

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

АПАТИТСКИЙ ФИЛИАЛ

Методические указания к выполнению самостоятельной работы

По дисциплине: Б1.В.03.04 Неравновесная термодинамика
указывается цикл (раздел) ОП, к которому относится дисциплина, название дисциплины

для направления подготовки (специальности) 04.03.01 Химия
код и наименование направления подготовки (специальности)

Неорганическая химия и химия координационных соединений
наименование профиля /специализаций/образовательной программы

Квалификация выпускника, уровень подготовки бакалавр
(указывается квалификация (степень) выпускника в соответствии с ФГОС ВО)

Кафедра - разработчик: химии и строительного материаловедения
название кафедры - разработчика рабочей программы

Разработчик(и) И.Р. Елизарова, доцент, к.т.н.
(ФИО, должность, ученая степень, (звание))

Пояснительная записка

1. **Методические указания** составлены на основе ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия, утвержденного приказом Минобрнауки РФ от 17 июля 2017 года, № 671, учебного плана в составе ОП по направлению подготовки 04.03.01 Химия, профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений».

2. Цели и задачи учебной дисциплины (модуля).

Целью дисциплины (модуля) «Неравновесная термодинамика» является подготовка обучающегося в соответствии с квалификационной характеристикой бакалавра и рабочим учебным планом направления 04.03.01 Химия, что предполагает ознакомление обучающихся с теорией движения открытых макроскопических систем.

Задачи дисциплины: освоение студентами следующих основных понятий:

- Элементов векторного анализа, теории поля, теории сплошных сред.
- Законов сохранения в открытых системах.
- Феноменологических уравнений неравновесной термодинамики.

Перекрестных явлений.

- Скалярных и векторных процессов. Принципов Кюри.

3. Планируемые результаты обучения по дисциплине «Неравновесная термодинамика»

Процесс изучения дисциплины «Неравновесная термодинамика» направлен на формирование элементов компетенций в соответствии с ФГОС ВО по направлению подготовки 04.03.01 Химия:

ПК-1-н. Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации

Результаты формирования компетенций и планируемые результаты обучения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Планируемые результаты обучения

№ п/п	Код компетенции	Компоненты компетенции, степень их реализации	Результаты обучения
1.	ПК-1-н. Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации	Компоненты компетенции соотносятся с содержанием дисциплины и компетенция реализуется полностью	Знать: основные положения термодинамики закрытых и открытых систем; законы сохранения для открытых систем; феноменологические уравнения неравновесной термодинамики; основные типы неравновесных систем и процессов Уметь: определить характер системы и процесса (открытый, закрытый), установить перекрестные процессы для системы, установить взаимосвязь потоков и сил для системы, вычислять термодинамические силы и потоки. Владеть: теоретическим материалом по лекциям и научным источникам обзорного характера; разбором

			<p>наиболее сложных теоретических вопросов на лекциях и практических занятиях, алгоритмом решения задач на практических занятиях.</p> <p>Индикаторы сформированности компетенций в реализуемой части: ПК-1-н-1. Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР в разделах 1, 2, 6, 7. ПК-1-н-2. Готовит элементы документации, проекты планов и программ отдельных этапов НИР ПК-1-н-3. Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР ПК-1-н-4. Готовит объекты исследования</p>
--	--	--	---

Таблица 2 – Тематический план

№ п/п	№ разд.	Содержание самостоятельной работы	Количество часов
1	2	3	4
1.	1, 2	Введение в теорию необратимых процессов. Теория необратимых процессов. Понятие о сопряженных процессах. Методы изучения необратимых процессов. Псевдотермостатическая теория, ее недостатки. Теория Онзагера. Понятие силы (средства) и потоков. Линейный закон (феноменологический закон). Теорема Онзагера, соотношение взаимности.	2
2.	3, 4	Понятия, определения термодинамики неравновесных (необратимых) процессов. Однородное, стационарное, неоднородное и нестационарное состояние неравновесной системы. Условие устойчивого равновесия. Положительные и отрицательные самопроизвольные процессы. Равновесные процессы. Некомпенсированная работа. Диссипация. Время установления локального равновесия. Типы неравновесных термодинамических систем.	2
3.	5	Обобщенная координата, сила, работа. Полезная работа. Виды работ. Теплота диссипации. Первый и второй законы термодинамики для закрытых систем при протекании равновесных и неравновесных процессов.	2
4.	6, 7	Время в неравновесной термодинамике. Изменение энтропии во времени в стационарном состоянии. Локальная функция диссипации и локальная скорость возникновения энтропии, связь между ними. Соотношение де Донде. Взаимосвязь потоков и сил. Самопроизвольные и вынужденные потоки. Эффект увлечения.	2
5.	8	Принцип Кюри. Основные постулаты линейной термодинамики. Обобщенная термодинамика неравновесных процессов. Неравновесная термодинамика граничных условий.	2

