

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИКУ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ХИМИКОВ



В. Н. Пармон



E.LANBOOK.COM

В. Н. ПАРМОН

**ВВЕДЕНИЕ
В ТЕРМОДИНАМИКУ
НЕРАВНОВЕСНЫХ
ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ХИМИКОВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



ЛАНЬ

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2024

УДК 536
ББК 22.317я73

П 18 Пармон В. Н. Введение в термодинамику неравновесных процессов для химиков : учебное пособие для вузов / В. Н. Пармон. — Санкт-Петербург : Лань, 2024. — 372 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-507-48923-7

Материал пособия отражает в основном содержание оригинального «общециклового потокового» семестрового курса лекций по термодинамике неравновесных процессов, читавшегося автором для всех студентов-химиков факультета естественных наук Новосибирского государственного университета в качестве итогового курса физической химии, интегрирующего знания, полученные студентами в предшествующих традиционных курсах химической кинетики и химической термодинамики. Настоящий курс лекций ориентирован на студентов, аспирантов и научных работников, занимающихся исследованиями и разработкой сложных химических систем, а также получением материалов с заданными свойствами.

Предполагается, что читателями освоены стандартные курсы классических химической кинетики и химической термодинамики равновесных процессов.

УДК 536
ББК 22.317я73

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2024
© В. Н. Пармон, 2024
© Издательство «Лань», художественное оформление, 2024

Оглавление

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	9
ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТЕКСТЕ ЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ, СООТНОШЕНИЯ ВЕЛИЧИН, А ТАКЖЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ, УПОМИНАЕМЫХ В ПОСОБИИ В КАЧЕСТВЕ СУБСТРАТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	10
<i>Значения физических постоянных, используемых в курсе</i>	<i>10</i>
<i>Соотношения между некоторыми используемыми величинами</i>	<i>11</i>
ГЛАВА 1. ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СИСТЕМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ	12
1.1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	12
1.2. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ	21
1.2.1. <i>Изменение энтропии открытой системы</i>	<i>21</i>
1.2.2. <i>Неравновесные системы с изотропными и постоянными во времени температурой и давлением. Значение величины d_iS для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений</i>	<i>26</i>
1.2.3. <i>Потоки термодинамических параметров и термодинамические силы</i>	<i>29</i>
1.2.4. <i>Термодинамическое сопряжение процессов</i>	<i>32</i>
1.3. ПОТОКИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИЛЫ В ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СИСТЕМАХ	36
1.3.1. <i>«Термодинамическая» форма записи кинетических уравнений</i>	<i>37</i>
1.3.2. <i>Связь между скоростью и термодинамическими силами для стехиометрического брутто-процесса, являющегося совокупностью мономолекулярных элементарных реакций ...</i>	<i>46</i>
1.3.3. <i>Скорость простого стехиометрического процесса со схемой превращений, включающей один интермедиат и два «внешних» исходных реагента</i>	<i>55</i>
1.3.4. <i>Скорость стехиометрического брутто-процесса с простой схемой превращений, нелинейных относительно интермедиата</i>	<i>57</i>

1.4. КИНЕТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	
СТАЦИОНАРНОГО ПРОТЕКАНИЯ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИХ БРУТТО-РЕАКЦИЙ	60
1.4.1. <i>Направление изменения значений химических потенциалов интермедиатов при стационарном протекании стехиометрической брутто-реакции</i>	60
1.4.2. <i>Независимость стационарной скорости некаталитической реакции от стандартных значений термодинамических параметров интермедиатов</i>	63
1.4.3. <i>Критерии кинетической необратимости химических реакций</i>	64
1.4.4. <i>Скорость-определяющая (скорость-контролирующая) стадия и стадия узкого горла при стационарном протекании брутто-реакции. Скорость-определяющие параметры</i>	67
1.4.5. <i>Скорость-определяющие параметры для стационарного протекания последовательности мономолекулярных реакций</i>	70
1.4.6. <i>Выявление узкого горла при наличии немномолекулярных стадий в линейном по интермедиатам брутто-превращении</i>	76
1.4.7. <i>Нахождение кажущейся энергии активации стехиометрического брутто-процесса</i>	79
1.4.8. <i>Примеры выявления скорость-определяющих стадий, скорость-определяющих параметров и кажущейся энергии активации для простых схем брутто-превращений</i>	82
1.4.9. <i>Смена скорость-определяющей стадии стехиометрического брутто-процесса при изменении температуры и иных внешних параметров. Кинетический компенсационный эффект</i>	87
1.4.10. <i>Примеры качественного анализа некоторых особенностей протекания стехиометрических брутто-процессов</i>	91
1.5. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ УПРАЖНЕНИЙ	95
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	102

