменники. Тем не менее задачи подобного типа вызывают при первом знакомстве с ними известные трудности. Даже квалифицированным физикам часто на первый взгляд кажется, что подобный «упругий» теплообмен принципиально невозможен. Это вызвано, вероятно, «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. Пусть температура одного тела пространственно однородна, второе же состоит из двух половин, в каждой из которых температура 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 (половинок) происходит намного быстрее, чем теплообмен между ними: существует такое малое $\varepsilon > 0$, что вне ε -окрестности поверхности контакта перепады температур внутри тел малы по сравнению с разностями температур между телами. Для тройных контактов предполагается, что расстояние между двумя поверхностями различных парных контактов всегда превышает ε . Величина ε должна быть намного меньше всех линейных размеров тел. Дальнейшая конкретизация этого условия (очевидного для прямоугольных брусков) уведет нас несколько в сторону, поэтому отметим здесь лишь то, что она возможна, и вернемся к задаче. Для простоты выкладок предположим, что в рассматриваемом интервале температур теплоемкости тел постоянны. 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 . Закон сохранения энергии дает $T_1 + (T_2 + T_3)/2 = \text{const}$. Предполагается, что как в начальном, так и в конечном состоянии $T_2 = T_3$. Воспользовавшись законом сохранения, можно выразить T_1 через T_2, T_3 : $T_1 = 2T^* - (T_2 + T_3)/2$, где $2T^* = T_1^0 + (T_2^0 + T_3^0)/2$, $T_{1,2,3}^0$ — температуры в на-

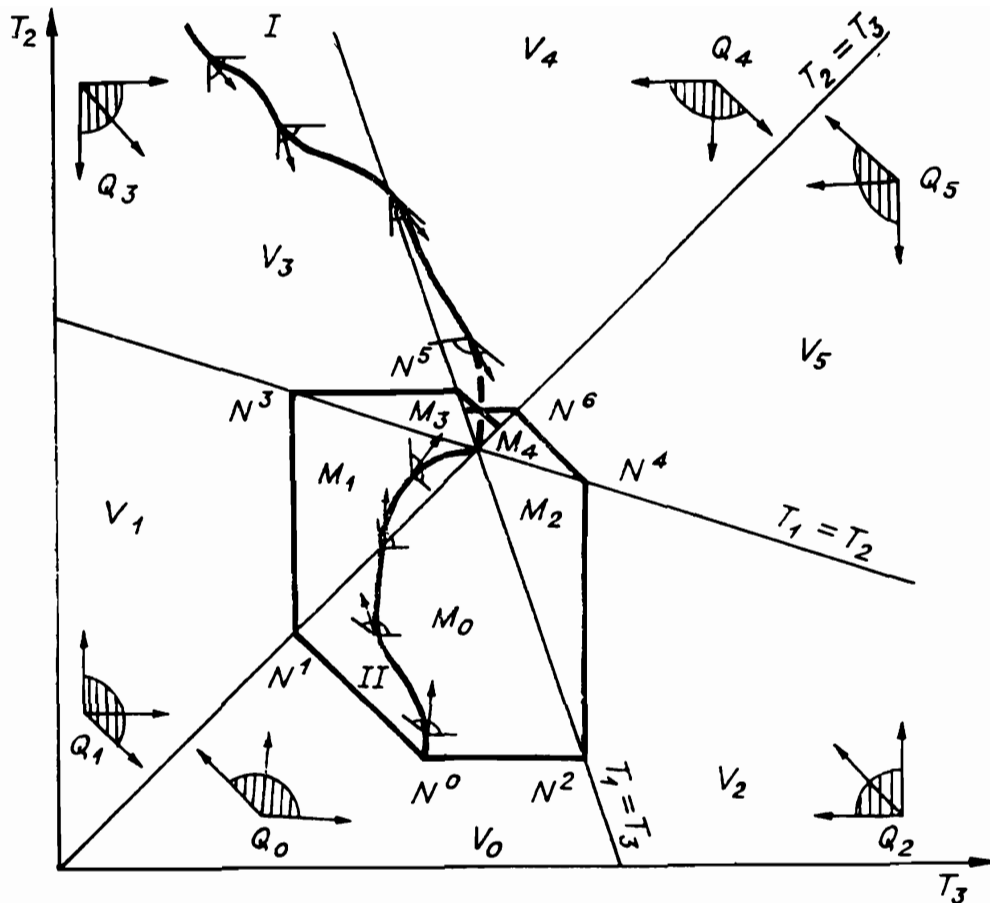


Рис. 1.2. Отсеки V_i , углы возможных направлений Q_i (заштрихованы), примеры допустимых путей (I, II) и множество состояний, достижимых из данного начального N_0 (область с выделенной границей), для теплообмена трех тел (при соотношении теплоемкостей $c_1 = 2c_2 = 2c_3$).

чальном 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 (рис. 1.2). Далее такие углы называют *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 одного отсека.

