

Неравновесная
термодинамика
для инженеров
Второе издание

Неравновесная термодинамика для инженеров

Второе издание

С. Кьелstrup

Норвежский Институт науки и технологии, Норвегия

Д. Бедо

Норвежский Институт науки и технологии, Норвегия

Э. Йоханнесен

Компания Statoil ASA, Норвегия

Й. Гросс

Университет Штутгарта, Германия

Опубликовано

World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

5 Toh Tuck Link, Singapore 596224

Офис в США: 27 Warren Street, Suite 401-402, Hackensack, NJ 07601

Офис в Великобритании: 57 Shelton Street, Covent Garden, London WC2H 9HE

British Library Cataloguing-in-Publication Data

Запись этой книги в каталоге доступна на сайте Британской библиотеки.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ДЛЯ ИНЖЕНЕРОВ

Второе издание

Copyright © 2017 World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Все права защищены. Настоящее издание или его части не могут быть воспроизведены в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопирование, запись или любую систему хранения и поиска информации, которая в настоящее время известна или будет изобретена, без письменного разрешения Издателя.

Перевод на русский язык согласован с World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., Сингапур.

ISBN 978-981-3200-30-2

Редактор: Аманда Юн

*Эта книга посвящается нашим
детям и внукам*

Предисловие ко второму изданию

Популярность первого издания инициировала появление второго издания, пересмотренного и расширенного. Исходные главы были пересмотрены, особенно те, которые касаются минимизации производства энтропии. Добавлены две главы, касающиеся фазовых переходов и транспорта в мембране (Главы 9 и 10). Они освещают последние достижения в изучении транспорта на поверхности. Восемь видеолекций, упомянутых в Предисловии к первому изданию, сейчас доступны на iTunesU и MIT Open Academy (в сотрудничестве с Делфтским техническим университетом)¹. Используется система размерностей ИЮПАК.

Авторы были вдохновлены статьей, опубликованной в октябре 2015 г. Комитетом по физическим, химическим и математическим наукам Европейской науки D/2015/13.324/6, «Общий масштаб нашего совместного будущего». Статья рекомендует политикам (цитата) «руководствоваться установкой нормативов для разрушения эксергии при производстве товаров и услуг». Это, по их мнению, усилит разработку технологий с лучшим использованием энергии.

Ввиду того, что такое развитие может повлиять на климат, преподавание неравновесной термодинамики может стать очень важным. Мы надеемся, что эта книга сможет помочь университетам и школам на планете организовать преподавание в этой области.

Как сказано в первом издании, мы приветствуем комментарии и замечания пользователей, чтобы помочь улучшить содержание книги.

Тронхейм и Штутгарт, январь 2016

Сигне Кьелstrup
signe.kjelstrup@chem.ntnu.no

Дик Бедо
dick.bedeaux@chem.ntnu.no

Эйвинд Йоханнессен
eivjohannessen@gmail.com

Йоахим Гросс
gross@itt.uni-stuttgart.de

¹ <http://theopenacademy.com/content/signe-kjelstrup>

Предисловие к первому изданию

Уменьшение производства энтропии представляется для мирового развития более важной задачей, чем обеспечение достаточным количеством энергии. Производство энтропии (но не использование энергии) может служить мерой выбросов и эффективности работы и устанавливать предел нашей промышленной активности. Книга предлагает курс неравновесной термодинамики для инженеров и освещает вопрос о том, как эта наука может быть полезной в решении типичных инженерных проблем.

Книга написана на основе многолетнего преподавания этой дисциплины в Норвежском университете науки и технологии (Тронхейм, Норвегия) и в Техническом университете г. Делфт в Нидерландах. Ранние версии этой книги использовались в кратких курсах Международного центра по термодинамике (Стамбул), в Техническом университете Чалмерса (Готенбург), Техническом университете Хельсинки и Пенсильванском государственном университете.

Курс может быть использован в программах бакалавров и магистров после основного курса термодинамики или для самообразования специалистов, работающих в промышленности. Книга требует знания основных термодинамических положений, которые описываются в монографиях Смита, Ваннеса и Апата «Введение в химическую инженерию» или Моргана и Шапиро «Фундаментальные основы инженерной термодинамики».

Чтобы облегчить изучение, даются упражнения и их решения по всем главам книги, которые можно найти по ссылке, относящейся к Норвежскому институту науки и технологии² и в материалах Технического университета Делфта³. Здесь же можно найти восемь соответствующих лекций.

Финансовая поддержка Научного совета Норвегии принята с благодарностью. Авторы благодарны также компании StatOil ASA за иллюстрации на обложках из Монкштадта.

Авторы приветствуют оценки и комментарии, которые могут улучшить будущие издания.

Тронхейм и Штутгарт, март 2010

Сигне Кьелstrup
signe.kjelstrup@chem.ntnu.no

Дик Бедо
dick.bedeaux@chem.ntnu.no

Эйвинд Йоханнессен
eijoh@statoil.com

Йоахим Гросс
gross@itt.uni-stuttgart.de

² <http://www.chem.ntnu.no/nonequilibrium-thermodynamics/>

³ <http://collegerama.tudelft.nl/mediasite/Catalog/?cid=0cbe1b45-06c6-4d03-a692-92a6dad4711d>

Предисловие авторов к русскому изданию

Этот перевод нашей книги на русский язык представляет собой важный этап для авторов. Второе издание впервые переведено на другой язык. Мы рады сделать её доступной для большого и продвинутого сообщества учёных и инженеров, продолжающих традиции в этой области, например, П.Л. Капицы (механокалорические эффекты).

Это – хорошая возможность отметить важный вклад России в области оптимизации. В последних главах книги мы описываем энергоэффективное функционирование промышленных процессов и поддерживаем важную работу Л.С. Понтрягина. Он разработал надёжный и точный математический аппарат – теорию оптимального управления, – которую, как нам хотелось бы, можно было бы стандартно использовать вместе с теорией неравновесной термодинамики при оптимизации процессов.

Мы по-прежнему надеемся, что эта книга послужит источником вдохновения для будущего с более эффективным использованием мировых ресурсов.

Мы в долгу перед переводчиками, прежде всего перед Олесей Катцыной и Петром Поляковым, который, как мы знаем, обладает прочной фундаментальной основой для перевода, ориентированного на инженерное сообщество.

От имени всех авторов, Тронхейм 15 декабря 2020

Сигне Кьелstrup
Проф., д-р техн. наук, главный исследователь
Центр передового опыта PoreLab, www.porelab.no
Кафедра химии, факультет естественных наук
NTNU - Норвежский университет науки и технологий
Эл. почта: signe.kjelstrup@ntnu.no

Предисловие переводчиков к русскому изданию

Изданный перевод второго издания книги «Неравновесная термодинамика для инженеров», несомненно, вызовет интерес всего инженерного корпуса России. В самом деле, как прикладные, так и теоретические химические науки требуют знаний о потоках, в которых существуют градиенты концентрации, температуры, потенциала и давления и протекают химические реакции. Неравновесная термодинамика рассматривает простейшие уравнения переноса (Фика, Фурье, Ома, Дарси, Ньютона) как частые случаи, составляя комплексные уравнения для потоков и сил, учитывающие наличие всех градиентов сразу.

Создаётся общая теоретическая основа для гидродинамики жидкости, диффузии, теплопереноса и кинетики химических реакций. Увеличение объёма промышленных производств, сопровождающееся повышенной диссипацией, требует создания технологий, которые производили бы меньше энтропии с тем, чтобы снизить парниковые эффекты. Именно масштаб производства энтропии, как пишется в книге, будет характеризовать качество машин и технологий. В книге содержатся методы расчёта производства энтропии для потоков тепла, заряда, вещества, объёма в промышленных процессах и различных аппаратах при наличии нескольких обобщённых сил и при наличии химических реакций.

Книга объясняет принципы, на которых основано грамотное использование энергетических ресурсов. Особое внимание уделено алюминиевому электролизёру. Книга написана выдающимися специалистами по неравновесной термодинамике, научное кредо которых связано со школой профессора Ларса Онзагера. Авторы не довольствовались согласием на издание книги. Они (проф. Кьелstrup и проф. Бедо) на конгрессах «Цветные металлы и минералы», в курсах лекций в России излагали основные принципы науки, развитые норвежскими учёными.

Книга, безусловно, будет полезной для научных работников, инженеров, аспирантов и студентов, занимающихся в области химических производств, металлургии и экологии.

Переводчики

проф. П.В. Поляков, О.А. Катцына

Об авторах



Сигне Кьелstrup – профессор физической химии с 1975 г. в Норвежском Институте науки и технологии, Тронхейм. До 2015 г. по совместительству возглавляла кафедру термодинамики необратимых процессов и устойчивых процессов в Техническом университете г. Делфта, Нидерланды. Её работы по неравновесной термодинамике касаются электрохимических ячеек, мембранных систем и минимизации производства энтропии в работающем оборудовании. Является почётным доктором Университета Северо-Восточного Китая, а также была гостевым профессором Киотского университета, Япония, Барселонского университета, Испания. Её книга по неравновесной термодинамике, написанная в соавторстве с К.С. Форландом и Т. Форландом (Wiley, 1988 и 1994, Tapir 2001), переведена на японский и китайский языки. Вместе с Диком Бедо в 2008 г. написала мировой научный бестселлер «Неравновесная термодинамика гетерогенных систем».



Дик Бедо был профессором по физической химии Университета Лейдена, Нидерланды, с 1984 г. по 2002 г., а также с 2002 г. по 2011 г. заведовал кафедрой в Норвежском университете науки и технологии, Тронхейм. Сейчас он заслуженный профессор в отставке. Бедо, совместно с Альбано и Мазуром, распространил теорию термодинамики необратимых процессов на поверхности. В контексте равновесной термодинамики работал над искривлёнными поверхностями. Бедо является членом Американского физического общества и лауреатом Медали Онзагера от Норвежского университета науки и технологии. Совместно с Яном Влигером написал книгу «Оптические свойства поверхностей» (Imperial College Press, 2002 и 2004). Совместно с Сигне Кьелstrup в 2008 г. написал мировой научный бестселлер «Неравновесная термодинамика гетерогенных систем».



Эйвинд Йоханнессен – доктор технических наук Норвежского университета науки и технологии (NTNU), Тронхейм, Норвегия, в настоящее время – исследователь норвежской энергетической компании Statoil. Его докторская диссертация по состоянию систем с минимальным производством энтропии была отмечена как лучшая докторская диссертация, защищённая в Норвежском институте науки и технологии в 2004 г.



Йоахим Гросс – профессор термодинамики и инжиниринга технических процессов Университета г. Штутгарта, Германия. Его научные интересы - молекулярная термодинамика и развитие теории жидкостей. После защиты докторской диссертации в университете Берлина четыре года работал в группе по концептуальному проектированию процессов компании BASF AG в Людвигсхафене. В 2004 г. стал доцентом Технологического университета г. Делфта в группе «Технология сепарации». В 2005 был назначен заведующим кафедрой термодинамики в том же университете, а в 2010 г. переехал в Штутгарт.

Содержание

Предисловие ко второму изданию.....	i
Предисловие к первому изданию.....	ii
Предисловие авторов к русскому изданию.....	iii
Предисловие переводчиков к русскому изданию.....	iv
Об авторах.....	v
1 Предмет.....	1
2 Почему неравновесная термодинамика?.....	5
2.1 Простые уравнения потоков.....	5
2.2 Уравнения потоков в неравновесной термодинамике.....	7
2.3 Потерянная работа на промышленном предприятии.....	10
2.4 Эффективность второго закона. Принципы разрушения эксергии.....	14
2.5 Последовательные термодинамические модели.....	16
3 Производство энтропии в одномерных транспортных процессах.....	18
3.1 Уравнения сохранения.....	19
3.2 Производство энтропии.....	21
3.3 Примеры.....	25
3.4 Система отсчёта для потоков.....	31
4 Уравнения для потоков и транспортные коэффициенты.....	34
4.1 Линейные соотношения поток-сила.....	34
4.2 Перенос тепла и массы.....	37
4.3 Перенос теплоты и заряда.....	43
4.4 Перенос массы и заряда.....	48
4.4.1 Модель подвижности.....	52
4.5 Заключительные замечания.....	53
5 Неизотермическая многокомпонентная диффузия.....	55
5.1 Изотермическая диффузия.....	55
5.1.1 Применение теоремы Пригожина.....	56
5.1.2 Диффузия в системе отсчёта от скорости растворителя.....	57
5.1.3 Уравнения Максвелла-Стефана.....	59
5.1.4 Изменение системы отсчёта.....	61
5.2 Неизотермическая диффузия.....	64
5.3 Заключительные замечания.....	67
6 Системы со сдвиговым потоком.....	68
6.1 Уравнения баланса.....	68
6.1.1 Балансы компонентов.....	69
6.1.2 Баланс моментов.....	69
6.1.3 Баланс внутренней энергии.....	69
6.2 Производство энтропии.....	70
6.3 Стационарный поток в трубе.....	76
6.4 Реактор идеального вытеснения.....	78
6.5 Коэффициенты переноса: вязкость и теплопроводность.....	78
6.6 Заключительные замечания.....	81
7 Химические реакции.....	82

7.1	Изменение энергии Гиббса химической реакции.....	83
7.2	Путь реакции	87
7.2.1	Химический потенциал.....	88
7.2.2	Производство энтропии.....	89
7.3	Уравнение скорости с термодинамической основой	89
7.4	Закон действия масс.....	91
7.5	Производство энтропии в мезоскопическом масштабе.....	92
7.6	Заключительные замечания.....	94
8	Потерянная работа при получении алюминия электролизёром	95
8.1	Алюминиевый электролизёр	95
8.2	Термодинамическая эффективность.....	97
8.3	Упрощённая модель электролизёра.....	99
8.4	Потерянная работа, связанная с переносом заряда.....	100
8.4.1	Объём электролита	101
8.4.2	Прикатодный диффузионный слой	101
8.4.3	Поверхности электродов.....	101
8.4.4	Объём анода и катода.....	102
8.5	Потерянная работа за счёт расхода избытка углерода	102
8.6	Потерянная работа, обусловленная теплопереносом через стенки.....	103
8.6.1	Теплопроводность через стенки.....	103
8.6.2	Поверхностное излучение и конвекция.....	105
8.7	Карта потерянной работы.....	105
8.8	Заключительные замечания.....	107
9	Совмещённый перенос через поверхности.....	108
9.1	Поверхность Гиббса в состоянии локального равновесия	109
9.2	Уравнения баланса	110
9.3	Производство избыточной энтропии	114
9.4	Стационарное состояние испарения и конденсации.....	118
9.5	Равновесие у электродной поверхности. Уравнение Нернста	121
9.6	Стационарные состояния электродных поверхностей. Перенапряжение	123
9.7	Заключительные замечания.....	124
10	Перенос через мембраны.....	125
10.1	Введение.....	125
10.2	Осмоз	126
10.3	Термоосмос	127
10.3.1	Производство энергии и воды	128
10.4	Электроосмос при постоянной температуре.....	129
10.4.1	Вклады от электродов	129
10.4.2	Вклады от мембраны.....	129
10.5	Перенос ионов и воды через ионнообменные мембраны	131
10.5.1	Изотермическая, изобарическая система.....	132
10.5.2	Изотермическая, неизобарическая система.....	134
10.5.3	Неизотермическая, изобарическая система.....	134
10.6	Солевая электростанция	137
10.7	Заключительные замечания.....	139
11	Состояние минимального производства энтропии	140

11.1	Изотермическое расширение идеального газа	141
11.1.1	Работа расширения	142
11.1.2	Производство энтропии	143
11.1.3	Идея оптимизации	144
11.2	Оптимальная теория управления	146
11.3	Теплообмен	149
11.3.1	Производство энтропии	151
11.3.2	Оптимальная теория управления и теплообмен	153
11.4	Реактор идеального вытеснения	156
11.4.1	Производство энтропии	157
11.4.2	Оптимальная теория управления и реакторы идеального вытеснения	160
11.4.3	Магистраль в пространстве состояний	161
11.4.4	Конструкция реактора	164
11.5	Дистилляционные колонны	166
11.5.1	Производство энтропии	167
11.5.2	Состояние минимального производства энтропии	169
11.5.3	Конструкция колонны	174
11.6	Заключительные замечания	175
Приложение А		176
A.1	Уравнения сохранения для массы, заряда, момента и энергии	176
A.1.1	Сохранение массы	176
A.1.2	Сохранение момента	178
A.1.3	Сохранение общей энергии	181
A.1.4	Сохранение кинетической энергии	181
A.1.5	Сохранение потенциальной энергии	182
A.1.6	Сохранение энергии электрического поля	182
A.1.7	Сохранение внутренней энергии	182
A.1.8	Баланс энтропии	183
A.2	Парциальные молярные термодинамические свойства	186
A.3	Химический потенциал и состояние его отсчёта	188
A.3.1	Уравнение состояния как основа	189
A.3.2	Избыточная энергия Гиббса как основа	190
A.3.3	Закон Генри как основа	191
A.4	Химические движущие силы и константы равновесия	191
A.4.1	Идеальный газ как состояние сравнения	192
A.4.2	Чистая жидкость как состояние сравнения	193
A.5	Минимизация общего производства энтропии для процесса расширения из K -шагов	194
A.6	Работа, производимая теплообменником	196
A.7	Теоремы о равномерном распределении	198
Библиография		204
Список символов		214

Глава 1

Предмет

Цель этой книги – изложить сущность неравновесной термодинамики и ее использование для инженеров. Дисциплина возникла в 1931 году и развивалась в 1940-х-1950-х гг., изучая транспорт в гомогенных фазах. Применения теории сейчас увеличиваются, некоторые перспективы этих применений приводятся после краткого введения.

Неравновесная термодинамика описывает транспортные процессы в системах, которые не находятся в состоянии полного равновесия. Область исследований явилась результатом усилий многих учёных, направленных на то, чтобы найти более точные формулировки второго закона термодинамики. Наука началась уже в 1856 году с изучения Томсоном термоэлектричества [1]. Онзагер, однако, позиционируется как основоположник этой науки благодаря своим работам, опубликованным в 1931 г. [2], [3], а также [4], потому что они опередили исследования Томсона, Больцмана, Нернста, Дюгема, Джомана и Эйнштейна в том, что касается систематического подхода. За свою работу Онзагер получил Нобелевскую премию по химии в 1968 г.

Второй закон был сформулирован в терминах производства энтропии σ . В формулировке Онзагера, производство энтропии определяется суммой произведений так называемых обобщённых потоков J_i и сил X_i в системе. Второй закон тогда имеет вид

$$\sigma = \sum_i J_i X_i \geq 0, \quad (1.1)$$

где σ больше или равно нулю. Близкий к равновесию каждый поток является линейной комбинацией всех сил,

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (1.2)$$

причём используются соотношения взаимности

$$L_{ji} = L_{ij}. \quad (1.3)$$

Эти соотношения носят имя Онзагера. Чтобы использовать теорию, следует идентифицировать полный набор экстенсивных независимых переменных α_j . Результирующими сопряжёнными потоками и силами являются $J_i = d\alpha_i/dt$ и $X_i = (\partial S/\partial \alpha_i)_{\alpha_{j \neq i}}$ соответственно. Здесь t – время, а S – энтропия системы. Три вышеприведённых уравнения содержат всю необходимую информацию по неравновесному поведению системы.

Следуя Онзагеру, последовательная теория неравновесных процессов в непрерывных системах была развита в 1940-х гг. Мейкснером [5][6], [7], [8] и Пригожиным

[9]. Они рассчитали производство энтропии для большого числа физических явлений. Пригожин получил Нобелевскую премию за свою работу по диссипативным структурам в системах, которые не находятся в равновесии, в 1977 году, а Митчелл – годом позже за своё применение концепции движущих сил в транспортных процессах в биологии [10].

Наиболее общее описание неравновесной термодинамики содержится в монографии де Грота и Мазура [11], опубликованной в 1962 г. и переизданной в 1985 г. [12]. Переиздана также книга Хаазе [13], см. [14]. Эта книга содержит много результатов по электрохимическим системам и системам с температурными градиентами. Качальский и Каррен разработали теорию переноса в мембранах и биофизических системах [15]. Их анализ был продолжен Капланом и Эссигом [16], а позднее – Демирелем [17]. Форланд с сотрудниками представили различные применения науки в электрохимии и биологии и обсудили проблему вспучивания при вымораживании [18][19]. Их книги представили теорию методом, наиболее подходящим для химиков. Новые книги по равновесной и статистической термодинамике часто включают главы по неравновесной термодинамике, см. [20]. В 1998 г. Кондепуди и Пригожин [21] представили обобщённый подход по основам равновесной и неравновесной термодинамики. Чжу и другие [22][22] опубликовали второе издание их книги по неравновесной термодинамике, а Эттингер дал неравновесное описание нелинейных режимов [23][23].

Неравновесная термодинамика непрерывно прилагается к новым объектам. Фиттс дал первое представление о вязких режимах [24]. Куйкен [25] описал наиболее общий подход к многокомпонентной диффузии и реологии коллоидных систем. Руби и сотрудники [26], [27][28] использовали внутренние молекулярные степени свободы для объяснения развития внутри системы. Сейчас мы способны обсуждать закон действующих масс [29] для химических реакций в рамках неравновесной термодинамики [12] и будем это делать в Главе 7. Бедо и Мазур [30] расширили теорию, обсудив квантовые механические системы. Кьелstrup и Бедо [31] написали книгу, обсуждающую транспорт внутри и вдоль поверхности. Все эти усилия расширили область применения теории.

Химическая и механические инженерные науки нуждаются в теориях транспорта в системах с градиентами давления, концентрации, температуры, см. Денбиг [32], [33]. В изотропных системах не имеется связи между тензорными (вязкими) и векторными (диффузионными) явлениями, так что два класса явлений следует обычно рассматривать отдельно [12]. В Главах 4-7 мы сконцентрируемся на изотропных системах.

Простые векторные транспортные законы долго устраивали инженеров, но сейчас наблюдается повышение усилий для того, чтобы их уточнить. Необходимость более точных уравнений для потоков в моделировании [34] увеличивает потребность в использовании неравновесной термодинамики. Книги Тейлора и Кришна [34], Касслера [35] и Демиреля [17], которые представляют формулировки уравнений Максвелла-Стефана для потоков, являются в этом смысле очень важными. Кришна и Весселинг [36] и Куйкен [25] показали, что коэффициенты в уравнениях Максвелла-Стефана относительно правильны при анализе большого количества экспериментальных данных.

Неравновесная термодинамика необходима для точного описания всех систем, которые обмениваются теплом, массой и зарядами. Частое допущение состоит в том,

что существует непрерывность интенсивных переменных на межфазной границе. В Главах 9 и 10 мы покажем, как это предположение может быть устранено, если принять во внимание межфазное сопротивление.

У инженеров в области механики и химии имеется постоянная необходимость описывать и конструировать системы, которые затрачивают меньше работы [37][38], [39]. Источники энергии органического происхождения по мере расходования одновременно ведут к выбросам, которые могут вредить окружающей среде. Лучшее и более эффективное использование энергетических ресурсов является поэтому весьма важным. В настоящее время недостаточно только оптимизировать эффективность первого закона термодинамики. Второй закон должен быть также принят во внимание. Величина производства энтропии σ может быть использована в технических процессах как мера их эффективности. Благодаря неравновесной термодинамике можно разработать методы улучшения эффективности работы второго закона. Одной из целей этой книги является освещение таких методов, см. Главу 11.

Промышленные производства в не столь далеком будущем будут обязаны сообщать не только о выбросах CO_2 , но также о ежегодной потере эксергии или производстве энтропии. Европейское научное общество предложило ввести нормативы по потере эксергии¹. Инжиниринговые компании предпринимают первые попытки двигаться в этом направлении путем включения расчетов эксергии в программы моделирования процессов. Общественный сектор может усилить давление в этом направлении, давая выгоду тем, кто ограничивает собственное производство энтропии. Инженерное сообщество в целом может далее разработать инструментарий для завершения процесса. В этом смысле существенны усилия в различных областях, например, в теории управления [40].

Неравновесная термодинамика является единственной теорией, которая может быть использована, чтобы детально оценить эффективность использования второго закона термодинамики или эффективность использования ценных ресурсов. Заключительная глава (Глава 11) предлагает правила энергосберегающих конструкций в инженерной практике.

В Главе 2 мы приводим *характеристики неравновесной термодинамики* и объясняем, почему она является столь важной. Мы напомним, как производство энтропии на промышленном предприятии связано с потеряннй работой. В Главе 3 мы показываем, как найти производство энтропии для систем с диффузией, электропроводностью и химическими реакциями. Выводы следуют работам де Грота и Мазура [12], а также Форланд и др. [19]. Глава 4 представляет пример уравнений потоков для совмещённых транспорта тепла, массы и заряда. Глава 6 имеет дело со сдвиговым потоком, а Глава 7 – с химическими реакциями. Приводятся примеры показа того, как взаимосвязаны различные процессы. В Главе 8 мы оцениваем потеряннй работу в промышленном процессе, а именно при производстве алюминия электролизом по методу Эру-Холла. Производство энтропии при переносе зарядов и при переносе тепла в обоих случаях является достаточно большим. Главы 9 и 10 описывают, как обращаться с транспортными межфазными процессами. Примеры взяты из фазовых переходов и мембранного транспорта. Это существенно в технологиях сепарации. Наконец, в Главе

¹Экспертный документ Комитета по физике, химии и математике, октябрь 2015, D/2015/13.324/6.

11 мы опишем метод минимизации производства энтропии в технологическом оборудовании. Метод детально описывается для случая расширения идеального газа и энергоэффективного теплообмена в химических реакторах, а также в дистилляционных колоннах.

Глава 2

Почему неравновесная термодинамика?

Эта глава более детально объясняет, что представляет из себя неравновесная термодинамика и как она используется в инженерной практике.

Большинство обычных промышленных и живых систем – это те, которые переносят тепло, массу, заряд или объём в присутствии или в отсутствие химических реакций. Промышленная практика, электрохимическая промышленность, биологические системы, а также лабораторные эксперименты – всё это примеры систем, которые находятся в неравновесном состоянии. Равновесной термодинамики недостаточно для их описания. Существует шесть главных оснований, почему мы нуждаемся в теории неравновесной термодинамики [12][13][19][31].

Эта теория:

- даёт точное описание взаимосвязанных процессов;
- даёт систематическую базу для описания всех транспортных процессов;
- может быть использована для постановки экспериментов;
- количественно описывает производство энтропии, потерю работы и разрушаемую эксергию;
- определяет баланс энтропии для использования в термодинамическом моделировании;
- может быть использована для оптимизации эффективного использования энергии.

Эти утверждения будут кратко проиллюстрированы в Главе 2 и – более детально – в других частях книги. Конструируемые системы, которые диссипируют меньше эксергии, становятся всё более важными [38]. В конце этой главы мы приводим соотношение между производством энтропии и потерянной работой (или эксергией) на промышленном предприятии.

2.1 Простые уравнения потоков

Точные уравнения для потоков востребованы в инжиниринге. Чтобы увидеть непосредственно, какой вклад неравновесная термодинамика может внести в моделирование реальных систем, мы сравним простые уравнения потоков с уравнениями потоков, даваемых неравновесной термодинамикой.

Простейшие описания тепло- и массопереноса, процессов переноса заряда и транспорта объёмов описываются уравнениями Фурье, Фика, Ома, Дарси и Ньютона. Закон Фурье даёт связь измеряемого теплового потока с градиентом температуры:

$$J'_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (2.1)$$

где λ – теплопроводность, T – абсолютная температура и x – направление потока¹. Закон Фика рассчитывает массовый поток одного из компонентов в зависимости от градиента его молярной концентрации c :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (2.2)$$

где D – коэффициент диффузии. Закон Ома даёт зависимость электрического тока от градиента электрического потенциала:

$$j = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (2.3)$$

где κ – электропроводность, а ϕ – электрический потенциал. Закон Дарси утверждает, что объёмный поток J_v в трубке пропорционален градиенту давления $\partial p / \partial x$ и связан с коэффициентом L_p :

$$J_v = -L_p \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (2.4)$$

И, наконец, ламинарный поток в направлении x при скорости $\mathbf{v} = (v_x, 0, 0)$ и зависимости скорости $v_x = v_x(y)$ подчиняется закону Ньютона для вязкого трения:

$$\Pi_{xy} = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial y}, \quad (2.5)$$

где Π_{xy} – xy -элемент тензора вязкого давления Π , а коэффициент пропорциональности η является сдвиговой вязкостью.

Все потоки в уравнениях (2.1)-(2.5) вызваны одним градиентом (одной движущей силой), см. следующий раздел. Закон Фика, например, утверждает, что отсутствует поток массы, если нет градиента концентрации. Мы знаем из экспериментов, что температурный градиент и градиент электрического потенциала также могут вызывать потоки масс. Чтобы пренебречь этими эффектами, нужно иметь серьёзные доказательства. Если говорить о поверхностях, такие предположения могут вступать в противоречие даже с законами термодинамики [31], [41].

Неравновесная термодинамика обобщает уравнения (2.1)-(2.5) путём учёта всех движущих сил. Теория даёт общую базу для всех простых транспортных уравнений и показывает, как они вместе связаны. Этой основой является второй закон термодинамики в той форме, как он приведён в уравнениях (1.1)-(1.3). Это значит, что гидродинамика вязкой жидкости, теория диффузии, теплопроводность и химические реакции все имеют общую систематическую основу [12]. Одна из целей данной книги –

¹ Следуя ИЮПАК, векторы и тензоры печатаются жирным шрифтом. В простых случаях в этой и некоторых последующих главах силы и потоки направлены только по оси x . Соответствующие уравнения применимы только к этим компонентам, которые уже не печатаются жирным шрифтом. Частные производные $\partial/\partial x$ используются в том случае, если дифференцируемые переменные могут зависеть от времени.

привести эту основу.

Упражнение 2.1.1 В стационарном состоянии отсутствует накопление внутренней энергии, массы или заряда. Это означает, что потоки тепла, массы и заряда независимы от положения. Производные по оси x в вышеприведённых уравнениях равны нулю. Из первого уравнения имеем:

$$\frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} = 0. \quad (2.6)$$

Уравнения, подобные этим, могут быть использованы для расчёта температур, концентраций, электрических потенциалов и давлений как функций положения в том случае, когда их величины на границах системы, а также λ , D , κ , L_p и η известны².

Рассчитаем температуру как функцию положения между двумя стенками, находящимися на расстоянии 10 см. Стенки поддерживаются при постоянных температурах 5 и 25°C соответственно. Предположим, что теплопроводность постоянна.

Решение: В соответствии с уравнением (2.6), $d^2T/dx^2 = 0$. Общим решением этого уравнения является $T(x) = a + bx$. Постоянные a и b следуют из граничных условий. Мы имеем $T(0) = 278$ К и $T(10) = 298$ К. Отсюда следует, что $T(x) = (278 + 2x/\text{см})$ К.

