

УДК 669.542

МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ОТКРЫТЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ. ЧАСТЬ I. ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ОТКРЫТЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Б. Зильберглейт
Bank One, Чикаго, США
livet1@msn.com

Поступила в редакцию 12 марта 2002 г.

Представлена новая модель равновесия, относящаяся в равной степени как к изолированным, так и к открытым химическим системам. Модель предполагает линейную зависимость между отклонением состояния реакции от истинного термодинамического равновесия и внешней термодинамической силой. Основное уравнение модели содержит традиционное логарифмическое и нетрадиционное параболическое слагаемое, представляющее собой произведение вновь предложенной нетермодинамической, или приведённой, температуры на сдвиг равновесия и на координату реакции. В изолированном равновесии параболическое слагаемое обращается в нуль, тем самым возвращая уравнение к традиционному константному виду. Приведённая температура может быть определена несколькими методами, включая традиционное термодинамическое моделирование; тогда как сдвиг равновесия является независимой переменной. Новый подход и основанный на нём метод химической динамики предлагают ряд преимуществ в анализе и расчёте химического и фазового состава сложных химических систем по сравнению с методами классической химической термодинамики: потенциально более высокую точность расчётов, отказ от использования коэффициентов термодинамической активности, возможность расчёта состава сложных систем с внешними потоками, а также возможность анализа и расчёта систем, подсистемы которых находятся при разных термодинамических температурах, что может представить интерес для анализа плазмы.

Термодинамическое моделирование и расчёты равновесий в различных химических системах являются важной составной частью анализа химического и фазового состава. Значение моделирования особенно велико при анализе сложных систем, когда трудоёмкость разработки физических и химических методик анализа выдвигает термодинамическое моделирование на первый план. Это необходимо для того, чтобы теоретическим прогнозированием резко сузить область экспериментального исследования и определения оптимальных по метрологическим показателям условий проведения анализа. Современное термодинамическое моделирование основано на идее химической системы как изолированного объек-

Борис Зильберглейт - кандидат химических наук, старший научный сотрудник, программист/аналитик в отделе информационных технологий Bank One, Чикаго, Иллинойс, США.

Область научных интересов: термодинамика химических равновесий, открытые химические системы, перколяционные методы в различных физико-химических процессах, программное обеспечение научных решений.

Автор более 30 опубликованных работ.

та – либо вследствие реальных физических ограничивающих поверхностей, либо вследствие адиабатического приближения. При этом обычно считается, что скорость установления равновесия внутри системы значительно превышает скорость обмена с внешней средой. Нет нужды подчёр-

кивать ещё раз, что реальные системы и неадиабатичны и не изолированы, т.е. приближение изолированности оказывается довольно грубым.

Введение: назад к химической динамике

Принято считать, что химическая самоорганизация встречается в нечётко определённой области "вдали от равновесия" [1], тогда как классическая термодинамическая теория определя-

ет только то, что "заморожено" в равновесной точке. А что происходит между ними и есть ли какая-нибудь аналитическая связь между этими явлениями?

Термодинамическое равновесие определено современной термодинамической парадигмой только для изолированных химических систем ("истинное" или внутреннее равновесие). Это является частой причиной неверной интерпретации объектов исследования химической термодинамики, и приводит к серьёзным искажениям результатов моделирования и расчётов. В связи с этим возникают несколько вопросов. Возможно ли расширить идею равновесия на открытые системы? Как описать и моделировать открытое равновесие в химических системах? Есть ли связь между отклонением химической системы от "истинного" равновесия и параметрами неидеальности системы?

Для поиска ответа на этот вопрос мы использовали метод де Донде, представляющий термодинамическое сродство как термодинамическую силу и определяющий координату реакции как "химическое расстояние" [2]. Представляется более удобным переопределить координату как $d\xi_j = dn_{kj}/\nu_{kj}$, вместо $d\xi_j = dn_{kj}/\nu_{kj}$ по де Донде [3], или $\Delta\xi_j = \Delta n_{kj}/\nu_{kj}$ в конечных приращениях. Величина Δn_{kj} равна количеству молей k-го вещества, прореагировавшему или появившемуся при протекании j-й реакции между двумя произвольными состояниями. Если одно из них исходное, то величина $\Delta\xi_j$ определяет степень полноты реакции. Величина ν_{kj} равна количеству молей k-го участника, исчезнувшему или появившемуся при изолированном протекании j-й реакции между исходным и состоянием "истинного" термодинамического равновесия, и может рассматриваться как *термодинамический мольный эквивалент равновесного химического превращения по k-му веществу*. Сейчас, в нашем определении, $\Delta\xi_j$ есть "химическое расстояние" ("cd" в английском сокращении) между начальным и текущим состояниями j-й реакции, $0 \leq \Delta\xi_j \leq 1$, и термодинамическое сродство $A = -(\partial G / \partial \xi)_{p,T}$, являющееся частной производной от свободной энергии Гиббса по координате реакции, оказывается классически определённой силой, обычной в физике и других науках.