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. 1.2). В случае тройного контакта направление движения есть сумма с положительными коэффициентами направляющих векторов для

парных контактов (это обусловлено предполагаемой однородностью температуры тел). В каждом отсеке множество таких сумм образует угол (рис. 1.2) — угол возможных направлений движения. Гладкая 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. 1.2). Угол возможных направлений выбирается в соответствии с тем отсеком, где лежит точка. Линия частичного равновесия считается принадлежащей обоим граничным 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. Пусть N^0 — начальное состояние (рис. 1.2), 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. 1.2). 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 .

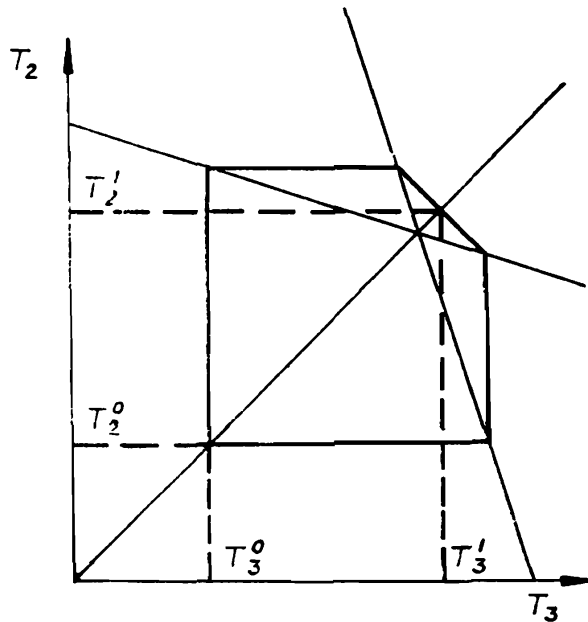
По условию исходной задачи в начальный и конечный моменты $T_2 = T_3$. Обозначая температуры в конечном состоянии $T'_{1,2,3}$ и повторяя построения рис. 1.2, получим (рис. 1.3): если $T_1^0 > T_{2,3}^0$, то

$$\begin{aligned} \max T'_{2,3} &= (5T_1^0 + 4T_{2,3}^0)/9; \\ \min T'_1 &= (4T_1^0 + 5T_{2,3}^0)/9; \\ \max (T'_{2,3} - T'_1) &= (T_1^0 - T_{2,3}^0)/9. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Способ реализации (1.4) состоит в следующем: 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. При этом оно приобретает температуру $(4T_1^0 + 5T_{2,3}^0)/9$. Затем в равновесие приходят половины между собой. Их конечная температура $(5T_1^0 + 4T_{2,3}^0)/9$.

Второе решение задачи теплообмена состоит в использовании третьего тела для увеличения размерности системы. При этом начальное и конечное состояния третьего тела совпадают. Рассмотрим подробно двумерный вариант этого решения. Пусть нужно

Рис. 1.3. Теплообмен трех тел с максимальным эффектом обхода равновесия ($T_2^0 = T_3^0$, $T_2' = T_3'$).



провести теплообмен между двумя телами температуры T_1^0 и T_2^0 с участием третьего тела температуры T_3^0 , причем в конечном состоянии температура третьего тела вновь должна быть T_3^0 . Предположим, что температура внутри каждого тела пространственно однородна, а теплоемкости равны и постоянны. Положим $T^* = (T_1^0 + T_2^0 + T_3^0)/3$ и выразим T_3 через $T_{1,2}$: $T_3 = 3T^* - T_1 - T_2$. Плоскость с декартовыми координатами T_1, T_2 разбивается прямыми частичных равновесий $T_1 = T_2$, $T_2 = T_3$, $T_3 = T_1$ на шесть отсеков (рис. 1.4). Как и выше, каждому отсеку сопоставляется угол возможных направлений движения. Пусть $T_1^0 > T_2^0$. Существует три варианта начальных условий: $(T_1^0 > T_3^0, T_2^0 > T_3^0)$, $(T_1^0 > T_3^0, T_2^0 < T_3^0)$, $(T_1^0 < T_3^0, T_2^0 < T_3^0)$. Как в первом, так и в третьем случае получить в конечном состоянии $T_1' < T_2'$ невозможно. Это очевидно: если в первом случае $(T_1^0 > T_3^0, T_2^0 > T_3^0)$ третье тело нагреется, то охладить его потом будет нечем, так как все тела будут иметь температуру большую, чем T_3^0 , аналогично, если в третьем случае $(T_1^0 < T_3^0, T_2^0 < T_3^0)$ третье тело охладится, то нагреть его уже будет нечем. Если же $T_1^0 > T_3^0 > T_2^0$, то обход равновесия возможен. Пусть $T_3^0 < T^*$. В этом случае наилучший результат (максимум $T_2' - T_1'$) получается так (рис. 1.4, а, б). Вначале приводятся в равновесие второе (холодное) и третье тела. Их температуры становятся равными $(T_3^0 + T_2^0)/2 = T^* - (T_1^0 - T^*)/2$. Затем второе тело приводится в равновесие с первым (горячим) и они приобретают температуру $T^* + (T_1^0 - T^*)/4$. Далее первое тело приводится в контакт с третьим. Если их держать в контакте до установления равновесия, то температура будет $T^* - (T_1^0 - T^*)/8$. В том случае, когда $T^* - (T_1^0 - T^*)/8 \geq T_3^0$ (рис. 1.4, а), контакт поддерживается до того момента, когда температура третьего тела станет равна T_3^0 , а температура первого соответственно $T^* + (T^* - T_3^0) - (T_1^0 + T^*)/4$. На этом теплообмен заканчивается: получаем $T_2' - T_1' = (T_3^0 - T_2^0)/2$. Если $T^* - (T_1^0 - T^*)/8 < T_3^0$ (рис. 1.4, б), то первое и третье тела держат в контакте до установления равновесия, после чего третье тело дополнительно подогревают, приводя его в контакт со вторым, до тех пор, пока T_3 не станет равным T_3^0 . При этом $T_1' = T^* - (T_1^0 -$