2.2 Уравнения потоков в неравновесной термодинамике

Много природных и антропогенных процессов описываются простыми уравнениями, приведёнными выше, совершенно неадекватно. Имеются, например, всегда большие потоки массы и тепла, которые наблюдаются при переносе зарядов в батареях и электролизёрах. Результирующие локальные охлаждения в электролизёрах могут вести к нежелательным замерзаниям электролита. Электрическая энергия часто используется для транспортировки масс в биологических системах. Большие температурные градиенты у космических кораблей используются, чтобы доставлять электрическую энергию к этим кораблям. Разница в концентрациях соли между речной и океанской водой может быть использована для генерации электрической энергии. Чистая вода может быть получена из солёной путём наложения градиентов давления. В этих более или менее случайно выбранных примерах требуется знание транспортных уравнений, описывающих совмещение различных потоков. В этом случае уравнения потоков (2.1)-(2.5) оказываются слишком простыми (неадекватными).

Неравновесная термодинамика определяет наличие связи между потоками. Связь означает, что транспорт массы будет иметь место в системах не только тогда, когда градиент химического потенциала отличен от нуля, но и в том случае, когда

² Поскольку переменные теперь зависят только от x , мы используем в дифференциалах только римские «d».

имеются градиенты температуры и/или электрического потенциала. Взаимосвязь между потоками точно описывается явлениями, упомянутыми выше. Правила взаимосвязи зависят от свойств системы.

Гомогенные системы

В гомогенной (объёмной) системе с переносом тепла, массы и электрического заряда, как мы узнаем из Глав 3 и 4, линейные соотношения для потоков тепла, массы и заряда в уравнениях (2.1)-(2.3) принимают форму

$$J'_q = L_{qq} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{q\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_T}{\partial x} \right) + L_{q\phi} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (2.7)$$

$$J = L_{\mu q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{\mu\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_T}{\partial x} \right) + L_{\mu\phi} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (2.8)$$

$$j = L_{\phi q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{\phi\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_T}{\partial x} \right) + L_{\phi\phi} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right). \quad (2.9)$$

Транспортные силы, связанные с потоками J'_q , J и j , являются: термической силой $\partial(1/T)/\partial x$, химической силой $[-(1/T)(\partial\mu_T/\partial x)]$ и электрической силой $[-(1/T)(d\phi/dx)]$, соответственно. Значок T при химическом потенциале, μ_T , указывает, что производную следует брать при постоянной температуре. Мы вернёмся к этому моменту в разделе 3.2.

Тензоры одного ранга взаимодействуют с помощью коэффициентов « L ». Это – так называемые феноменологические коэффициенты или коэффициенты Онзагера. Они должны быть измерены. Коэффициенты Онзагера на диагонали матрицы могут быть связаны с λ , D и κ . Они называются *главными коэффициентами*. L -коэффициенты вне диагонали описывают взаимосвязь между потоками. Они называются поэтому *коэффициентами взаимности*. Другое обычное их название – *поперёкные коэффициенты*. По Онзагеру, мы имеем три соотношения взаимности, или *соотношения Онзагера*, для коэффициентов взаимности:

$$L_{q\mu} = L_{\mu q}, \quad L_{q\phi} = L_{\phi q}, \quad L_{\phi\mu} = L_{\mu\phi}. \quad (2.10)$$

Соотношения Онзагера упрощают систему. Они сокращают число независимых коэффициентов с девяти до шести. Коэффициенты взаимности в некоторых случаях малы, но в других – достаточно велики. Мы далее увидим, что большие коэффициенты взаимности ведут к малому производству энтропии. Если трудно измерить коэффициент L_{ij} , то мы можем измерить коэффициент L_{ji} . Измерение обоих коэффициентов даёт хорошую проверку надёжности.

В Главе 4 мы увидим, как записывать уравнения, подобные приведённым выше, используя производство энтропии, которое выведем в Главе 3. Упражнение 2.2.1 показывает, как неравновесная термодинамика может быть полезна для интерпретации экспериментов.

Главы 6 и 7 вводят потоки, которые являются тензорными или скалярными. Они

не могут быть связаны с векторными потоками.

Гетерогенные системы. Системы с внутренними переменными

В Главах 9 и 10 мы покажем, как потоки и сопряжённые силы могут быть найдены также в гетерогенных системах, если система состоит из гомогенных подсистем, разделённых поверхностями [31]. Появляется сила, как дискретная, пересекающая поверхность. Коэффициенты взаимности относятся ко всей поверхности или всему слою. Скалярная компонента векторного потока в поверхность может связываться с химической реакцией.

Возможно также использовать внутренние переменные и записывать уравнения для потоков в мезошкале. Это необходимо для химических реакций, чтобы описывать результаты экспериментов, см. Главу 7. Уравнение для потока в этом случае сильно нелинейно для движущей силы. Эти подходы в неравновесной термодинамике являются относительно новыми.

Упражнение 2.2.1 Найдите электрический ток в терминах независимого от времени и постоянного электрического поля $E = -d\phi/dx$, используя уравнения (2.7)-(2.9), в системе, где не имеется транспорта тепла и масс, $J'_q = 0$, $J = 0$.

Решение: из уравнений (2.7) и (2.8) следует, что

$$\frac{L_{qq}}{T} \frac{dT}{dx} + L_{q\mu} \frac{d\mu_T}{dx} = L_{q\phi} E \quad \text{и} \quad \frac{L_{\mu q}}{T} \frac{dT}{dx} + L_{\mu\mu} \frac{d\mu_T}{dx} = L_{\mu\phi} E.$$

Решая эти уравнения с использованием соотношений Онзагера, находим

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} = \frac{L_{q\phi} L_{\mu\mu} - L_{\mu\phi} L_{q\mu}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} E \quad \text{и} \quad \frac{d\mu_T}{dx} = \frac{L_{qq} L_{\mu\phi} - L_{\mu q} L_{q\phi}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} E.$$

Подставляя в уравнение (2.9), получим

$$j = \frac{E}{T} \left[L_{\phi\phi} - L_{\phi q} \frac{L_{q\phi} L_{\mu\mu} - L_{\mu\phi} L_{q\mu}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} - L_{\phi\mu} \frac{L_{qq} L_{\mu\phi} - L_{\mu q} L_{q\phi}}{L_{qq} L_{\mu\mu} - L_{q\mu}^2} \right].$$

Упражнение показывает, что электропроводность, которая обычно измеряется, как отношение измеренных величин j и E , не даётся только соотношением $L_{\phi\phi}/T$, как можно подумать, рассматривая уравнение (2.9). Коэффициенты взаимности ведут к температурным градиентам и градиентам химического потенциала, которые влияют на электрический ток. Измеренная электропроводность является комбинацией проводимости чисто гомогенного проводника, находимого при нулевых градиентах химического потенциала и температуры, минус дополнительные члены. Комбинация коэффициентов является *эффективной* проводимостью, или проводимостью в стационарном состоянии.

2.3 Потерянная работа на промышленном предприятии

Здесь мы увидим, почему анализ второго закона важен для промышленных процессов. Промышленное предприятие является системой, в которой материалы подвергаются превращениям. Материалы поступают на завод и покидают его в условиях окружающей среды, как показано на Рисунке 2.1.

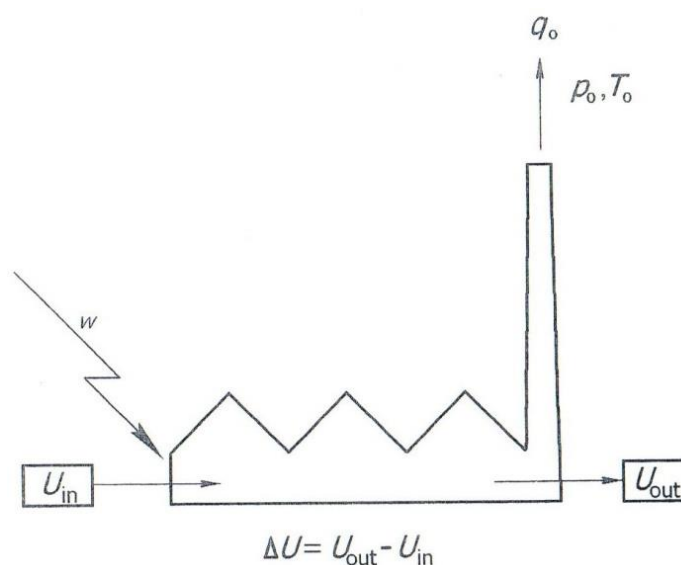


Рисунок 2.1 – Схематическая иллюстрация термодинамических переменных, которые существенны для нахождения потерянной работы на промышленном предприятии.

Окружающая среда – хорошее состояние сравнения для термодинамического анализа. Она имеет постоянное давление, p_0 (1 бар) и постоянную температуру, T_0 (например, 298 К). Мы рассматриваем изменения, которые имеют место в течение временного интервала Δt . Первый закон термодинамики даёт изменения во внутренней энергии процесса $\Delta U = U_{\text{out}} - U_{\text{in}}$:

$$\Delta U = q - p_0 \Delta V + w. \quad (2.11)$$

Здесь q – теплота, доставляемая к материалам. Общая работа, доставляемая в систему, делится на две части: часть $-p_0 \Delta V$ – работа, совершаемая над системой при увеличении её объёма, ΔV , т.е. изменения объёма против давления окружающей среды, p_0 , и w – дополнительная работа, совершаемая над материалами.

Рассмотрим сначала процессы, для которых необходима работа, так что $w > 0$. Минимальная работа, необходимая для осуществления процесса, определяется как самое маленькое количество энергии, которое должно быть отдано, когда в заключение процесса единственными частями, которые подверглись каким бы то ни было изменениям, оказываются материалы процесса и окружающая среда [32]. Чтобы видеть, что это так и есть, мы сначала заменим q на тепло, доставляемое в окружающую среду, $q_0 = -q$:

$$\Delta U = -q_0 - p_0\Delta V + w. \quad (2.12)$$

В классической формулировке второго закона имеем

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0, \quad (2.13)$$

где ΔS – изменение энтропии в обрабатываемых материалах и ΔS_0 – изменение энтропии в окружающей среде. Общее изменение энтропии положительно. Для полностью обратимых процессов сумма изменения энтропии в уравнении (2.13) равна нулю. Для необратимых процессов сумма может быть использована для определения общего производства энтропии dS_{irr}/dt во временном интервале Δt , так что

$$\left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)\Delta t \equiv \Delta S + \Delta S_0. \quad (2.14)$$

Предполагая всегда, что окружающая среда ведёт себя обратимо, изменение энтропии в окружающей среде составит $\Delta S_0 = q_0/T_0$. Подставляя q_0 в выражение для производства энтропии и комбинируя результат с первым законом термодинамики, получим

$$w = T_0 \left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)\Delta t + \Delta U + p_0\Delta V - T_0\Delta S. \quad (2.15)$$

Левая часть этого уравнения представляет собой работу, которую нужно приложить для завершения процесса с данным значением производства энтропии (dS_{irr}/dt). Поскольку $(dS_{irr}/dt) \geq 0$, минимально требуемая работа составит

$$w_{ideal} = \Delta U + p_0\Delta V - T_0\Delta S \equiv E. \quad (2.16)$$

Это – работа, требуемая при осуществлении полностью обратимого процесса. Уравнение определяет эксергию, E , материала [38], [42][43]. Эксергия окружающей среды при p_0, T_0 (состояние отсчёта) равна нулю. Мы видим, что эксергический анализ использует классическую формулировку второго закона. Он рассчитывает идеальную работу и потерю работы (см. ниже) из значений на границах системы. Другим словом для эксергии является наличие (availability) [44]. Эксергия может быть использована как мера редкости минералов [43].

Для процессов, которые производят работу, w и w_{ideal} являются отрицательными, как определено выше. Соответственно, знаки $\Delta U, \Delta V$ и ΔS являются таковыми, что система может производить работу. Идеальная работа w_{ideal} является (со знаком «минус») максимальной работой, которая может быть получена в интервале времени Δt . Это – работа, осуществляемая системой, если процесс полностью обратим. Сравнивая уравнения (2.15) и (2.16), мы видим, что $T_0(dS_{irr}/dt)\Delta t$ является дополнительным количеством работы, которая должна быть использована в реальном процессе, по сравнению с работой идеального или обратимого процесса, т.е. $T_0(dS_{irr}/dt)\Delta t$ является так называемой некомпенсированной теплотой Клаузиуса. При сравнении уравнений

(2.15) и (2.16) мы видим, что $T_0(dS_{irr}/dt)\Delta t$ является работой, которая теряется в действительном процессе, по сравнению с действительной или полезной работой, которая может быть произведена в обратимом процессе. Таким образом, потерянная работа по отношению к окружающей среде составит:

$$w_{lost} = w - w_{ideal} = T_0 \left(\frac{dS_{irr}}{dt} \right) \Delta t. \quad (2.17)$$

Это уравнение является формулой теоремы Гуи-Стодола [45]. Уравнения (2.16), (2.17) являются центральными в этой области, которая носит название «анализ эксергии». При анализе эксергии потерянная работа или разрушаемая эксергия рассчитывается из знания w и w_{ideal} по уравнению (2.17).

В неравновесной термодинамике мы можем рассчитывать потерянную работу интегрированием локального производства энтропии σ по объему системы

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = \int \sigma dV. \quad (2.18)$$

Потерянная работа даётся уравнением

$$w_{lost} = T_0 \frac{dS_{irr}}{dt} = T_0 \int \sigma dV. \quad (2.19)$$

Неравновесная термодинамика обеспечивает точное выражение для σ в уравнении (1.1) из уравнения (1.2). В этом случае имеются два пути найти dS_{irr}/dt : из анализа эксергии и из неравновесной термодинамики.

Локальное решение для dS_{irr}/dt в терминах потоков, сил и σ находится за пределами анализа эксергии, где проводится баланс относительно окружения процесса. Точное выражение для σ может быть использовано, чтобы понять причину производства энтропии или потерянной работы. В стационарном состоянии производство энтропии в элементе объёма равно потоку энтропии в окружающую элемент среду, см. раздел 2.5 и Главу 3, уравнение (3.1). В Главе 11 мы покажем, как локальное определение необратимостей путём минимизации производства энтропии может быть использовано для оптимизации процессов на промышленных установках.

Упражнение 2.3.1 Цилиндр машины внутреннего сгорания содержит 600 см^3 воздуха при давлении 10 бар и температуре 1200 K, как раз перед открытием выхлопного клапана (перед стартом расширения). Определить максимальную имеющуюся работу (эксергию) воздуха в предположении, что воздух является идеальным газом. Молярный вес воздуха $M_{air} = 28 \text{ г/моль}$. Температура и давление в окружающей среде равны: $T_0 = 300 \text{ K}$, $p_0 = 1 \text{ бар}$.

Решение: Максимально доступная работа в расчёте на кг газа составит

$$|w_{ideal}| = u(T, p) - u(T_0, p_0) + p_0[v(T, p) - v(T_0, p_0)] - T_0[s(T, p) - s(T_0, p_0)],$$

где индекс 0 относится к значениям внутренней энергии, удельного объёма и энтропии воздуха в машине при температуре и давлении окружающей среды. Термодинамические функции табулированы, см. напр. Моран и Шапиро [46]

$$u(T, p) - u(T_0, p_0) = 719,3 \text{ кДж/кг},$$

$$T_0[s(T, p) - s(T_0, p_0)] = T_0 \left[s(T, p) - s(T_0, p_0) + \frac{R}{M_{\text{air}}} \ln \frac{p_0}{p} \right] = 237,9 \text{ кДж/кг},$$

$$p_0[v(T, p) - v(T_0, p_0)] = \frac{R}{M_{\text{air}}} \left(\frac{T}{p} - \frac{T_0}{p_0} \right) = -53,5 \text{ кДж/кг}.$$

Результатом является

$$|w_{\text{ideal}}| = 427,9 \text{ кДж/кг}$$

для максимально возможной работы. Большая часть этой работы обычно не может быть преобразована в полезную работу. Потерянная работа часто существенна в процессах с химическими реакциями, см. Главу 7.

Упражнение 2.3.2 *Горячий резервуар имеет независимую от температуры теплоёмкость при постоянном объёме C_V . Температура окружающей среды составляет $T_0 = 300 \text{ К}$. Определить максимально возможную работу (эксергию) горячего резервуара, когда он имеет температуры $T = 400, 4000$ и 40000 К . Объём резервуара постоянен, $V = V_0$.*

Решение: Максимально возможная работа составляет

$$|w_{\text{ideal}}| = U(T, V_0) - U(T_0, V_0) - T_0[S(T, V_0) - S(T_0, V_0)].$$

Отсюда имеем:

$$U(T, V_0) - U(T_0, V_0) = C_V[(T - T_0)]$$

и

$$S(T, V_0) - S(T_0, V_0) = C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right).$$

В результате получим для максимально возможной работы:

$$|w_{\text{ideal}}| = C_V \left[(T - T_0) - T_0 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right].$$

Вводя $T = 400, 4000$ и 40000 К и $T_0 = 300 \text{ К}$, получим соответственно $|w_{\text{ideal}}| = 13,7 \text{ К } C_V$, $2923 \text{ К } C_V$ и $38232 \text{ К } C_V$, где C_V имеет размерность Дж/К. Энтропийный вклад становится пренебрежимо малым, когда $(T - T_0) \gg T_0$. Относительный вклад энтропии в

идеальную работу тем больше, чем меньше температура. Мы можем, таким образом, ожидать больших потерь работы при температурах в районе T_0 .

Упражнение 2.3.3 *Рассчитать доступную работу при смешении 1 моля воды с избытком морской воды. Содержание H_2O в морской воде $54,9$ кмоль/ m^3 , а в чистой воде – $55,6$ кмоль/ m^3 . Температура – 300 К.*

Решение: В морской воде имеем n_s молей соли, растворённой в n_w молях воды. Парциальные молярные энтропии соли и воды в морской воде равны соответственно S_s и S_w . Тогда общая энтропия морской воды составит

$$S_{sea} = n_s S_s + n_w S_w.$$

В чистой воде парциальная молярная энтропия равна S_w^o . Общая энтропия чистой воды и морской воды перед смешением:

$$S_{before} = n_s S_s + n_w S_w + 1 \cdot S_w^o.$$

Мы имеем избыток морской воды, поэтому можем допустить, что парциальная молярная энтропия соли и воды не меняется при добавлении только одного моля H_2O . Тогда общая энтропия после смешения составит:

$$S_{after} = n_s S_s + (n_w + 1) S_w.$$

Энтропия смешения составляет

$$\Delta S_{mix} = S_{after} - S_{before} = S_w - S_w^o.$$

Для идеальной смеси парциальная молярная энтропия воды равна:

$$S_w = S_w^o - R \ln x_w.$$

Здесь x_w – молярная доля воды в морской воде. Её молярная доля составит $54,9/55,6 = 0,987$. Тогда имеем

$$\begin{aligned} \Delta S_{mix} &= -R \ln x_w = 0,105 \text{ Дж/моль}, \\ \Delta G_{mix} &= -T \Delta S_{mix} = -32 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Доступная работа процесса составит 32 Дж/моль чистой воды (см. раздел 10.5).

2.4 Эффективность второго закона. Принципы разрушения эксергии

В процессе, потребляющем работу $w > w_{ideal}$, см. раздел 2.3. Эффективность второго закона составит

$$\eta_{II} \equiv \frac{w_{ideal}}{w} = 1 - \frac{w_{lost}}{w}. \quad (2.20)$$

Эта эффективность называется также термодинамической или эксергической эффективностью. Она включает w_{lost} . В процессе, совершающем работу, $w < w_{ideal}$, и

$$\eta_{II} \equiv \frac{|w|}{|w_{ideal}|} = 1 - \frac{|w_{lost}|}{|w_{ideal}|}. \quad (2.21)$$

Коэффициент разрушения эксергии составляет $\xi \equiv 1 - \eta_{II}$. Величина η_{II} в процессах, потребляющих или производящих работу (эксергию), имеет значения, которые меняются от нуля до единицы. Идеальная обратимая машина имеет $\eta_{II} = 1$, тогда как реальная машина имеет эффективность намного меньше единицы. Топливный элемент, который считается достаточно эффективным, имеет обычно $\eta_{II} = 0,6$. Эффективность относится к недостижимому обратимому пределу. Альтернативный практический предел предложен в разделе 11.2, где рассмотрено состояние с минимальным производством энтропии [47].

Цикл Карно сыграл важную роль в определении энтропии по Клаузиусу. Процесс начинается с объёмом газа при давлении p_A и температуре T_h . Система в контакте с горячим тепловым резервуаром при температуре T_h расширяется изотермически до давления p_B . Затем она расширяется адиабатически ($q_{BC} = 0$) с охлаждением до температуры T_c (температуры холодильника). Давление при этом меняется до величины p_C . Следующей стадией является сжатие системы в контакте с холодным резервуаром при постоянной температуре до давления p_D . Наконец, система сжимается адиабатически ($q_{DA} = 0$) до исходного давления p_A и температуры T_h . Система возвратилась, таким образом, в своё исходное состояние, но количество тепла q_{AB} , которое взято из горячего источника, превратилось в работу w_{ideal} и теплоту $|q_{CD}|$, добавленную к холодильнику. В обратимом цикле процесса Карно производство энтропии равно нулю и эффективность второго закона равна единице. Машины Стирлинга являются примерами почти обратимых машин.

Эффективность первого закона [48] для процесса, производящего работу, определяется как:

$$\eta_I = \frac{w}{q}, \quad (2.22)$$

где q – теплота, добавленная к процессу. Для процесса Карно эта эффективность зависит только от температур двух резервуаров

$$\eta_I \equiv \frac{w_{ideal}}{q_{AB}} = \frac{q_{AB} + q_{CD}}{q_{AB}} = \frac{T_h - T_c}{T_h}, \quad (2.23)$$

где T_h и T_c – температуры горячего и холодного резервуаров соответственно. Эффективность первого закона только тогда приближается к единице, если $T_h \gg T_c$. В процессах горения теплота, необходимая для совершения работы, – это энтальпия

реакции, при этом $q = \Delta_r H$ и $w = \eta_I \Delta_r H$. Это соотношение не является мерой того, как хорошо работает машина в терминах трения или других потерь. Такая информация может быть получена только анализом эффективности второго закона, который измеряет, как далеко работа системы «отстоит» от равновесной. Различие между η_I и η_{II} показано для завода, производящего алюминий, см. Главу 8.

Представляется более важным, чем η_{II} , найти все составляющие dS_{irr}/dt . Если мы умножим это выражение на температуру окружающей среды, то получим эксергию, уничтоженную процессом (или «след» разрушенной эксергии). Другое название – потерянная работа. Вклады дают информацию о возможностях и улучшениях процесса, как объяснено в Главе 8 и последней главе по минимизации производства энтропии. Введение, описывающее «след» уничтоженной эксергии, предложено Наукой Европы³.

Упражнение 2.4.1 *Энергетическое предприятие, использующее солевой раствор, производит электроэнергию за счёт смешения морской и речной воды до консистенции солоноватой воды при давлении один бар и температуре $\sim T_0 = 300$ К. Одним из путей для производства энергии является обратимый электролиз, см. Рисунке 10.3. Обсудим эффективность второго закона на примере этого предприятия.*

Решение: Идеальная электрическая работа, получаемая с помощью электрохимической ячейки, даётся уравнением Нернста $w_{\text{ideal}} = FE = -\Delta G$ [48]. Здесь ΔG – разность энергии Гиббса для процесса смешения, E – разность потенциалов и F – постоянная Фарадея. Мы будем относить работу к одному Фарадею переносимых электронов. Ячейка производит в действительности меньшее напряжение E' , благодаря наличию омического сопротивления и концентрационной поляризации внутри ячейки. Разность между E и E' является мерой потерянной работы. Эффективность второго закона составляет

$$\eta_{II} = \frac{E'}{E}.$$

Энтальпия смешения ΔH пренебрежимо мала для процесса смешения. Отношение $-\Delta G/\Delta H$, полученное из η_I , ввиду этого, очевидно, не является хорошей мерой характеристики предприятия.

2.5 Последовательные термодинамические модели

Термодинамическая модель – это система термодинамических и других соотношений (уравнение состояния, переменные системы и т.д., а также уравнения поток-сила), которые необходимо решить, чтобы получить уравнения баланса (сохранения) системы. Общие уравнения баланса приведены в Приложении А.1.

Неравновесная термодинамика открывает возможности проверки модели на

³ Экспертный документ, изданный в октябре 2015 г. Комитетом по физике, химии и математике Науки Европы, D/2015/13.324/6.

непротиворечивость. Мы упомянули о первом опыте в разделе 2.2. Могут быть сделаны два независимых эксперимента, чтобы найти коэффициенты L_{ij} и L_{ji} . По Онзагеру, они должны быть одинаковыми.

Второй возможностью является использование баланса энтропии для оценки непротиворечивости термодинамической модели. Локальное производство энтропии может быть рассчитано из уравнения (1.1) с использованием уравнений потоков (уравнение (1.2)) или альтернативным способом, из баланса энтропии (уравнение (2.25)). Путём интегрирования локального производства энтропии σ мы получим общее значение:

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = \int \sigma dV. \quad (2.24)$$

В стационарном состоянии мы также имеем из уравнения (3.1):

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = -(J_s^i - J_s^o)\Omega, \quad (2.25)$$

где J_s^i – поток энтропии в объём, J_s^o – поток энтропии из объёма, а Ω – площадь поверхности, через которую потоки входят или выходят из объёма. Результаты должны быть одинаковы.

В таблицах 11.1 и 11.2 приводятся примеры баланса энтропии для теплообменников, химических реакторов и дистилляционных колонн. В то время как dS_{irr}/dt зависит от L_{ij} и локальных значений термодинамических переменных, потоки энтропии J_s^i и J_s^o могут быть рассчитаны без знания L_{ij} . Если производство энтропии из уравнения (2.25) согласуется с найденным из уравнения (2.24), модель считается непротиворечивой и находится в соответствии со вторым законом термодинамики.

Путём таких анализов можно найти противоречивости в делаемых предположениях, как в термодинамических соотношениях, так и в выборе параметров [49], [50]. Проверка предположений является существенной для совершенствования моделей. Примеры непротиворечивости управления показаны в Главе 11 и в упражнениях 11.3.1 и 11.4.1.

Глава 3

Производство энтропии в одномерных транспортных процессах

Выведем выражение для производства энтропии в элементе объёма гомогенной фазы, где имеют место диффузия, проводимость и химическая реакция вдоль оси x . Система находится в механическом равновесии. Получаются эквивалентные пары сопряжённых потоков и сил.

Второй закон термодинамики (уравнение (2.13)) утверждает, что изменение энтропии в системе и плюс в окружающей среде положительно для необратимых процессов и равно нулю для обратимых. Эта формулировка закона даёт направление процесса, но не определяет его скорость. Неравновесная термодинамика предполагает, что уравнение Гиббса остаётся локально справедливым. Мы увидим, что второй закон, как он выражен в уравнении (1.1), вытекает из уравнения Гиббса. Скорости процессов, вводимые уравнением (1.2), будут в этом случае иметь термодинамическую основу. В данной главе мы будем рассматривать системы, в которых транспортные процессы являются одномерными. Они происходят только в направлении оси x . Многие промышленные применения касаются одномерной диффузии и переноса. Если имеются поверхности, то предполагается, что перенос осуществляется по нормали к поверхности, см. Главы 9 и 10.

Изменение в энтропии элемента объёма является результатом потоков энтропии внутрь и наружу в элементе объёма, а также производства энтропии внутри этого объёма. Скорость изменения локальной плотности энтропии составит

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_s + \sigma, \quad (3.1)$$

где s – плотность энтропии в единице объёма, J_s – результирующий поток энтропии, а σ – производство энтропии в единице объёма. Путём интегрирования уравнения (3.1) в условиях стационарного состояния, мы получим уравнение (2.25). Найдём сейчас точное выражение для σ за счёт комбинирования:

- баланса массы,
- первого закона термодинамики,
- локальной формы уравнения Гиббса.

Мы увидим, что выражение для σ может быть записано как сумма произведений термодинамических сил и потоков в системе. Имеются, таким образом, так называемые *сопряжённые* потоки и силы. Потоки используются в соответствующих главах, чтобы описывать транспорт. Важность σ для определения и минимизации потерь работы, ясная из уравнения (2.17), будет обсуждена в Главах 8 и 11.

Рассмотрим элемент объёма между координатами x и $x + dx$ как контейнер, содержащий электронейтральную гомогенную фазу (см. Рисунок 3.1). Элемент объёма не движется по отношению к стенкам контейнера. Он имеет значительное число частиц, чтобы дать основу для статистического анализа термодинамических расчётов. Мы подразумеваем наличие локального равновесия в элементе. Его состояние даётся температурой $T(x)$, давлением $p(x)$ и химическими потенциалами $\mu_i(x)$. Система

находится в механическом равновесии. Это означает, что система не ускоряется. Давление в гомогенной фазе тогда оказывается постоянным. Положение о локальном равновесии является основой для равновесной термодинамики. Оно было опробовано при использовании неравновесной молекулярной динамики и найдено справедливым даже для очень больших температурных градиентов [51]. Наша цель состоит в том, чтобы найти σ в уравнении (3.1).

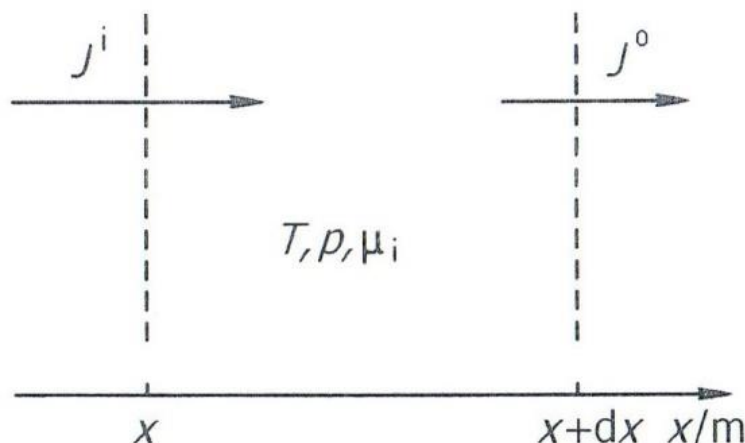


Рисунок 3.1 – Элемент объёма гомогенной фазы с транспортом вдоль оси x . J^i и J^o указывают потоки, которые входят и покидают элемент. Элемент находится в локальном равновесии. J обозначает один из потоков.

Символы вместе с единицами измерения указаны в конце книги.

3.1 Уравнения сохранения

Уравнения сохранения для компонентов системы в элементе объёма имеют вид

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_j + \nu_j r \quad \text{для } j = 1, \dots, n, \quad (3.2)$$

где J_j – потоки компонентов, направленные вдоль оси x , ν_j – стехиометрические константы в химической реакции, r – их скорости в объёмном элементе. Изменение энергии Гиббса при реакции¹ составляет (см. также Главу 7)

$$\Delta_r G = \sum_j \nu_j \mu_j. \quad (3.3)$$

Упражнение 3.1.1 Вывести уравнение (3.1) при учёте изменений в фиксированном элементе объёма.

¹ Движущая сила для химической реакции названа сродством, A , согласно де Донде, так что $A = -\Delta_r G$, см. например [22].