Химическая реакция в *изолированной системе* движима только внутренней силой (внутренним сродством, A_j). "Истинное" термодинамическое равновесие соответствует $A_j^* = 0$, и в этой точке

$\Delta^* \xi_j = 1$. Реакции в *открытой системе* движимы как *внутренней*, так и *внешней* (A_j) термодинамическими силами [4]. Внешняя сила - это термодинамическая сила, с которой окружение действует на открытую систему. Линейные уравнения неравновесной термодинамики при нулевой скорости j-реакции дают нам условие "открытого" равновесия с результирующим сродством в виде

$$A_j^* + a_{ic} A_j^* = 0, \quad (1)$$

где a_{ic} - коэффициент Онзагера. В дальнейшем изложении апостроф и звёздочка относят величины соответственно к изолированному ("истинному") или открытому равновесиям.

В данной работе мы используем только одно предположение, которое незначительно расширяет гипотезу линейности. Полагая, что существует связь между отклонением состояния реакции от равновесия $\delta \xi_j = 1 - \Delta \xi_j$ (в дальнейшем изложении для простоты δ_j и Δ_j) и внешней термодинамической силой, вызывающей этот сдвиг, мы допустим в первом приближении *линейность этой зависимости вблизи от равновесия*¹

$$\delta \xi_j = \alpha_{ic} A_{ej}^*, \quad (2)$$

В нашем случае с достаточной точностью $A_j = -(\Delta G_j / \Delta_j)$ и, подставляя (2) в (1), мы получим после несложных преобразований

$$\Delta G_j^* + b_{ic} \delta_j^* \Delta_j^* = 0, \quad (3)$$

где $b_{ic} = a_{ic} / \alpha_{ic}$, индекс i относится, как и раньше, к внутренним переменным и функциям. Константное уравнение для j-реакции будет

$$\Delta G_j^0 + RT \ln \Pi_j^*(\eta_j, \Delta_j^*) + b_{ic} (1 - \Delta_j^*) \Delta_j^* = 0, \quad (4)$$

где $\Pi_j^*(\eta_j, \Delta_j^*)$ - произведение мольных долей, выраженных через полноту протекания (т.е. координату) j-й реакции.

Таким образом, как только химическая система становится открытой, наше предположение приводит к тому, что свободная энергия Гиббса, равно как и константное **уравнение, включают в себя нелинейное, неклассическое слагаемое, обязанное своим происхождением взаимодействию открытой системы с её окружением.**

Для того, чтобы получить более симметричную форму уравнения (4), мы изменим его введением новой величины - "нетермодинамической" (альтернативной) температуры для открытой системы

$$T_a = b_{ic} / R, \quad (5)$$

¹ "Вблизи" в данном случае определено не лучше, чем "вдали". Обсуждение см. ниже.

где R – универсальная газовая постоянная. Логарифмический член в (4) содержит термодинамическую температуру, поэтому уравнение можно представить в виде

$$\Delta G_{ij}^0 + RT_i \ln \Pi_i^* + RT_a \Delta_i^* (1 - \Delta_i^*) = 0. \quad (6)$$

Вспомним уравнение: $\Delta G_{ij}^0 = -RT \ln K_i$. Разделим (6) на $(-RT_i)$, представим произведение активностей в открытом равновесии как

$$\Pi_i^* (\eta_{kj}, D_i^*) = \Pi \{ \{ (\eta_{pi}^0 + \eta_{pi} \Delta_i^*) / \Sigma \}^{r_{pi}} / \Pi \{ \{ (\eta_{qi}^0 - \eta_{qi} \Delta_i^*) / \Sigma \}^{r_{qi}} \} \}$$

Здесь индекс g относит обозначаемые им члены выражения к реагентам, p – к продуктам; константа равновесия $K_i = \Pi^* (\eta_{kj}, 1)$, поскольку в истинном равновесии $\Delta_i^* = 1$. Определим приведённую температуру как $\tau = T_a / T_i$. Тогда уравнение (6) примет вид

$$\ln [\Pi (\eta_{kj}, 1) / \Pi (\eta_{kj}, \Delta_i^*)] - \tau_i \Delta_i^* \delta_i^* = 0. \quad (7)$$

В предварительной публикации [5] произведение $\tau_i \Delta_i^* \delta_i^*$ было названо хаотическим слагаемым, поскольку оно идентично правой части г-х (1-x) хорошо известного хаотического уравнения, а параметр теории τ , определяющий (или зависящий от) взаимодействие открытой системы с её окружением, был назван приведённой хаотической температурой.

