



УДК 512

© 2012

Академік НАН України Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко,
В. М. Сисоєв, К. В. Черевко

Розрахунок функції виробництва ентропії в процесах дифузії за наявності хімічних реакцій

Однією з основних задач термодинаміки незворотних процесів як польової теорії є отримання концентраційної залежності інтенсивності виробництва ентропії в системі для різноманітних незворотних процесів, що в ній протікають. Для цього необхідним є знання макроскопічних законів збереження в локальній формі, в які входять такі величини, як потоки речовини, тепла, імпульсу. В роботі проведено дослідження виробництва ентропії в обмежених системах за наявності процесів дифузії для розчинів різних типів у рамках лінійної термодинаміки незворотних процесів, зокрема розглянуто загальне рівняння для швидкості виробництва ентропії за наявності процесів дифузії, а також побудовано модель, яка описує виробництво ентропії в плоскопаралельному шарі з осмотичними граничними умовами.

Загальний вираз для виробництва ентропії в системах з дифузією та хімічними реакціями. У роботі [1] показано, що за наявності в системі хімічних реакцій, градієнтів температури та хімічного потенціалу, а також відсутності зовнішніх полів інтенсивність джерела ентропії σ або виробництво ентропії в одиницю часу на одиницю об'єму можна подати у вигляді:

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k T \cdot \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^n J_i \nu_{ki} \mu_k, \quad (1)$$

де \vec{J}_q — потік тепла; T — температура; $\vec{J}_k = \rho_k(\vec{v}_k - \vec{v})$ — дифузійний потік відносно центра мас; \vec{v} — масова швидкість; \vec{v}_k — масова швидкість k -го компонента; J_i — локальна швидкість i -ї хімічної реакції; ν_{ki} — стехіометричний коефіцієнт; r — кількість хімічних реакцій; $\mu_k(p, T, c_1, \dots, c_{n-1}) = (\partial G / \partial c_k)_{T, p, c_1, \dots, c_{k-1}, c_{k+1}, \dots, c_n}$ — хімічний потенціал k -го компонента, який є функцією тиску, температури та концентрацій $c_k = \rho_k / \sum_{k=1}^n \rho_k$. У виразі (1) і надалі частинні похідні обчислюються при фіксації відповідного набору змінних T, ρ, c_i .

Крім того, в [1] одержано вираз для потоку \vec{J}_k :

$$\begin{aligned} \vec{J}_k = & -D_k \vec{\nabla} c_k - \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n L_{ki} \left[v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left(\frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \vec{\nabla} c_j - \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \vec{\nabla} \rho - \\ & - D_T \vec{\nabla} T. \end{aligned} \quad (2)$$

Нагадаємо, що в цьому виразі перший доданок відповідає закону Фіка.

Отримані вирази (1) та (2) дозволяють записати вираз для виробництва ентропії в таких системах у загальному вигляді:

$$\begin{aligned} \sigma(T, \rho, c_i) = & -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^n J_i \nu_{ki} \mu_k + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n D_k \vec{\nabla} c_k \cdot T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} + \\ & + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n L_{ki} \left[v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left(\frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \vec{\nabla} c_j \cdot T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} + \\ & + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \left(\left\{ \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \vec{\nabla} \rho + D_T \vec{\nabla} T \right\} \cdot T \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Враховуючи, що

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \frac{\mu_k}{T} = & \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \left[v_k \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left(\frac{1}{\gamma_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial c_j} + \frac{\delta_{kj}}{c_k} \right) \right] \vec{\nabla} c_j + \frac{v_k K_T}{T \rho} \vec{\nabla} \rho + \\ & + \left(\frac{p v_k \gamma_T - s_k}{T} - \frac{\mu_k}{T^2} \right) \vec{\nabla} T, \end{aligned} \quad (4)$$