6.	9	Свойства функций диссипаций. Теорема Гландорфа-Пригожина. Применение принципа Ле-Шателье к различным состояниям системы.	2
7.	10	Способы вычисления термодинамических сил. Обобщенный закон сохранения субстанции Умова. Уравнение баланса энтропии для системы с неравновесным процессом при отсутствии внешних сил, химических реакции и конвекции.	2
8.	11	Поток энтропии, функция диссипации и термодинамические силы в уравнении баланса энтропии. Общий алгоритм расчета изменения энтропии в неравновесном нестационарном процессе. Процесс теплообмена в непрерывной системе. Уравнение баланса для скалярной экстенсивной величины в прерывной системе.	2
9.	12	Равновесные соотношения в отсутствии и при наличии внешних полей. Неравновесные процессы в однородных системах.	2
10.	13	Неравновесные процессы в прерывных системах. Энтропия движущегося компонента. Классификация стационарных состояний. Закон распределения Нернста для равновесного и стационарного состояния.	2
11.	14	Диффузионные явления. Уравнение стационарной и нестационарной изотермической диффузии. Обобщенный закон Фика.	3
12.	15	Некоторые вопросы электрохимии с позиции неравновесной термодинамики. Эффективный коэффициент диффузии в изотермических условиях, его зависимость от абсолютной подвижности. Уравнение Нернста-Планка и Нернста-Эйнштейна.	4
		Всего часов:	27

ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

№ п/п	Название учебников, учебных пособий и других источников	Авторы (под ред.)	Издательство	Год издания
1	2	3	4	5
ОСНОВНАЯ:				
1.	Равновесная и неравновесная термодинамика.	Орлов В.А., Никифоров Г.Г.	М.: Высшая школа	2005
2.	Расширенная необратимая термодинамика.	Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж.	Изд-во «РХД»	2006
3.	Физическая и коллоидная химия	Кругляков М.И.	М.: Высшая школа	2007
4.	Статистическая термодинамика в физической химии. Учебное пособие	Ягодовский В.Д.	М.: БИНОМ. Лаборатория знаний	2005
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ:				
5.	Химия. Современный краткий курс	Зайцев О.С.	М.: НЦ ЭНАС	2001
6.	Дифференциальное и интегральное исчисление	Н.С.Пискунов	М.: Наука	1978

7.	Теоретическая физика	Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц	Механика	1965
8.	Неравновесная термодинамика	С де Гроот, П.Мазур	М: Мир	1964.
9.	Термодинамика необратимых процессов	Р.Хаазе	М: Мир	1962
10.	Физическая химия	Под ред. Б.П.Никольского	Л.:Изд-во	1987
11.	Неравновесная термодинамика	Е.П.Агеев	Москва УРСС	2001
12.	Элементы неравновесной термодинамики для химиков. Учебное пособие	Жуковский В.М	Свердловск: УрГУ	1979
13.	Избранные главы статистической термодинамики	Жуковский В.М.	Свердловск: УрГУ	1978
14.	Самоорганизация в неравновесных системах	Г.Николис, И.Пригожин	М.:Мир	1979

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Самостоятельная работа № 1

Введение в теорию необратимых процессов. Теория необратимых процессов. Понятие о сопряженных процессах. Методы изучения необратимых процессов. Псевдотермостатическая теория, ее недостатки. Теория Онзагера. Понятие силы (сродства) и потоков. Линейный закон (феноменологический закон). Теорема Онзагера, соотношение взаимности.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Что является основным признаком протекания необратимого процесса?
2. Привести примеры и кратко охарактеризовать сопряженные процессы.
3. Достаточные и необходимые условия применимости теоремы взаимности Онзагера и соотношения взаимности.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 2

Понятия, определения термодинамики неравновесных (необратимых) процессов. Однородное, стационарное, неоднородное и нестационарное состояние неравновесной системы. Условие устойчивого равновесия. Положительные и отрицательные самопроизвольные процессы. Равновесные процессы. Некомпенсированная работа. Диссипация. Время установления локального равновесия. Типы неравновесных термодинамических систем.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Соотношения, определяющие однородное, стационарное, неоднородное и нестационарное состояние неравновесной системы.
2. Что определяет самопроизвольное и вынужденное протекание процессов?
3. Когда возникает некомпенсированная работа?

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 3

Обобщенная координата, сила, работа. Полезная работа. Виды работ. Теплота диссипации. Первый и второй законы термодинамики для закрытых систем при протекании равновесных и неравновесных процессов.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Что выступает в качестве координаты и силы в теории неравновесных процессов?

2. Раскрыть понятие теплоты диссипации. Что является ее источником?
3. Есть ли различия выполнения первого и второго закона термодинамики для закрытых и открытых систем?

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 4

Время в неравновесной термодинамике. Изменение энтропии во времени в стационарном состоянии. Локальная функция диссипации и локальная скорость возникновения энтропии, связь между ними. Соотношение де Донде. Взаимосвязь потоков и сил. Самопроизвольные и вынужденные потоки. Эффект увлечения.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Применение соотношения де Донде.
2. Что выступает в роли потоков в теории неравновесных процессов?
3. Каковы условия протекания термодинамически запрещенных неравновесных процессов? Роль эффекта увлечения.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 5

Принцип Кюри. Основные постулаты линейной термодинамики. Обобщенная термодинамика неравновесных процессов. Неравновесная термодинамика граничных условий.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Применение и значение принципа Кюри.
2. Понятие компоненты.
3. Примеры неравновесных процессов различной тензорной размерности.
4. Неравновесная термодинамика молекулярно-кинетическая теория как подходы к описанию неравновесных процессов.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 6