Если разделить обе части последнего уравнения на Δ_i^* , мы получим новое уравнение связи между термодинамической силой и вызываемым ею сдвигом:

$$\{ \ln [\Pi (\eta_{kj}, 1) / \Pi (\eta_{kj}, \Delta_i^*)] \} / \Delta_i^* = + \tau_i \delta_i^*. \quad (8)$$

Выражение для термодинамической силы $\{ \ln [\Pi^* (\eta_{kj}, 1) / \Pi (\eta_{kj}, \Delta_i^*)] \} / \Delta_i^*$ некоторых элементарных химических реакций

Уравнение	Исходный состав, моль	Термодинамическая сила
A + B = AB	1 + 1 + 0	$\{ \ln \{ (1/\Delta) [(1-\Delta\eta) / (1-\eta)]^2 [(2-\eta) / (2-\Delta\eta)] \} \} / \Delta$
A + 2B = AB ₂	1 + 2 + 0	$\{ \ln \{ (1/\Delta) [(1-\eta) / (1-\Delta\eta)] [(1-2\Delta\eta) / (1-2\eta)]^2 \} \} / \Delta$
2A + 2B = A ₂ B ₂	2 + 2 + 0	$\{ \ln \{ (1/\Delta) [(2-3\eta) / (2-3\Delta\eta)]^2 [(1-2\Delta\eta) / (1-2\eta)]^2 \} \} / \Delta$

Графики зависимости сдвига от термодинамической силы приведены на рис. 1. Можно видеть чётко выраженную линейность графиков в достаточно большой области сдвигов, причем протяжённость её заметно зависит от величины η_{kj} .

Моделирование реальных систем проводилось для реакций между двойными оксидами формулы MeO·RO и таким восстановителем I (например, серой), корый реагирует только с MeO, тогда как второй оксид RO только ограничивает реакционную активность первого оксида и высвобождает-

Этот раздел назван "Назад к химической динамике" потому, что идея термодинамической силы была впервые высказана Теофилом де Донде ещё в 20-е годы прошлого века.

Исследование соотношения термодинамическая сила - сдвиг

Мы приведём два доказательства гипотезы линейности соотношения "сила-сдвиг" для реакций, протекающих в открытой системе. Первое из них является формальным и получено прямым расчётом для нескольких элементарных модельных химических реакций с использованием встроенных функций MS Excel. Второе является результатом термодинамического моделирования равновесий в нескольких реальных системах с помощью программы HSC Chemistry [6].

Выражение под знаком логарифма в правой части уравнения (8) предстает собой частное от деления равновесного произведения мольных долей участников изолированной, идеальной реакции на равновесное произведение мольных долей участников реакции с тем же стехиометрическим уравнением, но в открытой системе. Знаковое отличие их заключается в том, что, вследствие отклонения открытого равновесия от «истинного», величине η_{kj} в выражении для открытой системы соответствует произведение $(\eta_{kj} \Delta_i^*)$. Таблица содержит выражения для функций $\{ \ln [\Pi^* (\eta_{kj}, 1) / \Pi (\eta_{kj}, \Delta_i^*)] \}$ некоторых элементарных реакций с начальными количествами реагентов A и B, равными единице, и всех продуктов, равными нулю.

ся в ходе реакции по мере расходования MeO. В равновесной (изолированной!) системе (MeO·RO+I) находились в открытом равновесии друг с другом две реакции: разложение MeO·RO или сдерживающая (контролирующая) реакция (C) MeO·RO = MeO + RO и ведущая реакция (L) MeO·RO + I = Σ_i^* ; знак суммы в правой части представляет сумму продуктов реакции. Естественно, что результирующая реакция записывается как MeO·RO + I = Σ_i^* + RO. Более подробно методика описана в [5].