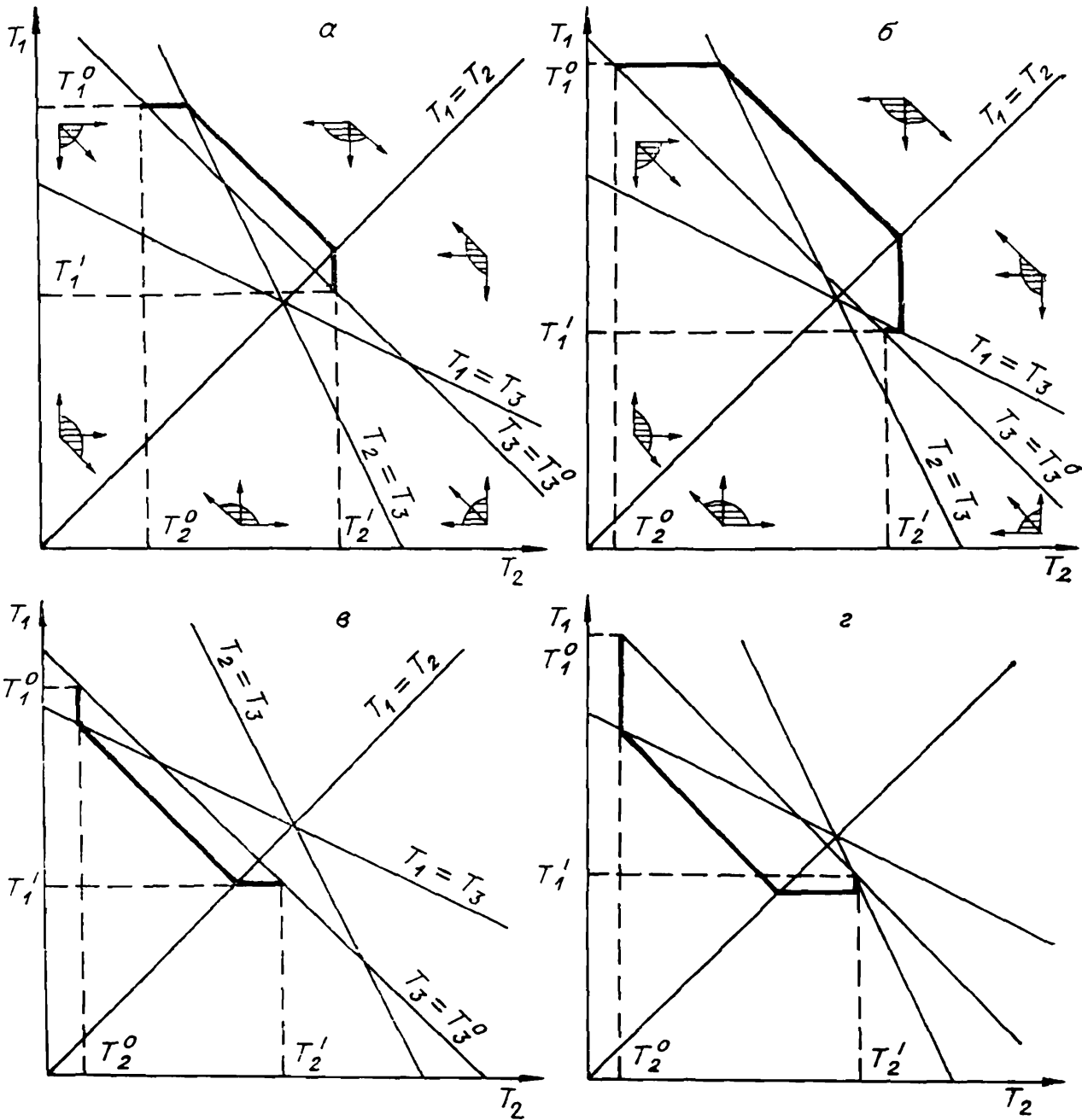


Рис. 1.4. Теплообмен двух тел с участием третьего (теплоемкости равны, $T_3^0 = T_3'$, $T_1^0 > T_2^0$), выделены пути с максимальным эффектом обхода равновесия: а — $T_3^0 \leq T^*$, $T_3^0 \leq T^* - (T_1^0 - T^*)/8$, б — $T^* - (T_1^0 - T^*)/8 \leq T_3^0 \leq T^*$, в, г — $T_3^0 \geq T^*$ (симметрично а, б).