Свойства функции диссипаций. Теорема Глансдорфа-Пригожина. Применение принципа Ле-Шателье к различным состояниям системы.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Выражении функции диссипации через потоки и силы
2. Экстремумы функции диссипации.
3. Условия применимости теоремы Глансдорфа-Пригожина.
4. Понятие аттрактора.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 7

Способы вычисления термодинамических сил. Обобщенный закон сохранения субстанции Умова. Уравнение баланса энтропии для системы с неравновесным процессом при отсутствии внешних сил, химических реакции и конвекции.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Что называют субстанцией?
2. Как можно вычислить термодинамические силы?
3. Как найти электрическую силу, используя закон Джоуля-Ленца?
4. Кондуктивный и конвективный перенос.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 8

Поток энтропии, функция диссипации и термодинамические силы в уравнении баланса энтропии. Общий алгоритм расчета изменения энтропии в неравновесном нестационарном процессе. Процесс теплообмена в непрерывной системе. Уравнение баланса для скалярной экстенсивной величины в прерывной системе.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Как из уравнения баланса энтропии выделить поток энтропии, функцию диссипации и термодинамические силы?
2. Что является обобщенной силой процесса теплопроводности?
3. Какие переменные могут изменяться в самостоятельном неравновесном процессе, протекающем в закрытой системе при постоянных давлении и температуре?

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 9

Равновесные соотношения в отсутствии и при наличии внешних полей. Неравновесные процессы в однородных системах.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Условие термического равновесия для непрерывных и прерывных систем.
2. Условие изотермического равновесия в однофазной однокомпонентной системе.
3. Условие изотермического равновесия в многокомпонентной системе при отсутствии внешних сил.
4. Скорость химической реакции, скорость превращения,

элементарный акт.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 10

Неравновесные процессы в прерывных системах. Энтропия движущегося компонента. Классификация стационарных состояний. Закон распределения Нернста для равновесного и стационарного состояния.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Процесс теплообмена в прерывной системе и выражение для обобщенной силы этого процесса.
2. Уравнение баланса для скалярной экстенсивной величины в прерывной системе.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 11

Диффузионные явления. Уравнение стационарной и нестационарной изотермической диффузии. Обобщенный закон Фика.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Системы отсчета центра масс, Гитторфа и Фика.
2. Выражение коэффициентов диффузии в различных системах отсчета.
3. Коэффициенты взаимодиффузии в различных системах отсчета.
4. Уравнение стационарной изотермической диффузии в форме Фика.
5. Уравнение нестационарной изотермической диффузии.

Рекомендуемая литература: [1-14].

Самостоятельная работа № 12

Некоторые вопросы электрохимии с позиции неравновесной термодинамики. Эффективный коэффициент диффузии в изотермических условиях, его зависимость от абсолютной подвижности. Уравнения Нернста-Планка и Нернста-Эйнштейна.

Вопросы для самоконтроля знаний:

1. Выбор системы отсчета для рассмотрения процессов теплопроводности, диффузии, миграции в электролитах.
2. Выражение для эффективного коэффициента изотермической диффузии электролита и его зависимость от абсолютной подвижности ионов.
3. Электрокинетические явления, запись для них феноменологических уравнений Онзагера.

Рекомендуемая литература: [1-14].

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

Контрольная работа предполагает решение многовариантной задачи, объединяющей основной материал по курсу неравновесной термодинамики, без сложных вычислений. При решении задачи рекомендуется пользоваться краткими теоретическими сведениями, изложенными ниже.

Сумма состояний системы

Статистическая термодинамика позволяет рассчитать термодинамические свойства вещества на основании строения и свойств молекул. Внутренняя энергия 1 кмоль вещества складывается из энергии поступательного движения всех молекул, энергии движения внутри молекул и энергии межмолекулярного взаимодействия:

$$U = U_{\text{пост}} + U_{\text{вн}} + U_{\text{вз}} \quad (1)$$

Одна из составляющих суммы (1) $U_{\text{внутр}}$ принимается равной нулю. Если система находится в идеальном газообразном состоянии. Энергия движения молекулы складывается из

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{вн.вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{яд}} \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\text{пост}}$ – энергия поступательного движения молекулы; $\varepsilon_{\text{вр}}$ – энергия вращательного движения молекулы; $\varepsilon_{\text{вн.вр}}$ – энергия вращения отдельных частей молекулы относительно друг друга; $\varepsilon_{\text{кол}}$ – энергия колебательного движения атомов в молекуле; $\varepsilon_{\text{эл}}$ – энергия электронного возбуждения в молекуле; $\varepsilon_{\text{яд}}$ – энергия движения внутри ядер молекулы.

Если энергия поступательного движения молекулы может изменяться непрерывно, то энергия вращения, внутреннего вращения, колебания, электронного возбуждения и внутриядерного движения, согласно законам квантовой механики, не могут изменяться непрерывно. Их изменения дискретны, и эти дискретные энергетические уровни зависят от строения молекулы и свойств химической связи. Внутренняя энергия 1 кмоль вещества тогда может быть представлена суммой

$$U = \sum_{i=0}^{i=\infty} N_i \varepsilon_i, \quad (3)$$

где N_i – число молекул на i -том энергетическом уровне, ε_i – энергия i -того энергетического уровня.