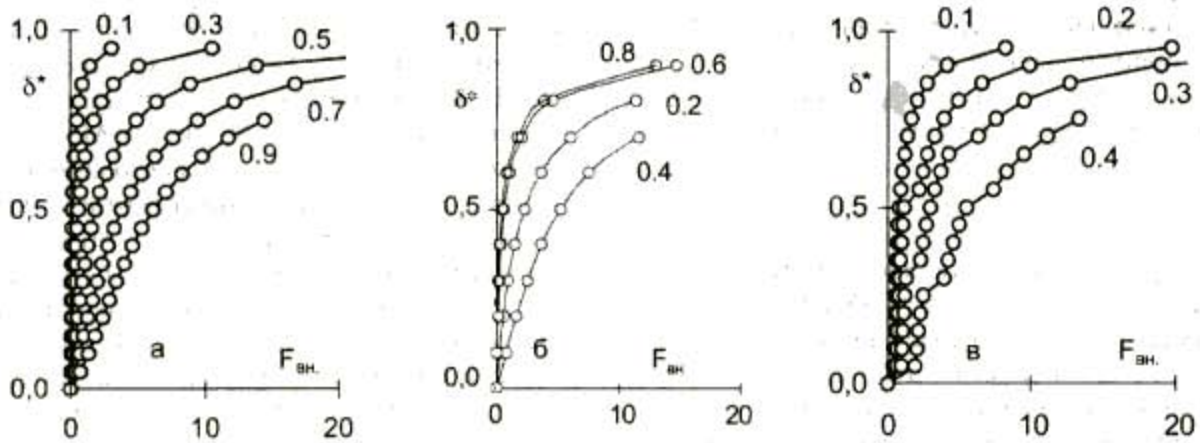


Рис. 1. Отклонение δ^* открытого равновесия некоторых элементарных реакций от "истинного" равновесия в зависимости от термодинамической силы $F_{вн}$, (кДж/моль)/сд. Реакции: а) $A + B = AB$; б) $A + 2B = AB_2$; в) $2A + 2B = A_2B_2$; значения η указаны возле кривых

Термодинамическое моделирование проводилось в системе, содержащей двойные оксиды Co, Ni, Fe, Sr, Ca, Pb и Mn, реагирующие с восстановителями из группы S. С. H_2 . "Сдерживающими" были оксиды Si, Ti, Cr и некоторые другие. Выбранные двойные оксиды отличались относительно большой отрицательной свободной энергией образования Пиббса, что позволяло пренебречь их диссоциацией при температурах моделирования в отсутствие восстановителя. Результаты моделирования для группы реакций $(MeO \cdot RO + S)$ показаны на рис. 2. В этой группе реакций величина $(-G^0_r / \Delta_r^0)$ является внешней термодинамической силой для реакции $(MeO+S)$, уменьшающей реакционную способность оксида.

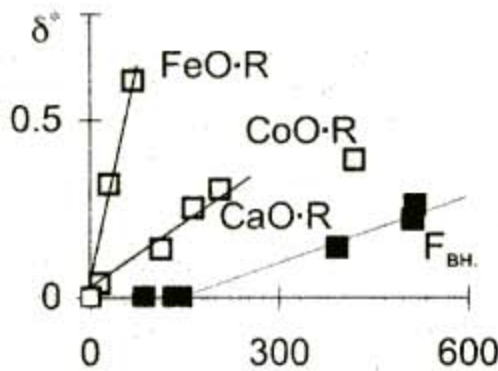


Рис.2. Зависимость δ^* от внешней отклоняющей силы $F_{вн} = (-\Delta G^0_r / \Delta_r^0)$, (кДж/моль)/сд при 298,15 К (термодинамическое моделирование, точки на графике соответствуют различным RO)

Наиболее замечательным является то, что в обоих случаях данные, подтверждающие реальность линейного соотношения сила-сдвиг, были получены исключительно на основе принятого форма-

лиза теории химического равновесия, в котором не содержится никаких предположений относительно полученных выше соотношений. Важно подчеркнуть, что линейная зависимость сохраняется во многих случаях до относительно больших отклонений от "истинного" равновесия. Метод, описанный в данной работе, мы называем **методом химической динамики**, поскольку он вводит термодинамическую силу в явном виде. Результаты расчётов, приведённые на рисунках, подтверждают справедливость его основной гипотезы.

Протяжённость линейности может служить оценкой того, как далеко простирается область "вблизи-от-равновесия". Видно, что протяжённость этой области зависит от мольного термодинамического эквивалента превращения.