Решение: Изменение энтропии равно потоку энтропии в элемент объёма минус поток, выходящий из элемента объёма плюс увеличение производства энтропии. Поэтому имеем:

$$\frac{dS}{dt} = -\Omega[J_s(x + dx) - J_s(x)] + V\sigma.$$

Поперечное сечение равно объёму, делённому на dx . Получим в пределе малых dx

$$\frac{dS}{dt} = -V \frac{[J_s(x + dx) - J_s(x)]}{dx} + V\sigma = -V \frac{\partial J_s(x)}{\partial x} + V\sigma.$$

При делении правой и левой части уравнения на объём получаем уравнение (3.1).

Уравнение сохранения для заряда имеет вид

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}, \quad (3.4)$$

где z – плотность заряда. Все рассматриваемые нами системы могут рассматриваться как нейтральные. Отсюда следует, что $\partial j / \partial x = 0$, так что электрический ток j постоянен по всей системе.

В соответствии с первым законом термодинамики, изменение внутренней энергии является чистым теплом плюс работа, совершаемая над системой. Для изменения плотности внутренней энергии $u = U/V$ на единицу времени мы имеем для элемента объёма:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial J_q}{\partial x} + Ej, \quad (3.5)$$

где J_q – поток энергии. В большинстве случаев, приведённых в этой книге, мы будем использовать определение

$$J_q = J'_q + \sum_{j=1}^n H_j J_j. \quad (3.6)$$

Поток энергии здесь является суммой измеримого потока тепла $J'_q(x)$ и потока энтальпии, переносимого компонентами потока, J_j , где H_j – парциальные молярные энтальпии. Это определение привело к представлению «общий поток тепла», которое мы будем использовать в этой книге. Для других определений см. Приложение А.1 и раздел 6.3.

Произведение Ej в уравнении (3.5) является электрической мощностью, добавленной к единице объёма. Электрическое поле, E , часто заменяется градиентом электрического потенциала с обратным знаком:

$$E = -\frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (3.7)$$

Первый закон иллюстрируется на Рисунок 3.2. Приложение А.1 обсуждает соотношение между уравнением (3.5), первым законом и определением общего потока тепла.

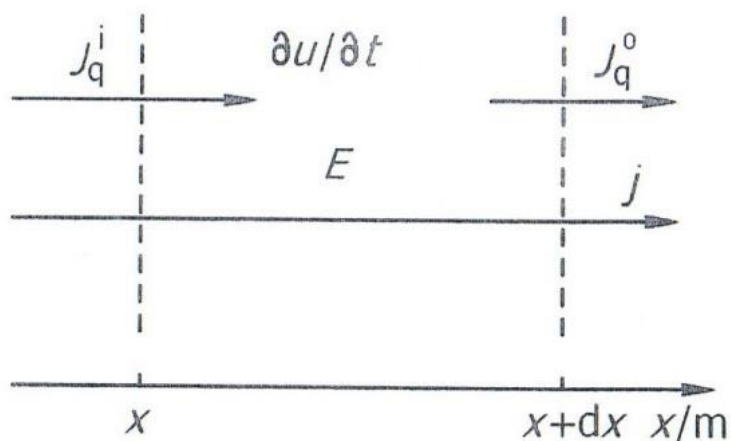


Рисунок 3.2 – Изменение внутренней энергии элемента объёма с учётом потоков общего тепла и заряда через границы.

3.2 Производство энтропии

Уравнения баланса будут скомбинированы с уравнением Гиббса

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j, \quad (3.8)$$

чтобы найти σ . Заменим внутреннюю энергию U , энтропию S и число молей N_j , плотностями этих же переменных, $u = U/V$, $s = S/V$ и $c_j = N_j/V$. Путём использования фундаментального соотношения $U = TS - pV + \sum_j \mu_j N_j$ мы получим локальную форму уравнения Гиббса

$$du = Tds + \sum_{j=1}^n \mu_j dc_j, \quad (3.9)$$

где μ_j – химический потенциал. Производная по времени локальной плотности энтропии определится поэтому уравнением

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j \frac{\partial c_j}{\partial t}. \quad (3.10)$$

Использование частных производных указывает на то, что переменные зависят от координат. Путём введения уравнений сохранения, уравнений (3.2) и (3.5) в (3.10), используя правило производных для произведений и решая выражение относительно $\partial s/\partial t$, получим уравнение баланса для энтропии

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{T} \left(J_q - \sum_{j=1}^n \mu_j J_j \right) \right] + J_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) \\ & + \sum_{j=1}^n J_j \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\mu_j}{T} \right) + j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right). \end{aligned} \quad (3.11)$$

Сравнивая вышеприведённое уравнение с исходным уравнением (3.1), мы можем идентифицировать поток энтропии в системе

$$J_s = \frac{1}{T} \left(J_q - \sum_{j=1}^n \mu_j J_j \right) = \frac{1}{T} J'_q + \sum_{j=1}^n S_j J_j \quad (3.12)$$

и производство энтропии

$$\sigma = J_q \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \right) + \sum_{j=1}^n J_j \left(-\frac{\partial}{\partial x} \frac{\mu_j}{T} \right) + j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right). \quad (3.13)$$

Заменяя общий поток тепла, J_q , на поток энтропии, J_s , мы получим альтернативное выражение

$$\sigma = J_s \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \sum_{j=1}^n J_j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \right) + j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right). \quad (3.14)$$

Заменяем общий поток тепла, J_q , на более практичный, измеримый поток тепла, J'_q , путём введения уравнения (3.6) в уравнение (3.13). Результатом является другое альтернативное выражение:

$$\sigma = J'_q \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} \right) + \sum_{j=1}^n J_j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{j,T}}{\partial x} \right) + j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right), \quad (3.15)$$

где $\partial \mu_{j,T}/\partial x = \partial H_i/\partial x - T \partial S_i/\partial x$. Результат выведен для электронейтральных гомогенных фаз без какого бы то ни было предположения, касающегося локального равновесия. Локальное равновесие не включает никакого химического равновесия!

Замечание 1 В этой книге уравнение (3.15) будет стартовым для многих применений.

Замечание 2 Уравнение (3.15) выведено из уравнения Гиббса и уравнений сохранения и справедливо до тех пор, пока справедливы эти уравнения.

Замечание 3 Разница между общим и измеримым тепловыми потоками может быть проиллюстрирована следующим примером. Рассмотрим жидкость и её пары в боксе. Постоянный тепловой поток J'_q подаётся в жидкость через дно бокса. Тепловой поток J'^g удаляется через верх паровой фазы. Из уравнений (3.6) и (3.5) следует, что поток энергии составляет

$$J_q = J'_q{}^l + H_1^l J_1^l = J'_q{}^g + H_1^g J_1^g.$$

В стационарном состоянии $J_1^l = J_1^g = J$, так что

$$J'_q{}^l - J'_q{}^g = (H_1^g - H_1^l)J.$$

Измеримые тепловые потоки в жидкости и газе отличаются, потому что имеется источник тепла на межфазной границе. Общий тепловой поток постоянен. Он, однако, не может быть измерен в каждой из фаз, потому что H_1^g и H_1^l не являются абсолютными.

Производство энтропии содержит пары потоков и сил. Мы называем соответствующие пары сопряжёнными потоками и силами. В уравнении (3.15) измеримый тепловой поток J'_q имеет сопряжённую силу $\partial(1/T)/\partial x$, массовый поток J_j имеет сопряжённую силу $-\partial\mu_{j,T}/T\partial x$, плотность электрического тока j имеет сопряжённую силу $-\partial\phi/T\partial x$, и скорость реакции r имеет сопряжённую силу $-\Delta_r G/T$. Сопряжённые пары поток-сила в уравнениях (3.13), (3.14) и (3.15) различны. Все эти различные выборы, однако, эквивалентны и описывают одни и те же физические явления.

Все пары поток-сила, за исключением последней, имеют направления и, таким образом, являются векторами. Реакция имеет скалярную пару поток-сила, r и $-\Delta_r G/T$. В этой главе мы имеем дело с одномерными проблемами, и все векторные потоки и силы направлены вдоль оси x . Дивергенция потока сводится к производной по x . Градиент также направлен вдоль оси x и даётся производной потенциала или температуры по x . Поскольку известно, что, например, поток тепла или электрическое поле являются векторами, мы не будем усложнять запись, специально это подчёркивая.

Введение различных потоков или изменение системы отсчёта не изменяет численных значений или физической интерпретации σ . Производство энтропии является абсолютным количеством, так же, как и сама энтропия. Отдача преимущества одному из выражений в конкретной системе мотивируется всегда самой системой. Покажем это на примере: если система является такой, что химические потенциалы всех компонентов постоянны, уравнение (3.14) является наиболее подходящим. В этом выражении второй член, содержащий сумму по всем j , равен нулю. Можно, конечно, также использовать при расчёте производства энтропии две другие формулы и

упростить их, используя постоянную природу химических потенциалов. Тогда легко проверить, что первый и второй члены комбинируют и сводятся к первому члену в уравнении (3.14). Таким образом, свойствами системы является то, что они определяют, какая форма выражения для производства энтропии является более полезной. При описании экспериментов мы будем использовать последнюю, а именно: уравнение (3.15). Три альтернативных выражения даются здесь как помощь, чтобы быстро найти соответствующую форму.

Отдельные произведения не обязательно представляют чистую потерю работы (см. раздел 2.3). Например, электрическая мощность на единицу объёма ($-j\partial\phi/\partial x$), не обязательно даёт только омическую составляющую в производство энтропии. Здесь может быть также электрическая работа, включённая в это произведение, как мы увидим подробнее в разделе 4.4. Каждое из отдельных произведений обычно включает члены, содержащие работы и члены накопления энергии, см. [19]. Именно *их комбинация* даёт производство энтропии и работу, которая локально теряется, $T_0\sigma$. Температура окружающей среды T_0 включается в формулу для потерянной работы.

Зависимые переменные должны быть исключены из σ . Это упрощает уравнения для потоков и делает их решения более лёгкими. Такое упрощение является одной из мотиваций для использования электронейтральных компонентов в уравнении (3.2). Массовые переменные такого рода ведут к прямым сокращениям в уравнении (3.13). Например, когда плотность электрического тока равна нулю, исчезает член электрической мощности. Производство энтропии, связанное с химической реакцией, исчезает, когда удаляется скорость реакции, $r = 0$, или когда химическая реакция находится в равновесии, $\Delta_r G = 0$. Локальное химическое равновесие вводит соотношение между остающимися силами в системе. Чтобы это увидеть, рассмотрим реакцию с $\Delta_r G = 0$. Мы можем выразить химический потенциал μ_D компонента D с помощью других химических потенциалов, содержащихся в $\Delta_r G$. Это может вести к переопределению независимых молярных потоков в системе. Уравнение Гиббса-Дюгема (см. также Упражнение A.2.1 в Приложении A.2)

$$dp = sdT + \sum_{j=1}^n c_j d\mu_j \quad (3.16)$$

открывает дальнейшие возможности для элиминирования одной из химических сил, $-(1/T)\partial\mu_j/\partial x$.

Согласно теореме Пригожина [9], выражения для σ (уравнения (3.13)-(3.15)), справедливы при любой системе отсчёта, которая имеет постоянную скорость v с точки зрения лабораторной системы отсчёта (характеристической скорости), имея в виду, что система находится в механическом равновесии. Потоки масс изменяются от J_j в лабораторной системе отсчёта до $J_j - c_j v$ в системе отсчёта с другой постоянной характеристической скоростью v , и поток энтропии меняется от $J_s - sv$. Выражение для измеримого потока тепла остаётся тем же самым. Формулы преобразования потоков энергии и энтропии вытекают из уравнений для потоков масс и измеримых потоков тепла. Мы рассматриваем только системы, которые находятся в механическом равновесии, так что здесь применима теорема Пригожина. Обсуждение и

доказательство теоремы были приведены в работе де Грота и Мазура [12], см. также Главу 6.

Хаазе [14] определил диссипативную функцию в неравновесной термодинамике, по аналогии с диссипативной функцией Релея для гидродинамических потоков, в виде зависимости $\Psi = T\sigma$. Интеграл от этой функции может быть назван D . Интегрирование с $T > T_0$ даёт $w_{lost} < D$. Потерянная работа определялась непротиворечивым образом в Главе 2. Для случаев с $T > T_0$ следует, что части D могут быть вычтены, чтобы произвести работу. Это означает, что D является противоречивым и ведёт к потенциально некорректным результатам, если речь идёт об анализе эффективностей промышленных процессов. На этом основании мы будем избегать использования Ψ (см. также [31] раздел 4.2.1).

3.3 Примеры

Приведённые ниже упражнения более детально иллюстрируют, как возникают вклады в производство энтропии. Упражнения 3.3.1-3.3.5 являются способом иллюстрации теории. Упражнения 3.3.6, 3.3.7 дают численную оценку, а упражнения 3.3.8, 3.3.9 – физическую.

Упражнение 3.3.1 Рассмотрим специальный случай, когда транспортируется только один компонент j . Плотности других компонентов, внутренняя энергия, молярный объём и плотности поляризации все остаются постоянными. Покажем, что производство энтропии даётся зависимостью

$$\sigma = -J_j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_j}{T} \right).$$

Решение: В этом случае уравнение Гиббса, уравнение (3.10), сводится к виду

$$T \frac{\partial s}{\partial t} + \mu_j \frac{\partial c_j}{\partial t} = 0.$$

Скорость изменения энтропии поэтому определяется зависимостью

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \frac{\mu_j}{T} \frac{\partial c_j}{\partial t}.$$

Используя уравнение сохранения для компонента j (уравнение (3.2)), получим

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\mu_j}{T} \frac{\partial}{\partial x} J_j = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_j}{T} J_j \right) - J_j \frac{\partial}{\partial x} \frac{\mu_j}{T}.$$

При сравнении этого уравнения с балансом энтропии, уравнение (3.1), мы можем идентифицировать поток энтропии и производство энтропии в формах

$$J_s = -\frac{\mu_j}{T} J_j \quad \text{и} \quad \sigma = -J_j \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_j}{T} \right).$$

Упражнение 3.3.2 Рассмотрим случай, когда транспортируется только теплота. Молярные плотности, молярный объём и плотности поляризации остаются постоянными. Покажем, что производство энтропии определяется уравнением

$$\sigma = J'_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Решение: В этом случае уравнение Гиббса, уравнение (3.10), сводится к

$$\frac{\partial u}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial t}.$$

Скорость изменения энтропии поэтому даёт зависимость

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t}.$$

Уравнение баланса энергии, уравнение (3.5), упрощается до

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J'_q.$$

Путём подстановки этого уравнения в вышенаписанное, получаем

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} J'_q = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} J'_q \right) + J'_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Сравнивая данное уравнение с уравнением баланса энтропии (уравнение (3.1)), мы можем идентифицировать поток энтропии и производство энтропии:

$$J_s = \frac{1}{T} J'_q \quad \text{и} \quad \sigma = J'_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Упражнение 3.3.3 Рассмотрим систему с двумя компонентами ($n = 2$) с условиями $dT = 0$ и $dp = 0$. Покажем, используя уравнение Гиббса-Дюгема, что можно преобразовать двухчленное уравнение с двумя компонентами в одночленное с одним компонентом.

Решение: Уравнение Гиббса-Дюгема (3.16) даёт

$$c_1 d\mu_{1,T} + c_2 d\mu_{2,T} = 0.$$

Производство энтропии в уравнении (3.15) в этих условиях сводится к зависимости

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left(J_1 - \frac{c_1}{c_2} J_2 \right) \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x}.$$

Уравнение содержит только одну (независимую) силу. Энергия теряется за счёт взаимной диффузии двух компонентов. Мы можем также записать это производство энтропии в виде

$$\sigma = J_V \left(-\frac{c_1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x} \right)$$

с $J_V \equiv J_1/c_1 - J_2/c_2$. Это – объёмный скоростной поток компонента 1 по отношению к скорости J_2/c_2 компонента 2. Заметим, что поток J_V независим от системы отсчёта.

Упражнение 3.3.4 Покажем, как химическая сила в уравнении (3.15) может быть выведена из уравнения (3.13).

Решение: Химическая сила в уравнении (3.15) может быть переписана в форме

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} \mu_{i,T} + T S_i \left(\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \mu_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{i,T}}{\partial x} + H_i \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{T}.$$

Подставляя этот результат в уравнение (3.13), получим

$$\sigma = \left[J_q - \sum_{i=1}^n H_i J_i \right] \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^n J_i \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial x} \mu_{i,T} \right) + j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right).$$

При использовании $J_q = J'_q + \sum_{i=1}^n H_i J_i$ получаем уравнение (3.15). Новая химическая сила связана с химическим потенциалом уравнением

$$d\mu_{i,T} = d\mu_i - (\partial \mu_i / \partial T)_{p, \mu_j, j \neq i} dT = d\mu_i + S_i dT.$$

Упражнение 3.3.5 Вывести производство энтропии для изотермической двухкомпонентной системы, которая не транспортирует заряд. Системой отсчёта для этих потоков является растворитель.

Решение: В изотермической системе $\partial(1/T)/\partial x = 0$. Далее, принимаем, что отсутствует транспорт заряда, так что $j = 0$. Наконец, растворитель является системой отсчёта, так что $J_{\text{solvent}} = 0$. Тогда остаётся только одна пара поток-сила, а именно: транспорт растворённого вещества. Используя уравнение (3.15), найдём для производства энтропии:

$$\sigma = -\frac{J}{T} \frac{\partial \mu_T}{\partial x}.$$

Зная, что $\sigma \geq 0$, делаем вывод, что растворённое вещество будет двигаться от большего к меньшему значению его химического потенциала.

Упражнение 3.3.6 Найти стационарное среднее производство энтропии, связанное с тепловым потоком через тротуар, вызванное горячей пластинкой, помещённой на глубину $d = 8$ см под тротуар. Пластина имеет температуру 343 К. Поверхность тротуара находится в контакте с расплавленным льдом (273 К). Теплопроводность Фурье тротуара составляет 0,7 Вт/К·м.

Решение: Закон Фурье для теплопроводности имеет вид $J'_q = -\lambda(dT/dx)$. Производство энтропии на единицу площади тогда составит

$$\int_0^d \sigma dx = \int_0^d J'_q \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T} \right) dx = -\lambda \frac{\Delta T}{d} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = -0,7 \frac{(-70)}{(0,08)} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{343} \right) = 0,46 \frac{\text{Вт}}{\text{К} \cdot \text{м}^2}.$$

Потерянная работа $w_{lost} = T_0 \Omega \int_0^d \sigma dx$ на единицу площади Ω – это $w_{lost}/\Omega = 275 \text{ К} \cdot 0,46 \text{ Вт/К} \cdot \text{м}^2 = 125 \text{ Вт/м}^2$. Для переноса тепла при температуре вблизи комнатной типично, что производство энтропии оказывается большим.

Упражнение 3.3.7 Чтобы произвести питьевую воду, её фильтруют через слой песка толщиной 1 м при размерах зёрен около 0,1 мм. Высота столба воды над песком, d , составляет 1 м, и выход чистой воды – на верху фильтра. Оценить стационарное производство энтропии для потока воды, равного $10^{-6} \text{ кг/м}^2 \text{с}^{-1}$ при 293 К. Плотность воды, ρ , равняется 1000 кг/м^3 , и процесс может рассматриваться как происходящий в условиях механического равновесия.

Решение: Вклад в градиент химического потенциала вносится за счёт градиента гидростатического давления водяного столба. Увеличение давления воды на расстоянии x от поверхности песка даётся уравнением $dp = \rho g dx$. Это даёт $-d\mu_{w,T}/dx = V_w \rho g$ и, таким образом,

$$\sigma = J_w \frac{1}{T} V_w \rho g = 3,2 \times 10^{-8} \text{ Вт/К} \cdot \text{м}^3.$$

Это значение существенно ниже, чем значение для транспортировки тепла к мостовой в расчёте на м^2 поверхности (см. упражнение выше).

Упражнение 3.3.8 Каково производство энтропии для системы, которая описывается уравнениями (2.1), (2.2) и (2.3)?

Решение: Подставим эти уравнения в уравнение (3.15) и, полагая, что скорость реакции равна нулю, имеем

$$\sigma = \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \frac{D}{T} \frac{\partial \mu_T}{\partial c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + \frac{\kappa}{T} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \equiv \sigma_T + \sigma_\mu + \sigma_\phi.$$

Типичные значения для электролита: $\lambda = 2$ Дж/(м·с·К), $T = 300$ К, $\partial T/\partial x = 100$ К/м, $D = 10^{-9}$ м²/с, $\partial \mu_T/\partial c = RT/c$, $c = 100$ кмоль/м³, $\partial c/\partial x = 10^{-5}$ моль/м⁴, $\kappa = 400$ См/м, $\partial \phi/\partial x = 10^{-2}$ В/м. Результирующее производство энтропии составит: $\sigma_T = 0,2$ Дж/К·с·м³, $\sigma_\mu = 10^{-13}$ Дж/К·с·м³, $\sigma_\phi = 10^{-4}$ Дж/К·с·м³. Отсюда ясно, что теплопроводность даёт самый большой вклад в производство энтропии в электролите.

Упражнение 3.3.9 *Машина Карно преобразует тепло в работу обратимым образом. Эффективность определяется как производство работы, делённое на поступление тепла [48], [46], см. раздел 2.4. Эта эффективность составит $(T_h - T_c)/T_h$, где T_h и T_c – температуры горячего и холодного резервуаров соответственно. Сравните эту эффективность с выражением для производства энтропии в системе, которая транспортирует тепло из горячего резервуара в окружающую среду.*

Решение: Если мы не используем тепло для получения работы, а просто приведём в термический контакт друг с другом холодный и горячий резервуары, то будем иметь тепловой поток от горячего резервуара к холодному. Производство энтропии для пути в том случае, когда поперечное сечение равно Ω , составит:

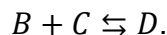
$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = \Omega \int \sigma(x) dx = \Omega \int J'_q(x) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T(x)} \right) dx.$$

Поскольку нет другого пути для термической энергии, тепловой поток постоянен. Это в результате даёт

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\text{irr}}}{dt} &= J'_q \Omega \int \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T(x)} \right) dx \\ &= J'_q \Omega \int_{T_h}^{T_c} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) dT = J'_q \Omega \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_h} \right) = J'_q \Omega \left(\frac{T_h - T_c}{T_h T_c} \right) = J'_q \Omega \frac{\eta_I}{T_c}. \end{aligned}$$

Потеря работы в единицу времени составит $T_c dS_{\text{irr}}/dt$. Таким образом, она идентична работе, которая может быть получена из цикла Карно, $\eta_I J'_q \Omega$, в единицу времени. Это можно рассматривать как вывод эффективности первого закона для машины Карно. Эта машина обратима и, как следствие, не имеет потерянной работы.

Упражнение 3.3.10 *Рассмотрим реакцию:*



Энергия Гиббса реакции составит:

$$\Delta_r G = \mu_D - \mu_C - \mu_B.$$

В отсутствие химического равновесия имеем три независимых химических потенциала. Вклад в σ реакции составит

$$\sigma_{chem} = r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right).$$

Вывести это выражение для σ_{chem} предполагая, что реакция имеет место в реакторе, в котором внутренняя энергия не зависит от времени.

Решение: Три уравнения баланса для компонентов В, С и D имеют член-источник, полученный из скорости реакции, см. уравнение (3.2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_B}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} J_B - r, \\ \frac{\partial c_C}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} J_C - r, \\ \frac{\partial c_D}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial x} J_D + r. \end{aligned}$$

Если внутренняя энергия не зависит от времени, то уравнение Гиббса, уравнение (3.10), сводится к выражению

$$T \frac{\partial s}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \mu_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = 0.$$

Скорость изменения энтропии поэтому даётя зависимостью

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i}{T} \frac{\partial c_i}{\partial t}.$$

Мы вводим уравнения баланса в это выражение и получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= \frac{\mu_B}{T} \left(\frac{\partial}{\partial x} J_B + r \right) + \frac{\mu_C}{T} \left(\frac{\partial}{\partial x} J_C + r \right) + \frac{\mu_D}{T} \left(\frac{\partial}{\partial x} J_D - r \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_B}{T} J_B + \frac{\mu_C}{T} J_C + \frac{\mu_D}{T} J_D \right) - J_B \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_B}{T} \right) - J_C \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_C}{T} \right) - J_D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_D}{T} \right) \\ &\quad + \left(\frac{\mu_B}{T} + \frac{\mu_C}{T} - \frac{\mu_D}{T} \right) r. \end{aligned}$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (3.1), мы можем идентифицировать поток энтропии в форме

$$J_s = - \left[\frac{\mu_B}{T} J_B + \frac{\mu_C}{T} J_C + \frac{\mu_D}{T} J_D \right],$$

а производство энтропии составит

$$\sigma = -J_B \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_B}{T} \right) - J_C \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_C}{T} \right) - J_D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_D}{T} \right) + r \left(\frac{\mu_B}{T} + \frac{\mu_C}{T} - \frac{\mu_D}{T} \right).$$

Записывая производство энтропии как сумму скалярной и векторной частей, $\sigma = \sigma_{vect} + \sigma_{scal}$, мы найдём

$$\begin{aligned} \sigma_{vect} &= -J_B \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_B}{T} \right) - J_C \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_C}{T} \right) - J_D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_D}{T} \right), \\ \sigma_{scal} &= \left(\frac{\mu_B}{T} + \frac{\mu_C}{T} - \frac{\mu_D}{T} \right) r = -\frac{r \Delta_r G}{T} = \sigma_{chem}. \end{aligned}$$

Векторный вклад связан с диффузией, тогда как скалярный вклад обусловлен реакцией.

3.4 Система отсчёта для потоков

Если мы хотим измерять транспортные процессы, нам необходима система отсчёта для потоков. В электронейтральных средах плотность электрического тока j постоянна и не зависит от системы отсчёта. Массовые потоки, с другой стороны, зависят от скорости системы отсчёта. Системы отсчёта растворителя обычно используются, когда представляет интерес движение растворяемого вещества по отношению к растворителю. В проблемах потоков удобна система скорости центра масс, см. Главу 6 и Приложение А.1. Транспорт через фазовые границы технически очень важен, и системой отсчёта, которая даёт самое простое описание, является сама поверхность [31]. В этой системе отсчёта наблюдатель движется вместе с поверхностью. Если поверхность находится в покое, то и наблюдатель находится в покое. Она также является лабораторной системой отсчёта.

Некоторые системы отсчёта определены ниже, чтобы показать, как одно описание может быть преобразовано в другое. В преобразовании мы используем тот факт, что производство энтропии не зависит от системы отсчёта. Состояния, обратимые и необратимые, также не зависят от системы отсчёта. Другими словами, они инвариантны в системе Галилея. Поэтому мы можем преобразовать все потоки и сопряжённые силы из одной системы отсчёта в другую и обратно без изменения производства энтропии, σ . В соответствии с теоремой Пригожина, любая система отсчёта, которая движется с постоянной скоростью с точки зрения лабораторной системы отсчёта, может быть использована для описания потоков массы при механическом равновесии.

Поток массы компонента А по отношению к системе отсчёта может быть записан в форме

$$J_{A,ref} = c_A (v_A - v_{ref}), \quad (3.17)$$

где c_A – концентрация в молях/м³, v_A – скорость А и v_{ref} – скорость системы отсчёта по

отношению к лабораторной системе отсчёта (характеристическая скорость).

Лабораторная система отсчёта или система отсчёта от стены имеет вид:

$$J_A = c_A v_A \quad \text{и} \quad v_{\text{ref}} = 0. \quad (3.18)$$

Это удобная экспериментальная система отсчёта.

Система отсчёта по отношению к растворителю. Эта система отсчёта обычно используется, когда имеется избыток одного компонента, растворителя. Для транспорта компонента А по отношению к растворителю мы имеем:

$$J_{A,\text{solv}} = c_A (v_A - v_{\text{solv}}) \quad \text{и} \quad v_{\text{ref}} = v_{\text{solv}}. \quad (3.19)$$

Система отсчёта движется со скоростью растворителя, v_{solv} .

Средняя молярная система отсчёта. В многокомпонентной смеси, где не имеется избытка одного компонента, можно использовать среднюю молярную скорость, которая определяется уравнением:

$$v_{\text{molar}} \equiv \frac{1}{c} \sum_i c_i v_i = \sum_i x_i v_i, \quad (3.20)$$

где $x_i = c_i/c$ – молярная доля i . В результате это даёт

$$J_{A,\text{molar}} \equiv c_A (v_A - v_{\text{molar}}). \quad (3.21)$$

Средняя объёмная система отсчёта используется, когда транспорт происходит в замкнутом объёме. Средняя объёмная скорость тогда составляет

$$v_{\text{vol}} \equiv \sum_i c_i V_i v_i. \quad (3.22)$$

Поток А становится равным

$$J_{A,\text{vol}} \equiv c_A (v_A - v_{\text{vol}}). \quad (3.23)$$

Барицентрическая (средняя центра масс) система отсчёта. Используется в уравнении Навье-Стокса, уравнение (6.21). Средняя массовая скорость в ней составляет

$$v_{\text{bar}} \equiv \frac{1}{\rho} \sum_i \rho_i v_i, \quad (3.24)$$

где ρ – плотность массы жидкости, а ρ_i – парциальные молярные плотности. Диффузионный поток А (моль/с·м²) в барицентрической системе отсчёта составит

$$J_{A,\text{bar}} \equiv c_A(v_A - v_{\text{bar}}). \quad (3.25)$$

Диффузионный поток A ($\text{кг/с}\cdot\text{м}^2$) равен соотношению $M_A J_{A,\text{bar}} \equiv \rho_A(v_A - v_{\text{bar}})$, где M_A – молярная масса. Преимущество барицентрической системы отсчёта для динамики жидкостей иллюстрируется в Главе 6.

Глава 4

Уравнения для потоков и транспортные коэффициенты

Мы представляем примеры уравнений для потоков, которые следуют из производства энтропии в Главе 3. Определение коэффициентов Онзагера из экспериментальных данных, например, электропроводностей, коэффициентов диффузии и чисел переноса обсуждается для простых гомогенных систем. Мы показываем, что коэффициенты взаимности могут быть связаны с запасённой энергией или работой.

В Главе 3 мы получили выражения для производства энтропии в системах, находящихся в механическом равновесии, используя предположения о локальном равновесии. Производство энтропии в системе определяется связанными термодинамическими силами и потоками. Следующим главным предположением в неравновесной термодинамике является предположение о линейных взаимодействиях поток-сила. Из этого предположения и положения о микроскопической обратимости Онзагер вывел соотношение симметрии (1.3) для коэффициентов взаимности. Он также доказал фундаментальное соотношение между потоком и силой и объяснил, почему они могут называться сопряжёнными [2], [3].

В этой главе мы дадим примеры уравнений потоков, чтобы проиллюстрировать значение характеристического свойства теории – коэффициента взаимности. Проблемы транспорта, с которыми мы имеем здесь дело, могут быть хорошо изучены в одномерном приближении. Сдвиговые потоки, которые имеют большую размерность, обсуждаются в Главе 6. Общие аспекты, анализируемые в разделе 4.1, также рассматриваются в Главе 6. Перенос в поверхность и через поверхность обсуждается в Главах 9 и 10.