Сумма молекул, заселяющих все возможные энергетические уровни, должна равняться числу молекул в 1 кмоль:

$$\sum_{i=0}^{i=\infty} N_i = N \quad (4)$$

Удобно отсчет внутренней энергии начинать с энергии на нулевом квантовом уровне U_0 . Величина U_0 включает энергию колебательного движения на нулевом колебательном квантовом уровне ($\nu=0$) и энергию внутреннего движения в ядрах 1 кмоль вещества. Тогда

$$U - U_0 = U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}} + U_{\text{вн.вр}} + U_{\text{эл}} + (U - U_0)_{\text{кол}} \quad (5)$$

где $U - U_0$ – внутренняя энергия, отсчитанная относительно нулевого уровня; $U_{пост}$ – поступающая составляющая внутренней энергии; $U_{вр}$ – вращательная составляющая внутренней энергии; $U_{вн.вр}$ – составляющая внутренней энергии внутреннего вращения; $U_{эл}$ – составляющая внутренней энергии электронного возбуждения молекул; $(U - U_0)_{кол}$ – колебательная составляющая внутренней энергии, отсчитанная от нулевого уровня.

На основании законов квантовой механики можно подсчитывать энергии всех дозволённых энергетических уровней ε_i . Согласно же закону распределения, используя известные энергии, можно определить заселённость каждого возможного энергетического уровня:

$$N_i = N_0 e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (6)$$

где N_i – заселённость i -го энергетического уровня; N_0 – заселённость нулевого энергетического уровня; ε_i – энергия молекулы, отсчитанная от энергии нулевого квантового уровня, k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Однако некоторые энергетические уровни, согласно законам квантовой механики, вырождены, то есть, несколько дозволённых энергетических уровней обладают одной и той же энергией. Тогда уравнение (6) примет вид:

$$N_i = \frac{N_0}{g_0} g_i e^{-\varepsilon_i / kT}, \quad (7)$$

где g_0 – степень вырождения нулевого энергетического уровня или статистический вес нулевого уровня. Из уравнений (4) и (7) следует, что

$$N = \frac{N_0}{g_0} (g_0 e^{-\varepsilon_0 / kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1 / kT} + g_2 e^{-\varepsilon_2 / kT} + \dots + g_i e^{-\varepsilon_i / kT}) \quad (8)$$

или

$$N = \frac{N_0}{g_0} \sum_{i=0}^{i=\infty} g_i e^{-\varepsilon_i / kT}. \quad (9)$$

Обозначим

$$\sum_{i=0}^{i=\infty} g_i e^{-\varepsilon_i / kT} = Z \quad (10)$$

где Z – сумма состояний системы; тогда из уравнений (9) и (10) следует

$$\frac{N_0}{N} = \frac{N}{Z}. \quad (11)$$

Уравнение (7) с учетом уравнения (11) можно записать как

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{Z}, \quad (12)$$

где $\frac{N_i}{N}$ - доля молекул на i -м энергетическом уровне.

Уравнение (5) при этом преобразуется:

$$U - U_0 = \frac{N}{Z} \sum_{i=0}^{i=\infty} \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (13)$$

В уравнении (13), а так же в уравнениях (9), (10) суммирование производится по всем дозволенным уровням вращательного движения, уровням внутреннего вращения. Уровням колебательного движения и уровням электронного возбуждения, включая энергию поступательного движения. Отсчет энергии производится от энергии нулевого квантового уровня

$$Z = \sum_{i=0}^{i=\infty} g_i e^{-\frac{(\varepsilon_{пост} + \varepsilon_{вр} + \varepsilon_{вн.вр} + \varepsilon_{кол} + \varepsilon_{эл})i}{kT}} \quad (14)$$

или

$$Z = Z_{пост} \cdot Z_{вр} \cdot Z_{вн.вр} \cdot Z_{кол} \cdot Z_{эл}, \quad (15)$$

$$\lg Z = \lg Z_{пост} + \lg Z_{вр} + \lg Z_{вн.вр} + \lg Z_{кол} + \lg Z_{эл} \quad (16)$$

Расчет суммы состояний

Поступательная составляющая суммы состояний

Сумма состояний поступательного движения молекул определяется по уравнению

$$Z_{пост} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N} \cdot V \cdot e, \quad (17)$$

где m - масса молекулы ($m = \frac{M}{N}$); h - постоянная Планка; k - постоянная Больцмана; N - число молекул ($N = N_A$ для моля); V - объем газа; e - основание натурального логарифма.

$$V = \frac{RT}{P}, \quad (18)$$

где P - давление газа. Тогда сумма по состояниям поступательного движения молекул выражается

$$Z_{пост} = \frac{(2\pi k)^{3/2} R M^{3/2} T^{5/2} P^{-1}}{h^3 N^{5/2}} \cdot e, \quad (19)$$

$$\ln Z_{пост} = 2.3026 \lg \frac{(2\pi k)^{3/2} R e}{h^3 N^{5.2}} + \frac{3}{2} 2.3026 \lg M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P. \quad (20)$$

Выражая все постоянные в системе СИ, уравнение (20) принимает вид

$$\ln Z_{пост} = 3.4539 \lg M + 5.7565 \lg T - 2.3026 \lg P + 8.8612 \quad (21)$$

или

$$\ln Z_{\text{ном}} = 3.4539 \lg M + 3.4539 \lg T - 2.3026 \lg V - 0.1647 \quad (22)$$

Вращательная составляющая суммы состояний

Вращательная составляющая суммы состояний для двухатомных молекул может быть записана

$$Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \sigma}, \quad (23)$$

где I – момент инерции молекулы; σ – степень симметрии.