От химической динамики к химической термодинамике: коэффициенты активности и отклонение реакции от равновесия

В классической химической термодинамике нет понятия силы - там превалирует статистический подход к термодинамическим системам. Для учёта "внешних" взаимодействий было введено понятие неидеальности, количественно учитываемой избыточными термодинамическими функциями и коэффициентами термодинамической активности, связанными известным выражением

$$Q_i = -RT_i \ln \Pi \gamma_{ij} \quad (9)$$

В рамках принятой парадигмы химической термодинамики константное уравнение для неидеальной системы с $\gamma_{ij} \neq 1$ записывается в виде

$$\Delta G^0_i = -RT_i \ln \Pi \gamma_{ij}^* - RT_i \ln \Pi x_{ij} \quad (10)$$

где x_{ij} - мольные доли (показатели степеней опу-

щены для простоты) участников j-реакции.

Нелинейный член уравнения (7) также обязан своим происхождением системной неидеальности и сравнение (7) с (10) приводит к следующему выражению, справедливому для открытого равновесия:

$$\tau_j \delta_j^* = (-\ln \Pi_{\gamma_N}^*) / \Delta_i^* \quad (11)$$

Этот результат вполне понятен. К примеру, в случае двойных оксидов MeO·RO химическая связь между MeO и RO позволяет рассматривать реакцию (MeO + I) протекающей в открытой по компоненту MeO системе и рассчитать соответствующее отклонение открытого равновесия от "истинного": тот же численный результат будет получен для реакции (MeO + I), если рассчитывать равновесие как изолированное, но с уменьшенным (по сравнению с единицей) значением коэффициента термодинамической активности MeO.

Обозначая один и тот же общий для обеих систем компонент MeO, соотношение между сдвигом равновесия L-реакции (ведомой) и коэффициентом активности компонента MeO получается в простом виде

$$\delta_L^* = (1/\tau_L) [(-\ln \gamma^*) / \Delta_L^*], \quad (12)$$

где $[(-\ln \gamma^*) / \Delta_L^*]$ представляет делённую на RT_L внешнюю термодинамическую силу, действующую на L-реакцию. Такое выражение для силы, равно как и всё уравнение (12), не были известны до этой работы. Это уравнение связывает величины метода химической динамики с традиционными величинами классической химической термодинамики. Снова, при $\delta_L^* = 0$, т.е. в "истинном" равновесии, мы получаем сразу же $\gamma^* = 1$. Эта корреляция обеспечивает в явном виде простой переход от изолированных к открытым системам и наоборот. В случае множественных взаимодействий между подсистемами следует ожидать аддитивность сдвигов, что приведёт к аддитивности соответствующих логарифмов коэффициентов термодинамической активности.

Эта зависимость была также подтверждена моделированием, проводившимся по двум методам. Результаты приведены на рис. 3. Моделирование изолированной системы (MeO·RO + I) проводилось с реальными MeO, RO и $\gamma_{MeO\cdot RO} = 1$ во всех случаях. В моделировании открытой системы набор реагентов (MeO + Y₂O₃ + I) представлял модель открытой системы, в которой компонент RO двойного оксида был заменён оксидом иттрия, нейтральным по отношению к MeO и I, для поддержания с системе того же суммарного ко-

личества молей участников реакции, что и в изолированном моделировании, и исключения взаимодействий между MeO и RO. Связывание MeO в двойные соединения с RO, приводящее к уменьшению реакционной способности MeO, моделировалось изменением γ_{MeO} . Изолированное моделирование даёт соотношения в соответствующих рядах величин $\delta_L^* - \gamma^*$, тогда как открытое моделирование даёт соответствие $\delta_L^* - \Delta G_{MeO\cdot RO}^0$. Стандартное изменение свободной энергии Гиббса ΔG_C^0 , определяющее прочность связи MeO·RO, было принято в качестве величины избыточной термодинамической функции для L-реакции.

