



Издательский Дом
ИНТЕЛЛЕКТ

В.Н. ПАРМОН

ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ХИМИКОВ

С ПРИЛОЖЕНИЕМ К ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ,
КАТАЛИЗУ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ И БИОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
КЛАССИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТСКИЙ УЧЕБНИК

В.Н. ПАРМОН

ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ХИМИКОВ

С ПРИЛОЖЕНИЕМ К ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ,
КАТАЛИЗУ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ И БИОЛОГИИ

*Допущено Советам по химии Учебно-методического объединения
по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по специальности 011000 «Химия»
и по направлению 510500 «Химия»*



ДОЛГОПРУДНЫЙ
2015

В.Н. Пармон

Термодинамика неравновесных процессов для химиков. С приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии: Учебное пособие / В.Н. Пармон — Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2015. — 472 с.

ISBN 978-5-91559-189-8

Предлагаемая книга представляет собой адаптированный для специалистов-химиков краткий курс современной термодинамики неравновесных процессов с рассмотрением большого числа типичных проблем формальной химической кинетики, катализа, химического материаловедения и биохимии. В дополнение к традиционному изложению термодинамики неравновесных процессов, ограничивающемуся рассмотрением протекания химических превращений только вблизи термодинамического равновесия, в курсе демонстрируется возможность очень продуктивного применения формализма термодинамики неравновесных процессов и для анализа протекания сложных химических превращений вдали от термодинамического равновесия, в том числе в условиях неполной информации о механизме этих превращений.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и преподавателей классических университетов химических и биологических специальностей, вузов химическо-технологического профиля, а также специалистов, занимающихся исследованием сложных химических превращений, включая каталитические.

Учебное пособие подготовлено в рамках реализации Программы Развития Национального исследовательского университета «Новосибирский государственный университет» (НИУ-НГУ).

ISBN 978-5-91559-189-8

© 2015, В.Н. Пармон

© 2015, ООО «Издательский Дом
«Интеллект», оригинал-макет,
оформление

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	11
Основные обозначения	16
Введение	18
Глава 1	
ОПИСАНИЕ СИСТЕМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	25
1.1. Вводные замечания и определения	25
1.2. Второе начало термодинамики в открытых системах	36
1.2.1. Изменение энтропии открытой системы	36
1.2.2. Неравновесные системы с изотропными и постоянными во времени температурой и давлением. Значение величины $d_i S$ для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений	41
1.2.3. Потоки термодинамических параметров и термодинамические силы	44
1.2.4. Термодинамическое сопряжение процессов	46
1.3. Потоки и термодинамические силы в пространственно однородных химически реакционноспособных системах	50
1.3.1. Термодинамическая форма записи кинетических уравнений	51
1.3.2. Связь между скоростью и термодинамическими силами для стехиометрического брутто-процесса,	



являющегося совокупностью мономолекулярных элементарных реакций	59
1.3.3. Скорость простого стехиометрического брутто-процесса со схемой превращений, включающей один интермедиат и два внешних реагента. Формальные и кажущиеся молекулярности стехиометрических брутто-процессов	66
1.3.4. Скорость стехиометрического брутто-процесса с простой схемой превращений, нелинейных относительно интермедиата	70
1.3.5. Стационарная скорость неразветвленной цепной реакции	74
1.3.6. Выбор варианта записи стехиометрии брутто-реакции в зависимости от его механизма	76
1.4. Кинетико-термодинамический анализ стационарного протекания некаталитических брутто-реакций	79
1.4.1. Направление изменения значений химических потенциалов интермедиатов при стационарном протекании стехиометрической брутто-реакции	79
1.4.2. Независимость стационарной скорости некаталитической реакции от стандартных значений термодинамических параметров интермедиатов	82
1.4.3. Критерии кинетической необратимости химических реакций	83
1.4.4. Скорость-лимитирующая («узкое горло») и скорость-определяющая (скорость-контролирующая) стадии при стационарном протекании брутто-реакции. Скорость-определяющие параметры	85
1.4.5. Скорость-определяющие параметры для стационарного протекания последовательности мономолекулярных реакций	88
1.4.6. Выявление скорость-лимитирующей стадии («узкого горла») при наличии немномолекулярных стадий в линейном по интермедиатам брутто-превращении	93
1.4.7. Нахождение кажущейся энергии активации стехиометрического брутто-процесса	96



1.4.8. Примеры выявления скорость-определяющих стадий и параметров и кажущейся энергии активации для простых схем брутто-превращений	98
1.4.9. Смена скорость-определяющей стадии стехиометрического брутто-процесса при изменении температуры и иных внешних параметров. Кинетический компенсационный эффект	103
1.4.10. Примеры качественного анализа некоторых особенностей протекания стехиометрических брутто-процессов	108
1.5. Термодинамические силы в системах с пространственной неоднородностью	111
1.5.1. Расчет термодинамических сил в системах с пространственной неоднородностью	111
1.5.2. Примеры расчета термодинамических сил в пространственно-неоднородных системах	114
<i>Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений</i>	120
<i>Цитируемая литература</i>	126

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ (ЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)	127
2.1. Взаимосвязь величины потока и термодинамической силы вблизи термодинамического равновесия	127
2.2. Взаимодействие термодинамических процессов и линейные соотношения взаимности Онзагера	130
2.3. Примеры термодинамического сопряжения процессов. Термодинамическое сопряжение химических процессов	135
2.3.1. Транспорт вещества через мембрану при наличии осмоса	135
2.3.2. Активный хемиосмотический транспорт вещества через мембрану	137