Логарифмируя уравнение (23) и подставляя значения постоянных в системе СИ, получаем

$$\ln Z_{\text{вр}} = 2.3026 \lg I + 2.3026 \lg T - 2.3026 \lg \sigma + 104.5265. \quad (24)$$

Сумму состояний вращательного движения многоатомных молекул можно вычислить по моментам инерции относительно трех взаимно перпендикулярных осей координат. За начало координат целесообразно принять центр тяжести молекулы, который рассчитывается по уравнению

$$\sum_i m_i r_i = 0 \quad (25)$$

Тогда моменты инерции будут выражены уравнениями:

$$I_A = \sum_i m_i r_{A_i}^2; \quad I_B = \sum_i m_i r_{B_i}^2; \quad I_C = \sum_i m_i r_{C_i}^2; \quad (26)$$

где $m_i = 1.66 \cdot 10^{-27} a_i$; a_i – атомный вес; r_{A_i} , r_{B_i} , r_{C_i} – расстояние от оси координат до атома; $1.66 \cdot 10^{-27}$ – коэффициент для расчета веса атома, исходя из атомного веса.

Вращательная составляющая суммы состояния для многоатомной молекулы определяется по уравнению

$$Z_{\text{вр}} = 8\pi^2 \left(\frac{2\pi k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{\sigma} (I_A I_B I_C)^{1/2}, \quad (27)$$

где I_A , I_B , I_C – моменты инерции относительно трех осей координат.

Логарифмируя уравнение (27) и подставляя значение постоянных в системе СИ, получаем

$$\begin{aligned} \ln Z_{\text{вр}} &= 2.3026 \lg \left(8\pi^2 \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\sigma} \right) + 2.3026 \cdot 0.5 \lg (I_A \cdot I_B \cdot I_C) + \frac{3}{2} \ln T = \\ &= 1.1513 \lg (I_A \cdot I_B \cdot I_C) + 3.4539 \lg T - 2.3026 \lg \sigma + 157.3621 \end{aligned} \quad (28)$$

Произведение моментов инерции молекулы может быть рассчитано из векового уравнения:

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} +I_{xx} - I_{xy} - I_{xz} \\ -I_{xy} + I_{yy} - I_{yz} \\ -I_{xz} - I_{yz} + I_{zz} \end{vmatrix}. \quad (29)$$

Величины I_{ij} вычисляются по уравнениям:

$$I_{xx} = \sum m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} (\sum m_i y_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum m_i z_i)^2, \quad (30)$$

$$I_{yy} = \sum m_i (x_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} (\sum m_i y_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum m_i z_i)^2, \quad (31)$$

$$I_{zz} = \sum m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{M} (\sum m_i y_i)^2 - \frac{1}{M} (\sum m_i z_i)^2, \quad (32)$$

$$I_{xy} = \sum m_i x_i y_i - \frac{1}{M} (\sum m_i x_i)(\sum m_i y_i), \quad (33)$$

$$I_{xz} = \sum m_i x_i z_i - \frac{1}{M} (\sum m_i x_i)(\sum m_i z_i), \quad (34)$$

$$I_{yz} = \sum m_i y_i z_i - \frac{1}{M} (\sum m_i y_i)(\sum m_i z_i), \quad (35)$$

где $M = \sum m_i$.

Решение векового уравнения третьего порядка будет

$$I_A I_B I_C = I_{xx} (I_{yy} - I_{yz} I_{yz}) - I_{xy} (I_{xy} I_{zz} + I_{yz} I_{xz}) - I_{xz} (I_{xz} I_{yz} + I_{yy} I_{xz}). \quad (36)$$

Составляющая суммы состояний внутреннего вращения

В многоатомных молекулах некоторые группы атомов могут вращаться относительно других групп атомов, то есть имеется степень свободы внутреннего вращения:

$$Z_{\text{вн.вр}} = \left(\frac{8\pi^3 k T I_{\text{прив}}}{h^2} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\sigma}. \quad (37)$$

где σ – степень симметрии группы атомов; $I_{\text{прив}}$ – приведенный момент инерции внутреннего вращения. Для внутреннего вращения двух групп атомов относительно одной связи справедливо уравнение:

$$I_{\text{прив}} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (38)$$

$$\ln Z_{\text{вн.вр}} = 2.3026 \cdot 0.51 \lg \left(\frac{8\pi^3 k}{h^2} \right) + 2.3026 \cdot 0.51 \lg T +$$

$$+ 2.3026 \cdot 0.51 \lg I_{\text{прив}} - 2.3026 \lg \sigma \quad (39)$$

$$\ln Z_{\text{вн.вр}} = 1.1513 \lg I_{\text{прив}} - 2.3026 \lg \sigma + 1.1513 \lg T + 52.8356. \quad (40)$$