4.1 Линейные соотношения поток-сила

Необратимая термодинамика предполагает, что все потоки, J_i , являются линейными функциями всех сил, X_j . Вообще говоря,

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad \text{для } j = 1, 2, \dots, n, \quad (4.1)$$

где n – число *независимых* потоков. Коэффициенты должны быть определены из экспериментов. Мы исходим из предположения, что линейные соотношения справедливы *локально*. Все коэффициенты являются функциями локальных значений переменных состояния системы. Глобальное описание системы может, однако, дать нелинейное отношение между J_i и обобщёнными силами. Локально, проводимости L_{ij} *не зависят, однако, от сил* X_j . Описание линейно только в этом смысле. Это, например, означает, что теплопроводности могут зависеть от температуры, но не от градиента температуры.

Замечание 4 Теория часто называется «линейной неравновесной термодинамикой». В отличие от того, что иногда утверждается, теория даёт в результате экстремально нелинейное описание систем. Такие явления, как турбулентность и неустойчивость Релея-Бенара, как описывается уравнением Навье-Стокса (см. уравнение (6.21)), происходят внутри рамок линейной неравновесной термодинамики. Использование прилагательного «линейная» поэтому ведёт к непониманию. См. второе предисловие к дуврскому изданию книги де Грота и Мазура [12].

Альтернативно силы могут быть выражены как линейные функции всех потоков

$$X_k = \sum_{j=1}^n R_{kj} J_j \quad \text{для } k = 1, 2, \dots, n. \quad (4.2)$$

Матрица сопротивлений обратна матрице проводимостей

$$\sum_{i=1}^n L_{ik} R_{kj} = \sum_{i=1}^n R_{ik} L_{kj} = \delta_{ij}, \quad (4.3)$$

где δ_{ij} является дельта-функцией Кронекера, которая равна единице, если индексы одинаковы, или нулю в ином случае. Уравнения (4.1) и (4.2) являются эквивалентными. Это зависит от того, какая система более удобна в использовании.

Онзагер [2], [3] доказал, что матрица коэффициентов для уравнения (4.1) симметрична, если система микроскопически обратима¹.

$$L_{ik} = L_{ki} \quad \text{или эквивалентно} \quad R_{ik} = R_{ki}. \quad (4.4)$$

Мы не будем повторять вывод Онзагера. Форланд и другие [19] дали простое представление оригинальной работы. Соотношения Онзагера упрощают транспортную проблему. Если известны коэффициенты *проводимости Онзагера* L_{ik} , то мы знаем, как различные процессы связаны друг с другом. «Будучи связанными» здесь, в книге, используется исключительно в том смысле, что сила X_k ведёт к потоку J_i и наоборот. Температурный градиент может, например, давать скачок потоку массы, а градиент химического потенциала может обеспечить вклад в тепловой поток.

Прежде чем рассматривать примеры, изучим некоторые общие свойства коэффициентов Онзагера. Подставляя линейные законы (4.1) в производство энтропии, имеем

¹ Микроскопическая обратимость является следующим свойством: вероятность того, что флуктуация α_j в некотором свойстве при времени t следует за флуктуацией α_i в другом свойстве после промежутка времени τ равна вероятности обратной ситуации, когда флуктуация α_j в некотором свойстве при времени t следует за флуктуацией α_i в другом свойстве после промежутка времени τ . Это свойство является следствием временно́го обратимого инварианта уравнений Ньютона.

$$\sigma = \sum_i X_i \sum_k L_{ik} X_k = \sum_{i,k} X_i L_{ik} X_k \geq 0. \quad (4.5)$$

Подобно этому, мы найдём, вводя уравнение (4.2),

$$\sigma = \sum_{i,k} J_i R_{ik} J_k \geq 0. \quad (4.6)$$

Неравенства следуют из второго закона термодинамики. Принимая все силы, за исключением одной, равными нулю, мы получаем немедленно, что главные коэффициенты всегда положительны:

$$L_{ii} \geq 0 \quad \text{и} \quad R_{ii} \geq 0. \quad (4.7)$$

Для двух пар потоков и сил следует:

$$L_{ii}L_{kk} - L_{ik}L_{ki} \geq 0 \quad \text{и} \quad R_{ii}R_{kk} - R_{ik}R_{ki} \geq 0. \quad (4.8)$$

Транспорт, таким образом, определяется главными коэффициентами. Неравенство в уравнении (4.8) может быть найдено путём принятия всех сил, за исключением двух, равными нулю и, соответственно, устранения одной из двух сил в уравнении соответствующего потока. Для проводимостей получим

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Находя X_2 из второго уравнения и вводя его в первое уравнение, получим

$$J_1 = \left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}} \right) X_1 + \frac{L_{12}}{L_{22}} J_2. \quad (4.10)$$

Если ввести это выражение в уравнение для производства энтропии, найдём

$$\begin{aligned} \sigma &= \left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}} \right) X_1^2 + \frac{L_{12}}{L_{22}} J_2 X_1 - \frac{L_{21}}{L_{22}} J_2 X_1 + \frac{J_2^2}{L_{22}} \\ &= \left(L_{11} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{22}} \right) X_1^2 + \frac{J_2^2}{L_{22}}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Мы должны иметь $\sigma \geq 0$, также и для специального случая, когда $J_2 = 0$. Уравнение (4.8) проводимостей следует из этого соображения и из последнего равенства. Неравенства для сопротивлений могут быть выведены аналогичным образом. Два члена в первом равенстве уничтожаются вследствие учёта соотношений Онзагера. В разделах 4.2, 4.3 и 4.4 мы увидим, что члены могут быть отнесены к производимой работе и к превращённой внутренней энергии.

Замечание 5 Когда $X_1 = 0$, конечный поток J_2 даёт основание к возникновению потока $J_1 = (L_{12}/L_{22})J_2$ в уравнении (4.10). Выражение для производства энтропии (4.11) показывает, однако, что вклад в J_1 , обусловленный J_2 , не даёт вклада в производство энтропии. Этот транспорт, так же, как и J_2 , поэтому обратим. Коэффициенты взаимности описывают обратимые вклады в σ .

Знак равенства в уравнении (4.8) предполагает, что два потока пропорциональны один другому. В нашем примере $J_1 = (L_{12}/L_{22})J_2$. Следствием является то, что число потоков и, поэтому, число переменных в производстве энтропии может быть уменьшено. При принятии потока J_2 , а не силы X_2 равным нулю производство энтропии уменьшается от значения $L_{11}X_1^2$ до $(L_{11} - L_{12}L_{21}/L_{22})X_1^2$. Комбинация коэффициентов является эффективной проводимостью, см. упражнение 2.2 в разделе 2.2.

Все случаи, изученные в данной главе, могут быть вписаны в вышеприведённые общие принципы. Ниже увидим, как можно распознать общие принципы в частных процессах.

4.2 Перенос тепла и массы

Масса транспортируется не только за счёт градиента химического потенциала. Градиент температуры может также привести к транспорту массы. Этот эффект называется термодиффузией или эффектом Соре. Точно так же градиент химического потенциала ведёт к тепловому потоку. Это так называемый эффект Дюфура.

Рассмотрим двухкомпонентную систему с переносом тепла и массы. Второй компонент пусть имеет концентрацию много большую, чем первый. Тогда удобно использовать скорость этого компонента как систему отсчёта для скорости первого компонента. Это – система отсчёта растворителя, см. раздел 3.4. Предположим, что имеют место потоки тепла и массы только в направлении x . Производство энтропии, см. уравнение (3.15), составит

$$\sigma = J'_q \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + J_1 \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x} \right). \quad (4.12)$$

Линейные соотношения поток-сила для измеряемых потоков тепла и массы равны

$$\begin{aligned} J'_q &= l_{qq} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + l_{q\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x} \right), \\ J_1 &= l_{\mu q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + l_{\mu\mu} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (4.13)$$

где, в соответствии с соотношениями Онзагера, $l_{q\mu} = l_{\mu q}$. В нижнем уравнении величины l используются, чтобы описать диффузионный транспорт тепла и массы. Химический потенциал для неэлектролитов составит

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln \gamma_1 c_1, \quad (4.14)$$

где c_1 – концентрация, γ_1 – коэффициент активности компонента 1 и μ_1^0 – стандартный химический потенциал, см. Приложение А.3. Если температура постоянна, уравнение для потока массы составит

$$J_1 = -l_{\mu\mu} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x}.$$

Выражение может быть соотнесено с законом Фика уравнением

$$J_1 = -l_{\mu\mu} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x} = -l_{\mu\mu} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial x} = -D_{1,2} \frac{\partial c_1}{\partial x}, \quad (4.15)$$

где коэффициент взаимной диффузии первого компонента $D_{1,2}$ может быть определён как

$$D_{1,2} = \frac{l_{\mu\mu}}{T} \left[\frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial c_1} \right] = \frac{l_{\mu\mu} R}{c_1} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right]. \quad (4.16)$$

Для идеальных смесей выражение в скобках равно единице. Коэффициенты взаимной диффузии отличаются на порядки величин, если сравниваются газ, жидкость или твёрдая фаза, см. таблицу 4.1. Даже в пределах одной и той же фазы коэффициенты диффузии Фика могут меняться на порядки величин. Изменения коэффициентов диффузии Максвелла-Стефана (см. Главу 5) менее ярко выражены. Диффузия часто является процессом, лимитирующим скорость, причём не только в химических реакторах.

Таблица 4.1 – Некоторые коэффициенты взаимной диффузии при 300 К [36].

Система	$D_{1,2}/\text{м}^2\text{с}^{-1}$
CH ₄ в азоте	5×10^{-5}
NaCl в воде	$1,3 \times 10^{-9}$
Сахароза в воде	$4,5 \times 10^{-10}$
С в стали	1×10^{-20}

Замечание 6 Коэффициенты взаимной диффузии измеряются спектроскопической или аналитической техникой. Когда коэффициент неизвестен, он может быть получен оценочно из коэффициента самодиффузии D_s , который измеряется с использованием ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Коэффициент самодиффузии даётся также для чистых компонентов. Он описывает броуновское движение отдельных частиц. Эйнштейн дал коэффициент самодиффузии как $D_s = \langle x^2 \rangle / 2t$, в терминах среднеквадратичного смещения $\langle x^2 \rangle$ в течение времени t . Коэффициент самодиффузии в жидкой воде составляет $2,3 \times 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ при 300 К. Для газов кинетическая теория даёт выражение $D_s = \ell v / 3$, где ℓ – средний свободный

путь молекулы, а v – средняя термическая скорость. С типичными величинами $\ell = 300$ нм и $v = 300$ м·с⁻¹ D_s составляет 3×10^{-6} м²с⁻¹. Эти оценки могут быть сравнены с коэффициентами взаимной диффузии в таблице 4.1. Для смесей газов с малой плотностью коэффициенты взаимной диффузии и самодиффузии одни и те же.

Упражнение 4.2.1 Как по-вашему, меняется ли коэффициент взаимной диффузии с увеличением концентрации компонента 1 в смеси?

Решение: Из выражения для коэффициента взаимной диффузии, приведённого выше, мы знаем, что $D_{1,2} = l_{\mu\mu} \partial \mu_{1,T} / T \partial c_1$. Для малой плотности оно сводится к выражению $D_{1,2} = l_{\mu\mu} R / c_1$. Для большей плотности оно приобретает вид

$$D_{1,2} = \frac{l_{\mu\mu} R}{c_1} [1 + \partial \ln \gamma_1 / \partial \ln c_1].$$

Концентрационная зависимость $l_{\mu\mu}$ должна быть измерена.

Когда химический потенциал при постоянной температуре, $\mu_{1,T}$, постоянен, уравнение для теплового потока сводится к закону Фурье для гомогенной системы:

$$J'_q = l_{qq} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) = -\lambda_\mu \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (4.17)$$

Это даёт следующее соотношение между l_{qq} и коэффициентом теплопроводности гомогенного материала:

$$\lambda_\mu = - \left(\frac{J'_q}{\partial T / \partial x} \right)_{\partial \mu / \partial x = 0} = \frac{1}{T^2} l_{qq}. \quad (4.18)$$

Это не является проводимостью, измеренной в двухкомпонентной системе в стационарном состоянии, см. уравнение (4.27) ниже. В стационарном состоянии внутренняя энергия и массовые плотности не зависят от времени. Как следствие, их потоки не зависят не только от времени, но и от положения. В представленном примере общий тепловой поток, J_q , и массовый поток, J_1 , постоянны по отношению и ко времени, и к положению. Однако, измеряемый тепловой поток $J'_q = J_q - H_1 J_1$ не обязательно постоянен как функция положения, из-за изменений в плотности энтальпии с локальной температурой и молярной плотностью.

Эффект Соре определяет перенос массы, который имеет место из-за производной $\partial T / \partial x$. Для постоянного химического потенциала массовый поток в системе отсчёта относительно растворителя даётся уравнением (4.13) или

$$J_1 = l_{\mu q} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) = -c_1 D_T \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (4.19)$$

где коэффициент термической диффузии, D_T , определяется²

$$D_T = \frac{l_{\mu q}}{c_1(T)^2}. \quad (4.20)$$

Отношение коэффициентов термической диффузии и взаимной диффузии называется коэффициентом Сорэ, s_T . Для системы в стационарном состоянии, так что $J_1 = 0$, коэффициент Сорэ может быть выражен как отношение концентрационного и температурного градиентов:

$$s_T \equiv - \left(\frac{\partial c_1 / \partial x}{c_1 \partial T / \partial x} \right)_{J=0} = \frac{D_T}{D_{1,2}}. \quad (4.21)$$

Путём измерения градиентов температуры и концентрации, а также коэффициента взаимной диффузии можно рассчитать коэффициент термической диффузии.

Перенос тепла, обусловленный концентрационным градиентом, называется *эффектом Дюфура*. Этот эффект выражается величиной $l_{q\mu}$ и является *обратным* эффекту Сорэ. Отношение коэффициентов

$$q^* = \left(\frac{J'_q}{J_1} \right)_{dT=0} = \frac{l_{q\mu}}{l_{\mu\mu}} \quad (4.22)$$

называется *теплотой переноса*. Используя уравнения (4.20) и (4.16), мы можем выразить теплоту переноса соотношением коэффициента термической диффузии и коэффициента взаимной диффузии:

$$q^* = \frac{c_1 D_T T}{D_{1,2}} \left(\frac{d\mu_{1,T}}{dc_1} \right) = s_T c_1 T \left(\frac{d\mu_{1,T}}{dc_1} \right) = s_T R T^2 \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right]. \quad (4.23)$$

Эксперимент, который определяет коэффициент Сорэ, s_T , даёт также и теплоту переноса, q^* .

Эффект Сорэ известен тем, что повреждает материалы, которые имеют прочность, определяемую малыми добавками. Например, уменьшение содержания хрома, молибдена, а также углерода, ослабляет стали в ядерных реакторах. Известный пример эффекта Сорэ может наблюдаться в горячих радиаторах в зданиях. Здесь имеется конвекция, но также и термическая диффузия. Мы видим частички пыли, собирающиеся вблизи холодного окна, но не вблизи горячего радиатора. Коэффициент Сорэ обычно положителен для лёгких компонентов и отрицателен для тяжёлых компонентов в смеси. Это объясняет, почему тяжёлые компоненты накапливаются на

² Куйкен [25] использовал другое определение коэффициента термической диффузии, которое более пригодно в многокомпонентной системе, где ни один из компонентов не присутствует в большом избытке.

холодной стороне, а лёгкие – на тёплой. Холт и др. [52], используя это обстоятельство, изучали распределение метана и декана при наличии геотермического градиента в нефтяном резервуаре. Некоторые результаты приведены в таблице 4.2 [53]. Фрёба и др. [54] дают обзор техники измерений.

Таблица 4.2 – Коэффициенты Сорэ при 300 К для некоторых бинарных смесей. Мольная доля, равная $x_1 = c_1/c$, относится к первому из упомянутых компонентов.

Система	x_1	T/K	$p/\text{бар}$	s_T/K^{-1}
Метан в пропане	0,34	346	60800	0,042
Метан в циклопентане	0,0026	293	1	-0,016
i-бутан в метилциклопентане	0,5	293	1	-0,0096
Циклогексан в бензоле	0,5	229	1	-0,0063
Диоксид углерода в водороде	0,51	223	15	0,00046

Коэффициент Сорэ в газах обычно мал. Тем не менее, он использовался для разделения изотопов в трудных случаях разделения. Изотопы различаются только своими массами (m_2 и m_1). Фарри и др. [55] использовали формулу

$$s_T = \frac{0,35(m_2 - m_1)}{T(m_2 + m_1)},$$

чтобы сконструировать сепарационные колонны для радиоактивных изотопов. Этого эффекта недостаточно для объяснения химических эффектов [56]. Формула Кемпера [57] для фактора термической диффузии в настоящее время хорошо известна для углеводородов:

$$\alpha_T \equiv s_T T = \frac{V_1 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \frac{\frac{H_2 - H_2^0}{V_2} - \frac{H_1 - H_1^0}{V_1}}{x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T}} + \frac{RT \alpha^0}{x_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{p,T}}. \quad (4.24)$$

Первое слагаемое определяет фактор термической диффузии. Значение α^0 может быть рассчитано из кинетической теории. Парциальные молярные энтальпии смеси (H_i) и чистых компонентов (H_i^0), парциальные молярные объёмы и состав, а также термодинамический фактор (производная химического потенциала по составу) все могут быть определены из уравнения состояния жидкости.

Теплота переноса, связанная с транспортом массы, определяется уравнением:

$$J'_q = -\frac{1}{T^2} \left(l_{qq} - \frac{l_{q\mu} l_{\mu q}}{l_{\mu\mu}} \right) \frac{\partial T}{\partial x} + q^* J. \quad (4.25)$$

Часть теплового потока, содержащая q^* , изменяет направление с изменением J ,

ср. уравнение (4.10). Теплота переноса, связанная с эффектом Дюфура, в этом смысле обратима. Это ведет к разделению и, следовательно, к работе. Свойство становится более очевидным при термоосмосе (см. Главу 10), где растворы разделяются мембраной.

Уравнение Фурье

$$J'_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.26)$$

может также быть использовано для идентификации эффективного коэффициента теплопроводности λ при нулевом потоке массы. Мы получаем тепловой поток для этих условий из уравнения (4.25) в виде зависимости

$$\lambda = - \left[\frac{J'_q}{(\partial T / \partial x)} \right]_{J=0} = \frac{1}{T^2} \left(l_{qq} - \frac{l_{q\mu} l_{\mu q}}{l_{\mu\mu}} \right). \quad (4.27)$$

Теплопроводность λ может быть найдена из зависимости, подобной показанной на Рисунке 4.1. Вообще говоря, было найдено, что λ скорее, чем $(l_{qq} - l_{q\mu} l_{\mu q} / l_{\mu\mu})$, постоянна во всём диапазоне температур. Сравнением уравнений (4.18) и (4.27) мы находим, что λ меньше, чем λ_μ . Разность температур в гомогенной системе ведёт сначала к тепловому потоку, а затем – к потоку частиц. Производство энтропии изначально пропорционально λ_μ , если $\partial T / \partial x$ является постоянной и $\partial \mu_{1,T} / \partial x = 0$. Поток частиц изменяет градиент химического потенциала до тех пор, пока в результирующем стационарном состоянии поток частиц не становится равным нулю. Производство энтропии тогда становится пропорциональным λ . Производство энтропии в стационарном состоянии поэтому меньше, чем в начальном, ср. уравнение (4.11).

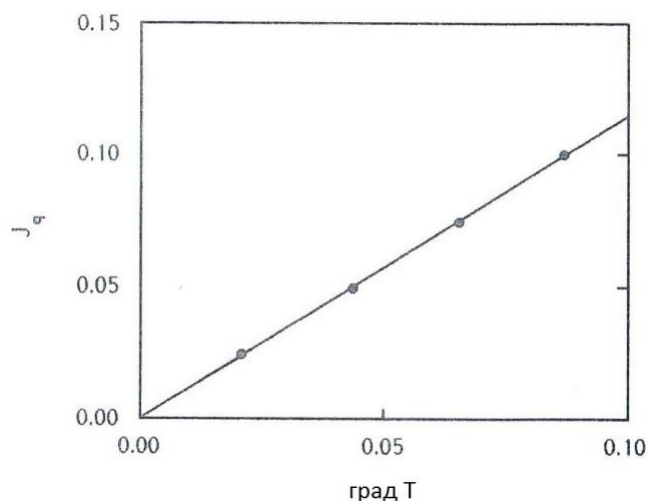


Рисунок 4.1 – Безразмерный стационарный тепловой поток как функция безразмерного градиента температуры для бинарной смеси, полученный методами моделирования молекулярной динамики [51]. Температурный градиент имеет порядок 10^8 К/м.

Из положительной природы производства энтропии следует, что коэффициенты

диффузии и теплопроводности положительны, ср. уравнения (4.7), (4.16) и (4.27). Коэффициент термической диффузии и теплота переноса могут быть положительны или отрицательны. Из уравнения (4.8) мы имеем верхний предел по абсолютному значению коэффициента термической диффузии.

$$(D_T)^2 \leq D_1 \lambda_\mu \left((c_1)^2 T \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial c_1} \right)^{-1}. \quad (4.28)$$

Упражнение 4.2.2 Выразить $-\frac{1}{T^2}(\partial T/\partial x)$ и $-\frac{1}{T}(\partial \mu_{1,T}/\partial x)$ в терминах потоков J'_q и J .

Решение: Преобразуя уравнение (4.13), имеем

$$-\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} = r_{qq} J'_q + r_{q\mu} J \quad \text{и} \quad -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{1,T}}{\partial x} = r_{\mu q} J'_q + r_{\mu\mu} J$$

с

$$r_{qq} = \frac{l_{\mu\mu}}{l_{qq}l_{\mu\mu} - l_{\mu q}l_{q\mu}}, \quad r_{\mu q} = r_{q\mu} = \frac{-l_{q\mu}}{l_{qq}l_{\mu\mu} - l_{\mu q}l_{q\mu}}, \quad r_{\mu\mu} = \frac{l_{qq}}{l_{qq}l_{\mu\mu} - l_{\mu q}l_{q\mu}}.$$

Упражнение 4.2.3 Представим себе комнату с воздухом и следами духов (10 ppm). Вблизи стенки температура составляет 20°C ($x = 0$). Вблизи окна, на расстоянии 4 м, температура равна 10°C. Теплота переноса духов в воздухе составляет $q^* = 700$ Дж/моль. Теплопроводность постоянна. В комнате имеется тепловая утечка только у стенки с окном и отсутствует конвекция. Рассчитать разницу концентрации духов между окном и стенкой в стационарном состоянии.

Решение: В стационарном состоянии отсутствует поток духов. Это предполагает, что в уравнениях (4.25) и (4.27) $J'_q = -\lambda dT/dx$. Более того, из уравнений (4.13) и (4.22) следует, что $d\mu_T/dx = -(q^*/T)dT/dx$. Вследствие отсутствия потока духов тепловой поток постоянен, так что $T(x) = 20 - 2,5x$. Это даёт $d\mu_T/dx = (RT/c) dc/dx = 2,5q^*/T$, где температура в К. Концентрационный градиент тогда составит $dc/dx = cq^*/RT^2(dT/dx) \approx 0,025$. Это даёт концентрацию на 0,1 ppm больше у окна, чем у стены. Духи концентрируются у холодной стенки, так как они тяжелее, чем воздух.

4.3 Перенос теплоты и заряда

Совмещённый транспорт теплоты и заряда имеет место в полупроводниковых приборах. Для иллюстрации связи между потоками теплоты и заряда рассмотрим кусок свинца, который соединён с потенциометром с помощью молибденовых проволок

$$\text{Mo}(T) \mid \text{Pb} \mid \text{Mo}(T + \Delta T). \quad (4.29)$$

Соединения содержатся при разных температурах. Температура изменяется непрерывно в гомогенных фазах и имеет скачки на поверхностях. Электрический ток определяется как положительный, если положительные заряды движутся в системе слева направо. Такая система может быть использована для генерации электрической мощности из источника, связанного с бросовым теплом (эффект Зеебека). Этот процесс может быть также использован в целях охлаждения (эффект Пельтье).

Производство энтропии для гомогенных фаз получается из уравнения (3.15). В этом случае уравнение сводится к выражению:

$$\sigma = -J'_q \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - j \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (4.30)$$

Уравнения для потоков имеют вид:

$$\begin{aligned} J'_q &= -L_{qq} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{q\phi} \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \\ j &= -L_{\phi q} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - L_{\phi\phi} \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Первое уравнение для потока говорит о том, что теплота также может транспортироваться за счёт электрического поля. В соответствии с последним уравнением мы можем использовать температурный градиент для генерации разности потенциалов и электрического тока.

Чтобы определить коэффициенты, рассмотрим сначала изотермические условия. Плотность электрического тока составит:

$$j = -L_{\phi\phi} \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (4.32)$$

Приравнивая его к закону Ома $j = -\kappa \partial \phi / \partial x$, мы идентифицируем электропроводность выражением

$$\kappa = \frac{L_{\phi\phi}}{T}. \quad (4.33)$$

Коэффициент Пельтье, π , определяется как теплота, обратимо переносимая электрическим током (см. Замечание 5) при постоянной температуре:

$$\pi \equiv F \left(\frac{J'_q}{j} \right)_{dT=0} = F \frac{L_{q\phi}}{L_{\phi\phi}}. \quad (4.34)$$

Связь между переносом тепла и заряда вызывает повышение градиента потенциала, когда имеется градиент температуры. Из уравнения (4.31) мы получаем

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{L_{\phi q}}{L_{\phi \phi}} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{j}{\kappa}. \quad (4.35)$$

Соотношение $d\phi/dT$ называется коэффициентом Зеебека. Коэффициенты Пельтье и Зеебека связаны с соотношениями Онзагера:

$$F \left(\frac{d\phi}{dT} \right)_{j=0} = -\frac{\pi}{T}. \quad (4.36)$$

Коэффициент Пельтье может быть интерпретирован как энтропия, которая *транспортируется* зарядами как носителями. Для фаз молибдена и свинца мы имеем

$$\pi_i \equiv F \left(\frac{J_q^i}{j} \right)_{dT=0} = TS_{e^-,i}^*, \quad (4.37)$$

где i означает соответственно Mo или Pb, а $S_{e^-,i}^*$ – это транспортируемая энтропия электрона.

Транспортируемая энтропия положительна, если энтропия транспортируется вместе с положительными зарядами. В металле заряд чаще всего транспортируется электронами. Электронные проводники имеют транспортную энтропию от -1 до -20 Дж/К·моль [58]. Некоторые переходные металлы, такие как Mo, Cr и W, имеют отрицательную транспортную энтропию, тогда как Pb – положительную. Максимальное значение для Mo составляет $S_{e^-,Mo}^* = -17$ Дж/К·моль при 900 К [58]. При этой же температуре $S_{e^-,Pb}^* = 5$ Дж/К·моль. Транспортная энтропия в уравнении (4.37) поэтому может быть положительной или отрицательной. Транспортные энтропии являются кинетическими, но не термодинамическими свойствами.

Замечание 7 *В то время как термодинамическая энтропия является абсолютной величиной, транспортная энтропия носителя заряда таковой не является. Она зависит от выбора соединения сравнения, поскольку только комбинация транспортных энтропий входит в выражение для электродвижущей силы. Транспортная энтропия электронов в свинце является обычно используемым значением сравнения. Это означает, что поток энтропии для материала зависит от этого сравнительного вещества. Чистое тепло эффекта на поверхности, однако, является абсолютной величиной.*

При элиминировании градиента потенциала в уравнении (4.31) мы можем записать тепловой поток в форме, даваемой уравнением (4.10):

$$J'_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\pi}{F} j, \quad (4.38)$$

где

$$\lambda \equiv -\left(\frac{J'_q}{\partial T/\partial x}\right)_{j=0} = \frac{1}{T^2}\left(L_{qq} - \frac{L_{\phi q}L_{q\phi}}{L_{\phi\phi}}\right). \quad (4.39)$$

Фактор λ – это теплопроводность, когда электрический ток равен нулю, ср. с уравнением (4.27). Из уравнения (4.38) следует, что тепловой поток может возникнуть не только за счёт градиентов температуры, но также за счёт протекания электрического тока. Этот эффект используется для конструирования термоэлектрических охлаждающих приборов. Тепло выделяется особенно в соединениях, где изменение транспортной энтропии больше, чем в гомогенном проводнике. В вышеприведённом случае эффект Пельтье при 900 К составляет $(-17 - 5)$ Дж/К·моль 900 Дж/К·моль = $-19,8$ кДж/моль. При наличии электрического тока 1 А/м²с, охлаждающий эффект равен $0,11$ Дж/м²с.

Тепловой поток, обусловленный электрическим током, меняет знак при изменении направления тока. Таким образом, мы можем превратить охлаждающий прибор в нагревающий.

Упражнение 4.3.1 Рассмотрим пример, описанный в этом подразделе. Энтропия будет транспортироваться, если мы зададим ток, протекающий через свинец, например, равным 10^4 А/м². Если система термически изолируется, то создастся температурный градиент. Рассчитаем стационарную разность температур на расстоянии 2 м для изолированной системы. Используем стационарную теплопроводность 5 Дж/К·м·с и среднюю температуру 300 К. Транспортируемая энтропия равна 5 Дж/К·моль.

Решение: Уравнение (4.38) даёт тепловой поток в зависимости от температурного градиента и электрического тока

$$J'_q = -\lambda_{\text{Pb}} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\pi_{\text{Pb}}}{F} j.$$

В стационарном состоянии тепловой поток равен нулю, и отсюда следует

$$\frac{dT}{dx} = \frac{TS_{e-, \text{Pb}} j}{F \lambda_{\text{Pb}}} = \frac{300 \text{ К} (5 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}) \cdot 10^4 \text{ А/м}^2}{96500 \text{ Кл/моль} \cdot 5 \text{ Вт/К} \cdot \text{м}} = 31 \text{ К/м}.$$

На расстоянии, равном 2 м, получим увеличение температуры 62 К.

Упражнение 4.3.2 Кусок свинца электрически изолирован, и через него проходит тепловой поток 100 Вт/м². Рассчитать возникающий при этом максимальный градиент электрического потенциала.

Решение: Измеримый тепловой поток в уравнении (4.38) может быть записан в виде:

$$J'_q = -\lambda_{\text{Pb}} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{TS_{e^-, \text{Pb}}}{F} j.$$

При максимальной разнице электрических потенциалов $j = 0$, так что

$$J'_q = -\lambda_{\text{Pb}} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Совместно с уравнением (4.31) имеем

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{S_{e^-, \text{Pb}}}{F} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{S_{e^-, \text{Pb}}}{F \lambda_{\text{Pb}}} J'_q.$$

Это даёт

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{5 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 100 \text{ Вт/м}^2}{96500 \text{ Кл/моль} \cdot 5 \text{ Вт/К} \cdot \text{м}} = 10^{-3} \text{ В/м}.$$

Концы левой (l) и правой (r) молибденовых проволок имеют температуру потенциометра, $T^{l,o} = T^{r,o} = T^o$. Мы пренебрежём температурной зависимостью транспортной энтропии и рассчитаем вклады в электродвижущую силу. Свинцовый проводник даёт

$$(\Delta_m \phi)_{j=0} = \frac{1}{F} S_{e^-, \text{Pb}}^* (T^{m,r} - T^{m,l}), \quad (4.40)$$

где m означает гомогенную свинцовую фазу. Левая и правая молибденовые проволоки дают

$$\begin{aligned} (\Delta_l \phi)_{j=0} &= \frac{1}{F} S_{e^-, \text{Mo}}^* (T^{l,m} - T^o), \\ (\Delta_r \phi)_{j=0} &= \frac{1}{F} S_{e^-, \text{Mo}}^* (T^o - T^{r,m}). \end{aligned} \quad (4.41)$$

При $T^{l,m} = T^{m,l}$ и $T^{m,r} = T^{r,m}$, сумма составляет:

$$(\Delta \phi)_{j=0} = \frac{1}{F} (S_{e^-, \text{Pb}}^* - S_{e^-, \text{Mo}}^*) (T^{m,r} - T^{m,l}). \quad (4.42)$$

Суммой является электродвижущая сила системы. Коэффициент Зеебека становится равным:

$$\left(\frac{\Delta \phi}{T^{m,r} - T^{m,l}} \right)_{j=0} = \frac{1}{F} (S_{e^-, \text{Pb}}^* - S_{e^-, \text{Mo}}^*). \quad (4.43)$$

Коэффициент Зеебека часто используется для определения транспортных

энтропий. С типичным для коэффициента Зеебека значением 20 Дж/К·моль разница температур в 100 К будет генерировать разность потенциалов в 20 мВ. Это маленький эффект, но он может быть увеличен за счёт последовательного соединения отдельных элементов. Таким образом, можно использовать индустриальное бросовое тепло.