$$- T^*)/8, \quad T_2' = T^* + (T^* - T_3^0) + (T_1^0 - T^*)/8, \quad T_2' - T_1' = (T_1^0 - T_3^0)/2 - (T_3^0 - T_2^0)/4.$$

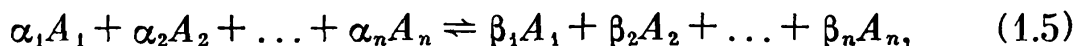
Пусть $T_3^0 > T^*$. Тогда теплообмен можно провести симметричным образом: вначале нагреть третье тело первым (до равновесия), потом уравновесить первое тело со вторым и охладить третье тело вторым, а если при этом температура T_3^0 не будет достигнута, то продолжить охлаждение первым телом (рис. 1.4, в, г).

У п р а ж н е н и е. Проанализировать теплообмен с участием

третьего тела, если теплоемкость третьего тела отличается от теплоемкостей первых двух: $c_1 = c_2 = c$, $c_3 \neq c$. Исследовать случай $c_3 \rightarrow \infty$.

1.2. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

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



здесь A_i — символы веществ, α_i , β_i — стехиометрические коэффициенты — целые числа, показывающие, сколько молекул A_i участвует в одном акте элементарной реакции в качестве исходного реагента (α_i) и в качестве продукта (β_i). В (1.5) одновременно записаны как прямая, так и обратная реакции (направление реакции указывается стрелкой). Для обратной реакции β_i — число молекул A_i , участвующих в одном акте реакции в качестве исходного реагента, α_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

$$w^+ = k^+(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_i}; \quad w^- = k^-(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i}, \quad (1.6)$$

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 (1.5)). Однако не всегда эти $2p$ констант можно задавать независимо. Например, если $p \geq n$ (n — количество веществ), то обязательно существуют термодинамические ограничения на возможные наборы k^\pm . Такие ограничения могут существовать и при $p < n$. Проще всего учесть их следующим образом. Каждому веществу A_i сопоставляется химический потенциал $\mu_i(c, T)$. Для идеальных систем

$$\mu_i = RT \ln c_i + \mu_{i0}(T), \quad (1.7)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Скорость реакции задается формулой

$$\begin{aligned} w(c, T) &= w^+(c, T) - w^-(c, T) = \\ &= \varphi(T) \left[\exp \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\mu_i}{RT} - \exp \sum_{i=1}^n \beta_i \frac{\mu_i}{RT} \right]. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Возможность представления w в таком виде связана с микрообратимостью (см. гл. 2, 3). Величины $\varphi(T) \geq 0$ и $\mu_{i0}(T)$ можно задавать независимо — термодинамические ограничения выполняются автоматически. Согласно (1.8),

$$k^+(T) = \varphi(T) \exp \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\mu_{i0}}{RT}, \quad k^-(T) = \varphi(T) \exp \sum_{i=1}^n \beta_i \frac{\mu_{i0}}{RT}. \quad (1.9)$$

Уравнения химической кинетики имеют вид

$$\dot{N}_i = V \sum_s (\beta_{si} - \alpha_{si}) w_s(c, T), \quad (1.10)$$

где N_i — количество A_i в системе, s — номер стадии, величины с индексом s соответствуют s -й стадии, V — объем смеси. Для реакции при постоянном объеме уравнение для концентраций c выглядит аналогично (1.10):

$$\dot{c}_i = \sum_s (\beta_{si} - \alpha_{si}) w_s(c, T). \quad (1.11)$$

Будем здесь рассматривать только идеальные системы и реакции при постоянных V и T и соответственно пользоваться (1.11), полагая $T = \text{const}$. Важную роль в исследовании свойств уравнений (1.11) играет функция

$$G(c, T) = \sum_{i=1}^n c_i (\ln c_i + \mu_{i0}/RT - 1). \quad (1.12)$$

Нетрудно убедиться, что $\partial G/\partial c_i = \mu_i/RT$. Производная G в силу (1.11) есть

$$\dot{G} = - \sum_s w_s \ln (w_s^+/w_s^-) \leq 0, \quad (1.13)$$

и равенство \dot{G} нулю достигается тогда и только тогда, когда $w_s = 0$ для всех s . Ясно, что G — выпуклая функция c : $\partial^2 G/(\partial c_i \partial c_j) = \delta_{ij}/c_i$ ($\delta_{ij} = 1$, если $i = j$, $\delta_{ij} = 0$, если $i \neq j$).

Для идеальных химических систем при постоянных объеме и температуре роль второго начала термодинамики играет утверждение: функция G (1.12) в ходе химической реакции должна убывать (не возрастать). Часто удобнее другая форма записи G :

$$G = \sum_{i=1}^n c_i (\ln (c_i/c_i^*) - 1), \quad (1.14)$$

где c_i^* — равновесная концентрация A_i .

Значения G согласно (1.12) и (1.14) могут отличаться друг от друга только на постоянную при данных условиях ($T = \text{const}$) величину.