Колебательная составляющая суммы состояний

Колебательная составляющая суммы состояний является функцией частоты колебаний ν температуры:

$$Z_{\text{кол}} = \left(1 - e^{-hc\nu_i / kT} \right)^{-1} = \left(1 - e^{-\Theta_i / T} \right)^{-1}, \quad (41)$$

где ν – частота колебательного движения, м^{-1} ; $\Theta = \frac{hc\nu_0}{k}$ – характеристическая

температура; $\frac{hc}{k} = \frac{6.6256 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1.3805 \cdot 10^{-23}} = 0.014374 \text{ м} \cdot \text{град.}$ Для

многоатомных молекул с i -степенями свободы колебательного движения сумма состояний колебательных движений рассчитывается по уравнению

$$Z_{\text{кол}} = \prod \left(1 - e^{-hc\nu_i / kT} \right)^{-1}. \quad (42)$$

Для определения колебательной составляющей суммы состояний многоатомных молекул необходимо знать частоты колебаний по всем колебательным степеням свободы:

$$\ln Z_{\text{кол}} = \sum \ln \frac{1}{1 - e^{-\Theta_i / T}}. \quad (43)$$

Электронная составляющая суммы состояний

Двухатомные и многоатомные молекулы, не содержащие π -связей и особенно сопряженных π -связей, поглощают в вакуумном ультрафиолетовом участке спектра, то есть при длинах волн менее 2000 \AA ($\lambda < 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$). Доля молекул, находящихся в электронно-возбужденном состоянии при 1000 К , определяется по уравнению

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} = e^{-72}. \quad (44)$$

где $\frac{hc}{\lambda kT} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2 \cdot 10^{-7} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} = 72.$

Расчет показывает, что количество молекул, находящихся в электронно-возбужденном состоянии, исчезающе мало. Одна возбужденная молекула находится приблизительно в $10\,000$ *кмоль* газа.

Для расчета электронной суммы состояний необходимо знать статистический вес уровня, который определяется по уравнению

$$g_{эл} = 2j + 1, \quad (45)$$

где j – суммарное квантовое число. В таком случае $Z_{эл} = 1$.

Только у молекул F_2 , O_2 , NO , S_2 и некоторых других статистический вес не равен единице.

Общее уравнение суммы состояний для двухатомных молекул

Суммирование уравнений (21), (23) и (42) для одной степени свободы колебательного движения дает

$$\ln Z = 3.4539 \lg M + 2.3026 \lg I - 2.3026 \lg \sigma - 2.3026 \lg P + 8.0591 \lg T - 2.3026 \lg (1 - e^{-\theta/T}) + 113.3877, \quad (46)$$

или

$$\ln Z = 3.4539 \lg M + 2.3026 \lg I - 2.3026 \lg \sigma + 2.3026 \lg V + 5.7565 \lg T - 2.3026 \lg (1 - e^{-\theta/T}) + 104.3619. \quad (47)$$

Расчет внутренней энергии статистическим методом

Согласно уравнению (13) внутренняя энергия при температуре T равна

$$(U - U_0)_T = \frac{N \sum_{i=0}^{i=\infty} \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z}. \quad (48)$$

Внутренняя энергия выражается через сумму состояний. Производная $\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V$, согласно уравнению (10), может быть записана

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=0}^{i=\infty} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)_V = \sum_{i=0}^{i=\infty} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right)_V = \\ &= \sum_{i=0}^{i=\infty} \frac{\varepsilon_i}{kT^2} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{N \sum_{i=0}^{i=\infty} \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{RT^2} \end{aligned} \quad (49)$$

Тогда

$$N \sum_{i=0}^{i=\infty} \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = RT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V. \quad (50)$$

Из уравнения (48) следует, что

$$(U - U_0) = \frac{RT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V. \quad (51)$$

Производную $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$ определяют по уравнению зависимости суммы по состоянию от температуры. Эта зависимость для двухатомных молекул представлена уравнением (47), и тогда внутреннюю энергию можно определить следующим образом:

$$(U - U_0)_T = RT^2 \left(2.5 \frac{1}{T} + \frac{\frac{\Theta}{T^2} \cdot e^{\frac{\Theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}} \right) =$$

$$= 2.5RT + \frac{RT \frac{\Theta}{T} \cdot e^{\frac{\Theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}}, \quad (52)$$

или

$$(U - U_0)_T = 2.5RT + \frac{RT \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \quad (53)$$

Внутреннюю энергию удобно рассчитывать по составляющим видов движений:

$$(U - U_0) = U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}} + (U - U_0)_{\text{кол}} \quad (54)$$

$$(U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}})_T = 2,5 RT \quad (55)$$

$$\frac{(U - U_0)_{\text{кол}}}{T} = \frac{R \frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}. \quad (56)$$

Функции $\frac{R \frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1}$ для определенных значений $\frac{\Theta}{T}$ приводится в таблице

термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора. Для многоатомных молекул $U_{\text{пост}}$ не изменяется, а $U_{\text{вр}}$ рассчитывается из суммы состояний вращательного движения многоатомных молекул, которая выражается уравнением (28). Колебательная составляющая

внутренней энергии равна сумме $\sum_{i=1}^{i=\infty} \left(\frac{U - U_0}{T} \right)_{i \text{ кол}}$ по всем колебательным

степеням свободы многоатомной молекулы. для каждой степени свободы колебательного движения $\left(\frac{U - U_0}{T} \right)_i$ находим в таблице термодинамических

функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора. При наличии степени свободы внутреннего вращения в величину внутренней энергии войдет еще составляющая $U_{\text{вн.вр}}$.