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ (ЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)	103
2.1. Взаимосвязь величины потока и термодинамической силы вблизи термодинамического равновесия.....	103
2.2. Взаимодействие термодинамических процессов и линейные соотношения взаимности Онзагера.....	106
2.3. ПРИМЕРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ.....	112
2.3.1. <i>Транспорт вещества через мембрану при наличии осмоса</i>	112
2.3.2. <i>Примеры сопряженных процессов в пространственно-неоднородных системах</i>	114
2.3.3. <i>Активный хемиосмотический транспорт вещества через мембрану</i>	123
2.3.4. <i>Термодинамическое сопряжение параллельно протекающих химических реакций. Уравнения Хориути — Борескова — Онзагера для сопряженных химических превращений</i>	126
2.3.5. <i>Пример вычисления коэффициентов взаимности Хориути — Борескова — Онзагера для параллельных брутто-реакций с общими интермедиятами</i>	134
2.3.6. <i>Взаимосвязь значений недиагональных коэффициентов уравнений взаимности Хориути — Борескова — Онзагера</i>	137
2.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ДОСТИЖЕНИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ	139
2.4.1. <i>Критерий эволюции (теорема) Пригожина для систем, близких к термодинамическому равновесию</i>	140
2.4.2. <i>Устойчивость стационарного состояния вблизи равновесия</i>	144
2.5. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ УПРАЖНЕНИЙ	148
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	151
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ (НЕЛИНЕЙНАЯ НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА)	153
3.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ. ВОЗМОЖНОСТЬ САМООРГАНИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ УДАЛЕННОСТИ ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.....	153

3.2. КРИТЕРИИ ЭВОЛЮЦИИ В НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ. УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КРИТЕРИЙ ЭВОЛЮЦИИ ГЛЕНСДОРФА — ПРИГОЖИНА	158
3.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ.....	165
3.4. ФУНКЦИОНАЛЫ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ (ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА) РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СИСТЕМ ВДАЛИ ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ	171
3.5. УСТОЙЧИВОСТЬ НЕЛИНЕЙНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ТЕРМОДИНАМИКА. МНОЖЕСТВЕННОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ, ТОЧКИ БИФУРКАЦИИ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР	179
3.5.1. <i>Нелинейные схемы превращений с одним интермедиатом.....</i>	181
3.5.2. <i>Нелинейные схемы превращений с несколькими интермедиатами. Устойчивость кинетических схем по Ляпунову.....</i>	196
3.6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР	219
3.6.1. <i>Примеры устойчивых диссипативных структур.....</i>	220
3.7. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНЫХ УПРАЖНЕНИЙ	227
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	229
ГЛАВА 4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕРМОДИНАМИКА ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА.....	231
4.1. ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КАК ОБЪЕКТОВ ТЕРМОДИНАМИКИ	231
4.2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТАЦИОНАРНОГО ПРОТЕКАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	237
4.2.1. <i>Микрокинетическое описание стационарного протекания каталитических реакций</i>	237
4.2.2. <i>Стационарная микрокинетика и скорость-определяющие параметры для простейших каталитических реакций, со схемами превращений, линейными относительно каталитических интермедиатов.....</i>	240
4.2.3. <i>Стационарная микрокинетика для простейших каталитических реакций, нелинейных относительно каталитических интермедиатов</i>	250
4.3. УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИЗАТОРА	260

4.3.1. <i>Функции Ляпунова для схем каталитических превращений, линейных относительно каталитических интермедиатов</i>	261
4.3.2. <i>Устойчивость стационарного состояния катализатора с превращениями, нелинейными относительно каталитических интермедиатов</i>	266
4.4. <i>СОПРЯЖЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ИХ СЕЛЕКТИВНОСТИ</i>	267
4.4.1. <i>Соотношения Хориути — Борескова — Онзагера для параллельных каталитических реакций с общими интермедиатами</i>	267
4.4.2. <i>Применение уравнений взаимности Хориути — Борескова — Онзагера для нахождения условий обращения направления каталитических превращений</i>	273
4.4.3. <i>Использование уравнений Хориути — Борескова — Онзагера для приближенного описания кинетики сложных каталитических превращений</i>	279
4.4.4. <i>Выводы к разделу 4.4</i>	282
4.5. <i>ОСОБЕННОСТИ УСТОЙЧИВЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ ФУНКЦИОНИРУЮЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА</i>	282
4.5.1. <i>Температура активного компонента функционирующего катализатора</i>	285
4.5.2. <i>Стационарное состояние твердой фазы активного компонента катализатора в условиях контакта с реакционноспособным флюидом неравновесного состава и постоянства состава фаз</i>	287
4.5.3. <i>Изменение агрегатного состояния активного компонента функционирующего катализатора при растворении в нем подвижного компонента системы без образования фазы постоянного состава</i>	299
4.6. <i>ВРЕМЕННЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ</i>	305
4.6.1. <i>Осцилляции и химические волны в изотермических гомогенных каталитических системах</i>	306

4.6.2. Осцилляция скорости каталитических реакций на гетерогенных катализаторах и химические волны на поверхности катализатора	315
4.7. Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений	323
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	328
ГЛАВА 5. НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ	331
5.1. Особенности термодинамики процессов получения материалов.....	331
5.2. Синтез метастабильных форм веществ и материалов	342
5.3. Правило ступеней Оствальда для фазовых превращений	346
5.4. Получение углеродных нанонитей, нановолокон и нанотрубок ...	347
5.5. Вопросы и задачи для самостоятельных упражнений	364
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	366
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	368