1.3. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Будем рассматривать закрытую химическую систему при постоянных температуре и объеме. 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 количества A_1 и A_2 суть N_1^* и N_2^* , тогда $N_1(t)$ и $N_2(t)$ монотонно приближаются к N_1^* и N_2^* . При наличии большого числа веществ такого простого ограничения на динамику уже нет. Тем не менее возможный вид функции $N_i(t)$ (N_i — количество i -го вещества) не произволен и аналог монотонности существует. Это связано с существованием убывающих со временем функций состава — функций Ляпунова для уравнений кинетики. Среди них есть термодинамические потенциалы (для изотермических изохорических систем — свободная энергия), а также функции, связанные с ограничениями, накладываемыми на механизм реакции. В этом разделе будут на простом примере разобраны ограничения различных видов.

Термодинамические ограничения. Предполагается, что система состоит из n изомеров A_1, \dots, A_n и идеальна. Хорошо известно, что при указанных условиях (изотермическая изохорическая закрытая система) со временем должна убывать функция G (1. 14). 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 уровня становятся несвязными в симплексе $c_i \geq 0$,

$c_1 + c_2 + \dots + c_n = \bar{c} = \text{const}$, а их связные компоненты разрезают симплекс, 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 траектории 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 $c(0) = c^0$, $c(\tau) = c^1$ ($\tau > 0$), $G(c(t))$ — монотонно убывающая функция. Проиллюстрируем это графически, предельно упростив систему: пусть изомеров всего три (A_1, A_2, A_3), а их равновесные концентрации равны ($c_1^* = c_2^* = c_3^*$). При фиксированном значении баланса $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c} = 3c^* = \text{const}$ 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 $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c}$. Его удобно изображать равносторонним треугольником на плоскости (рис. 1.5, 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. 1.5 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 поверхности уровня (здесь — линии) функции G (1.14). Если g близко к $G(c^*)$, то линия $G(c) = g$ связна (рис. 1.5, 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. 1.5, б). 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. 1.5, б): треугольники A_1xy , A_2xz , A_3yz (одна сторона каждого из них есть участок кривой $G(c) = g_0$) и область $G(c) \leq g_0$. 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. 1.5, 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:

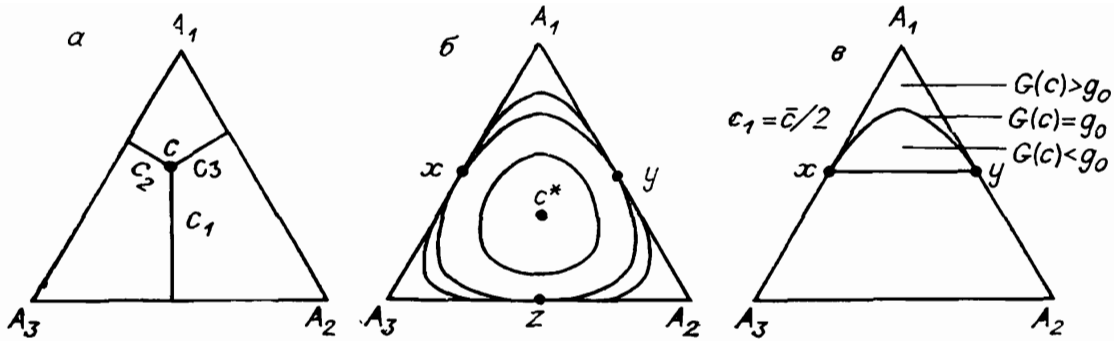


Рис. 1.5. Три изомера: а — система координат, б — линии уровня G , в — область недоступности вблизи A_1 .

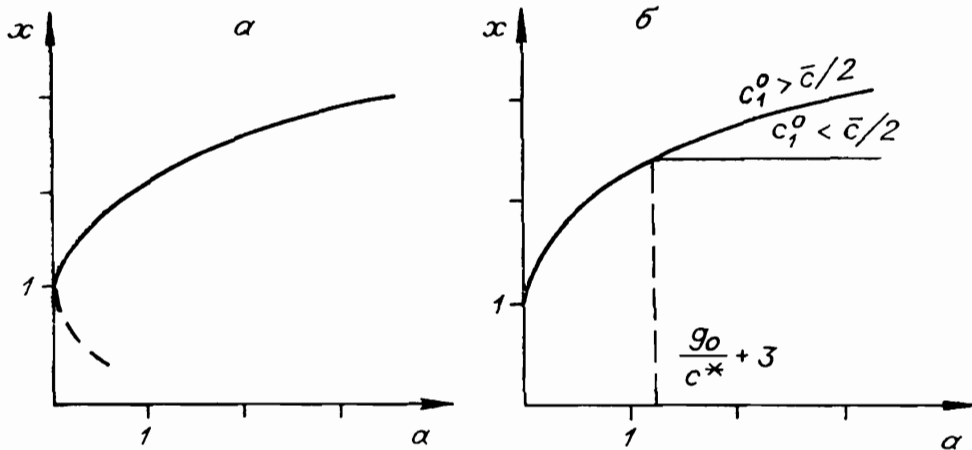


Рис. 1.6. Решения (1.15) (а) и две ветви зависимости $\max c_1^1$ от $G(c^0)$ (б).