перепишемо (3) в остаточному вигляді:

$$\begin{aligned} \sigma(T, \rho, c_i) = & -\frac{1}{T^2} \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} T - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^r \sum_{k=1}^n J_i \nu_{ki} \mu_k + \\ & + \left\{ \sum_{k=1}^n D_k \vec{\nabla} c_k + \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^n L_{ki} \left[v_i \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left(\frac{\delta_{ij}}{c_i} + \frac{1}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_j} \right) \right] \vec{\nabla} c_j + \right. \\ & + \left. \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^n L_{ki} v_i \frac{K_T}{\rho} \vec{\nabla} \rho + D_T \vec{\nabla} T \right\} \left\{ \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \left(v_k \frac{\partial p}{\partial c_j} + kT \left(\frac{\delta_{kj}}{c_k} + \frac{1}{\gamma_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial c_j} \right) \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j} \right) \vec{\nabla} c_j + \right. \\ & \left. + \frac{v_k K_T}{T \rho} \vec{\nabla} \rho + \left(\frac{p v_k \gamma_T - s_k}{T} - \frac{\mu_k}{T^2} \right) \vec{\nabla} T \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Отриманий вираз (5) для виробництва ентропії містить потоки речовини, що дифундує, які були одержані в роботі [1].

Виробництво ентропії в плоскопаралельній порі. Застосуємо отримане загальне рівняння (2) для опису процесу дифузії в мембранній системі. Під мембраною розумітимемо плоскопаралельний шар речовини, обмежений напівпроникними стінками. В системі можливе протікання зворотних хімічних реакцій, інформацію про які врахуємо за допомогою коефіцієнта активності γ .

Розглянемо процес дифузії в плоскопаралельній мембрані товщиною l , обмеженій напівпроникними стінками, між якими знаходиться n -компонентний розчин, в якому відсутній градієнт температури. Введемо систему координат таким чином, щоб вісь Oz була перпендикулярна поверхням, що обмежують систему, причому ці поверхні мають координати 0 та l . Крізь мембрану дифундує лише одна речовина, позначимо її відповідні термодинамічні змінні індексом 1 . Як і в першій частині роботи, далі використовуватимемо концентрацію речовини в мольних долях x_k .

Оскільки всі інші речовини весь час залишаються в мембрані, то їх потоки тотожно дорівнюють нулю. Крім того, вважатимемо, що в системі підтримується градієнт концентрації першої речовини, а саме, на границях системи концентрація субстрату підтримується сталою, і граничні умови мають вигляд:

$$\begin{cases} x_1(z=0) = x_0, \\ x_1(z=l) = x_l, \end{cases} \quad (6)$$

причому $x_0 > x_l$, $x_l \neq 0$.

Застосуємо отримане загальне рівняння (5) для опису процесу виробництва ентропії в мембранній системі. Вираз (5) у даному випадку набуває вигляду

$$\sigma = -J_1 \frac{d \mu_1}{dz T}, \quad (7)$$

або, з урахуванням одержаного в [1] виразу для потоку J_1 та виразу (4),

$$\begin{aligned} \sigma = \frac{L_1}{T^2} (kT)^2 & \left\{ \left[\frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right) + \frac{1}{x_1} \right] + \sum_{i=2}^m \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial x_i} \right) \frac{\Delta_i}{\Delta} + \left[v_{10} + \frac{1}{\gamma_1} \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial p} \right) \right] \frac{\Delta_p}{\Delta} \right\}^2 \times \\ & \times \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2, \end{aligned} \quad (8)$$

де Δ , Δ_i , Δ_p — відповідні визначники алгебраїчної системи рівнянь [1].

Як і очікувалося, отриманий результат вказує на те, що виробництво ентропії квадратично залежить від градієнта концентрації компонента, що дифундує.