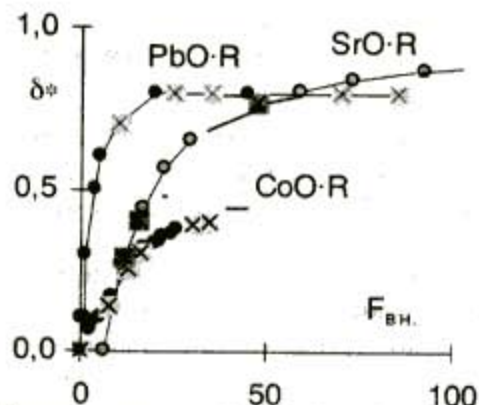


Рис.3. Соотношение сдвиг δ^* - сила $F_{вн.} = (-\ln \gamma_L / \Delta^*)$ (x - изолированная система) и сдвиг δ^* - сила $F_{вн.} = (\Delta G_{MeO\cdot RO}^0 / \Delta^*)$ (o - открытая система) для (MeO·RO+S) (температуры: PbO, CoO - 298 K, SrO - 798 K; размерность силы: (кДж/моль)/cd)

Наряду со стандартной величиной свободной энергии Гиббса мы также испытывали две других величины: Q_L , рассчитанную по уравнению (12) и значениям γ^* , которые использовались в открытом моделировании, и другую, ΔG_L^* , рассчитанную как разность между ΔG_L^0 и равновесным значением величины $RT_L \cdot \ln \Pi_{\gamma_L}^*$. Относящиеся к одной и той же величине Δ_L^* , все три должны быть равны по численному значению. Почти идеальное совпадение было найдено в системе CoO·RO - S, результаты показаны на рис. 4. В остальных системах все три величины были менее, но всё ещё достаточно близки. Анализ величин, которые могут быть использованы как возможные избыточные функции, показывает, что открытое равновесие может быть определено с использованием как внешней (как ΔG_C^0), так и внутренней (связанное сродство [4]) термодинамических сил - наряду с, так сказать, "нейтральной" силой, полученной из решения уравнения (9) при заданном коэффициенте термодинамической активности.

Вспоминая, что $\tau = T_{ch} / T_L$, можно получить из [12]:

$$\delta_L^* = [1/(RT_p)] (Q_E/\Delta_L^*), \quad (13)$$

где Q_E представляет собой общее обозначение избыточной термодинамической функции. Это говорит о том, что **отклоняющая сила однозначно связана с избыточными функциями и приведённая температура есть величина, обратная коэффициенту пропорциональности.**

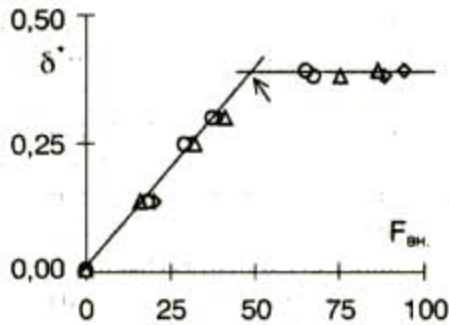


Рис.4. Зависимость сдвига δ_L^* от "отклоняющих сил" $F_{вн.}$ [(кДж/моль)/сд] (Δ - Q_E/Δ_L^* , \diamond - $\Delta G_E^*/\Delta_L^*$, \circ - $\Delta G_C^*/\Delta_L^*$) для CoO-R-S при 298 К

О химическом аналоге закона Гука

Типичное распределение координат реакций в открытом равновесии в зависимости от внешней термодинамической силы показано на рис.5 для большой группы реакций двойных оксидов Me_1O-Me_2O ($MeO-RO$) с серой при 298 К. Нуль координат соотв. густует условному взаимодействию двойного оксида с самим собой.

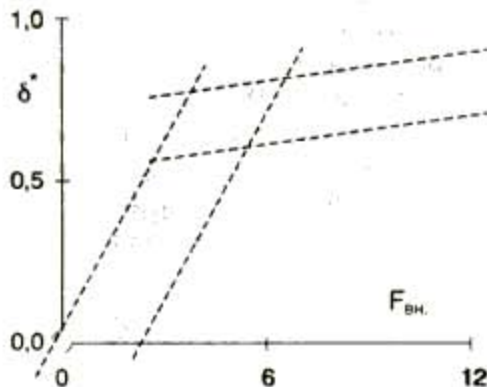


Рис.5. Корреляция между сдвигом реакции δ и внешней термодинамической силой $F_{вн.}$ [(кДж/моль)/сд] реакций 19 двойных оксидов с серой при открытом равновесии

Закономерность, наблюдающаяся на всех рисунках этой части работы, – линейность сдвига по отклоняющей силе до определённого предела и затем нелинейная зависимость, наводит на мысль о том, что существует некий химический аналог известного закона Гука. Мы исследовали около сотни реакций со значительной отрица-

тельной величиной изменения энергии Гиббса и различными восстановителями из группы S, H_2 , CO и ни разу не наблюдали отклонения от этой закономерности.