а) c^0 и c^1 лежат обе в одном из криволинейных треугольников A_1xy , A_2yz , A_3xz ;

б) c^0 лежит в одном из криволинейных треугольников A_1xy , 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. 1.5, б), что $\sup c_1^1$ надо искать таким образом:

а) если c^0 лежит в A_1xy 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_1xy 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_1xy получен так (рис. 1.5, в): криволинейный треугольник A_1xy состоит из тех и только тех точек прямолинейного треугольника A_1xy , 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

$$c_1 \ln(c_1/c^*) + (\bar{c} - c_1) \ln((\bar{c} - c_1)/(2c^*)) - \bar{c} = g. \quad (1.15)$$

На рис. 1.6, а представлена зависимость c_1/c^* от $a = g/c^* + 3$ для решения (1.15): $x = \max_{G(c)=g} c_1/c^*$.

Используя решение (1.15), можно найти, как изменяется $x = \sup c_1^1/c^*$ в зависимости от $a = G(c^0)/c^* + 3$ (рис. 1.6, 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. 1.6, б), если же $c_1^0 > \bar{c}/2$, то зависимость $\sup c_1^1$ от $G(c^0)$ дается решением уравнения (1.15) (верхняя ветвь графика на рис. 1.6, 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 разобранным двумерном случае возможно аналогичное утверждение, но с другими коэффициентами: если $c_1^0 < \bar{c}/2$, то $c_1^1 \leq 0,773 \bar{c}$ ($0,773 \bar{c} \approx$ решение (1.15) при $g = g_0$).

У п р а ж н е н и е. Найти коэффициенты для аналогичных неравенств в системе из 4 изомеров с единичными константами равновесия ($c_1^* = c_2^* = c_3^* = c_4^* = \bar{c}/4$).

У к а з а н и е. Поверхность уровня $G(c) = g$ будет несвязной при $g > g_0$, где g_0 — минимум G на ребрах симплекса, задаваемого неравенствами $c_1 \geq 0$, $c_2 \geq 0$, $c_3 \geq 0$, $c_4 \geq 0$ и уравнением $c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = \bar{c}$. Аналог уравнения (1.15) есть

$$c_1 \ln(c_1/c^*) + (\bar{c} - c_1) \ln((\bar{c} - c_1)/(3c^*)) - \bar{c} = g. \quad (1.16)$$

Ограничения, связанные с механизмом реакции. Термодинамические ограничения определяются только списком реагентов, положением точки равновесия и видом химических потенциалов — для неидеальных систем, например, функция G (1.12), (1.14) будет иметь иной вид. Они будут справедливы даже в том случае, если

допускаются элементарные¹ стадии, скажем, вида $11A_1 + 12A_2 \rightleftharpoons 23A_3$. 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) $A_1 \rightleftharpoons A_2, A_2 \rightleftharpoons A_3$;
- б) $A_1 \rightleftharpoons A_2, A_1 \rightleftharpoons A_3$;
- в) $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$.

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 $A_i \rightleftharpoons A_j$ эта линия задается уравнением $\mu_i(c) = \mu_j(c)$ — в рассматриваемом примере $c_i = c_j$. Линии равновесия стадий разбивают треугольник $A_1A_2A_3$ на отсеки, в которых однозначно определено направление каждой реакции — прямое или обратное (рис. 1.7, а — в). Стадия