Розглянемо випадок, коли дифузія відбувається в бінарній системі. Тоді, з урахуванням виразу для концентраційної залежності хімічного потенціалу, для потоку J_1 отримаємо:

$$J_1 = -2kL_1 \frac{dx_1}{dz} \left\{ \left[\frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 \right] + \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[\frac{1}{1-x_1} - \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 \right] \right\}. \quad (9)$$

Враховуючи вирази (8) та (9), у випадку стаціонарної дифузії в бінарному розчині для виробництва ентропії остаточно запишемо

$$\sigma = L_1(2k)^2 \left(\frac{dx_1}{dz} \right)^2 \left\{ \left[\frac{1}{x_1} + \frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_1 \right] - \frac{v_{10} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_1}{v_{20} + kT \frac{\partial}{\partial p} \ln \gamma_2} \left[\frac{\partial}{\partial x_1} \ln \gamma_2 - \frac{1}{1-x_1} \right] \right\}^2. \quad (10)$$

Для обчислення потоку речовини та виробництва ентропії за допомогою отриманих виразів (9) та (10) необхідно мати залежність коефіцієнтів активності від тиску та концентрації. Відомо, що коефіцієнт активності пов'язаний з особливостями рівняння стану системи, і тому, згідно з ідеями Шапаронова [2], можемо вважати, що його врахування дозволить нам моделювати можливі зворотні хімічні реакції як своєрідну міжмолекулярну взаємодію [3]. Зокрема, в роботах [3, 4] показано, що існує можливість моделювати хімічні реакції за допомогою врахування зміни термодинамічних параметрів.

У загальному випадку, як показано в [5], для визначення залежності коефіцієнтів активності від тиску та концентрації можна використати результати, отримані за допомогою теорії збурень у межах ізобарично-ізотермічного ансамблю. Явний вигляд цієї залежності досить часто визначається моделлю регулярних розчинів та емпіричними рівняннями Маргулеса, Ван Лаара, Скотчард-Хаммера.

Застосування теорії збурень в ізобарично-ізотермічному ансамблі дає можливість обчислити коефіцієнти активності бінарних розчинів неелектролітів, в яких існує невалентна полярна взаємодія між молекулами. Зокрема, з урахуванням першого порядку теорії збурень для коефіцієнтів активності бінарного розчину можна записати [5]

$$\ln \gamma_1 = \frac{x_2^2}{2}(2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \quad \ln \gamma_2 = \frac{x_1^2}{2}(2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22}), \quad (11)$$

де Φ_{ab} виражається через радіальну функцію розподілу базисної системи $g(r_{ij}, T, \langle V(p, T, N) \rangle_0)$

$$\Phi_{ab} = \int_{\langle V(p, T, N) \rangle_0} dr_{ij} g(r_{ij}, T, \langle V(p, T, N) \rangle_0) (e^{-u_{ab}(r_{ij})/(kT)} - 1) \frac{1}{V_0(p, T)}. \quad (12)$$

Тут $u_{ab}(r_{ij})$ — потенціал взаємодії між частинками сортів a та b , які знаходяться на відстані r_{ij} одна від одної. Очевидно, що Φ_{ab} є функціями температури та тиску.

Врахування різних порядків теорії збурень дозволяє отримати теоретично обґрунтовані значення коефіцієнтів активності для розчинів різних типів. Зокрема, перший порядок теорії збурень при умові $2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22} = a = \text{const}$ відповідає моделі регулярного розчину. Другий порядок теорії збурень дозволяє отримати рівняння, що збігаються з емпіричними співвідношеннями Маргулеса:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = n_2^2 \left(\Phi_{12} - \frac{1}{2}(\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{111} + 2\Phi_{112} - \Phi_{122} \right) + \\ + 2n_2^3(\Phi_{111} - \Phi_{222} - \Phi_{112} + \Phi_{122}) = \frac{a_1}{2}n_2^2 + \frac{a_2}{3}n_2^3, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2 = n_1^2 \left(\Phi_{12} - \frac{1}{2}(\Phi_{11} + \Phi_{22}) - 3\Phi_{222} + 2\Phi_{122} - \Phi_{112} \right) + 2n_1^3 (\Phi_{222} - \Phi_{111} - \Phi_{122} + \Phi_{112}) = \frac{a_1 + a_2}{2} n_1^2 - \frac{a_2}{3} n_1^3, \quad (14)$$

