

01  
©1995

## О ПРИНЦИПЕ СООТВЕТСТВИЯ В НЕЛИНЕЙНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

А.П.Григин

Основным вопросом неравновесной термодинамики является вопрос о нахождении связи между потоками  $I$  и термодинамическими силами  $x$  [1]. Термодинамический поток  $I$  может быть скаляром, вектором, тензором второго и третьего ранга. В линейной неравновесной термодинамике используют разложение функций  $I(x)$  в ряд Тейлора, ограничиваясь при этом первыми членами разложения. Таким образом вводятся диссипативные коэффициенты: коэффициент диффузии, теплопроводности, вязкости и др. Вместе с тем существует ряд систем, в которых справедливо приближение локального термодинамического равновесия, однако ограничиться линейным приближением для функции  $I(x)$  нельзя. Например, прерывные термодинамические системы, где на границе раздела фаз могут существовать большие разности термодинамических сил. Для нахождения нелинейной зависимости  $I(x)$  в этом случае может быть использован принцип соответствия, устанавливающий связь между выражениями для  $I$ , записанными в кинетических и термодинамических переменных.

Рассмотрим применение принципа соответствия на примере простейшей реакции ассоциации — диссоциации: пусть вещество  $A$ , соединяясь с веществом  $B$ , образует продукт реакции  $C$ . Схематически эту реакцию можно представить в виде



Математическое выражение, описывающее скорость реакции ( $I$ ), имеет вид

$$I = Wn_1n_2 - vt, \quad (2)$$

где  $n_1$  — концентрация частиц  $A$ ,  $n_2$  — концентрация частиц  $B$ ,  $t$  — концентрация частиц  $C$ ,  $W$  — вероятность образования в единицу времени из атомов  $A$  и  $B$  молекулы  $C$ ,  $v$  — вероятность распада молекулы  $C$ ,  $I$  — скорость реакции.

Уравнение (2) выражает скорость реакции ассоциации — диссоциации в терминах корпускулярно-кинетической теории. Запишем теперь скорость реакции ( $I$ ) в терминах неравновесной термодинамики. Протекание реакции

сопровождается генерацией энтропии  $s$ , скорость генерации определяется выражением [2]

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \int I \Delta\mu dV, \quad (3)$$

где  $\Delta\mu = \mu_A + \mu_B - \mu_C$  — разность химических потенциалов начального и конечного состояний,  $T$  — температура. Поведение системы полностью определяется зависимостью тока  $I$  от обобщенной термодинамической силы, т. е. функцией

$$I = I(\Delta\mu). \quad (4)$$

Так как химический потенциал определяет изменение энтропии при добавлении в систему одной частицы, полный ток следует искать в виде произведения двух функций, одна из которых зависит от  $\Delta\mu$ , а другая является функцией концентрации частиц, имеем

$$I = R(n_1, n_2, m) f(\Delta\mu). \quad (5)$$

Зависимость химического потенциала от концентрации частиц  $n$  определяется известным выражением [2]

$$\mu = \mu_0(P, T) + T \ln n, \quad (6)$$

где  $\mu_0$  — функция давления и температуры. С помощью (6) разность химических потенциалов начального и конечного состояний можно представить в виде

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + T \ln \left( \frac{n_1 n_2}{m} \right). \quad (7)$$

Чтобы получить соответствие между выражениями (2) и (5), представим функцию  $f(\Delta\mu)$  в следующем виде:

$$f = \exp \left( \beta_1 \frac{\Delta\mu}{T} \right) - \exp \left( \beta_2 \frac{\Delta\mu}{T} \right), \quad (8)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  — постоянные коэффициенты. Представление функции  $f$  в виде (8) обусловлено логарифмической зависимостью  $\mu$  от концентрации частиц. Легко видно, что если подставить (7) в (8), то зависимость  $f$  от концентрации частиц будет иметь вид степенной функции, поэтому зависимость  $R(n_1 n_2, m)$  должна представляться также степенной функцией. Подставляя (7) и (8) в (5) и представляя

$R(n_1 n_2, m)$  в виде степенной функции, получим для  $I$  следующее выражение:

$$I = \kappa (n_1 n_2)^{\alpha_1} m^{\alpha_2} \left[ \left( \frac{n_1 n_2}{m} \right)^{\beta_1} \exp \left( \beta_1 \frac{\Delta \mu_0}{T} \right) - \left( \frac{n_1 n_1}{m} \right)^{\beta_2} \exp \left( \beta_2 \frac{\Delta \mu_0}{T} \right) \right], \quad (9)$$

где  $\kappa$  — диссипативный коэффициент, а  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — константы.

Принцип соответствия в неравновесной термодинамике можно сформулировать так: выражения (2) и (9), представляющие  $I$  в кинетических и термодинамических переменных, должны быть тождественны друг другу. Приравнивая в (2) и (9) показатели степеней при переменных  $n_1 n_2$  и  $m$ , получим следующую систему линейных уравнений:

$$\begin{cases} \alpha_1 + 0 + \beta_1 + 0 = 1, \\ 0 + \alpha_2 - \beta_1 + 0 = 0, \\ \alpha_1 + 0 + 0 + \beta_2 = 0, \\ 0 + \alpha_2 + 0 - \beta_2 = 1. \end{cases} \quad (10)$$

Ранг системы (10) равен 3, поэтому одно из неизвестных является “свободным”. Выберем в качестве свободной переменной  $\alpha_1$ , введем обозначение  $\alpha = \alpha_1$  и исключим из (10) последнее уравнение. Разрешая оставшиеся три уравнения, найдем

$$\beta_1 = 1 - \alpha; \quad \beta_2 = -\alpha; \quad \alpha_2 = 1 - \alpha. \quad (11)$$

Таким образом, используя принцип соответствия, мы показали, что нелинейная зависимость скорости реакции от обобщенной термодинамической силы определяется двумя параметрами:  $\kappa$  и  $\alpha$ .

Подставляя (11) в (9), получим для  $I$  следующее выражение:

$$I = \kappa \left[ n_1 n_2 \exp \left[ (1 - \alpha) \frac{\Delta \mu_0}{T} \right] - m \exp \left( -\alpha \frac{\Delta \mu_0}{T} \right) \right]. \quad (12)$$

С помощью (12) можно найти связь между константой равновесия и константой скорости реакции. Приравнивая левую часть (12) к нулю, найдем константу равновесия

$$K_0 = \frac{n_1 n_2}{m} = \exp \left( -\frac{\Delta \mu_0}{T} \right). \quad (13)$$

Подставляя (13) в (12), найдем связь между скоростью диссоциации молекул  $K_1$  и константой равновесия  $K_0$ :

$$K_1 = \kappa \exp\left(-\alpha \frac{\Delta\mu_0}{T}\right) = \kappa K_0. \quad (14)$$

Соотношение (14) известно как соотношение Бренстеда, для его доказательства обычно используют микроскопические модельные представления [3].

Аналогичным образом могут быть получены нелинейные зависимости потоков от обобщенных термодинамических сил на границе раздела фаз. Принцип соответствия можно также применять к процессам генерации и рекомбинации носителей тока в полупроводниках, при условии выполнения приближения локального термодинамического равновесия.

#### Список литературы

- [1] Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М., 1985. 478 с.
- [2] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М., 1982. 606 с.
- [3] Leffler J.E., Grunwald E. Rates and Equilibria of Organic Reactions. As treated by Statistical Thermodynamic and Extrathermodynamic Methods. N. Y., 1963.

Государственное  
научно-производственное  
предприятие "Квант"  
Москва

Поступило в Редакцию  
25 мая 1995 г.