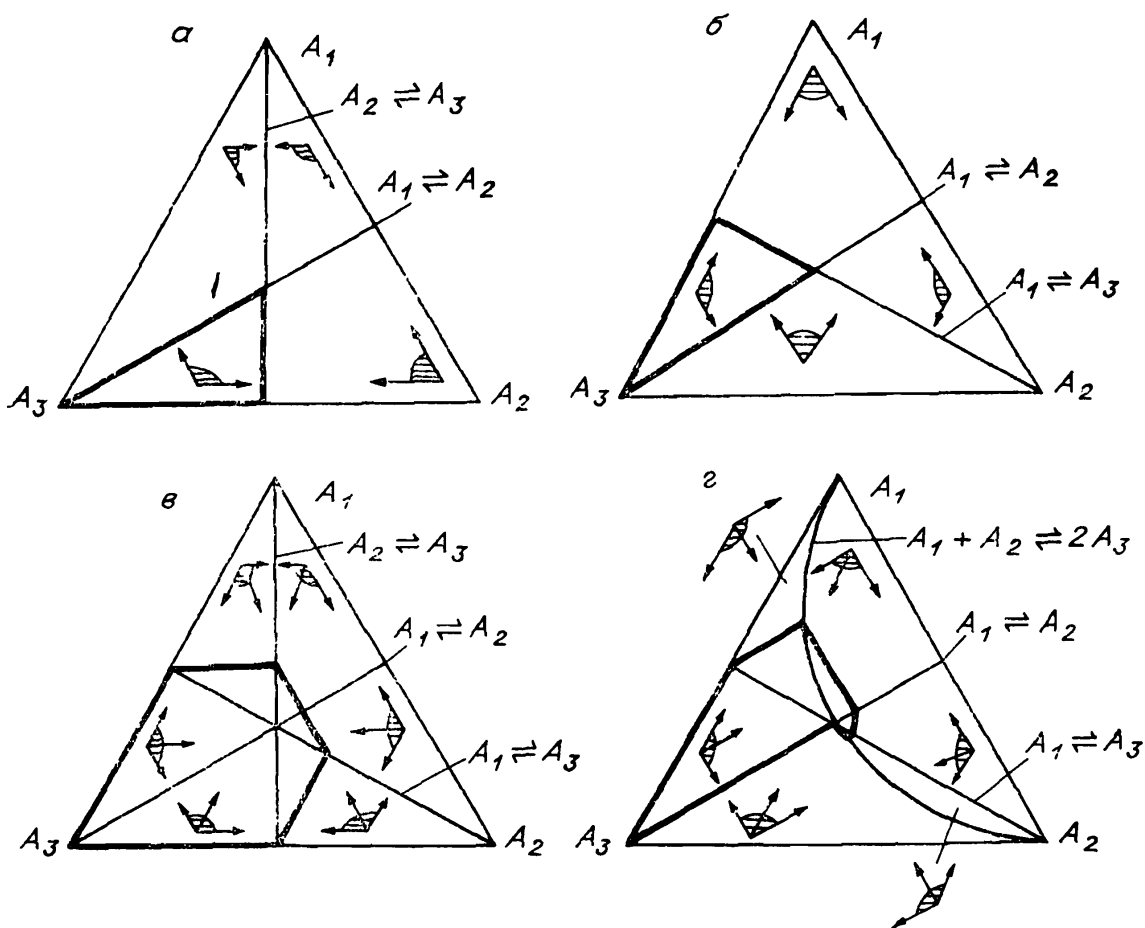


Рис. 1.7. Составы, достижимые из A_3 (области с выделенной границей), для различных механизмов реакции: а — $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$, б — $A_2 \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_3$, в — $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$, г — $A_1 \rightleftharpoons A_2, A_1 \rightleftharpoons A_3, A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$; указаны линии равновесия стадий и углы возможных направлений (заштрихованы).

¹ Элементарными традиционно считаются реакции, проходящие в один акт взаимодействия (соударение). С другой стороны, можно определить элементарность реакции феноменологически, исходя из вида уравнений кинетики (1.10) и заданного кинетического закона — правила вычисления $w(c, T)$.

$A_1 \rightleftharpoons A_2$ сдвигает систему вдоль прямой $A_3 = \text{const}$ по направлению к линии равновесия $A_1 \rightleftharpoons A_2$. 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. 1.7, *a — в*). Если же точка лежит на линии равновесия какой-нибудь стадии, то ей сопоставляется угол, совпадающий с пересечением углов прилегающих отсеков. 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. 1.7).

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 . Построим множество тех c^1 , для которых допустим переход от c^0 к c^1 . Пусть c^0 лежит в отсеке V_0 , Q — соответствующий угол возможных направлений. Перенесем вершину этого угла в точку c^0 и рассмотрим его пересечение с $V_0 - M_0 = V_0 \cap (c^0 + Q)$. Элементы M_0 — те точки, которые могут быть достигнуты в ходе реакции без выхода траектории из отсека V_0 . Пусть ∂V_0 — граница V_0 , $M_0 \cap \partial V_0$ — точки M_0 , лежащие на границе V_0 , V_1, V_2 — отсеки, прилегающие к V_0 по границе. Следующий шаг — построение множеств M_1 и M_2 : M_1 состоит из тех точек V_1 , которые могут быть достигнуты в ходе реакции из точек $M_0 \cap \partial V_0 \cap V_1$ без выхода траектории из отсека V_1 ; M_2 состоит из тех точек V_2 , которые могут быть достигнуты в ходе реакции из точек $M_0 \cap \partial V_0 \cap V_2$ без выхода траектории из отсека V_2 . В рассматриваемом случае (двумерная система, линии равновесия — прямые) M_1 строится так. Пусть c^1 — наиболее удаленная от равновесия точка $M_0 \cap \partial V_0 \cap V_1$, Q_1 — угол возможных направлений для V_1 . Перенесем вершину угла Q_1 в точку c_1 и рассмотрим его пересечение с $V_1 - M_1 = V_1 \cap (c^1 + Q_1)$. Аналогично строится и M_2 . Если в M_1, M_2 есть точки, лежащие на прямых, ограничивающих V_1, V_2 и не примыкающих к V_0 , то выберем из них самые далекие и повторим построение. Описанное построение будем повторять до тех пор, пока после очередного шага не перестанут появляться новые точки — вновь построенные M_i окажутся лежащими в объединении предыдущих M_i (либо пустыми). Искомое множество M есть объединение всех построенных M_i .