де

$$a_1 = 2\Phi_{12} - \Phi_{11} - \Phi_{22} - 6\Phi_{111} + 4\Phi_{112} - 2\Phi_{122}, \quad (15)$$

$$a_2 = 6(\Phi_{111} + \Phi_{122} - \Phi_{112} - \Phi_{222}),$$

а вирази для Φ_{abc} наведено в [5].

Таким чином, за допомогою рівнянь (9) та (10) можна проводити обчислення потоку речовини та виробництва ентропії в бінарному атомарному або молекулярному розчині, що знаходиться в плоскопаралельній порі. При цьому слід конкретизувати за допомогою коефіцієнта активності характер взаємодії між частинками розчину (тобто тип розчину) та характер можливих хімічних реакцій.

Одержані результати вказують на те, що для опису процесу полегшеної дифузії немає потреби явно розглядати наявність зворотних хімічних реакцій, а достатньо коректним чином врахувати відповідну міжмолекулярну взаємодію. Крім того, важливо відзначити, що ентропійні внески в зміну термодинамічних потенціалів при змішуванні можуть призводити до зміни характеру виробництва ентропії в системі.

1. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М., Черевко К. В. Виробництво ентропії в обмежених системах у процесі полегшеної дифузії. Загальний вираз для потоків // Доп. НАН України. – 2012. – № 7. – С. 67–75.
2. Шапаронов М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкости. – Москва: Высш. шк., 1980. – 352 с.
3. Грибов Л. А., Маслов И. В. Об одном возможном подходе к моделированию бимолекулярных химических реакций // Журн. физ. химии. – 2000. – 74, № 3. – С. 441–448.
4. Грибов Л. А., Баранов В. И., Зеленцов Д. Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. – Москва: Наука, 1997. – 475 с.
5. Сысоев В. М., Фахретдинов И. А., Шпырко С. Г. Термодинамическая теория возмущений и потенциал Гиббса тройных растворов // Журн. физ. химии. – 1997. – 71, № 12. – С. 2142–2146.

Київський національний університет
і.м. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 15.05.2012
Після доопрацювання – 27.07.2012

Академик НАН Украины Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, В. М. Сысоев,
К. В. Черевко

Расчет функции производства энтропии в процессах диффузии при наличии химических реакций

Одной из основных задач термодинамики необратимых процессов как полевой теории является получение концентрационной зависимости интенсивности производства энтропии в системе для различных протекающих в ней необратимых процессов. Для этого необходимо знание макроскопических законов сохранения в локальной форме, куда входят такие величины, как потоки вещества, тепла, импульса. В работе исследовано производство энтропии в ограниченных системах при протекании процессов диффузии для разных типов растворов в рамках линейной термодинамики необратимых процессов. В частности, рассмотрено общее уравнение для скорости производства энтропии при протекании процессов диффузии, а также построена модель, описывающая производство энтропии в плоскопараллельном слое с осмотическими краевыми условиями.

Academician of the NAS of Ukraine **L. A. Bulavin, D. A. Gavryushenko,**
V. M. Sysoev, K. V. Cherevko

Evaluation of the entropy production function for the diffusion process in the presence of chemical reactions

Evaluation of the dependence of the entropy production intensity on the concentration in different processes running in a system is one of the main tasks of the nonequilibrium thermodynamics as a field theory. To do this, it is necessary to know the macroscopic conservation laws in their local form that includes such quantities as the substance, heat, and momentum flows. We study the entropy production in bounded systems with regard for the diffusion processes for various solutions within the thermodynamics of irreversible processes. The general equation for the entropy production rate with regard for the diffusion is derived. A model describing the entropy production in a plane-parallel layer under the osmotic boundary conditions is introduced.