Согласно теории упругости [7], деформация, равная в одноосном случае отношению деформации к исходной длине образца x/L , и напряжение в упруго деформируемом материале, равное отношению деформирующей силы к площади сечения образца в перпендикулярной к оси деформации плоскости F/S , связаны друг с другом модулем упругости E :

$$(x/L) = (1/E)(F/S). \quad (14)$$

В нашем случае, заменяя напряжение термодинамической силой F , имеющей размерность напряженности (поскольку она представляет собой отношение изменения свободной энергии Гиббса к координате реакции, т.е. к "химическому расстоянию" между исходным и открыто-равновесным состояниями), сопоставляя деформацию сдвигу равновесия δ^* , а координату реакции в истинном равновесии $\Delta^* = 1$ - исходной длине материала, получим после преобразований

$$\delta^* = (1/e) F. \quad (15)$$

Сравнение с выражением (12) показывает однозначное соответствие между модулем Юнга E теории упругости и приведённой (хаотической) температурой t метода химической динамики. При снятии термодинамической силы, что означает изоляцию термодинамической системы и возврат её к состоянию изолированного, "истинного" равновесия, сдвиг равновесия обращается в нуль и хаотическая температура играет роль термодинамического модуля упругости, а точка перелома соответствует пределу пропорциональности. Разумеется, эти рассуждения – как и все полученные ранее выражения – относятся к области линейности или - в новых терминах - к области упругих изменений.

В механическом законе упругий потенциал, или потенциальная энергия упругих деформаций, является однородной квадратичной функцией деформаций. В полученном нами выражении для изменения свободной энергии Гиббса в открытой системе она также является квадратичной функцией сдвигов равновесия, поскольку $\Delta^*\delta = \delta^2 - \delta$.

Отрицательное значение сдвига равновесия соответствует случаю, когда $\Delta^* > 1$, и смещение равновесия имеет своим механическим аналогом упругое растяжение, тогда как аналогом случая положительного сдвига является сжатие.

Сочетание приведённой температуры и внешней, отклоняющей термодинамической силы определяют степень отклонения открытого равновесия от "истинного". Значение параметра теории должно быть единственным для заданных стехиометрического уравнения и других характеристик реакции, список которых пока неясен. В рамках данной работы эта величина интересует нас в основном с точки зрения расчёта химического состава химических систем в открытом равновесии.

Возможные практические применения метода

Не зная значений соответствующих коэффициентов термодинамической активности, мы не можем рассчитывать равновесные состояния большинства сложных химических систем. Определение численных значений коэффициентов активности обходится очень дорого. Метод химической динамики предлагает более простой и эффективный метод моделирования сложных химических систем благодаря тому, что коэффициенты активности в этом методе не нужны. На самом деле, термодинамическое равновесие сложных химических систем с взаимодействующими подсистемами интерпретируется как равновесие отклонений подсистем от их "истинного" термодинамического равновесия, описываемое в явном виде основным уравнением метода. Сейчас, располагая величинами η_{kj} в результате классического решения для изолированных равновесий простых систем (которые являются в нашей задаче взаимодействующими подсистемами сложных систем) и τ_j в качестве характеристики ответа подсистемы на внешнее термодинамическое возмущение (как это было описано выше), мы получаем уравнение, содержащее только δ_j^* в качестве переменной и τ_j в качестве параметра теории:

$$\ln K_j = \ln \Pi(\eta_{kj}, \delta_j^*) - \tau_j \Delta^* \delta_j^*. \quad (16)$$

Известные методы расчёта сложных химических

равновесий используют константные уравнения (или соответствующие выражения для химического потенциала при минимизации свободной энергии Гиббса) без учёта взаимодействий между подсистемами в том же виде, в каком они используются для расчётов простых изолированных равновесий. Их совместное решение в принятых в настоящее время методах играет всего лишь "бухгалтерскую" роль для соблюдения баланса химических элементов в системе. Применение этих методов к реальным системам неизбежно приводит к ошибкам в результатах моделирования, происходящим вследствие неверной интерпретации состояний их подсистем, к которым относятся отдельные уравнения или химические потенциалы. Описанный в настоящей работе метод, полагающий состояния подсистем открытыми равновесиями внутри сложного равновесия, должен приводить к более корректным результатам.