На рис. 1.7, *a — 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 $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$ и $A_3 \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_2$ множество M при таком начальном состоянии совпадает с M_0 (рис. 1.7, а, б). Для большего механизма $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$ множество M существенно шире (рис. 1.7, в). Для механизма $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$ 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). Здесь мы имеем дело с общим свойством мономолекулярных реакций в идеальных системах. Именно: пусть система состоит из n веществ A_1, \dots, A_n , и в ней идет ряд реакций вида $A_i \rightleftharpoons A_j$. Рассматривается балансный симплекс
$$\sum_{i=1}^n c_i = \bar{c}, c_i \geq 0 \quad (c_i \text{ — концентрация } A_i).$$

Пусть система идеальна. В данном случае отсюда вытекает, что поверхности равновесия стадий плоские: равновесие $A_i \rightleftharpoons A_j$ задается уравнением $K_{ij}c_i = c_j$, K_{ij} — константа равновесия. Чтобы исследовать пределы изменения c_1 , рассмотрим все реакции вида $A_1 \rightleftharpoons A_i$. Для каждой такой отдельно взятой реакции (в одномерном случае) с учетом баланса $c_1 + c_i = \bar{c}$ имеем: если $c_1 > \bar{c}/(1 + K_{1i})$, то c_1 в ходе реакции уменьшается. В многомерном случае справедливо аналогичное утверждение: если начальное значение $c_1^0 \geq \max_i [\bar{c}/(1 + K_{1i})]$, то для любого достижимого из c^0 в ходе реак-

ции состояния c^1 справедливо неравенство $c_1^0 > c_1^1$. Максимум здесь берется по всем реакциям вида $A_1 \rightleftharpoons A_i$.

У п р а ж н е н и е. Докажите сформулированное утверждение.

У к а з а н и е. Покажите, что на всей поверхности равновесия $A_1 \rightleftharpoons A_i$ выполнено неравенство $c_1 \leq \bar{c}/(1 + K_{1i})$. Отсюда следует, что при $c_1 > \bar{c}/(1 + K_{1i})$ реакция $A_1 \rightleftharpoons A_i$ приводит к уменьшению c_1 .

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 $A_2 \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_3$ стадией $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$. Ее линия равновесия задается уравнением $c_1c_2 = c_3^2$ (при условии $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c}$). В силу реакции $A_1 + A_2 = 2A_3$ система движется вдоль прямой, параллельной биссектрисе угла A_3 (рис. 1.7, 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 $c_2 = \text{const}$ и движения от этой точки вдоль прямой, параллельной биссектрисе угла A_3 , к линии равновесия стадии $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$. Этот путь можно интерпретировать следующим образом: вначале приходит в равновесие стадия $A_1 \rightleftharpoons A_3$, потом $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$. Значение c_1 в конце пути есть $\bar{c}(11 - \sqrt{13})/12 \approx 0,6261\bar{c}$. Ищется оно так. В конце первого отрезка $c_1 = c_3 = \bar{c}/2, c_2 = 0$. В конце второго отрезка $c^1 = (\bar{c}/2, 0, \bar{c}/2) + x(1, 1, -2)$. Число x находится из условия $c_1c_2 = c_3^2$: $(\bar{c}/2 + x)x = (\bar{c}/2 - 2x)^2, x =$

$= \bar{c}(5 \pm \sqrt{13})/12$. Корень $\bar{c}(5 + \sqrt{13})/12$ не подходит — для него $c_3 = \bar{c}/2 - 2x = \bar{c}(1 - \sqrt{13})/12 < 0$. Поэтому $x = \bar{c}(5 - \sqrt{13})/12$, $c_1^1 = \bar{c}/2 + x = \bar{c}(11 - \sqrt{13})/12$. Таким образом, при наличии в механизме реакции стадии с взаимодействием различных веществ обход равновесия возможен (не запрещен). Естественно, что для каждого конкретного механизма реакции множество допустимых путей (и достижимых состояний) уже, чем множество термодинамически допустимых путей.



ГЛАВА 2

УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

2.1. СХЕМА КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В этом разделе рассматриваются только изолированные системы. Исследование неизолированной системы с равновесным окружением сводится к изучению минимальной изолированной системы, включающей данную. Это продемонстрировано на примерах в разд. 2.4.

Будем говорить, что задано термодинамическое описание системы, если указаны: список макроскопических переменных, система балансных уравнений, система балансных неравенств, энтропия как функция макроскопических переменных.

Макроскопические переменные обозначим M_i ($i = 1, \dots, n$), вектор с компонентами M_i — символом M . Считается, что значения переменных M_i полностью определяют состояние системы. Выбор основных макроскопических переменных для конкретной системы — задача далеко не тривиальная, но если он сделан правильно, то можно считать любую макроскопическую величину функцией от M . Будем отождествлять вектор M и состояние системы.

Существуют два типа балансных уравнений:

$$\sum_i a_j^{0i} M_i = 0, \quad a^0 M = 0; \quad (2.1)$$

$$\sum_i a_j^i M_i = b_j = \text{const}, \quad a M = b = \text{const}. \quad (2.2)$$

Первая группа балансных уравнений (2.1) выражает жесткую связь между переменными M_i . Все уравнения (2.1) однородны. Наличие таких соотношений означает, что переменные M_i не являются независимыми. Можно было бы исключить зависимые переменные, но иногда удобнее использовать избыточный набор. Вторая группа уравнений (2.2) выражает постоянство некоторых линейных комби-