Упражнение 4.3.3 Производство кремния требует температуры выше 1800 °С. Существуют поэтому потери высокотемпературного тепла в окружающую среду как от печи, так и при литье. Допустим, что при литье кремния температура расплавленного металла как минимум на 300 К выше, чем температура в помещении. При литье выделяются газы. Вентилятор, очищающий воздух, имеет мощность 5,9 Вт при токе 0,1 А. Имеется термоэлектрический модуль Ве-Те с коэффициентом Зеебека $3,82 \cdot 10^{-3}$ В/К. а) Какой электрический потенциал обеспечит этот модуль? б) Электрическое сопротивление модуля равно 1,8 Ом. Сколько нужно модулей, чтобы работал вентилятор?

Решение: а) Используя

$$\left(\frac{\Delta\phi}{T_h - T_c} \right)_{j=0} = 3,82 \times 10^{-3} \text{ В/К},$$

получим

$$\Delta\phi_{j=0} = 3,82 \times 10^{-3} \Delta T = 3,82 \times 10^{-3} \text{ В/К} \times 300 \text{ К} = 1,15 \text{ В}.$$

б) Когда вентилятор работает, напряжение одного модуля составит

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{j=0} - R j = 1,15 \text{ В} - 1,8 \Omega \times 0,1 \text{ А} = 0,97 \text{ В}.$$

Мощность N модулей должна быть 5,9 В. Тогда

$$N j \Delta\phi = 5,9 \text{ Вт},$$

$$N = \frac{5,9 \text{ Вт}}{0,97 \text{ В} \times 0,1 \text{ А}} = 60,8.$$

Необходим 61 модуль.

4.4 Перенос массы и заряда

Совместный транспорт массы и заряда имеет место во всех видах электрохимических ячеек, включая и биологические системы. Батареи и ячейки с расплавами генерируют электрические потенциалы с величиной напряжения порядка 1 В за счёт химических реакций между компонентами ванны. Совмещённый транспорт массы и заряда в концентрационных ячейках несколько проще. В таких ячейках не происходят самопроизвольные химические реакции, и электрический потенциал

генерируется за счёт изменения состава электролита. Чтобы проиллюстрировать этот принцип, рассмотрим изотермическую концентрационную ячейку:



Электроды сделаны из чистого серебра. Электролитом является раствор AgNO_3 в воде, и концентрация соли в ячейке меняется, см. Рисунок 4.2.

Рассмотрим электролит. Производство энтропии по уравнению (3.15) составит

$$\sigma = J_{\text{AgNO}_3} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{\text{AgNO}_3}}{\partial x} \right) + j \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right). \quad (4.44)$$

Температура постоянна по всей системе, и мы поэтому опускаем индекс T в μ_{AgNO_3} . Уравнения для потоков имеют вид:

$$\begin{aligned} J_{\text{AgNO}_3} &= -L_{\mu\mu} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{\text{AgNO}_3}}{\partial x} - L_{\mu\phi} \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \\ j &= -L_{\phi\mu} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{\text{AgNO}_3}}{\partial x} - L_{\phi\phi} \frac{1}{T} \frac{\partial \phi}{\partial x}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Системой отсчёта для потока массы является поверхность электрода. В этой системе отсчёта вода покоится. Раствор является электронейтральным, так что

$$c_{\text{AgNO}_3} = c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{NO}_3^-}. \quad (4.46)$$

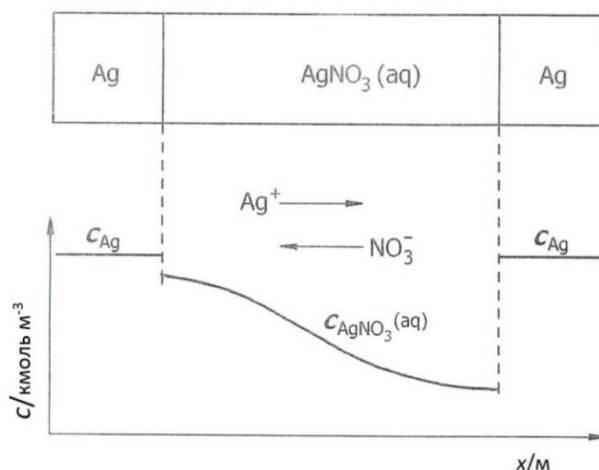


Рисунок 4.2 – Изотермическая электрохимическая ячейка с концентрационным градиентом.

Химический потенциал AgNO_3 равен

$$\mu_{\text{AgNO}_3} = \mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{NO}_3^-} = \mu_{\text{AgNO}_3}^0 + 2RT \ln(c_{\text{AgNO}_3} \gamma_{\pm}), \quad (4.47)$$

где μ_{Ag^+} и $\mu_{\text{NO}_3^-}$ – химические потенциалы ионов, γ_{\pm} – средний коэффициент активности

ионов, одинаковый для обоих ионов, а $\mu_{\text{AgNO}_3}^0$ – химический потенциал соли в стандартном состоянии, см. Приложение А.2.

Электропроводность для однородного распределения соли равна

$$\kappa \equiv \frac{L_{\phi\phi}}{T}. \quad (4.48)$$

Коэффициент $L_{\mu\mu}$ описывает транспорт AgNO_3 в том случае, когда ячейка является короткозамкнутой ($\Delta\phi = 0$). За счёт элиминирования градиента электрического потенциала с помощью уравнения (4.45), мы получим поток соли

$$J_{\text{AgNO}_3} = -\frac{1}{T} \left(L_{\mu\mu} - \frac{L_{\phi\mu}L_{\mu\phi}}{L_{\phi\phi}} \right) \frac{\partial}{\partial x} \mu_{\text{AgNO}_3} + \frac{L_{\mu\phi}}{L_{\phi\phi}} j. \quad (4.49)$$

Коэффициент диффузии из уравнения Фика для нулевого электрического тока даётся уравнением

$$\begin{aligned} D_{\text{AgNO}_3} &\equiv - \left(\frac{J_{\text{AgNO}_3}}{\partial c_{\text{AgNO}_3} / \partial x} \right)_{j=0} = \frac{1}{T} \left(L_{\mu\mu} - \frac{L_{\phi\mu}L_{\mu\phi}}{L_{\phi\phi}} \right) \frac{d\mu_{\text{AgNO}_3}}{dc_{\text{AgNO}_3}} \\ &= \left(L_{\mu\mu} - \frac{L_{\phi\mu}L_{\mu\phi}}{L_{\phi\phi}} \right) \frac{2R}{c_{\text{AgNO}_3}} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln c_{\text{AgNO}_3}} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (4.50)$$

Коэффициент переноса определяется как отношение потока соли и плотности электрического тока при одинаковом составе:

$$t_{\text{AgNO}_3} = F \left(\frac{J_{\text{AgNO}_3}}{j} \right)_{d\mu_{\text{AgNO}_3}=0} = F \frac{L_{\mu\phi}}{L_{\phi\phi}}. \quad (4.51)$$

При использовании этих коэффициентов, поток соли по уравнению (4.49) может быть записан в форме

$$J_{\text{AgNO}_3} = -D_{\text{AgNO}_3} \frac{\partial}{\partial x} c_{\text{AgNO}_3} + \frac{t_{\text{AgNO}_3}}{F} j. \quad (4.52)$$

Уравнение (4.52) выражает тот факт, что диффузия и перенос заряда накладываются друг на друга. Мы описали определение коэффициентов диффузии в разделе 4.2. Метод для оценки D электролитов будет приведён в разделе 4.4.1.

Коэффициент переноса может быть найден из эксперимента *Гитторфа*, см. напр. [48]. В этом эксперименте электрический ток проходит через ячейку с одинаковым составом. Различные количества соли будут накапливаться по сторонам ванны и могут быть взяты для анализа, чтобы определить число молей, транспортируемых в расчёте на моль электрических зарядов, которые проходят по ячейке. Анод производит один моль серебра, а катод потребляет один моль в расчёте на 1 фарадей электронов, проходящих по внешней цепи. Эти изменения плюс транспорт в электролите ведут к

изменению состава у обоих электродов. Общий поток нитрата серебра даётся уравнением (4.52). Уравнение показывает, что для нахождения t_{AgNO_3} нужно сделать поправку на первый член, диффузию. Это может быть сделано путём измерения концентрации при малых токах j за малый период времени и экстраполяции на нулевое время. Коэффициент переноса может быть связан с числом переноса одного из ионов. Число переноса определяется как доля электрического тока, переносимого ионом:

$$\begin{aligned} t_{\text{Ag}^+} &= F \left(\frac{J_{\text{Ag}^+}}{j} \right)_{d\mu_{\text{AgNO}_3}=0}, \\ t_{\text{NO}_3^-} &= -F \left(\frac{J_{\text{NO}_3^-}}{j} \right)_{d\mu_{\text{AgNO}_3}=0}. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Два иона движутся в противоположных направлениях, но совместно они ответственны за общий электрический ток, так что:

$$t_{\text{Ag}^+} + t_{\text{NO}_3^-} = 1. \quad (4.54)$$

Оба электрода в представленной системе обратимы по ионам Ag^+ . Ионы NO_3^- не покидают электролит, так что поток ионов Ag^+ равен j/F плюс солевой поток, тогда как поток ионов NO_3^- равен солевому потоку со знаком минус. Поток AgNO_3 может поэтому быть определён потоком ионов NO_3^- [31]. Как следствие,

$$t_{\text{AgNO}_3} = -t_{\text{NO}_3^-} = -1 + t_{\text{Ag}^+}. \quad (4.55)$$

Замечание 8 Числа переноса для соли в электролите определяются ионами, для которых реакции на электродных поверхностях являются обратимыми. Поэтому они (ионы) являются не только материальным свойством электролита.

Вклад от электролита в электродный потенциал определяется решением уравнения (4.45) с использованием соотношения $L_{\phi\mu} = L_{\mu\phi}$

$$\Delta\phi = -\frac{L_{\phi\mu}}{L_{\phi\phi}} \int_1^2 d\mu_{\text{AgNO}_3} - \frac{jd}{\kappa} = \frac{2t_{\text{NO}_3^-}}{F} \int_1^2 RT d \ln c_{\text{AgNO}_3} - \frac{jd}{\kappa}, \quad (4.56)$$

где d – толщина электролита. Это – потенциал концентрационной ячейки (ванны с идентичными электродами). Мы видим, что совместный коэффициент взаимности обеспечивает электрическую работу. Потенциал при $j = 0$ является обратимой химической работой, совершаемой системой за счёт снижения её внутренней энергии, см. уравнение (4.11). Это можно видеть после введения уравнения (4.45) в уравнение (4.44) и сравнения компенсирующих членов³. Уравнение также может быть

³ Электродвижущая сила концентрационной ячейки связана только с обратимыми явлениями, и обычное название этого потенциала - «диффузионный потенциал» - таким образом, вводит в заблуждение.

использовано, чтобы найти t_{AgNO_3} , если $j = 0$ и химический потенциал в двух приэлектродных пространствах известен. Это даёт более точное определение, чем полученное из эксперимента Гитторфа, поскольку электрический потенциал может быть измерен с более высокой точностью, чем концентрационные изменения. Работа, получаемая из концентрационных ячеек, может быть произведена на соляных электростанциях, см. Главу 10.

Упражнение 4.4.1 Имеем следующую концентрационную ячейку:



Рассчитать её ЭДС при $c_1 = 0,1$ кмоль/м³ и $c_2 = 0,01$ кмоль/м³ при 25 °С и числах переноса $t_{\text{K}^+} = t_{\text{Cl}^-} = 0,5$.

Решение: При $j = 0$ уравнение для потока зарядов может быть записано в форме

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = -\frac{L_{\phi\mu}}{L_{\phi\phi}} \frac{\partial \mu}{\partial x} = -\frac{2RTt_{\text{KCl}}}{F} \frac{\partial}{\partial x} \ln c.$$

ЭДС поэтому составит

$$E = \frac{2t_{\text{KCl}}RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

При $t_{\text{KCl}} = t_{\text{K}^+} = 0,5$

$$E = -\frac{2 \times 0,5 \times 8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \times 298 \text{ К}}{96500 \text{ Кл/моль}} \ln \frac{0,01}{0,1} = 0,059 \text{ В}.$$

При установке совершенной катионнообменной мембраны между электродами мы удвоили эту величину (см. Главу 10).

4.4.1 Модель подвижности

Обычная модель для коэффициентов Онзагера в растворе электролита использует подвижности ионов. В вышеприведённом примере подвижности составляют u_{Ag^+} и $u_{\text{NO}_3^-}$. Делается предположение, что градиент химического потенциала так же эффективен, как сила для транспорта, как градиент электрического потенциала (предположение Нернста-Эйнштейна). В терминах символов, использованных здесь, это даёт $FL_{\mu\mu} = -L_{\mu\phi}$. Подвижность иона определяется как отношение стационарной скорости иона в постоянном электрическом поле, делённой на электрическое поле [48]. В представляемом примере мы находим:

$$L_{\mu\mu} = \frac{T}{F} c_{\text{NO}_3^-} u_{\text{NO}_3^-}, \quad L_{\phi\mu} = L_{\mu\phi} = -T c_{\text{NO}_3^-} u_{\text{NO}_3^-}, \quad (4.57)$$

$$L_{\phi\phi} = FT(c_{\text{NO}_3^-}u_{\text{NO}_3^-} + c_{\text{Ag}^+}u_{\text{Ag}^+}).$$

С учётом уравнения (4.46) для электропроводности имеем

$$\kappa = Fc_{\text{AgNO}_3}(u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}), \quad (4.58)$$

и число переноса для соли составит, см. уравнение (4.51),

$$t_{\text{AgNO}_3} = -\frac{u_{\text{NO}_3^-}}{u_{\text{NO}_3^-} + u_{\text{Ag}^+}}. \quad (4.59)$$

Коэффициент диффузии для соли становится равным

$$D_{\text{AgNO}_3} = \frac{2RTu_{\text{Ag}^+}u_{\text{NO}_3^-}}{F(u_{\text{Ag}^+} + u_{\text{NO}_3^-})}. \quad (4.60)$$

Экспериментальные данные показывают, что коэффициент диффузии слабо зависит от концентрации. Это может быть объяснено тем, что отношение подвижностей слабо зависит от концентрации соли. Некоторые данные из ссылки [59] даны в таблице 4.3. Вышеприведённые уравнения в терминах ионной подвижности, хотя и выведены для идеальной смеси, имеют довольно большой диапазон верных значений.

Таблица 4.3 – Числа переноса и проводимости при бесконечном разбавлении при 298 К по [59].

Соль, МХ	t_{M^+}	$(\kappa_{\text{MX}}/c_{\text{MX}})/10^{-2}$ Ом моль м^{-2}	$u_{M^+}/10^{-8}$ м^{-2} с В
HCl	0,8209	426,16	36,23
LiCl	0,3360	114,99	73,52
NaCl	0,3870	126,50	5,19
KCl	0,4905	149,85	7,62
KBr	0,4846	151,67	отсутствует

4.5 Заключительные замечания

В этой главе мы рассмотрели взаимосвязь между парами процессов, приведя три примера. Мы увидели, что производство энтропии становится меньше при наличии взаимосвязи и что коэффициенты взаимности являются центральными для получения работы. Реальные системы имеют более одной пары взаимосвязанных транспортных процессов. В полимерном электролите с расплавами, например, имеются связанные процессы транспорта воды, электрических зарядов (протонов) и тепла. Та же процедура в принципе может быть использована и в случае описания более сложных процессов переноса [60].

Доступная работа, которая была здесь проанализирована для совместного переноса тепла и массы, тепла и заряда, а также массы и заряда, меньше, чем работа, получаемая в двигателях внутреннего сгорания, батареях и электрохимических ячейках с расплавами. Работа, генерируемая в отсутствие химических реакций, обычно меньше, см. Главу 10. Тем не менее, представляется важным прилагать систематические усилия по уменьшению избыточного производства энтропии по сравнению с современным уровнем. Нужно найти более совершенные системы, чем те, которые представлены здесь [61].

Эффективность процессов превращения энергии является центральной в инженерном деле, и в Главе 11 мы изучим, как избыточное производство энтропии может быть уменьшено путём изменения путей совершения работы отдельными блоками аппарата. Эффекты взаимосвязи, представленные в главе, могут быть использованы в комбинации с процессами, описанными в Главе 11.

Глава 5

Неизотермическая многокомпонентная диффузия

Уравнения Максвелла-Стефана были выведены перед тем, как Онзагер разработал принципы неравновесной термодинамики. Уравнения очень важны, потому что они ставят все компоненты на одну и ту же основу и содержат коэффициенты диффузии, относительно постоянные в гомогенных жидкостях. Мы покажем, как уравнения сопоставляются с неравновесной термодинамикой и даём правила пересчёта между альтернативными системами отсчёта для переноса.

Диффузия имеет место во всех химических смесях. Диффузия часто является процессом, лимитирующим скорость, что имеет место и в природе, и в промышленности, и поэтому естественно важно иметь хорошее описание диффузии как в изотермических, так и в неизотермических системах. Простейшим уравнением, которое описывает диффузию, является закон Фика, см. уравнение (2.2). Очень часто наблюдается эффект влияния диффузии одного компонента из-за наличия концентрационных градиентов других компонентов. Другими словами, имеется взаимосвязь диффузионных потоков. Такие эффекты взаимосвязи наиболее эффективно описываются с использованием уравнений Максвелла-Стефана. В этой главе мы объясним, как уравнения Максвелла-Стефана получаются в контексте неравновесной термодинамики, а также как они соотносятся с альтернативным описанием многокомпонентной диффузии.

5.1 Изотермическая диффузия

Рассмотрим изотермическую и изобарическую трёхкомпонентную смесь. Производство энтропии составит:

$$\begin{aligned}\sigma &= J_A \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) + J_B \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right) + J_C \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \right) \\ &= v_A \left(-\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) + v_B \left(-\frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right) + v_C \left(-\frac{c_C}{T} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} \right),\end{aligned}\quad (5.1)$$

где скорость компонента i определяется уравнением $v_i \equiv J_i/c_i$. Феноменологические уравнения для термодинамических сил могут в этом случае быть записаны в форме

$$\begin{aligned}-\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= r_{AA} c_A c_A v_A + r_{AB} c_A c_B v_B + r_{AC} c_A c_C v_C, \\ -\frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= r_{BA} c_B c_A v_A + r_{BB} c_B c_B v_B + r_{BC} c_B c_C v_C, \\ -\frac{c_C}{T} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} &= r_{CA} c_C c_A v_A + r_{CB} c_C c_B v_B + r_{CC} c_C c_C v_C.\end{aligned}\quad (5.2)$$

Соотношения взаимности Онзагера имеют вид

$$r_{AB} = r_{BA}, \quad r_{AC} = r_{CA}, \quad r_{BC} = r_{CB}.\quad (5.3)$$

В соответствии с уравнением Гиббса-Дюгема, сумма членов в левой части уравнений (5.2) равна нулю, т.е.

$$c_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} + c_B \frac{\partial \mu_B}{\partial x} + c_C \frac{\partial \mu_C}{\partial x} = 0. \quad (5.4)$$

Независимыми поэтому являются только две силы. Поскольку это верно для произвольных скоростей компонентов, отсюда следует, что сопротивления в матрице зависимы и удовлетворяют соотношениям

$$\begin{aligned} r_{AA}c_Ac_A + r_{BA}c_Bc_A + r_{CA}c_Cc_A &= 0, \\ r_{AB}c_Ac_B + r_{BB}c_Bc_B + r_{CB}c_Cc_B &= 0, \\ r_{AC}c_Ac_C + r_{BC}c_Bc_C + r_{CC}c_Cc_C &= 0. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Используя соотношения Онзагера, мы имеем также

$$\begin{aligned} r_{AA}c_Ac_A + r_{AB}c_Ac_B + r_{AC}c_Ac_C &= 0, \\ r_{BA}c_Bc_A + r_{BB}c_Bc_B + r_{BC}c_Bc_C &= 0, \\ r_{CA}c_Cc_A + r_{CB}c_Cc_B + r_{CC}c_Cc_C &= 0. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Соотношения Онзагера применяются здесь также и тогда, когда силы зависимы [12]. Матрица сопротивления имеет собственное значение, равное нулю, и, таким образом, нулевой определитель. Поэтому он не может быть преобразован в матрицу проводимости. Из приведённых соотношений следует, что имеются только три независимых сопротивления. Если они были получены из экспериментов, то другие могут быть рассчитаны с использованием вышеприведённых отношений. Подобно этому, одно из уравнений в (5.2) является суммой двух других со знаком "-" и может быть опущено.

Для обстоятельного обсуждения более общего случая, когда система не является ни изотермической, ни изобарной, и когда она содержит произвольное число компонентов, сошлемся на монографию Куикена [25] и обзор Кришна и Весселинга [36].

5.1.1 Применение теоремы Пригожина

В линейных законах, т.е. уравнениях (5.2), мы использовали лабораторную систему отсчёта. Часто используются и другие системы отсчёта. Возможным выбором системы отсчёта скорости, v_{ref} , являются: скорость центра масс, среднего объёма, средняя молярная скорость или скорость растворителя, см. раздел 3.4.

В соответствии с теоремой Пригожина мы можем использовать произвольную систему отсчёта для транспорта, если система находится в механическом равновесии, см. [12]. Это даёт

$$\begin{aligned} -\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= r_{AA}c_Ac_A(v_A - v_{\text{ref}}) + r_{AB}c_Ac_B(v_B - v_{\text{ref}}) + r_{AC}c_Ac_C(v_C - v_{\text{ref}}), \\ -\frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= r_{BA}c_Bc_A(v_A - v_{\text{ref}}) + r_{BB}c_Bc_B(v_B - v_{\text{ref}}) + r_{BC}c_Bc_C(v_C - v_{\text{ref}}), \end{aligned}$$

$$-\frac{c_C}{T} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} = r_{CA} c_C c_A (v_A - v_{\text{ref}}) + r_{CB} c_C c_B (v_B - v_{\text{ref}}) + r_{CC} c_C c_C (v_C - v_{\text{ref}}). \quad (5.7)$$

Эти выражения следуют из уравнения (5.2), при использовании уравнений (5.6). Введением $J_{i,\text{ref}} = c_i(v_i - v_{\text{ref}})$ вышенаписанные уравнения преобразуются к виду

$$\begin{aligned} -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= r_{AA} J_{A,\text{ref}} + r_{AB} J_{B,\text{ref}} + r_{AC} J_{C,\text{ref}}, \\ -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= r_{BA} J_{A,\text{ref}} + r_{BB} J_{B,\text{ref}} + r_{BC} J_{C,\text{ref}}, \\ -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} &= r_{CA} J_{A,\text{ref}} + r_{CB} J_{B,\text{ref}} + r_{CC} J_{C,\text{ref}}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Здесь использовалась та же самая система отсчёта, v_{ref} . Мы можем измерить в этой системе отсчёта три независимых сопротивления и рассчитать другие, используя уравнения (5.5) и (5.6), и, соответственно, применять их во всех других системах отсчёта. Процедура объяснена в разделе 5.1.2 с использованием в качестве примера системы отсчёта по отношению к скорости растворителя.

5.1.2 Диффузия в системе отсчёта от скорости растворителя

В этом разделе мы покажем, как можно использовать одну систему транспортных коэффициентов, определённую в системе отсчёта от скорости растворителя, чтобы рассчитать эквивалентную систему в другой системе отсчёта скорости. Система отсчёта по отношению к растворителю используется тогда, когда имеется избыток одного компонента, скажем, компонента С. Скорость системы отсчёта тогда составит $v_{\text{ref}} = v_{\text{solv}} = v_C$. Первые два уравнения потоков в разделе 5.1.1 сводятся к виду

$$\begin{aligned} -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= r_{AA} c_A (v_A - v_C) + r_{AB} c_B (v_B - v_C) = r_{AA} J_{A,\text{solv}} + r_{AB} J_{B,\text{solv}}, \\ -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= r_{BA} c_A (v_A - v_C) + r_{BB} c_B (v_B - v_C) = r_{BA} J_{A,\text{solv}} + r_{BB} J_{B,\text{solv}}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Матрица сопротивлений уменьшается до симметричной два на два, которая может быть преобразована. Потоки по отношению к скорости растворителя становятся

$$\begin{aligned} J_{A,\text{solv}} &= -l_{AA} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - l_{AB} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x}, \\ J_{B,\text{solv}} &= -l_{BA} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} - l_{BB} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

где

$$\begin{aligned} l_{AA} &= \frac{r_{BB}}{r_{AA} r_{BB} - r_{BA} r_{AB}}, & l_{AB} &= l_{BA} = \frac{-r_{AB}}{r_{AA} r_{BB} - r_{BA} r_{AB}}, \\ l_{BB} &= \frac{r_{AA}}{r_{AA} r_{BB} - r_{BA} r_{AB}} \end{aligned} \quad (5.11)$$

и обратно

$$r_{AA} = \frac{l_{BB}}{l_{AA}l_{BB} - l_{BA}l_{AB}}, \quad r_{AB} = r_{BA} = \frac{-l_{AB}}{l_{AA}l_{BB} - l_{BA}l_{AB}},$$

$$r_{BB} = \frac{l_{AA}}{l_{AA}l_{BB} - l_{BA}l_{AB}}. \quad (5.12)$$

Производство энтропии становится равным

$$\sigma = J_{A,\text{solv}} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) + J_{B,\text{solv}} \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right)$$

$$= l_{AA} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right)^2 + 2l_{AB} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right) + l_{BB} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right)^2$$

$$= r_{AA} J_{A,\text{solv}}^2 + 2r_{AB} J_{A,\text{solv}} J_{B,\text{solv}} + r_{BB} J_{B,\text{solv}}^2. \quad (5.13)$$

Потоки выражаются также в терминах концентрационных градиентов:

$$J_{A,\text{solv}} = -D_{AA,\text{solv}} \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_{AB,\text{solv}} \frac{\partial c_B}{\partial x},$$

$$J_{B,\text{solv}} = -D_{BA,\text{solv}} \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_{BB,\text{solv}} \frac{\partial c_B}{\partial x}, \quad (5.14)$$

где коэффициенты диффузии Фика определяются уравнениями

$$D_{AA,\text{solv}} = l_{AA} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} = l_{AA} \frac{R}{c_A},$$

$$D_{AB,\text{solv}} = l_{AB} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial c_B} = l_{AB} \frac{R}{c_A},$$

$$D_{BA,\text{solv}} = l_{BA} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} = l_{BA} \frac{R}{c_B},$$

$$D_{BB,\text{solv}} = l_{BB} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial c_B} = l_{BB} \frac{R}{c_B}. \quad (5.15)$$

Матрица коэффициентов диффузии Фика в системе отсчёта от растворителя не является симметричной. Вторая идентичность применяется к случаю идеальных растворов.

Если три из четырёх коэффициентов диффузии измерены, мы можем определить три проводимости l_{AA} , $l_{AB} = l_{BA}$ и l_{BB} . Используя уравнение

(5.12), мы можем далее получить три независимых сопротивления. Из соотношений между сопротивлениями (5.5) и (5.6), мы можем затем получить полную матрицу (зависимых) сопротивлений в уравнении (5.2). Эта процедура может быть повторена и с любыми другими системами отсчёта. Альтернативно мы можем использовать коэффициенты уравнения (5.2) для расчёта коэффициентов, которые относятся к любой другой системе отсчёта.

Суммируя, отметим, что уравнение (5.2) даёт общую основу для преобразований между различными системами отсчёта. Но матрица с независимыми коэффициентами

необходима, чтобы охарактеризовать эксперименты и определить транспортные коэффициенты, которые являются независимыми.

5.1.3 Уравнения Максвелла-Стефана

Уравнения потоков для изотермического массопереноса были написаны Максвеллом и Стефаном уже в XIX столетии, прежде чем Онзагер создал теорию неравновесной термодинамики, см. [25] и [36]. Уравнения Максвелла-Стефана для многокомпонентной диффузии получили признание по двум причинам. Формулировка использует разности скоростей, что делает её независимой от выбора системы отсчёта, и транспортные коэффициенты, определяемые этими уравнениями, ведут себя относительно хорошо, если жидкость является гомогенной.

Уравнения Максвелла-Стефана могут быть выведены из неравновесной термодинамики путём элиминирования главных сопротивлений r_{AA} , r_{BB} и r_{CC} в уравнении (5.2), используя тождества в уравнении (5.6), что даёт:

$$\begin{aligned}\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= r_{AB} c_A c_B (v_A - v_B) + r_{AC} c_A c_C (v_A - v_C), \\ \frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= r_{BA} c_B c_A (v_B - v_A) + r_{BC} c_B c_C (v_B - v_C), \\ \frac{c_C}{T} \frac{\partial \mu_C}{\partial x} &= r_{CA} c_C c_A (v_C - v_A) + r_{CB} c_C c_B (v_C - v_B).\end{aligned}\quad (5.16)$$

Это – уравнения, написанные Максвеллом и Стефаном. Здесь используются только разности скоростей компонентов, что делает описание независимым от системы отсчёта.

Используя уравнение Гиббса-Дюгема и соотношение взаимности Онзагера, мы заключаем, что третье уравнение получается как разность суммы двух других уравнений. Вышеполученная система, таким образом, является эквивалентной системе

$$\begin{aligned}\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= r_{AB} c_A c_B (v_A - v_B) + r_{AC} c_A c_C (v_A - v_C), \\ \frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= r_{AB} c_B c_A (v_B - v_A) + r_{BC} c_B c_C (v_B - v_C).\end{aligned}\quad (5.17)$$

Эти уравнения выражают две независимые силы в двух независимых разностях скоростей. Коэффициенты диффузии Максвелла-Стефана даются в терминах сопротивлений зависимостями¹

$$\mathcal{D}_{AB} = -\frac{R}{cr_{AB}}, \quad \mathcal{D}_{AC} = -\frac{R}{cr_{AC}}, \quad \mathcal{D}_{BC} = -\frac{R}{cr_{BC}}.\quad (5.18)$$

При использовании этих коэффициентов диффузии уравнение (5.17) преобразуются к виду:

¹ Мы следуем в этом определении [36], но не [25], который использовал давление p вместо cRT .