Расчет теплоемкости статистическим методом

Для двухатомных молекул теплоемкость выражается:

$$C_V = \frac{d(U - U_0)}{dT} = \frac{d}{dT} \left(2.5RT + \frac{RT \frac{\Theta}{T}}{e^{\frac{\Theta}{T}} - 1} \right) = 2.5R + \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2}, \quad (57)$$

или

$$C_V = RT^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{d \ln Z}{dT} \right)_V = R \left(\frac{d \ln Z}{d \ln T} \right)_V + R \left(\frac{d^2 \ln Z}{d(\ln T)^2} \right)_V. \quad (58)$$

Теплоемкость удобно рассчитывать по составляющим видам движения:

$$C_V = C_{V_{\text{пост}}} + C_{V_{\text{вр}}} + C_{V_{\text{кол}}}, \quad (59)$$

$$C_{V_{\text{пост}}} + C_{V_{\text{вр}}} = 2.5R \quad (60)$$

$$C_{V_{\text{кол}}} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2}. \quad (61)$$

В таблицах термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора функция

$$C_E = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right)^2} \quad (62)$$

Дается для определенных значений $\frac{\Theta}{T}$. Для многоатомных молекул $C_{V_{\text{пост}}}$, согласно уравнениям (57), (21), будет $1.5R$, $C_{V_{\text{вр}}}$, согласно уравнению (28) равно $1.5R$, то есть $C_{V_{\text{пост}}} + C_{V_{\text{вр}}} = 3R$. Колебательная составляющая теплоемкости равна сумме C_E по всем степеням свободы колебательного движения. Эти величины определяются по таблицам термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора как функция $\frac{\Theta}{T}$. При наличии степеней свободы внутреннего вращения следует прибавить еще составляющую $C_{\text{вн. вр}}$.

Расчет энтропии статистическим методом

Энтропию газа через сумму состояний можно выразить уравнением

$$S_T = R \ln Z + RT \left(\frac{d \ln Z}{dT} \right)_V. \quad (63)$$

Энтропию удобно рассчитать как сумму составляющих энтропии:

$$S_T = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} + S_{\text{эл}} \quad (64)$$

Поступательная составляющая энтропии определяется по уравнению (21),

причем производную $\left(\frac{d \ln Z}{dT}\right)_V$ следует рассчитывать при $V = \text{const}$ по

уравнению (22). Колебательная составляющая энтропии находится по таблице термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора.

Для многоатомных молекул поступательных составляющая энтропии рассчитывается по уравнению (22) при $V = \text{const}$, вращательная составляющая энтропии – по уравнению (28), колебательная составляющая энтропии определяется как сумма колебательной энтропии по всем степеням свободы колебательного движения. Для каждой степени свободы колебательного движения энтропия находится в таблице термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора.

Расчет энергии Гельмгольца и Гиббса статистическим методом

Энергия Гельмгольца определяется по уравнению

$$F = U - TS, \quad (65)$$

$$F - U_0 = U - U_0 - TS, \quad (66)$$

$$\frac{F - U_0}{T} = \frac{U - U_0}{T} - S. \quad (67)$$

Используя уравнения (51) и (63), получим

$$\frac{F - U_0}{T} = -R \ln Z. \quad (68)$$

Энергия Гиббса определяется по уравнению

$$G = F + RT, \quad (69)$$

$$G - H_0 = F - U_0 + RT, \quad (70)$$

$$\frac{G - H_0}{T} = \frac{F - U_0}{T} + R, \quad (71)$$

$$\frac{G - H_0}{T} = -R \ln Z + R. \quad (72)$$

Функция $\frac{F - U_0}{T}$ и $\frac{G - H_0}{T}$ целесообразно рассчитывать, суммируя составляющие по отдельным видам движения:

$$\left(\frac{F - U_0}{T}\right)_T = \left(\frac{F - U_0}{T}\right)_{\text{пост}} + \left(\frac{F - U_0}{T}\right)_{\text{вр}} + \left(\frac{F - U_0}{T}\right)_{\text{кол}} + \left(\frac{F - U_0}{T}\right)_{\text{эл}} \quad (73)$$

и соответственно

$$\left(\frac{G - H_0}{T}\right)_T = \left(\frac{G - H_0}{T}\right)_{\text{пост}} + \left(\frac{G - H_0}{T}\right)_{\text{вр}} + \left(\frac{G - H_0}{T}\right)_{\text{кол}} + \left(\frac{G - H_0}{T}\right)_{\text{эл}} \quad (74)$$

Расчет каждой составляющей производится через соответствующую составляющую суммы состояния. $\left(\frac{F - U_0}{T}\right)_{\text{кол}}$ определяется как функция $\frac{\Theta}{T}$ и

обычно находится по таблице термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора.