2.3.3. Примеры сопряженных процессов в пространственно-неоднородных системах	139
2.3.4. Термодинамическое сопряжение параллельно протекающих химических реакций. Уравнения Хориути—Борескова—Онзагера для сопряженных химических превращений	147
2.3.5. Примеры вычисления коэффициентов взаимности Хориути—Борескова—Онзагера для параллельных брутто-реакций с общими интермедиатами	155
2.3.6. Взаимосвязь значений недиагональных коэффициентов уравнений взаимности Хориути—Борескова—Онзагера	164
2.4. Термодинамические критерии достижения и устойчивости стационарных состояний	165
2.4.1. Критерий эволюции (теорема) Пригожина для систем, близких к термодинамическому равновесию	167
2.4.2. Устойчивость стационарного состояния вблизи равновесия	170
2.5. Термодинамика метаболических циклов и направление эволюции живых систем	173
<i>Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений</i>	176
<i>Цитируемая литература</i>	179

Глава 3

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ

ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

(НЕЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ

ТЕРМОДИНАМИКА)

3.1. Возможность самоорганизации вещества в условиях удаленности от термодинамического равновесия. Термодинамический и кинетический подходы к описанию эволюции систем вдали от равновесия	180
3.2. Критерии эволюции в нелинейной термодинамике. Универсальный критерий эволюции Глендорфа—Пригожина	184



3.3. Термодинамические критерии устойчивости стационарных состояний вдали от равновесия	190
3.4. Реакционноспособные системы вдали от термодинамического равновесия	196
3.4.1. Функционалы стационарного состояния (функции Ляпунова) реакционноспособных систем вдали от равновесия	196
3.4.2. Примеры функций Ляпунова для несложных кинетических схем	205
3.5. Устойчивость нелинейных кинетических систем и термодинамика. Множественность стационарных состояний, точки бифуркации и возникновение диссипативных структур	210
3.5.1. Нелинейные схемы превращений с одним интермедиатом	213
3.5.2. Нелинейные схемы превращений с несколькими интермедиатами. Устойчивость кинетических схем по Ляпунову	231
3.6. Физико-химические проявления диссипативных структур	254
3.6.1. Пространственные диссипативные структуры. Ячейки Бенара	254
<i>Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений</i>	258
<i>Цитируемая литература</i>	261

Глава 4

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕРМОДИНАМИКА ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА	262
4.1. Особенности функционирующих катализаторов как объектов термодинамики	262
4.2. Микрокинетическое описание стационарного протекания каталитических реакций	269
4.2.1. Некоторые особенности стационарного протекания каталитических реакций	269



4.2.2. Стационарная микрокинетика и скорость-определяющие параметры для простейших каталитических реакций со схемами превращений, линейными относительно каталитических интермедиатов	271
4.2.3. Стационарная микрокинетика для простейших каталитических реакций, нелинейных относительно каталитических интермедиатов	306
4.3. Устойчивость стационарного состояния катализатора	321
4.3.1. Функции Ляпунова для схем каталитических превращений, линейных относительно каталитических интермедиатов	321
4.3.2. Устойчивость стационарного состояния катализатора с превращениями, нелинейными относительно каталитических интермедиатов	327
4.4. Энергетические корреляции в катализе	327
4.4.1. Связь энергетических характеристик интермедиатов и скорости каталитического процесса	327
4.4.2. Энергетические корреляции и условия максимальной активности реакционного центра катализатора	330
4.4.3. Влияние размера каталитически активного компонента на скорость каталитической реакции	334
4.5. Сопряжение каталитических процессов. Связь термодинамики каталитических процессов и их селективности	350
4.5.1. Соотношения Хориути—Борескова—Онзагера для параллельных каталитических реакций с общими интермедиатами	351
4.5.2. Применение уравнений взаимности Хориути—Борескова—Онзагера для нахождения условий обращения направления каталитических превращений	356
4.5.3. Использование уравнений Хориути—Борескова—Онзагера для приближенного описания кинетики сложных каталитических превращений	363
4.5.4. Выводы	365



4.6. Особенности устойчивых неравновесных состояний функционирующего катализатора	366
4.6.1. Температура активного компонента функционирующего катализатора	368
4.6.2. Стационарное состояние твердой фазы активного компонента катализатора в условиях контакта с реакционноспособным флуидом неравновесного состава	369
4.6.3. Изменение агрегатного состояния активного компонента функционирующего катализатора	379
4.7. Временные и пространственно-временные диссипативные структуры в каталитических системах	385
4.7.1. Осцилляции и химические волны в гомогенных каталитических системах	386
4.7.2. Осцилляция скорости каталитических реакций на гетерогенных катализаторах и химические волны на поверхности катализатора	395
<i>Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений</i>	403
<i>Цитируемая литература</i>	409

Глава 5

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	412
5.1. Особенности термодинамики процессов получения материалов	412
5.2. Синтез метастабильных форм веществ и материалов	421
5.3. Правило ступеней Оствальда для фазовых превращений	424
5.4. Получение углеродных нанонитей, нановолокон и нанотрубок	425
<i>Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений</i>	440
<i>Цитируемая литература</i>	441



Глава 6

ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ.....

442

6.1. Иерархия процессов по временным факторам в сложных динамических системах. Квазистационарные подсистемы	442
6.2. Связь термодинамической энтропии с динамической устойчивостью системы	444
6.3. Связь энтропии и количества информации	447
6.4. Количество биологической информации	450
6.5. Ценность информации	451
6.6. Рецепция и возникновение информации в динамических системах	454
6.7. Биоинформатика и ее использование в биологии и биохимии	458
<i>Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений</i>	462
<i>Цитируемая литература</i>	462
Рекомендуемая литература	463