Кроме отмеченных – потенциально более высокой точности и отказа от использования коэффициентов термодинамической активности – метод химической динамики предлагает ряд других преимуществ: возможность анализа отдельно взятой подсистемы без детального описания и анализа её дополнения, что может оказаться удобным для работы с очень большими системами; возможность расчёта химического состава подсистем с внешними потоками, находящихся в стационарных состояниях; возможность расчёта химического состава систем, подсистемы которых находятся при разных термодинамических температурах, что может представить интерес, например, для изучения плазмы и др. Мы в самом начале пути, и большинство из того, что может принести этот метод, ещё предстоит узнать – равно как и некоторые прогнозы могут оказаться слишком оптимистическими.

Обсуждение результатов будет приведено во второй части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И. От существующего к возникающему: Пер. с англ. М.: Наука, 1985. 217 с.
2. Донде Т. де, Риссельберге П. ван, Термодинамическая теория сродства: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1984. 134 с.
3. Зильберглейт Б. И. Метод расчёта сложных химических равновесий // Ж. физической химии. 1978. Т. 52, №10. С. 2510-2513.
4. Зильберглейт Б. И. Обоснование метода связанного сродства в расчёте сложных химических равновесий // Ж. физ. хим. 1983. Т.57, №4, С.864-867.
5. Zilbergleit B.I. Thermodynamic equilibrium in open chemical systems // LANL Printed Archives, Chem. Physics, 19.04/2000, <http://arXiv.org/abs/physics/0004035>.
6. HSC Chemistry for Windows. Version 1.10. Outokumpu research, Finland. 1993.
7. Партон В.З., Перлин П.И. Методы математической теории упругости. М.: Наука, 1981. 684 с.

* * * * *

METHOD OF CHEMICAL DYNAMICS AND THERMODYNAMICAL ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF OPEN CHEMICAL SYSTEMS. Part 1. CHANGE OF GIBBS' FREE ENERGY IN OPEN SYSTEMS.

B. Zilbergleit

The article presents new model of equilibrium equally suitable for isolated and open chemical systems. The model suggests a linear dependence of the reaction shift from equilibrium upon the external thermodynamic force. Basic equation of this model contains traditional logarithmic term and a non-traditional parabolic term, which is a product of newly introduced non-thermodynamic temperature by shift from isolated equilibrium and by the reaction extent. At isolated equilibrium the non-traditional term equals to zero turning the whole equation to the traditional form of constant equation. The parabolic term coincides in its meaning with the excessive thermodynamic function revealing linear relationship between logarithm of the thermodynamic activity coefficient and reaction extent at open equilibrium. Discovered relationship prompts us to use in many systems a combination of the non-thermodynamic temperature and reaction shift from true equilibrium rather than activity coefficients. This temperature can be found by various methods including traditional thermodynamic computer simulation while the shift is an independent variable defining the open equilibrium state. Numeric data obtained in some simulation examples using developed in this work method of chemical dynamics have proved premise of the method and its applicability to the analysis of complex chemical system.

От редакции

Настоящая работа посвящена одной из «горячих точек» современной термодинамики – возможности достоверного описания состояния и состава реальных открытых химических систем, имеющих отклонения от равновесия. Изложенный в статье подход, в первую очередь, конечно, представляет интерес для специалистов в области физической химии. Однако аналитики, владеющие методом равновесного термодинамического моделирования, активно пытаются найти решения для описания химических и термохимических процессов в реальных открытых системах, применяемых в аналитической практике. Об этом свидетельствует регулярная публикация подобных исследований в нашем журнале и рассматриваемые редакцией сейчас рукописи статей. Интерес к этому направлению прослеживается и по зарубежным публикациям. Так, например, широко используемый для равновесного термодинамического моделирования алгоритм расчетов, предложенный В. Б. Вайтом и др. (White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // J. Chem. Phys. 1958. V.28, N.5. P.751-755) в настоящее время успешно модернизирован (Cayet S., Dudeck M. Equilibre chimique dans des melanges gazeux en desequilibre thermique // J. Physique. 1996. V.6. P.403-420; Andre P., Abbaoui M., Lefort A. Parzet M. Numerical method and composition in multi-temperature plasmas // Plasma chem. plasma proc. 1996. V.16. P.379-398.) для расчета полного химического состава низкотемпературных плазм, широко используемых в атомной спектроскопии и имеющих существенные отклонения от состояния равновесия. Модернизированная программа позволяет определять состав плазмы, в частности, при различии температур электронов и газообразных частиц в плазме.

Учитывая это, редакция журнала сочла возможным опубликовать данную статью.