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= \frac{x_B}{D_{AB}} (v_A - v_B) + \frac{x_C}{D_{AC}} (v_A - v_C), \\
-\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= \frac{x_A}{D_{AB}} (v_B - v_A) + \frac{x_C}{D_{BC}} (v_B - v_C),
\end{aligned}
\tag{5.19}$$

где $x_i = c_i/c$ – мольная доля компонента i . Химический потенциал определяется уравнением, см. раздел А.3,

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln \gamma_i x_i, \tag{5.20}$$

где $\mu_i^0(T)$ – значение в стандартном состоянии, и γ_i – коэффициент активности. Это даёт

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial x_A}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln x_A} \right) &= \frac{x_B}{D_{AB}} (v_A - v_B) + \frac{x_C}{D_{AC}} (v_A - v_C), \\
-\frac{\partial x_B}{\partial x} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln x_B} \right) &= \frac{x_A}{D_{AB}} (v_B - v_A) + \frac{x_C}{D_{BC}} (v_B - v_C).
\end{aligned}
\tag{5.21}$$

Часто оказывается, что коэффициенты диффузии Максвелла-Стефана почти не зависят от концентрации [25], [36]. *Коэффициенты диффузии Максвелла-Стефана симметричны.* Это – важное отличие от коэффициентов диффузии Фика, которые не симметричны.

Коэффициенты диффузии Фика обычно находятся экспериментально. Моделирование методами молекулярной динамики даёт коэффициенты диффузии Максвелла-Стефана и так называемые коэффициенты самодиффузии. Коэффициенты самодиффузии могут быть измерены, используя ядерномагнитный резонанс. Как можно понять из уравнения (5.15), коэффициенты диффузии Фика и Максвелла-Стефана могут быть взаимосвязаны, если известна матрица термодинамических факторов $\partial \mu_i / \partial c_j$. Расчёты этой матрицы, однако, не так легки. Недавняя разработка так называемого метода малой системы облегчила ситуацию (см. обзор [62]). Коэффициенты диффузии Фика, которые хорошо согласуются с экспериментами, были найдены путём комбинации этих результатов [63], [64].

Значения D_{AB} для произвольной бинарной смеси А и В оценивались по эмпирическому правилу Винье

$$D_{AB} = [D_{AB(x_A \rightarrow 1)}]^{x_A} \cdot [D_{AB(x_B \rightarrow 1)}]^{x_B}, \tag{5.22}$$

которое выражает коэффициент в терминах бесконечно большого разбавления. Они могут быть получены моделированием или из эмпирических соотношений. Улучшенная формула для многокомпонентной диффузии была предложена Лью и сотрудниками [62]. Используя допущение, что скоростные взаимные корреляции малы по сравнению со скоростными собственными корреляциями, они вывели многокомпонентное уравнение Даркена

$$D_{i,j} = D_{i,\text{self}} D_{j,\text{self}} \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{D_{k,\text{self}}}, \quad (5.23)$$

где $D_{k,\text{self}}$ – коэффициент самодиффузии компонента k в смеси. Для бинарной смеси ($n = 2$) это уравнение сводится к хорошо известному уравнению Даркена. Чтобы рассчитать коэффициент самодиффузии в смеси, Лью и др. [62] предложили уравнение

$$D_{i,\text{self}} = \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{D_{i,\text{self}}^{x_{k \rightarrow 1}}}, \quad (5.24)$$

где $D_{i,\text{self}}^{x_{k \rightarrow 1}}$ – коэффициент самодиффузии компонента i в бинарной смеси i, k при бесконечном разбавлении. Сошлёмся на обзор [62] для детального обсуждения и объяснений, как рассчитать коэффициенты самодиффузии из моделей молекулярной динамики.

С рассчитанными значениями коэффициентов диффузии Максвелла-Стефана мы можем рассчитать сопротивления в уравнении (5.18), что даёт

$$\begin{aligned} r_{AB} = r_{BA} &= -\frac{R}{cD_{AB}}, & r_{AC} = r_{CA} &= -\frac{R}{cD_{AC}}, \\ r_{BC} = r_{CB} &= -\frac{R}{cD_{BC}}. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Уравнение (5.6) даёт главные сопротивления.

Уравнения Максвелла-Стефана симметричны для взаимозамены компонентов, в отличие от всех выборов, относящихся к различным системам отсчёта. Поэтому, имеется $n(n - 1)/2$ коэффициентов диффузии Максвелла-Стефана, но $(n - 1)^2$ коэффициентов при всех других выборах. Тот факт, что коэффициенты диффузии Максвелла-Стефана достаточно независимы от концентраций, даёт возможность предсказать концентрационные зависимости, например, в системе отсчёта по отношению к растворителю. Зная коэффициенты диффузии в системе отсчёта по отношению к растворителю для малых концентраций, мы можем, следуя схеме, объяснённой выше, рассчитать коэффициенты диффузии Максвелла-Стефана для малых концентраций. Предполагая, что эти значения корректны для всех концентраций, мы можем далее осуществить обратный расчёт и получить разумные аппроксимации для коэффициентов диффузии в системе растворителя для всех концентраций.

5.1.4 Изменение системы отсчёта

Хотя системы отсчёта (объёмная или растворителя) удобны в аналитических экспериментах, для описания потоков в трубе необходима барицентрическая система отсчёта, см. Главу 6. Поэтому важно иметь возможность переходить от одной системы отсчёта к другой.

Большинство скоростей отсчёта, даваемых в разделе 3.4, – это средние скоростей компонентов, и они могут быть записаны в форме

$$v_{\text{ref}} \equiv a_A v_A + a_B v_B + a_C v_C \quad \text{с} \quad a_A + a_B + a_C = 1. \quad (5.26)$$

Исключениями являются лабораторная система, или система отсчёта по отношению к стенке, где $v_{\text{ref}} = 0$, и поверхностная система отсчёта, которая использует скорость поверхности как сравнительную скорость. Из уравнения (5.26) следует, что массовые потоки удовлетворяется зависимостью

$$\frac{a_A}{c_A} J_{A,\text{ref}} + \frac{a_B}{c_B} J_{B,\text{ref}} + \frac{a_C}{c_C} J_{C,\text{ref}} = 0. \quad (5.27)$$

Они поэтому зависят от этих систем отсчёта. Для различных систем отсчёта средние коэффициенты даются в таблице 5.1:

Таблица 5.1 – Коэффициенты преобразования между системами отсчёта.

	a_A	a_B	a_C
Растворитель	0	0	1
Среднее молярное	x_A	x_B	x_C
Среднее объёмное	$c_A V_A$	$c_B V_B$	$c_C V_C$
Барицентрическое	ρ_A/ρ	ρ_B/ρ	ρ_C/ρ

Для любого выбора скорости сравнения достаточно использовать только два из уравнений в системе (5.8). При использовании также уравнения (5.27) эти два уравнения могут быть записаны в форме:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} &= \left(r_{AA} - \frac{a_A c_C}{a_C c_A} r_{AC} \right) J_{A,\text{ref}} + \left(r_{AB} - \frac{a_B c_C}{a_C c_B} r_{AC} \right) J_{B,\text{ref}} \\ &\equiv r_{AA,\text{ref}} J_{A,\text{ref}} + r_{AB,\text{ref}} J_{B,\text{ref}}, \\ -\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} &= \left(r_{BA} - \frac{a_A c_C}{a_C c_A} r_{BC} \right) J_{A,\text{ref}} + \left(r_{BB} - \frac{a_B c_C}{a_C c_B} r_{BC} \right) J_{B,\text{ref}} \\ &\equiv r_{BA,\text{ref}} J_{A,\text{ref}} + r_{BB,\text{ref}} J_{B,\text{ref}}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

При преобразовании этого уравнения получим

$$\begin{aligned} J_{A,\text{ref}} &= -l_{AA,\text{ref}} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) - l_{AB,\text{ref}} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right), \\ J_{B,\text{ref}} &= -l_{BA,\text{ref}} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right) - l_{BB,\text{ref}} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (5.29)$$

где

$$l_{AA,\text{ref}} = \frac{r_{BB,\text{ref}}}{r_{AA,\text{ref}} r_{BB,\text{ref}} - r_{BA,\text{ref}} r_{AB,\text{ref}}},$$

$$\begin{aligned}
l_{AB,ref} &= \frac{-r_{BA,ref}}{r_{AA,ref}r_{BB,ref} - r_{BA,ref}r_{AB,ref}}, \\
l_{BA,ref} &= \frac{-r_{AB,ref}}{r_{AA,ref}r_{BB,ref} - r_{BA,ref}r_{AB,ref}}, \\
l_{BB,ref} &= \frac{r_{AA,ref}}{r_{AA,ref}r_{BB,ref} - r_{BA,ref}r_{AB,ref}},
\end{aligned} \tag{5.30}$$

и, наоборот,

$$\begin{aligned}
r_{AA,ref} &= \frac{l_{BB,ref}}{l_{AA,ref}l_{BB,ref} - l_{BA,ref}l_{AB,ref}}, \\
r_{AB,ref} &= \frac{-l_{BA,ref}}{l_{AA,ref}l_{BB,ref} - l_{BA,ref}l_{AB,ref}}, \\
r_{BA,ref} &= \frac{-l_{AB,ref}}{l_{AA,ref}l_{BB,ref} - l_{BA,ref}l_{AB,ref}}, \\
r_{BB,ref} &= \frac{l_{AA,ref}}{l_{AA,ref}l_{BB,ref} - l_{BA,ref}l_{AB,ref}}.
\end{aligned} \tag{5.31}$$

Мы хотим выразить диффузионные уравнения в терминах концентрационных градиентов, поскольку они часто измеряются в диффузионных экспериментах. Введя коэффициенты диффузии:

$$\begin{aligned}
D_{AA,ref} &= l_{AA,ref} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A}, \\
D_{AB,ref} &= l_{AB,ref} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial c_B}, \\
D_{BA,ref} &= l_{BA,ref} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_A}{\partial c_A}, \\
D_{BB,ref} &= l_{BB,ref} \frac{1}{T} \frac{\partial \mu_B}{\partial c_B}.
\end{aligned} \tag{5.32}$$

Мы можем записать уравнение (5.29) в обычной форме

$$\begin{aligned}
J_{A,ref} &= -D_{AA,ref} \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_{AB,ref} \frac{\partial c_B}{\partial x}, \\
J_{B,ref} &= -D_{BA,ref} \frac{\partial c_A}{\partial x} - D_{BB,ref} \frac{\partial c_B}{\partial x}.
\end{aligned} \tag{5.33}$$

Матрицы проводимости, диффузии и сопротивления – все тогда являются асимметричными! Беря экспериментальные значения этих диффузионных коэффициентов, мы можем рассчитать проводимости l_{ij} , используя уравнение (5.32). Матрица сопротивления два на два следует из уравнения (5.31). Чтобы найти шесть зависимых сопротивлений, мы снова используем тождества в уравнении (5.6) и определения сопротивлений в уравнении (5.28). В результате имеем:

$$\begin{aligned}
r_{AA,\text{ref}}c_Ac_A + r_{AB,\text{ref}}c_Ac_B + \frac{1}{a_C}r_{AC}c_Ac_C &= 0, \\
r_{BA,\text{ref}}c_Bc_A + r_{BB,\text{ref}}c_Bc_B + \frac{1}{a_C}r_{BC}c_Bc_C &= 0, \\
r_{CA}c_Cc_A + r_{CB}c_Cc_B + r_{CC}c_Cc_C &= 0.
\end{aligned} \tag{5.34}$$

После расчёта $r_{AC} = r_{CA}$, $r_{BC} = r_{CB}$ и r_{CC} с этими уравнениями мы можем найти r_{AA} , $r_{AB} = r_{BA}$ и r_{BB} , используя определения сопротивлений в системе отсчёта.

Упражнение 5.1.1 Когда мы имеем систему отсчёта по растворителю, закон Фика может быть записан в форме $J_{A,\text{solv}} = -D_{AA,\text{solv}}\partial c_A/\partial x$. Со средней объёмной системой отсчёта мы записываем $J_{A,\text{vol}} = -D_{AA,\text{vol}}\partial c_A/\partial x$. Для каких условий выполняется $D_{AA,\text{vol}} \simeq D_{AA,\text{solv}}$?

Решение: Если $D_{AA,\text{vol}} \simeq D_{AA,\text{solv}}$, из уравнения закона Фика следует, что $J_{A,\text{solv}} \simeq J_{A,\text{vol}}$. Для систем отсчёта по растворителю и средней объёмной мы напишем

$$\begin{aligned}
J_{A,\text{solv}} &= c_A(v_A - v_{\text{solv}}), \\
J_{A,\text{vol}} &= c_A(v_A - v_{\text{vol}}).
\end{aligned}$$

Потоки и диффузионные постоянные оказываются приблизительно одинаковыми, когда

$$v_{\text{solv}} \simeq v_{\text{vol}}.$$

Рассмотрим двухкомпонентную смесь, где компонент 2 является растворителем. Тогда мы имеем

$$\begin{aligned}
v_{\text{solv}} &= v_2, \\
v_{\text{vol}} &= c_1V_1v_1 + c_2V_2v_2 = v_2 + c_1V_1(v_1 - v_2).
\end{aligned}$$

Мы видим, что $v_{\text{solv}} \simeq v_{\text{vol}}$, когда $c_1V_1 \ll c_2V_2 \simeq 1$. Это часто выполняется для разбавленных растворов компонента 1 в компоненте 2.

5.2 Неизотермическая диффузия

Интересно обобщить уравнения Максвелла-Стефана в форме уравнений переноса (см. раздел 5.1.3), чтобы включить также перенос тепла. Рассмотрим поэтому снова совместный перенос трёх компонентов в системе без внешних сил, но сейчас при наличии температурного градиента.

Производство энтропии в соответствии с уравнением (3.15) составит

$$\sigma = J'_q \left(-\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \sum_j^n J_i \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{j,T}}{\partial x} \right). \tag{5.35}$$

Уравнения потоков в форме сопротивлений приходят к виду

$$\begin{aligned}
 -\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_{A,T}}{\partial x} &= r_{AA} c_A c_A v_A + r_{AB} c_A c_B v_B + r_{AC} c_A c_C v_C + r_{Aq} c_A J'_q, \\
 -\frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_{B,T}}{\partial x} &= r_{BA} c_B c_A v_A + r_{BB} c_B c_B v_B + r_{BC} c_B c_C v_C + r_{Bq} c_B J'_q, \\
 -\frac{c_C}{T} \frac{\partial \mu_{C,T}}{\partial x} &= r_{CA} c_C c_A v_A + r_{CB} c_C c_B v_B + r_{CC} c_C c_C v_C + r_{Cq} c_C J'_q, \\
 -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} &= r_{qA} c_A v_A + r_{qB} c_B v_B + r_{qC} c_C v_C + r_{qq} J'_q.
 \end{aligned} \tag{5.36}$$

Уравнение Гиббса-Дюгема

$$0 = -vdp + SdT + \sum_i x_i d\mu_i \tag{5.37}$$

играет центральную роль в выводе уравнений Максвелла-Стефана. Мы имеем постоянное давление, что даёт

$$0 = \sum_i \frac{c_i}{T} \frac{\partial \mu_{i,T}}{\partial x}. \tag{5.38}$$

Уравнение (5.38) не предполагает, что температура в системе постоянна. Дифференциал химического потенциала $d\mu_{i,T} = d\mu_i + (d\mu_i/dT)_{p,x_j} dT = d\mu_i - S_i dT$ является изменением химического потенциала в направлении постоянной температуры. Член $-S_i dT$ ответственен за вариацию по температуре, и этот член после суммирования по всем другим компонентам уничтожает член SdT уравнения (5.37), ср. также Приложение А.2.

Используя уравнение Гиббса-Дюгема (5.38), находим, что сумма первых трёх уравнений системы (5.36) равна нулю. Поскольку скорости компонентов v_A, v_B, v_C и измеримого потока тепла J'_q , вообще говоря, не равны нулю, коэффициенты (сопротивления) должны быть скоррелированы, и мы получим

$$\begin{aligned}
 r_{AA} c_A c_A + r_{BA} c_B c_A + r_{CA} c_C c_A &= 0, \\
 r_{AB} c_A c_B + r_{BB} c_B c_B + r_{CB} c_C c_B &= 0, \\
 r_{AC} c_A c_C + r_{BC} c_B c_C + r_{CC} c_C c_C &= 0, \\
 r_{Aq} c_A + r_{Bq} c_B + r_{Cq} c_C &= 0.
 \end{aligned} \tag{5.39}$$

Путём использования этих соотношений и уравнения Гиббса-Дюгема мы получим, что третье уравнение в системе (5.36) – это сумма первых двух уравнений с обратным знаком. Четыре уравнения поэтому эквивалентны системе

$$-\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_{A,T}}{\partial x} = r_{AA} c_A c_A v_A + r_{AB} c_A c_B v_B + r_{AC} c_A c_C v_C + r_{Aq} c_A J'_q,$$

$$\begin{aligned}
-\frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_{B,T}}{\partial x} &= r_{BA} c_B c_A v_A + r_{BB} c_B c_B v_B + r_{BC} c_B c_C v_C + r_{Bq} c_B J'_q, \\
-\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} &= r_{qA} c_A v_A + r_{qB} c_B v_B + r_{qC} c_C v_C + r_{qq} J'_q.
\end{aligned} \tag{5.40}$$

С соотношениями системы уравнений (5.39) мы можем элиминировать симметричные сопротивления $r_{AA} c_A c_A$, $r_{BB} c_B c_B$ и $r_{qA} c_A$ из уравнения (5.40) и получить

$$\begin{aligned}
-\frac{c_A}{T} \frac{\partial \mu_{A,T}}{\partial x} &= r_{AB} c_A c_B (v_A - v_B) + r_{AC} c_A c_C (v_A - v_C) - r_{Aq} c_A J'_q, \\
-\frac{c_B}{T} \frac{\partial \mu_{B,T}}{\partial x} &= r_{BA} c_B c_A (v_B - v_A) + r_{BC} c_B c_C (v_B - v_C) - r_{Bq} c_B J'_q, \\
-\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} &= r_{Bq} c_B (v_A - v_B) + r_{Cq} c_C (v_A - v_C) - r_{qq} J'_q,
\end{aligned} \tag{5.41}$$

где мы сделали полезным использование соотношений Онзагера $r_{AB} = r_{BA}$, $r_{AC} = r_{CA}$, $r_{BC} = r_{CB}$, $r_{qA} = r_{Aq}$, $r_{qB} = r_{Bq}$, $r_{qC} = r_{Cq}$. Вывод уравнения (5.41) был сделан для трёхкомпонентных смесей. Многокомпонентные смеси n компонентов описываются зависимостями

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{i,T}}{\partial x} = \sum_{j \neq i}^n r_{ij} c_j (v_i - v_j) - r_{iq} J'_q, \quad \forall i = 1, \dots, n-1, \tag{5.42}$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \sum_{j \neq i}^n \frac{r_{jq}}{r_{qq}} c_j (v_i - v_j) - J'_q. \tag{5.43}$$

Введём теплопроводность $\lambda = (r_{qq} T^2)^{-1}$. Уравнения (5.42) и (5.43) могут быть использованы, чтобы элиминировать тепловой поток J'_q , и мы получим для всех $i = 1, \dots, n-1$:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} \frac{\partial \mu_{i,T}}{\partial x} &= \sum_{j \neq i}^n r_{ij} c_j (v_i - v_j) - \sum_{j \neq i}^n \frac{r_{iq} r_{jq}}{r_{qq}} c_j (v_i - v_j) + \lambda r_{iq} \frac{\partial T}{\partial x} \\
&= \sum_{j \neq i}^n \left(r_{ij} \frac{r_{iq} r_{jq}}{r_{qq}} \right) c_j (v_i - v_j) + \lambda r_{iq} \frac{\partial T}{\partial x}.
\end{aligned} \tag{5.44}$$

Симметричная система коэффициентов диффузии Максвелла-Стефана может быть определена, как и ранее, см. раздел 5.1.3.

$$\left(r_{ij} - \frac{r_{iq} r_{jq}}{r_{qq}} \right) = -\frac{R}{c D_{ij}}, \tag{5.45}$$

так что транспорт, обусловленный градиентом химического потенциала и температурным градиентом, составит

$$-\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_{i,T}}{\partial x} = \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) - \lambda \frac{r_{iq}}{R} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \forall i = 1, \dots, n-1. \quad (5.46)$$

Термодиффузия определяется в отсутствие градиентов химического потенциала. Это мотивирует запись соотношения

$$0 = \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) - \lambda \frac{r_{iq}}{R} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \forall i = 1, \dots, n-1. \quad (5.47)$$

Скорость v_i в этом случае определяется исключительно термодиффузией. Из определения $J_i = c_i v_i$ и уравнения (4.19) мы получим соотношение

$$v_i = -D_i^T \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (5.48)$$

где D_i^T является коэффициентом термодиффузии, см. раздел 4.2. При введении коэффициента термодиффузии уравнения (5.48) в уравнение (5.47) мы найдём для i и j

$$0 = \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j}{D_{ij}} (D_i^T - D_j^T) + \lambda \frac{r_{iq}}{R}, \quad \forall i = 1, \dots, n-1, \quad (5.49)$$

и затем они могут быть снова введены в уравнение (5.46) (5.46), чтобы в конечном итоге дать

$$-\frac{1}{RT} \frac{\partial \mu_{i,T}}{\partial x} = \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j}{D_{ij}} (v_i - v_j) + \sum_{j \neq i}^n \frac{x_j}{D_{ij}} (D_i^T - D_j^T) \frac{\partial T}{\partial x} \quad (5.50)$$

для $i = 1, \dots, n-1$. Уравнение (5.49) может рассматриваться как альтернативное определение коэффициента термодиффузии.

5.3 Заключительные замечания

В этой главе центром внимания были уравнения Максвелла-Стефана. Было показано их отношение к другим формулировкам многокомпонентной взаимной диффузии. Сделано их обобщение на неизотермические системы. Предсказания коэффициентов многокомпонентной диффузии могут теперь быть сделаны с высокой точностью [62]. Это создаёт основу для численных практических приложений в промышленных системах (реакторы, сепараторы) или для описания природных процессов.

Работу может давать также совмещённый перенос массы. Взаимная диффузия может, например, вести к работе в биологических системах. Термические движущие силы могут вести к работе разделения, например, в присутствии мембран, см. Главу 10.

Глава 6

Системы со сдвиговым потоком

Мы выведем уравнение для производства энтропии в системе с химическими реакциями, температурными градиентам и сдвиговым потоком. Баланс моментов вносит вклад в изменение внутренней энергии. Даются уравнение Навье-Стокса и другие соотношения. Уравнение Навье-Стокса содержит механическую силу, обусловленную градиентом энергии Гиббса реакции. Скорость химической реакции даёт из соображений симметрии член, связанный с расширением или сжатием. Мы обсудим стационарные поршневой поток и поток в трубе.

Перенос по трубам и по другому оборудованию потоков вещества является центром в химико-механическом инженерном деле. Для таких потоков характерны вязкие сдвиги, которые могут быть описаны как минимум в двух координатах. В Главах 3-5 мы имели в виду, что система была в механическом равновесии и что сдвиговые силы отсутствовали. Сейчас мы будем изучать вязкие потоки, обусловленные градиентом давления. Второй закон термодинамики управляет и этими потоками, и мы увидим, как уравнение Навье-Стокса (уравнение движения) связано с производством энтропии и как сопряжённые потоки и силы могут быть определены в присутствии химических реакций, градиентов температуры и сдвигового потока. Эти явления типичны в химических реакторах. Целью этой главы является приведение основных уравнений для простого химического реактора, трубчатого реактора или реактора идеального вытеснения.

Чтобы найти производство энтропии, мы снова начнём с временной производной уравнения Гиббса для смеси n компонентов, см. также Приложение А.1

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \mu_j \frac{\partial c_j}{\partial t}. \quad (6.1)$$

Уравнение Гиббса также справедливо для пространственной производной и для временной производной в элементе объёма, который движется с потоком (субстанциальная временная производная). Если уравнения баланса для энтропии, массы и внутренней энергии будут введены в уравнение (6.1), мы найдём поток энтропии, а также производство энтропии, так, как мы делали в Главе 3. В Главе 3, однако, не было необходимости в балансе моментов. Сейчас мы включим баланс моментов и увидим, что также и вязкие системы следуют структуре уравнений типа (1.1)-(1.3). Вязкие вклады входят в уравнение Гиббса через уравнение баланса для внутренней энергии.

6.1 Уравнения баланса

Баланс энтропии, уравнение (3.1), для трёхмерного потока имеет вид

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma, \quad (6.2)$$

где оператор набла ($\nabla \equiv \partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$) является производной вектора для всех направлений координат. Уравнения баланса для масс, моментов и внутренней энергии даются ниже. Больше деталей по их выводу можно найти в Приложении А.1.

6.1.1 Балансы компонентов

Баланс масс для компонента j определяется выражением

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j + \nu_j r, \quad (6.3)$$

где вектор молярного потока равен $\mathbf{J}_j = c_j \mathbf{v}_j$, ср. уравнение (3.2), а c_j даётся в размерности моль/м³.

6.1.2 Баланс моментов

Баланс моментов, или уравнение движения, для трёхмерного потока имеет вид:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{\Pi}) - \nabla p + \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{f}_i, \quad (6.4)$$

где $\mathbf{\Pi}$ – тензор вязкого давления.

6.1.3 Баланс внутренней энергии

Внутренняя энергия элемента объёма изменяется в зависимости от времени по уравнению

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{J}'_q + \sum \mathbf{J}_i H_i) + \mathbf{v} \cdot \nabla p - \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v}. \quad (6.5)$$

См. также Приложение А.1. Первый член правой части – это дивергенция общего теплового потока в электронейтральной системе, см. Главу 3. Второй член добавляет энергию к объёму элемента вследствие изменения давления, тогда как третий член добавляет внутреннюю энергию вследствие сдвига. Тензор вязкого давления $\mathbf{\Pi}$ в механике жидкостей считается производным тензора напряжения с обратным знаком. Последний член называется Релеевской диссипативной функцией, см. напр. [2]. Член вязкого потока в (6.5) ведёт к увеличению внутренней энергии элемента объёма так же, как и поток тепла. Этот вклад иногда рассматривается как энергия, диссипируемая как тепло. Вязкий поток ведёт к производству энтропии, как мы увидим в упражнении ниже.

6.2 Производство энтропии

Рассмотрим элемент объёма, движущийся с потоком. Скорость в системе центра масс, или барицентрическая скорость, равна \mathbf{v} . Скорость определяется уравнением $\mathbf{v} \equiv \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i \rho_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i w_i$, где $w_i = \rho_i / \rho$ является массовой долей компонента i . Диффузионный поток компонента, определяемый в барицентрической системе отсчёта, составит

$$\mathbf{J}_{i,\text{bar}} \equiv c_i(\mathbf{v}_i - \mathbf{v}), \quad (6.6)$$

тогда как поток того же компонента по отношению к стенке составит

$$\mathbf{J}_i = c_i \mathbf{v}_i = c_i \mathbf{v} + \mathbf{J}_{i,\text{bar}}. \quad (6.7)$$

Второй член последнего уравнения называется конвективным и является последней частью диффузионного потока в общем потоке. Используя тот факт, что $\rho_i = M_i c_i$, из определения $\mathbf{J}_{i,\text{bar}}$ и баланса масс следует, что

$$\sum_{i=1}^n M_i \mathbf{J}_{i,\text{bar}} = 0, \quad (6.8)$$

так что барицентрические диффузионные потоки не являются независимыми один от другого. Баланс энтропии составит

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma = -\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}'_q}{T} + s\mathbf{v} + \mathbf{J}_{s,\text{bar}} \right) + \sigma. \quad (6.9)$$

Общий поток энтропии \mathbf{J}_s имеет три составляющих. Вторая строка разделяет поток энтропии, связанный с измеримым потоком тепла, и энтропию, переносимую потоком массы через границу системы. Используя уравнение (6.7), поток энтропии, связанный с потоком массы, может быть разложен на конвективный и диффузионный члены. Плотность энтропии в смеси $s = \sum_i c_i S_i$, переносимая конвективным потоком, и энтропия, переносимая диффузией относительно центра масс $\mathbf{J}_{s,\text{bar}} = \sum_i \mathbf{J}_{i,\text{bar}} S_i$, где S_i – парциальная молярная энтропия. Производство энтропии в элементе объёма, σ , является положительным, в соответствии со вторым законом термодинамики. Чтобы получить детальные выражения для производства и потока энтропии, мы вводим баланс компонентов (уравнение (6.3)) и баланс внутренней энергии (уравнение (6.5)) в уравнение Гиббса (уравнение (6.1)). Это даёт

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \left(\mathbf{J}'_q + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i H_i \right) + \frac{1}{T} \mathbf{v} \cdot \nabla p - \frac{1}{T} \Pi : \nabla \mathbf{v} + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_i - r \frac{\Delta_r G}{T}. \quad (6.10)$$

Это уравнение может быть преобразовано к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} = & -\nabla \cdot \left(\frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i (H_i - \mu_i) + \mathbf{J}'_q}{T} \right) + \mathbf{J}'_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \\ & + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i H_i \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} + \frac{1}{T} \mathbf{v} \cdot \nabla p - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - r \frac{\Delta_r G}{T}. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Сравнивая уравнения (6.11) и (6.9), мы определяем общий поток энтропии \mathbf{J}_s в соответствии с (6.9) и идентифицируем производство энтропии уравнением

$$\begin{aligned} \sigma = & \mathbf{J}'_q \cdot \nabla \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i H_i \cdot \nabla \frac{1}{T} \\ & - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} + \frac{1}{T} \mathbf{v} \cdot \nabla p - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - r \frac{\Delta_r G}{T} = \mathbf{J}'_q \cdot \nabla \frac{1}{T} \\ & - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot (S_i \nabla T + \nabla \mu_i) + \frac{1}{T} \mathbf{v} \cdot \nabla p - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - r \frac{\Delta_r G}{T}. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Используем уравнение Гиббса-Дюгема, чтобы элиминировать члены, пропорциональные \mathbf{v} , уравнение (A.66), и определение градиента химического потенциала в направлении постоянной температуры $\nabla \mu_{i,T} = \nabla \mu_i + S_i \nabla T$ (см. Приложение, уравнение (A.66)). Производство энтропии принимает тогда удобную форму

$$\sigma = \mathbf{J}'_q \cdot \left(\nabla \frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \left(-\frac{1}{T} \nabla \mu_{i,T} \right) + \mathbf{\Pi} : \left(-\frac{1}{T} \nabla \mathbf{v} \right) + r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right). \quad (6.13)$$

Производство энтропии – это сумма произведений потока и силы. Потоками являются: измеримый тепловой поток, диффузионные потоки, тензор вязкого давления и скорость химической реакции. Силами, сопряжёнными в этих зависимостях, являются градиент обратной температуры минус градиент химического потенциала в направлении постоянной температуры, делённый на температуру, минус градиент скорости, делённый на температуру, и минус энергия Гиббса реакции, делённая на температуру. Все пары сила-поток вносят вклад в производство энтропии и в диссипацию энергии, в форме тепла. Если выбрана не барицентрическая система, но какая-то другая в качестве системы отсчёта, вышеприведённые уравнения следует модифицировать, см. уравнения (6.22) и (6.23) ниже. При этом величина σ остаётся той же.