Для многоатомных молекул колебательная составляющая $\frac{F - U_0}{T}$ представляет собой сумму составляющих $\left(\frac{F - U_0}{T}\right)_i$ по всем колебательным степеням свободы. Если имеется степень свободы внутреннего вращения, то следует рассчитать еще одну составляющую $\left(\frac{F - U_0}{T}\right)_{\text{вн.вр}}$.

Примеры задач

Определить поступательную составляющую суммы состояний CO при $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ и $T = 500 \text{ К}$.

Определить вращательную составляющую суммы состояний CO при $T = 500 \text{ К}$. момент инерции CO равен $14,49 \cdot 10^5 \text{ кг} \cdot \text{м}^2$.

Определить колебательную составляющую суммы состояний CO при $T = 500 \text{ К}$, если частота колебаний молекулы CO составляет $2.170 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.

Определить общую сумму состояний CO при $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ и $T = 500 \text{ К}$.

Определить поступательную составляющую внутренней энергии CO при $T = 500 \text{ К}$.

Определить вращательную составляющую внутренней энергии CO при $T = 500 \text{ К}$.

Определить вращательную составляющую теплоемкости CO при $T = 500 \text{ К}$.

Определить колебательную составляющую внутренней энергии CO при $T = 500 \text{ К}$.

Определить колебательную составляющую теплоемкости CO при $T = 500 \text{ К}$.

Определить внутреннюю энергию $(U - U_0)$ CO при $T = 500 \text{ К}$.

Определить теплоемкость C_p CO при $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ и $T = 500 \text{ К}$.

Вывести зависимость теплоемкости CO от температуры в пределах 298 до 1000 К.

Определить энтропию CO при $P = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ и $T = 500 \text{ К}$.

Определить $(H^\circ - H^\circ_0)_{500}$, $(H^\circ - H^\circ_0)_{298}$ и $(H^\circ_{500} - H^\circ_{298})$ для CO при $T = 500 \text{ К}$.

Определить $(G^\circ_T - H^\circ_{298})$ для CO при $T = 500 \text{ К}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

Итоговый уровень знаний, приобретенный студентами при изучении дисциплины «Неравновесная термодинамика», проверяется на зачете. Для проверки теоретической подготовки студентов по дисциплине на зачет выносятся следующие вопросы:

1. Теория необратимых процессов.
2. Понятие о сопряженных процессах.
3. Методы изучения необратимых процессов.
4. Псевдотермостатическая теория, ее недостатки.
5. Теория Онзагера.
6. Понятие силы (средства) и потоков.
7. Линейный закон (феноменологический закон).
8. Теорема Онзагера, соотношение взаимности.
9. Понятия, определения термодинамики неравновесных (необратимых) процессов.
10. Однородное, стационарное, неоднородное и нестационарное состояние неравновесной системы.
11. Условие устойчивого равновесия.
12. Положительные и отрицательные самопроизвольные процессы.
13. Равновесные процессы.
14. Некомпенсированная работа.
15. Диссипация.
16. Время установления локального равновесия.
17. Типы неравновесных термодинамических систем.
18. Обобщенная координата, сила, работа.
19. Полезная работа.
20. Виды работ.
21. Теплота диссипации.
22. Первый и второй законы термодинамики для закрытых систем при протекании равновесных и неравновесных процессов.
23. Время в неравновесной термодинамике.
24. Изменение энтропии во времени в стационарном состоянии.
25. Локальная функция диссипации и локальная скорость возникновения энтропии, связь между ними.
26. Соотношение де Донде.
27. Взаимосвязь потоков и сил.
28. Самопроизвольные и вынужденные потоки.
29. Эффект увлечения.
30. Принцип Кюри.
31. Основные постулаты линейной термодинамики.
32. Обобщенная термодинамика неравновесных процессов.
33. Неравновесная термодинамика граничных условий.

34. Свойства функций диссипаций.
35. Теорема Глансдорфа-Пригожина.
36. Применение принципа Ле-Шателье к различным состояниям системы.
37. Способы вычисления термодинамических сил.
38. Обобщенный закон сохранения субстанции Умова.
39. Уравнение баланса энтропии для системы с неравновесным процессом при отсутствии внешних сил, химических реакции и конвекции.
40. Поток энтропии, функция диссипации и термодинамические силы в уравнении баланса энтропии.
41. Общий алгоритм расчета изменения энтропии в неравновесном нестационарном процессе.
42. Процесс теплообмена в непрерывной системе.
43. Уравнение баланса для скалярной экстенсивной величины в прерывной системе.
44. Равновесные соотношения в отсутствии и при наличии внешних полей.
45. Неравновесные процессы в однородных системах.
46. Неравновесные процессы в прерывных системах.
47. Энтропия движущегося компонента.
48. Классификация стационарных состояний.
49. Закон распределения Нернста для равновесного и стационарного состояния.
50. Диффузионные явления.
51. Уравнение стационарной и нестационарной изотермической диффузии.
52. Обобщенный закон Фика.
53. Некоторые вопросы электрохимии с позиции неравновесной термодинамики.
54. Эффективный коэффициент диффузии в изотермических условиях, его зависимость от абсолютной подвижности.
55. Уравнение Нернста-Планка и Нернста-Эйнштейна.