Первые два вклада в σ являются векторными. Третий член является произведением двух тензоров второго ранга. Чтобы описать соотношение поток-сила между градиентом скорости и тензором вязкого давления, проанализируем оба тензора. Градиент скорости может быть разложен на три составляющих.

$$\nabla \mathbf{v} = \underbrace{\frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T)}_{\text{тензор скорости сдвига}} - \underbrace{\frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{1}}_{\text{скорость увеличения объёма}} + \underbrace{\frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} - (\nabla \mathbf{v})^T)}_{\text{скорость вращения}} \quad (6.14)$$

Индекс T указывает на транспонирование матрицы, а дивергенция скорости равна $\nabla \cdot \mathbf{v} \equiv \partial v_x / \partial x + \partial v_y / \partial y + \partial v_z / \partial z$. Первый вклад – это тензор симметрии, который описывает деформацию элемента объёма. Второй член – это диагональный тензор, описывающий расширение элемента объёма. Последний асимметричный тензор описывает жёсткое вращение. Умножение тензора вращения на тензор вязкого давления $\mathbb{\Pi}$ даёт нуль, учитывая, что $\mathbb{\Pi}$ – симметричный тензор. Жесткое вращение жидкости не производит энтропию. Это вращение не вносит вклад в деформацию жидкости и не является частью вязкого соотношения сила-поток.

Тензор вязкого давления не является тензором с нулевым следом, хотя некоторые тексты по механике жидкостей в неявной форме делают такое предположение. Тензор вязкого давления может быть записан как сумма симметричного тензора с нулевым следом второго ранга, $\bar{\mathbb{\Pi}}$, и следа, который является скаляром.

$$\mathbb{\Pi} = \bar{\mathbb{\Pi}} + \frac{1}{3}\mathbf{1}\text{Tr}(\mathbb{\Pi}), \quad (6.15)$$

где Tr обозначает след. Производство энтропии может поэтому быть записано в форме

$$\sigma = \sigma_{\text{vect}} + \sigma_{\text{tens}} + \sigma_{\text{scal}}, \quad (6.16)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{vect}} &= \mathbf{J}'_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \frac{1}{T} \mu_{i,T} = \mathbf{J}'_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \frac{1}{T} \nabla \left(\mu_{i,T} - \frac{M_i}{M_n} \mu_{n,T} \right), \\ \sigma_{\text{tens}} &= -\frac{1}{T} \bar{\mathbb{\Pi}} : \left(\frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T) - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{1} \right), \\ \sigma_{\text{scal}} &= -\frac{1}{3T} \text{Tr}(\mathbb{\Pi}) \nabla \cdot \mathbf{v} - r \frac{\Delta_r G}{T}. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Мы использовали $\bar{\mathbb{\Pi}} : \mathbf{1} = 0$, полагая, что $\bar{\mathbb{\Pi}}$ – тензор с нулевым следом и, аналогично, произведение тензора сдвига с нулевым следом (см. уравнение (6.14)) с единицей (1) пропадает. Взаимосвязь имеет место только между тензорами одного и того же ранга (принцип Кюри). Векториальный вклад ведёт к линейным соотношениям сила-поток, которые уже подробно обсуждались в предыдущей главе, где мы начали с выражений для сил в терминах потоков. Используя уравнение Гиббса-Дюгема, стало возможным показать, что уравнение для $\nabla \mu_{n,T}$ следует из уравнений для $\nabla \mu_{i,T}$, $i = \overline{1, n-1}$. В этих уравнениях все скорости могут быть заменены на разности скоростей. Диффузионные потоки содержат разности скоростей с барицентрической скоростью. Как следствие, $\mathbf{J}_{n,\text{bar}}$ является функцией других диффузионных потоков. В уравнении (6.17)

мы использовали уравнение (6.8), чтобы исключить $J_{n,\text{bar}}$. Эта процедура – альтернативный путь включения уравнения Гиббса-Дюгема в уравнение, использованное в Главе 5.

В тензорном вкладе в производство энтропии имеется только одна пара сила-поток, и результирующий линейный закон имеет вид

$$\bar{\Pi} = -\eta \left(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} \right), \quad (6.18)$$

где коэффициент η – сдвиговая вязкость. Фактор $1/(2T)$ был поглощён η в уравнении (6.18). Фактор $\frac{1}{2}$ ведёт к более интуитивно понятному определению η , поскольку эксперименты построены таким образом, что только один недиагональный элемент градиента скорости вносит вклад в скобку в уравнении (6.18) (см. упражнение ниже). Определённая таким образом сдвиговая вязкость совпадает с законом трения Ньютона.

В скалярном вкладе в производство энтропии имеются две пары сила-поток, и результирующие линейные уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \text{Tr}(\Pi) &= -\zeta \nabla \cdot \mathbf{v} - \lambda_r \Delta_r G, \\ r &= -\lambda_r \nabla \cdot \mathbf{v} - L_r \Delta_r G, \end{aligned} \quad (6.19)$$

где ζ – объёмная вязкость (или вторая вязкость), а λ_r – химическая вязкость. Заметим, что $\nabla \cdot \mathbf{v} = \text{Tr}(\nabla \mathbf{v})$, так что след градиента скорости – это сопряжённая движущая сила для следа тензора вязкого давления. Фактор $1/(3T)$ включён в ζ в уравнениях (6.19). Вязкости являются функциями температуры, плотности и состава. Сдвиговая и объёмная вязкости имеют размерность Па·с, а химическая вязкость – м^{-3} . Общий тензор вязкого давления (или закон Навье-Пуассона) имеет вид

$$\Pi = -\eta \left(\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} \right) - \zeta (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{1} - \lambda_r \Delta_r G \mathbf{1}. \quad (6.20)$$

Второй член правой части уравнения (6.20) включает вклад вязкого давления расширяющегося или сжимающегося потока жидкости. Вклад второго члена равен нулю для несжимаемых жидкостей, где $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. Он также пропадает для молекуллярных жидкостей, где нулю равна объёмная вязкость ζ . Для молекуллярных жидкостей, подвергающихся быстрому объёмному расширению, член вносит вклад в тензор вязкого давления (уравнение (6.20)) и в производство энтропии (6.19).

Третий член описывает связь тензора с химической реакцией. Мейкснер [65] объяснил, что химическая вязкость вызвана химической реакцией, которая развивается быстро по сравнению со скоростью передачи момента. Третий член обычно не принимается во внимание.

Элиминирование всех членов, за исключением одного недиагонального тензора вязкого давления, ведёт к закону Ньютона для трения (см. уравнение (2.5)). Это уравнение описывает ламинарный поток в направлении x со скоростью $\mathbf{v} = (v_x, 0, 0)$ с компонентом скорости $v_x = v_x(y)$. Эксперименты показывают, что вязкость сдвига для

неньютоновских жидкостей является функцией сдвига, $\nabla \mathbf{v}$. Структура уравнений (1.1)-(1.3), т.е. линейная зависимость поток-сила, при этом не сохраняется, потому что вязкость не должна зависеть от термодинамической силы. Возможно обобщение теории неравновесной термодинамики, чтобы включить этот случай введением ориентации молекул в качестве внутренней переменной [66][67][68], см. Главу 7.

Уравнение Навье-Стокса получается путём замены тензора вязкого давления, уравнение (6.20), в уравнении движения (заметим, что $\nabla \cdot (\nabla \mathbf{v})^T = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v})$) в предположении постоянства η , ζ , λ_r . Тогда

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \eta \Delta \mathbf{v} + \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla \nabla \cdot \mathbf{v} + \lambda_r \nabla \Delta_r G - \nabla p + \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{f}_i, \quad (6.21)$$

где $\Delta \equiv \nabla \cdot \nabla$ – оператор Лапласа. Силовой член появляется в уравнении Навье-Стокса вследствие наличия градиента в реакции энергии Гиббса. Путём подстановки уравнения (6.19) для скорости реакции в уравнение баланса компонентов уравнение (6.3) приобретает вид

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_j - v_j \lambda_r \nabla \cdot \mathbf{v} - v_j L_r \Delta_r G.$$

Это показывает, что расширение и сжатие дают вклад в скорость реакции и соответствующее изменение концентраций. Как мы обсуждали выше, вкладом, содержащим λ_r , обычно можно пренебречь.

Векторные потоки, тензоры первого ранга, могут сочетаться друг с другом, но не с тензорами нулевого или второго ранга. Ни один другой член не может совмещаться со сдвиговой вязкостью. Но член, характеризующий объёмную вязкость, может совмещаться со скоростью химической реакции. Этот эффект, однако, не был исследован детально.

Производство энтропии не зависит от системы отсчёта, но несколько потоков зависят. Поток $\mathbf{J}_{i,\text{bar}}$ компонента i относительно барицентрической скорости в модификации (6.12) был введён в уравнение (6.13). Если в качестве системы отсчёта выбрано другое скоростное поле, $\mathbf{v}_{\text{ref}}(\mathbf{r}, t)$, потоки компонентов приобретают вид

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i &= c_i \mathbf{v}_{\text{ref}} + \mathbf{J}_{i,\text{ref}}, \\ \mathbf{J}_s &= \frac{\mathbf{J}'_q}{T} + s \mathbf{v}_{\text{ref}} + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{ref}} S_i. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Соответствующее производство энтропии составит

$$\sigma = \mathbf{J}'_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{ref}} \cdot \frac{1}{T} \nabla \mu_{i,T} + (\mathbf{v} - \mathbf{v}_{\text{ref}}) \cdot \frac{1}{T} \nabla p - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - r \frac{\Delta_r G}{T}, \quad (6.23)$$

где $(\mathbf{v} - \mathbf{v}_{\text{ref}}) \cdot (\nabla p)/T$ появляется как дополнительная векторная пара сила-поток. Из обсуждения в предыдущем разделе ясно, что две векторных пары сила-поток зависят от

других. Это делает использование произвольной системы отсчёта очень непрактичным, если $\nabla p \neq 0$. Член исчезает, когда в качестве системы отсчёта выбрана барицентрическая скорость, $\mathbf{v}_{\text{ref}} = \mathbf{v}$. Этот случай как раз и обсуждался в предыдущем разделе.

Упражнение 6.2.1 Рассмотрим жидкость, находящуюся в стационарном потоке со сдвигом между двумя пластинками бесконечной длины, расположенными с координатами $z = 0$ и $z = z_0$. Нижняя пластинка фиксирована, тогда как верхняя пластинка движется со скоростью v_{x0} в направлении оси x . Конфигурация может быть использована, чтобы измерять вязкость жидкости. Верхняя и нижняя температуры равны соответственно T_u и T_l . Предположим, что вязкость η и теплопроводность λ постоянны. Рассчитаем профиль скорости и температурный профиль.

Решение: Мы хотим рассчитать два поля $v_x = v_x(z)$ и $T = T(z)$ с четырьмя граничными условиями $v_x(z = 0) = 0$, $v_x(z = z_0) = v_{x0}$, $T(z = 0) = T_l$ и $T(z = z_0) = T_u$. Поскольку отсутствует разница давления вдоль пластинок, давление p везде постоянно. Уравнение баланса моментов для скоростного поля составляет

$$\frac{d}{dz}(\Pi_{xz}) = 0 \Rightarrow -\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = 0 \Rightarrow v_x = c_1 z + c_2 \Rightarrow v_x = v_{x0} \frac{z}{z_0}.$$

Баланс внутренней энергии для температурного поля имеет вид

$$\begin{aligned} -\nabla \mathbf{J}'_q &= \Pi : \nabla \mathbf{v} && \Rightarrow -\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} \right)^2, \\ &&& \Rightarrow -\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \eta \left(\frac{v_{x0}}{z_0} \right)^2, \\ &&& \Rightarrow T(z) = -\frac{\eta}{\lambda} \left(\frac{v_{x0}}{z_0} \right)^2 z^2 + c_3 z + c_4 \end{aligned}$$

и

$$T(z) = -\frac{\eta}{\lambda} v_{x0} \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 + \left((T_u - T_l) + \frac{\eta}{\lambda} v_{x0} \right) \left(\frac{z}{z_0} \right) + T_l.$$

Четыре константы интегрирования c_1, \dots, c_4 определялись из четырёх граничных условий. Результатом является профиль скоростей, который меняется линейно между двумя пластинами, и температурный профиль, который имеет вид параболы, см. Рисунок 6.1. Вязкие напряжения ведут к тепловому потоку от жидкости в оба направления к пластинам.

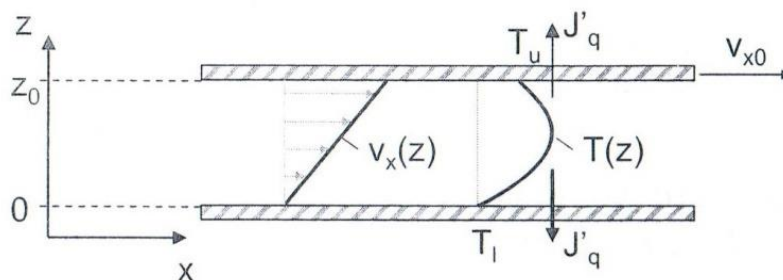


Рисунок 6.1 – Профили скорости и температуры для сдвигового течения между двумя пластинами.

Упражнение показывает, что тепловой поток $-\lambda(\partial T/\partial z)$ обязан вязкому течению. Тепловой поток является признаком необратимости сдвигового потока. Энтропийный поток в окружающую среду ведёт к потерянной работе в соответствии с разделом 2.3.

6.3 Стационарный поток в трубе

Материал течёт по трубе, потому что создаётся разность давлений. Для многих практических случаев удобно рассматривать условия стационарного потока. Механические силы тогда сбалансированы в стационарном состоянии. Из уравнений (А.14) или (6.21) в этом случае следует, что

$$0 = \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{\Pi} + p \mathbf{1}). \quad (6.24)$$

Ограничимся несжимаемым ламинарным потоком, где ρ постоянно, а $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. Уравнение (6.24) тогда упрощается до

$$\nabla \cdot \mathbf{\Pi} = -\nabla p. \quad (6.25)$$

Уравнение (6.13) для производства энтропии содержит член $1/T \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v}$, который может быть разделён на три части. Поскольку вязкостное давление здесь контролируется градиентом давления, но не является независимым откликом на скоростной градиент, нам следует переписать последние два уравнения, чтобы учесть это обстоятельство. Мы имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} &= \nabla \cdot \frac{\mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v}}{T} - (\nabla \cdot \mathbf{\Pi}) \frac{\mathbf{v}}{T} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \nabla \frac{1}{T} \\ &= \nabla \cdot \frac{\mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v}}{T} + \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \nabla p - \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \nabla \frac{1}{T}, \end{aligned} \quad (6.26)$$

где мы используем симметричную природу тензора вязкого давления и уравнение (6.25). Из уравнений (6.9) и (6.13) мы получим соответственно баланс энтропии в стационарном состоянии и производство энтропии

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}'_q}{T} + s \mathbf{v} + \sum_i \mathbf{J}_{i, \text{bar}} S_i \right) = \sigma$$

$$= (\mathbf{J}'_q + \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Pi}) \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \frac{\nabla \mu_{i,T}}{T} - r \frac{\Delta_r G}{T} - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \nabla p - \nabla \cdot \frac{\mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{v}}{T}. \quad (6.27)$$

Последний член правой части этого уравнения может быть сгруппирован с членом, выражающим поток в левой части. Мы получим структуру уравнения баланса в виде

$$\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{J}'_{q,\text{pipe}}}{T} + s\mathbf{v} + \sum_i \mathbf{J}_{i,\text{bar}} S_i \right) = \sigma_{\text{pipe}}, \quad (6.28)$$

с

$$\sigma_{\text{pipe}} = \mathbf{J}'_{q,\text{pipe}} \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \frac{\nabla \mu_{i,T}}{T} - \frac{\mathbf{v}}{T} \cdot \nabla p - r \frac{\Delta_r G}{T}. \quad (6.29)$$

Появляется новый тепловой поток

$$\mathbf{J}'_{q,\text{pipe}} = \mathbf{J}'_q + \mathbf{v} \cdot \mathbf{\Pi}. \quad (6.30)$$

Здесь название термина «энергетический поток» может быть наиболее подходящим. Условие механического равновесия для потоков в трубе приводит к двум важным изменениям в уравнениях. Первое заключается в том, что вязкая пара сила-поток в энтропии заменяется скоростной парой $(\nabla p)/T$ поток-сила. Эта пара поток-сила даёт закон Дарси для потоков в трубе. Второе изменение заключается в дополнительном вкладе члена $\mathbf{v} \cdot \mathbf{\Pi}$ в энергетический поток. Экспериментальные или теоретические исследования потока в трубе должны принимать это во внимание. Дополнительный вклад в энергетический поток появляется в энергетическом балансе.

Результирующие соотношения поток-сила для векторных потоков имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{J}'_{q,\text{pipe}} &= L_{qq} \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n L_{qi} \nabla \mu_{i,T} - L_{qp} \frac{1}{T} \nabla p, \\ \mathbf{J}_{j,\text{bar}} &= L_{jq} \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n L_{ji} \nabla \mu_{i,T} - L_{jp} \frac{1}{T} \nabla p, \\ \mathbf{v} &= L_{pq} \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n L_{pi} \nabla \mu_{i,T} - L_{pp} \frac{1}{T} \nabla p. \end{aligned} \quad (6.31)$$

Матрица проводимостей симметрична. Последнее уравнение выражает закон Дарси, связывающий скорость жидкости с градиентом давления. Для пористой среды было найдено, что коэффициент L_{pp} входит в соотношение $L_{pp}/T = \kappa/\eta$, т.е. обратен вязкости и проницаемости κ . Для скалярной пары поток-сила имеем

$$r = -L_r \Delta_r G, \quad (6.32)$$

где мы включили фактор $1/T$ в величину L_r .

6.4 Реактор идеального вытеснения

Модель поршневого потока с химическими реакциями даёт приближение первого порядка к явлениям, которые имеют место в химических реакторах. Уравнение (6.29) используется в качестве исходного. Теплопроводностью в аксиальном направлении часто пренебрегают. Диффузией по отношению к барицентрической системе отсчёта также пренебрегают, и градиенты давления предполагаются только в направлении оси z реактора, но не в радиальном направлении. Локальное производство энтропии приобретает вид

$$\sigma = J'_q(r) \frac{d}{dr} \frac{1}{T(r)} - \frac{v}{T} \cdot \frac{dp(z)}{dz} - r \frac{\Delta_r G}{T}, \quad (6.33)$$

где J'_q – измеримый тепловой поток в радиальном направлении, а v – скорость в направлении z . Мы интегрируем по сечению ($\int \dots 2\pi r dr$) и получаем производство энтропии на единицу длины

$$\sigma' = \Omega r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right) + \pi D J'_q(r = D) \Delta_{\text{shell}} \frac{1}{T} + \Omega v \left(-\frac{1}{T} \frac{dp}{dz} \right), \quad (6.34)$$

где $(r J'_q(r))$ – постоянная в направлении z поперёк трубы-оболочки, как требует энергетический баланс для стационарного состояния. Труба имеет внешний диаметр D . Мы ввели Ω как внутреннюю площадь поперечного сечения трубы. Разница обратной температуры $\Delta_{\text{shell}}(1/T)$ взята для температур снаружи и внутри трубы. Это уравнение является исходным при рассмотрении энергоэффективных конструкций реакторов в разделе 11.4.2, см. уравнение (11.33).

6.5 Коэффициенты переноса: вязкость и теплопроводность

Чтобы создать модель системы, нам нужна информация о коэффициентах переноса. Главными коэффициентами являются вязкость, теплопроводность и кинетические коэффициенты химических реакций. О последних сказано в Главе 7. Для смесей с малой плотностью коэффициенты могут быть получены из кинетической теории газов. В других случаях коэффициенты переноса должны быть измерены или оценены методами молекулярного моделирования [69] или методами теории групп [70], [71]. Для расчёта методом молекулярного моделирования необходимо знание силовых полей.

В 1977 г. Розенфельд уже показал [72], [73], что для чистых, простых жидкостей безразмерные вязкость $\eta^*(s^{\text{res}})$, теплопроводность $\lambda^*(s^{\text{res}})$ и коэффициент самодиффузии $D^{\text{self}}(s^{\text{res}})$ зависят только от остаточной энтропии s^{res} . Остаточная энтропия – это разница между энтропией и энтропией идеального газа, $s^{\text{res}} = s - s^{\text{ig}}$. Звёздочка * указывает на то, что величины безразмерны, т.е. это отношение истинных значений к стандартным. Надлежащий выбор стандартного значения – предмет продолжающейся работы. Для вязкостей очень хорошие результаты получены при

использовании теории Чапмена-Энскога [74], где стандартом является величина $\eta^* = \eta/\eta_{CE}$ [75].

Зависимость от s^{res} была недавно подтверждена также для несферических соединений [76], [75] и для соединений с сильными водородными связями, такими, как вода [71]. Лётгеринг-Лин и Гросс [71] разработали предсказательную модель, основанную на приближении группового вклада с использованием уравнения состояния PC-SAFT [77]. Остаточная энтропия тогда получается аналитически как производная от энергии Гельмгольца, как описано в работах [77], [70]. Результаты показаны на Рисунке 6.3.

Рисунок 6.2 представляет вязкость (эксперимент) n-октана как функцию температуры и давления. Рисунок 6.3 представляет зависимость вязкости (эксперимент) от остаточной энтропии, как рассчитано из уравнения состояния PC-SAFT. Это – уникальная зависимость безразмерной вязкости от остаточной энтропии.

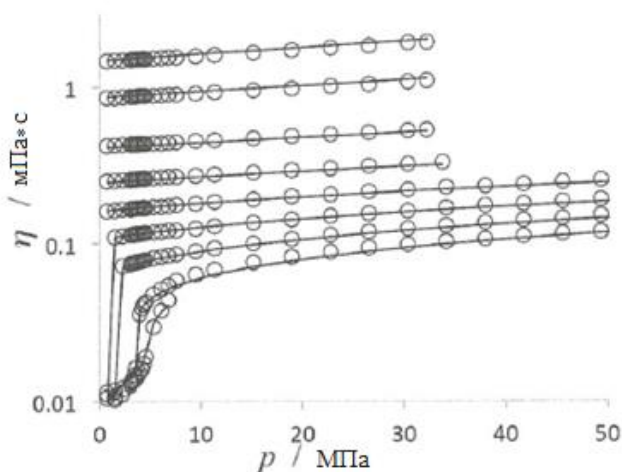


Рисунок 6.2 – Вязкость n-октана (для температур 140-442 К). Сравнение экспериментальных данных (символы) с результатами по оценке энтропии, используя PC-SAFT модель для остаточной энтропии (линии).

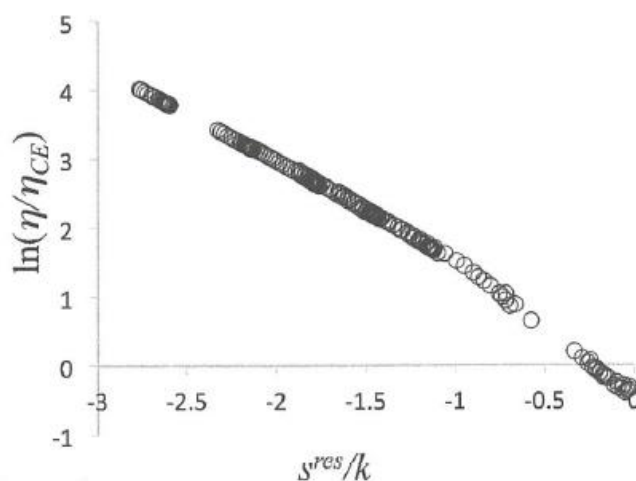


Рисунок 6.3 – Безразмерная вязкость η^* n-октана в зависимости от остаточной энтропии, рассчитанной из PC-SAFT уравнения состояния по Лётгерингу-Лину и Гроссу [71].

Следствия такого поведения двоякие. Во-первых, нам нужно только немного экспериментов, чтобы определить $\eta^*(s^{res})$. Тогда вязкость может быть достаточно точно

найдена для любой температуры и давления графически из соотношения $\eta(T, p) = \eta^*(s^{\text{res}}(T, p)) \cdot \eta_{CE}(T)$. Во-вторых, мы можем оценить вязкость. Для этой цели Лётгеринг-Лин и Гросс [71] создали предсказательный подход, скомбинированный с таким же уравнением состояния [70]. Оценки вязкости, полученные таким образом, находятся в хорошем согласии с обширной экспериментальной информацией для большого числа индивидуальных химических соединений и смесей.

Теплопроводность простых веществ, таких как аргон, характеризуется так же, как и вязкость. Однако для более сложных молекул необходима модификация зависимости, см. Хопп и Гросс [78]. Безразмерная теплопроводность записывается в этом случае в форме $\lambda^*(s^{\text{res}}) = \lambda / (\lambda_{CE} + \alpha(s^{\text{res}}) \cdot \lambda_{vib})$, где $\alpha(s^{\text{res}})$ – функция остаточной энтропии, а λ_{vib} – вибрационный вклад в теплопроводность. Использование этого модифицированного выражения делает соотношение справедливым для широкого диапазона условий. Данные, приведённые на Рисунке 6.4, тогда могут быть много проще представлены, как это видно из Рисунка 6.5.

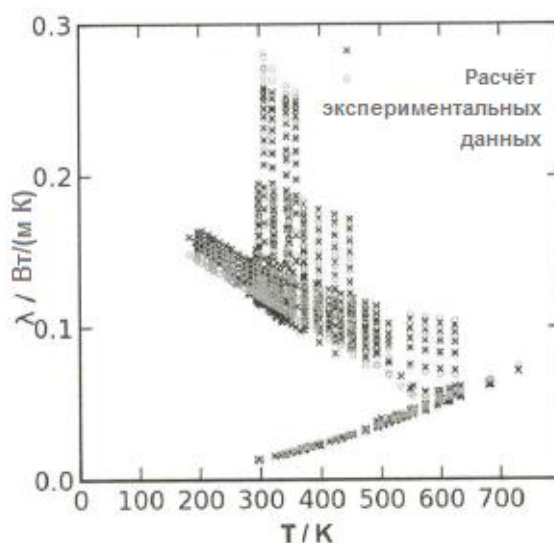


Рисунок 6.4 – Теплопроводность n-гексана для различных давлений. Сравнение экспериментальных данных с результатами по оценке энтропии с использованием модели PC-SAFT для остаточной энтропии.

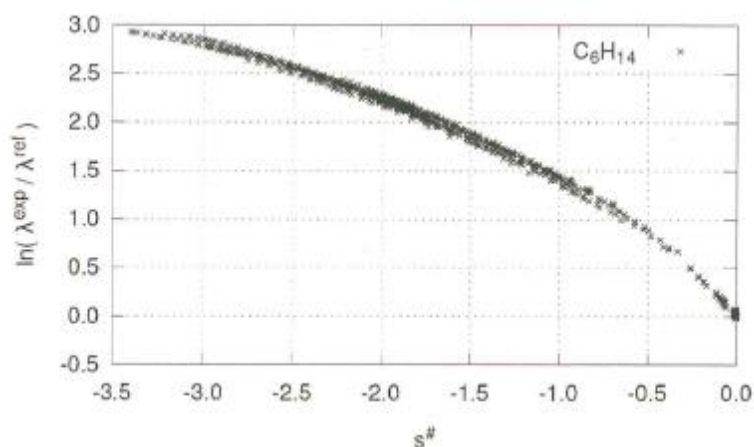


Рисунок 6.5 – Безразмерная теплопроводность $\lambda^* = \lambda / (\lambda_{CE} + \alpha(s^{\text{res}}) \cdot \lambda_{vib})$ для n-гексана в зависимости от остаточной энтропии из модели PC-SAFT по Хоппу и Гроссу [78].

6.6 Заключительные замечания

Мы увидели, что систематический подход, развиваемый неравновесной термодинамикой, помогает определить и соотнести потоки и силы в системах с вязким потоком. Уравнение Навье-Стокса очень хорошо подходит к формату этой теории. Производство энтропии является причиной вязкого нагрева или релеевской диссипации. Связь реакции со сдвиговым сжатием очень мало изучена.

Наш анализ позволяет произвести систематическую оценку сдвигового вклада в производство энтропии и уравнение движения. Это имеет смысл при оптимизации конструкций технологического оборудования. Оптимальное состояние может получиться на основе выбора между сдвиговым вкладом (вязкая диссипация) и потерями, связанными с транспортом тепла и массы, см. Главу 11.

Глава 7

Химические реакции

Химические реакции имеют скорости, которые обычно нелинейны в зависимости от их движущей силы. Чтобы вывести закон действия масс, используя неравновесную термодинамику, мы вводим внутреннюю переменную. Внутренняя переменная является вероятностью того, что реакция находится в состоянии γ на пути между реагирующим веществом и продуктом реакции. Процесс на этом пути происходит на мезоскопическом уровне. Развитая теория называется мезоскопической неравновесной термодинамикой. Линейное соотношение сила-поток по пути реакции ведёт к закону действия масс. Мезоскопическая неравновесная термодинамика охватывает природу химической реакции и даёт ей термодинамическую основу.

Спонтанные химические реакции имеют высокие скорости диссипации энергии. Вклад в производство энтропии из химической реакции приводился в Главе 3

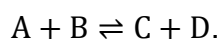
$$\sigma = r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right). \quad (7.1)$$

В Главе 11 мы познакомимся с тем, как это производство энтропии может быть минимизировано в химических реакторах. Выражение (7.1) справедливо в той мере, в какой справедливо уравнение Гиббса, см. Замечание в Главе 3.

Соотношение между скоростью реакции r и $\Delta_r G$ обычно нелинейно. В теории неравновесной термодинамики, обсуждённой в Главах 1-6, потоки (скорости) являются линейными функциями движущих сил. Для химических реакций в данном случае мы имеем

$$r = -l \frac{\Delta_r G}{T}. \quad (7.2)$$

Для численного примера, см. [79]. Но такие соотношения обычно неприменимы к химическим реакциям. Рассмотрим в качестве примера элементарную реакцию



В кинетике стандартных химических реакций [80] скорость описывается законом действия масс

$$r = k_f c_A c_B - k_r c_C c_D, \quad (7.3)$$

где k_f и k_r – кинетические константы для прямой и обратной реакций, а c_i – концентрация компонента i .

Скорости, подобные описываемым уравнением (7.3), могут быть использованы с уравнением (7.1), но термодинамическое выражение для r , которое содержит

исключительный предел, в котором $r = 0$ для $\Delta_r G = 0$, является предпочтительным, например, для изучения оптимизации. Целью данной главы является представить такое выражение. Мы увидим, что термодинамическая формула содержит обобщённую версию закона действия масс. Термодинамическое выражение для скорости реакции полезно для инженеров, которых хотят рассматривать химический реактор не только в качестве производителя химикалий, но также как аппарат, производящий или потребляющий работу. Эта точка зрения существенна для конструирования оптимального реактора с минимальным производством энтропии, где потоки тепла, масс и скорость реакции должны быть сбалансированы (см. Главу 11).

Переменные энергии Гиббса реакции $\Delta_r G(T, p, N_1, \dots, N_n)$ уравнений (7.1) и (7.2) – это макроскопические переменные, означающие, что они могут контролироваться снаружи системы. Энергия Гиббса реакции определяется двумя состояниями: исходных реагентов и продуктов реакции. Нам следует описать переход от реагента к продукту реакции более детально, чтобы найти уравнение скорости реакции. Для этой цели мы вводим путь реакции, вдоль которого реагирующие комплексы проходят свой путь от исходного вещества до продукта. Этот путь реакции, который является хорошо известным концептом кинетики реакции, будет также назван внутренней координатой для химической реакции. Мы описываем его с помощью непрерывной координаты γ , которая выбрана, чтобы иметь значения между 0 (реагенты) и 1 (продукты). Этот выбор делается без какой бы то ни было потери общности. Вероятность $c(\gamma)$, что реакция находится в состоянии γ , есть внутренняя переменная. Представляется невозможным независимо управлять внутренней переменной снаружи.

Использование внутренних переменных сначала было предложено Пригожиным и Мазуром, см. ссылку [12]. Они использовались Руби и сотрудниками, [81], [28], [82], чтобы описывать фазообразование, испарение и молекулярные насосы.

Расширение теории до мезоскопического уровня называется мезоскопической неравновесной термодинамикой. В этой главе мы увидим, как мезоскопическая неравновесная термодинамика может быть использована, чтобы получить уравнения скорости, которые полезны в термодинамических приложениях, а также в кинетике реакций. Мы повторим сначала обычную процедуру расчёта химической движущей силы – $\Delta_r G/T$ в разделе 7.1 перед тем, как обратиться к мезоскопическому описанию в разделе 7.2. В этой главе температура будет везде приниматься постоянной.

7.1 Изменение энергии Гиббса химической реакции

Изменение энергии Гиббса с составом, при постоянных p, T для вышеприведённой реакции имеет вид

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \mu_C dN_C + \mu_D dN_D. \quad (7.4)$$

Энергия Гиббса для смеси даётся в Приложении А.2. Реакция, связанная с изменением числа молей, ведущая к определению степени реакции $d\xi$, имеет вид

$$d\xi \equiv dN_C = dN_D = -dN_A = -dN_B. \quad (7.5)$$

В общем виде имеем

$$d\xi = \frac{dN_i}{\nu_i}, \quad (7.6)$$

где ν_i – стехиометрический коэффициент, отрицательный для реагентов и положительный для продуктов реакции. Зависимость энергии Гиббса от ξ представлена на Рисунке 7.1. Энергия Гиббса реакции, $\Delta_r G$, получена как производная энергии Гиббса смеси в функции от степени полноты реакции. Она показана для одного из составов как тангенс угла наклона кривой на Рисунке 7.1.

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i. \quad (7.7)$$

Это и есть энергия Гиббса реакции, использованная в уравнении (3.3).

Реакция, которая самопроизвольно преобразует реагенты в продукты реакции, имеет отрицательный угол наклона. Положительный наклон означает, что обратная реакция осуществляется самопроизвольно. При равновесии $\Delta_r G = 0$. Это состояние представлено минимумом на кривой Рисунка 7.1 при $\xi = \xi^{\text{равновесное}}$.

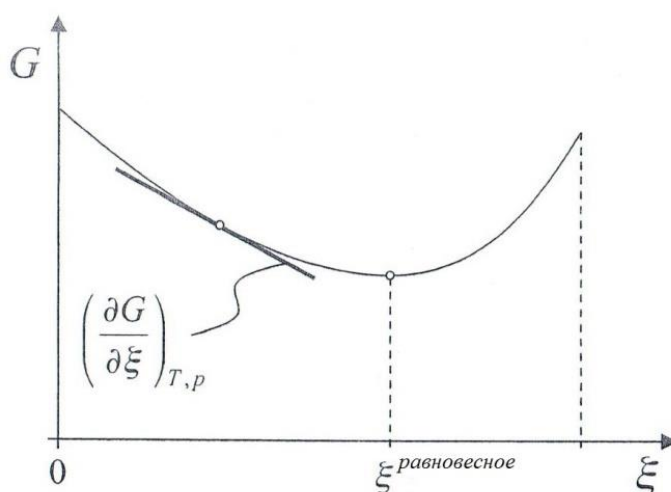


Рисунок 7.1 – Энергия Гиббса реагирующей смеси как функция степени реакции. Энергия Гиббса реакции передаётся тангенсом угла наклона кривой.

Мы будем заниматься реакциями в несжимаемых жидких фазах. Приложение А.3 описывает, как рассчитать химический потенциал в целом и для химических реакций в частности. Мы используем уравнения (А.79) и (А.80) в Приложении для химического потенциала как функцию летучести f_i для смеси с компонентами А, В, С и D и получим:

$$\Delta_r G = \mu_C^\circ + \mu_D^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ + RT \ln \frac{f_C f_D}{f_A f_B}, \quad (7.8)$$

где стандартное давление $p^\ominus = 1$ бар, а μ_i^\ominus – химический потенциал компонента i в стандартном состоянии с давлением 1 бар. В равновесии, когда $\Delta_r G = 0$,

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K,$$

$$K = \left(\frac{f_C f_D}{f_A f_B} \right)_{eq} = \left(\frac{x_C x_D \gamma_C \gamma_D}{x_A x_B \gamma_A \gamma_B} \right)_{eq}, \quad (7.9)$$

где K – безразмерная константа термодинамического равновесия, а x_i и γ_i – мольная доля и коэффициент активности компонента i соответственно. Общая форма уравнения (7.8) имеет вид:

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^n \nu_i \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\prod_i f_i^{\nu_i} \right). \quad (7.10)$$

Для константы равновесия это даёт

$$K = \prod_i f_{i,eq}^{\nu_i} = \prod_i x_{i,eq}^{\nu_i} \gamma_{i,eq}^{\nu_i}, \quad (7.11)$$

Константа равновесия, K , используется для замены $\Delta_r G^\ominus$ в уравнении (7.8). Это даёт

$$\Delta_r G = RT \ln \left(\prod_i \left(\frac{f_i}{f_{i,eq}} \right)^{\nu_i} \right) = RT \ln \left(\prod_i \left(\frac{x_i}{x_{i,eq}} \right)^{\nu_i} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_{i,eq}} \right)^{\nu_i} \right). \quad (7.12)$$

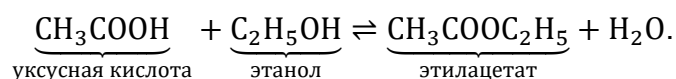
В идеальной смеси все γ_i равны единице.

Уравнение Гиббса-Гельмгольца даёт температурную зависимость константы равновесия. Для реакции в газовой или жидкой смеси при постоянном давлении

$$d \ln K = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R} d \left(\frac{1}{T} \right). \quad (7.13)$$

Константа равновесия может быть получена из данных для чистых компонентов. Чтобы рассчитать движущую силу, нам необходимы данные для реальной смеси.

Упражнение 7.1.1 Рассчитать движущую силу для реакции эстерификации при $T = 473$ К и $p = 2,5$ МПа.



Исходный состав: $x_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2$, $x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,2$, $x_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} = 0,2$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4$, и

смесь предполагается идеальной. Энергии Гиббса образования при стандартном давлении и 298 К даны в таблице

	$\Delta_f G^\ominus / \text{кДж/моль}$	$\Delta_f H^\ominus / \text{кДж/моль}$	ν_i	x_i
уксусная кислота	-374	-432	-1	0,2
этанол	-168	-235	-1	0,2
этилацетат	-328	-445	1	0,2
вода	-228	-242	1	0,4

Решение: Стандартная энергия Гиббса реакции, рассчитанная из таблицы, составит $(374 + 168 - 328 - 228) = -14$ кДж/моль. Соответствующее значение $\Delta_f G^\ominus / RT = -5,8$, так что константа равновесия при 298 К составляет $K_{298} = 0,003$.

Стандартная энтальпия реакции, в соответствии с таблицей, составит $\Delta_f H^\ominus = (432 + 235 - 444 - 242) = -19,0$ кДж/моль. Мы полагаем, что энтальпия реакции не зависит от температуры, и рассчитаем K для 473 К, используя уравнение Гиббса-Гельмгольца (7.13). Это даёт $\ln K_{473} = 5,8 - 2,8 = 3,0$. Экзотермическая реакция сдвинута влево при подъёме температуры, в соответствии с принципом Ле Шателье. Движущая сила в этом случае становится равной

$$-\frac{\Delta_r G_{473}}{T} = R \ln K_{473} - R \ln \left(\prod_{i=1}^n (x_i)^{\nu_i} \right) = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \left(3,0 - \ln \left(\frac{0,2 \times 0,4}{0,2 \times 0,2} \right) \right) \\ = 30,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Упражнение 7.1.2 Для смеси, представленной в 7.1, рассчитать равновесные значения мольных долей.

Решение: Для равновесных условий в идеальной смеси (все $\gamma_i = 1$) из уравнения (7.9) имеем

$$K = \frac{x_C x_D}{x_A x_B}.$$

Предположим, что начальная смесь имеет один моль вещества, $N^* = 1$ моль. Начальное количество любой субстанции N_i^* тогда идентично мольной доле $N_i^* = x_i \cdot N^*$. В данное время степень реакции равняется ξ . Любое количество субстанции составит

$$N_i = N_i^* + \nu_i \xi.$$

Общее количество субстанции составит $N = \sum_{i=1}^n N_i = N^* + \xi \sum_{i=1}^n \nu_i$, и мольная доля для любой степени реакции будет иметь вид

$$x_i = N_i^* / N + \nu_i \xi / N.$$

В рассматриваемом случае общее количество субстанции не меняется ($N = N^* = 1$ моль). В равновесии степень реакции составит ξ_{eq} .

$$K = \frac{(0,1 + \xi_{eq}/\text{моль})(0,7 + \xi_{eq}/\text{моль})}{(0,1 - \xi_{eq}/\text{моль})(0,1 - \xi_{eq}/\text{моль})}$$

Это квадратичное уравнение относительно ξ_{eq} может быть решено с использованием $K = 19,4$ и даёт $\xi_{eq} = 0,030$ моль. Мольные доли тогда составят: $x_{C_2H_5OH} = 0,07$, $x_{CH_3COOH} = 0,07$, $x_{CH_3COOC_2H_5} = 0,13$, $x_{H_2O} = 0,73$.

7.2 Путь реакции

Для данной реакции ζ имеется непрерывный ряд состояний между чистыми реагентами с $\gamma = 0$ и чистыми продуктами с $\gamma = 1$. Вероятность найти реакционный комплекс в состоянии γ между этими двумя состояниями даётся выражением $s(\gamma)$. Реагирующий комплекс изменяет свою энергию вдоль пути. Левая часть Рисунка 7.2 показывает пример энергии реагирующего комплекса Φ , отложенную в зависимости от γ . Рисунок показывает, что реакция имеет энергетический барьер с пиком при некотором значении γ . Реакция должна быть активирована до этого уровня, чтобы произойти, даже если энергия продуктов реакции меньше, чем энергия реагентов. Тот факт, что существует энергетический барьер для превращения реагентов в продукты реакции, не утверждается на Рисунке 7.1.

Координата γ является, таким образом, *мезоскопической* мерой для прогресса реакции в любом макроскопическом состоянии с любым составом, данным ξ . Мезоскопическое состояние системы даётся плотностью вероятности $s(\gamma)$ реагирующего комплекса, находящегося в состоянии γ . Эта плотность вероятности принята за внутреннюю переменную.

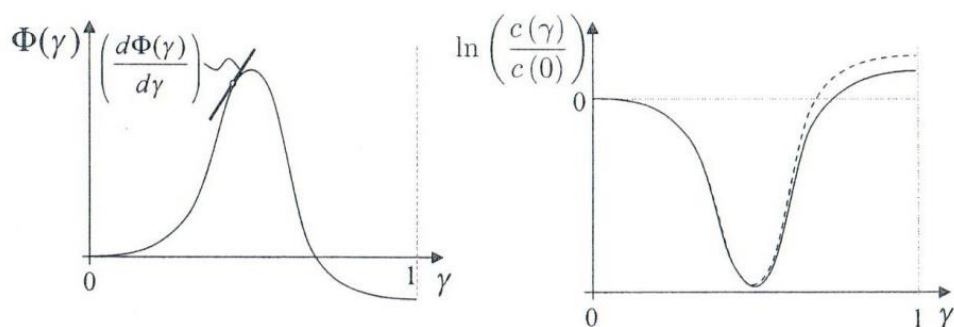


Рисунок 7.2 – Два вклада в химический потенциал смеси реакции. Левая диаграмма иллюстрирует энергетический барьер химической реакции. Правая диаграмма показывает плотность вероятности молекул в состоянии, характеризуемом координатой γ (сплошная линия). Пунктирная линия приведена для состояния химического равновесия.

7.2.1 Химический потенциал

Логарифм распределения вероятностей для реагирующего комплекса показан на Рисунке 7.2 (справа). Вероятность нахождения реагирующих комплексов на пике энергетического барьера в $\Phi(\gamma)$ (слева) мала.

Химический потенциал $\mu(\gamma)$ имеет энтропийную часть и энтальпийную часть $\Phi(\gamma)$

$$\mu(\gamma) = \mu(0) + RT \ln \frac{c(\gamma)}{c(0)} + \Phi(\gamma), \quad (7.14)$$

где $\mu(0)$ – химический потенциал сравнения, см. упражнение 7.5.1. Распределение вероятности $c(\gamma)$ здесь не нормализовано. Вместо такой нормализации мы выбираем $c(0)$ таким, что $\mu(0) = RT \ln c(0)$ и $\Phi(0) = 0$. Это означает, что $\Phi(1) = \mu(1) - RT \ln c(1)$. Энергия активации для реакции, идущей слева направо, измерена с точки зрения того факта, что $\Phi(0) = 0$.

В равновесии, химический потенциал постоянен вдоль координаты реакции $\mu_{eq} = \mu_{eq}(\gamma) = \mu_{eq}(0)$. Используя уравнение (7.14), мы получим в качестве следствия, что

$$c_{eq}(\gamma) = c_{eq}(0) \exp\left(-\frac{\Phi(\gamma)}{RT}\right). \quad (7.15)$$

Уравнение (7.15) используется для иллюстрации пунктирной линии на Рисунке 7.2 (справа). В равновесии только немного молекул достигает верха барьера, так что вероятность этого состояния $c_{eq}(\gamma)$ мала. А вдали от равновесия (сплошная линия на Рисунке 7.2) вероятность реагирующего комплекса $c(\gamma)$ мала при высоком энергетическом барьере. Профиль потенциала $\Phi(\gamma)$ одинаков для равновесной и неравновесной систем при всех значениях составов ξ .

Значение $\mu(\gamma)$ на границах известно. Для реакции $2A \rightleftharpoons B$ химический потенциал реагентов равен $\mu(\gamma = 0) = 2\mu_A$, а продукт $\mu(\gamma = 1) = \mu_B$. В более общем виде химический потенциал $\mu(0)$ равен

$$\begin{aligned} \mu(0) &= \sum_i^{\{\text{реагенты}\}} |v_i| \mu_i = \sum_i^{\{\text{реагенты}\}} |v_i| [\mu_i^\circ + RT \ln f_i] \\ &= \sum_i^{\{\text{реагенты}\}} |v_i| [\mu_i^\circ + RT \ln (x_i \gamma_i)]. \end{aligned} \quad (7.16)$$

Здесь коэффициенты активности γ_i определяются уравнением $f_i = x_i p^\circ \gamma_i$, которое сводится к $f_i = x_i \gamma_i$ для стандартного давления состояния $p^\circ = 1$ бар. Химический потенциал продуктов реакции имеет вид

$$\mu(1) = \sum_i^{\{\text{реагенты}\}} v_i [\mu_i^\circ + RT \ln (x_i \gamma_i)]. \quad (7.17)$$

Вместе с уравнением (7.14) эти два соотношения определяют $c(0)$ и $c(1)$. Стандартное состояние $\mu(0)$ и $\mu(1)$ является таким же, как стандартные состояния реагентов вместе и продуктов вместе, соответственно, см. также уравнения (7.16) и (7.17).

7.2.2 Производство энтропии

Производство энтропии вдоль координатной оси γ снова является произведением потока $r(\gamma)$ и движущей силы $-(1/T)(\partial\mu(\gamma)/\partial\gamma)$:

$$\sigma(\gamma) = -r(\gamma) \frac{1}{T} \frac{\partial\mu(\gamma)}{\partial\gamma}. \quad (7.18)$$

Данное уравнение может быть сравнено с уравнением (7.1). Оно имеет ту же самую форму, но написано в меньшей шкале (мезошкале). Результирующее соотношение поток-сила имеет вид

$$r(\gamma) = -\frac{l(\gamma)}{T} \frac{\partial\mu(\gamma)}{\partial\gamma}. \quad (7.19)$$

Изменение химического потенциала для реакционного комплекса иллюстрируется на Рисунке 7.3. Мы видим состояния реагентов и продуктов реакции, например, $2A \rightleftharpoons B$, и плавный переход между состояниями. Производство энтропии в γ -пространстве везде положительно.

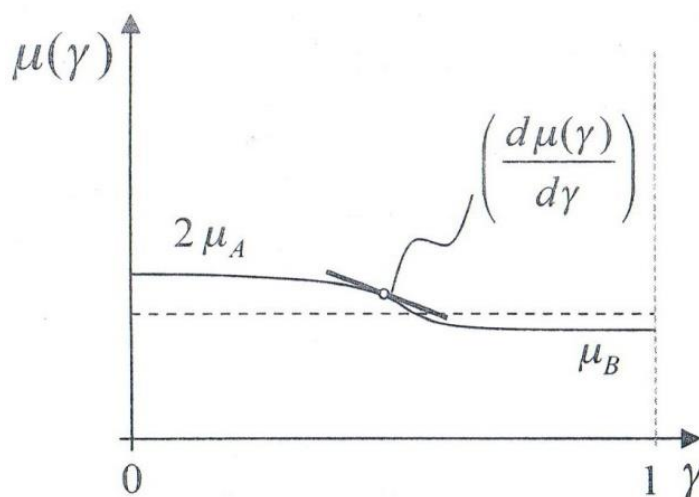


Рисунок 7.3 – Изменение химического потенциала для реакции ($2A \rightleftharpoons B$) по мезоскопической γ -координате реакции γ . Пунктирная линия изображена для состояния равновесия.

7.3 Уравнение скорости с термодинамической основой

Большой (по сравнению с RT) энергетический барьер на Рисунке 7.2 препятствует

химической реакции. Условия барьерного пика являются решающими для общей скорости. Таким образом, развивается квазистационарное состояние, делая константу скорости реакции вдоль координаты, $r(\gamma) = r$. Используя это свойство и граничные условия уравнений (7.16) и (7.17), мы можем проинтегрировать уравнение (7.18), получив

$$\sigma_r = -r \frac{\mu(1) - \mu(0)}{T} = r \left(-\frac{\Delta_r G}{T} \right), \quad (7.20)$$

которое тождественно уравнению (7.1). Интегрированное производство энтропии вдоль γ -координаты равно макроскопическому значению, каким оно и должно быть.

Химическая реакция может рассматриваться как диффузионный процесс вдоль реакционной оси координат над активационным барьером реакции, см. Рисунок 7.2 (слева). Проводимость $l(\gamma)$ в уравнении (7.19) находится в хорошем приближении пропорциональной плотности вероятности $c(\gamma)$ [83], и мы вводим постоянную коэффициента диффузии уравнением

$$D_r \equiv \frac{Rl(\gamma)}{c(\gamma)}. \quad (7.21)$$

Подставляя это отношение в уравнение (7.19), используя уравнение (7.14) и тот факт, что r постоянна, находим

$$\begin{aligned} r &= -\frac{D_r c(\gamma)}{RT} \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} = -\frac{D_r c(0)}{RT} \exp\left(-\frac{\Phi(\gamma)}{RT}\right) \exp\left(\frac{\mu(\gamma) - \mu(0)}{RT}\right) \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} \\ &= -D_r c(0) \exp\left(-\frac{\Phi(\gamma)}{RT}\right) \frac{\partial}{\partial \gamma} \exp\left(\frac{\mu(\gamma) - \mu(0)}{RT}\right). \end{aligned} \quad (7.22)$$

После умножения этого уравнения на $\exp(\Phi(\gamma)/RT)$ оно может быть проинтегрировано, и мы получим

$$r = l_{rr} \left(1 - \exp \frac{\Delta_r G}{RT} \right). \quad (7.23)$$

Соотношение поток-сила становится нелинейным после интегрирования по внутренней координате. Это выражение является предпочтительным для скорости реакции при использовании для производства энтропии в Главах 3, 6 и 11. Коэффициент l_{rr} – макроскопическая проводимость, которая даётся уравнением

$$\begin{aligned}
l_{rr} &= \frac{1}{r_{rr}} = D_r c(0) \left[\int_0^1 \exp \frac{\Phi(\gamma)}{RT} d\gamma \right]^{-1} = D_r \exp \frac{\mu(0)}{RT} \left[\int_0^1 \exp \frac{\Phi(\gamma)}{RT} \right]^{-1} \\
&= D_r \left[\int_0^1 \exp \frac{\Phi(\gamma)}{RT} d\gamma \right]^{-1} \prod_i^{\{\text{реагенты}\}} \exp \frac{|v_i| \mu_i}{RT} \\
&= D_r \left[\int_0^1 \exp \frac{\Phi(\gamma)}{RT} d\gamma \right]^{-1} \prod_i^{\{\text{реагенты}\}} f_i^{|v_i|} \exp \frac{|v_i| \mu_i^\ominus}{RT}.
\end{aligned} \tag{7.24}$$

Здесь мы использовали уравнение (7.16). Коэффициент l_{rr} не зависит от γ .

Мы видим, что уравнение (7.23) даёт $r = 0$ для равновесного условия $\Delta_r G = 0$, и что разложение экспоненты по Тейлору даёт линейное отношение (7.3) вблизи равновесия, когда $\Delta_r G \ll RT$. Коэффициент l_{rr} может быть определён из экспериментов.

7.4 Закон действия масс

Далее мы увидим, что термодинамическое уравнение (7.23) для скорости реакции содержит закон действия масс, который многократно был подтверждён наблюдениями с момента его открытия в 1864 г. [29]. Закон действия масс впервые был выведен Пригожиным и Мазуром для идеальных смесей с использованием мезоскопического описания, которое было дано в предыдущем разделе, см. [12], [82].

В поле кинетики реакции [80] скорость имеет два вклада. Скорость прямой реакции в соответствии с теорией соударений пропорциональна кинетическому коэффициенту и концентрации реагентов. Обратная реакция пропорциональна кинетическому коэффициенту и концентрации продуктов.

После введения уравнений (7.16) и (7.17) и выражения для l_{rr} в скорость реакции мы получим:

$$r = D_r \left[\int_0^1 \exp \frac{\Phi(\gamma)}{RT} d\gamma \right]^{-1} \times \left\{ \prod_i^{\{\text{реагенты}\}} f_i^{|v_i|} \exp \frac{|v_i| \mu_i^\ominus}{RT} - \prod_i^{\{\text{продукты}\}} f_i^{v_i} \exp \frac{v_i \mu_i^\ominus}{RT} \right\}$$

или

$$r = D_r \frac{\exp \left(\sum_i^{\{\text{реагенты}\}} \frac{|v_i| \mu_i^\ominus}{RT} \right)}{\left[\int_0^1 \exp \frac{\Phi(\gamma)}{RT} d\gamma \right]} \times \left\{ \prod_i^{\{\text{реагенты}\}} f_i^{|v_i|} - \underbrace{\exp \left(\sum_{i=1}^n \frac{v_i \mu_i^\ominus}{RT} \right)}_{1/K} \prod_i^{\{\text{продукты}\}} f_i^{v_i} \right\},$$

что даёт

$$r = k_f \prod_i^{\{\text{реагенты}\}} f_i^{|v_i|} - k_r \prod_i^{\{\text{продукты}\}} f_i^{v_i}. \tag{7.25}$$

Это общая форма для закона действия масс. Значения кинетических коэффициентов меняются на много порядков величин для различных систем в основном благодаря различным высотам энергетических барьеров. Энергетический барьер обычно имеет узкий максимум, который, однако, велик по сравнению с RT в так называемом переходном состоянии γ_0 . Мы можем поэтому записать

$$\int_0^1 \exp \frac{\Phi(\gamma)}{RT} d\gamma = A \exp \frac{\Phi(\gamma_0)}{RT}. \quad (7.26)$$

Этот фактор ведёт к хорошо известному поведению Аррениуса кинетических коэффициентов.

Прямые и обратные кинетические коэффициенты связаны соотношением

$$k_r = k_f / K. \quad (7.27)$$

Это соотношение между кинетическими коэффициентами гарантирует, что скорость реакции исчезает в равновесном состоянии. В уравнении

(7.25) независим только один кинетический коэффициент.

Для идеальных смесей с $\gamma_i = 1$ уравнение

(7.25) может быть записано в форме, знакомой из кинетики реакций

$$r = k_f \prod_i^{\{\text{реагенты}\}} c_i^{|v_i|} - k_r \prod_i^{\{\text{продукты}\}} c_i^{v_i}. \quad (7.28)$$

Это показывает, как термодинамическое уравнение для r может быть сведено к закону действия масс для идеальных смесей, как впервые было дано Гульдбергом и Вааге [29].

7.5 Производство энтропии в мезоскопическом масштабе

Мы постулировали локальное производство энтропии $\sigma(\gamma)$ как произведение потока и движущей силы вдоль γ -координаты. Мы можем это подчеркнуть, анализируя производство энтропии. Изучим свойства смеси в точке на Рисунке 7.1 и вдоль координаты. Мы предполагаем наличие локального равновесия для любого мезоскопического состояния γ , т.е. уравнение Гиббса справедливо локально. Дифференциал энтропии, обусловленный изменением $\delta c(\gamma)$ в распределении вероятности, даётся уравнением

$$\delta s = -\frac{1}{T} \int_0^1 \mu(\gamma) \delta c(\gamma) d\gamma. \quad (7.29)$$

Мы не рассматриваем изменения во внутренней энергии или объёме в этом выражении и не указываем детально на временную зависимость, чтобы упростить

запись. Если система находится в химическом равновесии,

$$\delta s = -\frac{1}{T} \int_0^1 \mu_{eq}(\gamma) \delta c(\gamma) d\gamma = 0. \quad (7.30)$$

Масса сохраняется, так что

$$\int_0^1 \delta c(\gamma) d\gamma = 0. \quad (7.31)$$

Из уравнений (7.30) и (7.31) следует, что равновесный химический потенциал независим от γ . Он является постоянным, как показано на Рисунке 7.3.

Изменение энтропии, которое следует из уравнения (7.29), равно

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{1}{T} \int_0^1 \mu(\gamma) \frac{\partial c(\gamma)}{\partial t} d\gamma. \quad (7.32)$$

Число реакционных комплексов постоянно, так что скорость изменения вероятности может быть записана в форме

$$\frac{\partial c(\gamma)}{\partial t} = -\frac{\partial r(\gamma)}{\partial \gamma}. \quad (7.33)$$

Подставляя (7.33) в уравнение (7.32), мы получаем производство энтропии, интегрированное по всей мезоскопической шкале:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \int_0^1 \mu(\gamma) \frac{\partial r(\gamma)}{\partial \gamma} d\gamma. \quad (7.34)$$

Парциальное интегрирование тогда даёт

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= \frac{1}{T} \int_0^1 \frac{\partial \mu(\gamma) r(\gamma)}{\partial \gamma} d\gamma - \frac{1}{T} \int_0^1 r(\gamma) \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} d\gamma \\ &= -\frac{\mu(0)}{T} r(0) + \frac{\mu(1)}{T} r(1) - \frac{1}{T} \int_0^1 r(\gamma) \frac{\partial \mu(\gamma)}{\partial \gamma} d\gamma. \end{aligned} \quad (7.35)$$

Поток энтропии вдоль γ -координаты определяется зависимостью

$$J_s(\gamma) = -\frac{\mu(\gamma) r(\gamma)}{T}. \quad (7.36)$$

Из уравнения (7.35) мы видим, что интеграл от дивергенции этого потока вдоль γ -координаты даёт разницу по γ -координате между потоком энтропии на входе ($\gamma = 0$) и потоком на выходе при $\gamma = 1$. Второй член в уравнении (7.35) даёт локальное производство энтропии вдоль γ -координаты, он определяется уравнением (7.18).

Упражнение 7.5.1 Потенциал $\Phi(\gamma)$ может в принципе зависеть от температуры и давления в системе. Если $\Phi(\gamma)$ предполагается независимым от обоих параметров, показать, что второй и третий члены в уравнении (7.14) являются энтропийным и энтальпийным вкладами в химический потенциал соответственно.

Решение: Если $\Phi(\gamma)$ не является функцией температуры и давления, разность энтропий реакционного комплекса для состояний γ и $\gamma = 0$ имеет вид

$$s(\gamma) - s(0) = -\frac{\partial(\mu(\gamma) - \mu(0))}{\partial T} = -R \ln \frac{c(\gamma)}{c(0)}. \quad (7.37)$$

Отсюда следует, что разность энтальпий вдоль координаты реакции даётся выражением

$$h(\gamma) - h(0) = \mu(\gamma) - \mu(0) + T(s(\gamma) - s(0)) = \Phi(\gamma) - \Phi(0). \quad (7.38)$$

Энтальпия реакции поэтому составит $\Delta_r H = \Phi(1) - \Phi(0) = \Phi(1)$ с выбранной системой отсчёта.

7.6 Заключительные замечания

Мы показали, что химическим реакциям может быть придана термодинамическая основа с помощью неравновесной мезоскопической термодинамики. Химическая реакция может тогда иметь дело с тем же самым систематическим подходом, с которым мы имеем дело в других транспортных процессах. Все транспортные законы могут в этом случае быть выведены из производства энтропии в системе. Это является преимуществом, если мы хотим минимизировать производство энтропии при работе технологического оборудования, см. Главу 11.

В этом выводе реакционная смесь характеризовалась распределением вероятности по всем доступным состояниям вдоль координаты реакции γ . Реакция рассматривается как диффузия реакционного комплекса через активационный энергетический барьер. Скорость является исключительно нелинейной функцией движущей силы. Если мы будем выводить зависимость на термодинамической основе, то закон действия масс содержит в качестве переменных фугитивности, но не концентрации.

Глава 8

Потерянная работа при получении алюминия электролизёром

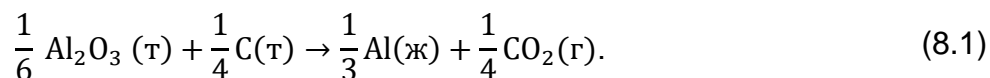
Целью этой главы является показ картины распределения производства энтропии в промышленном процессе и обсуждение информации, содержащейся в таком распределении. Потерянная работа на алюминиевом электролизёре с током 230 кА рассчитана из произведённой энтропии в различных частях ванны, а также рассчитана термодинамическая эффективность. Производства энтропии, вызванные переносом заряда и тепла, оба оказываются большими. Первое может быть изменено за счёт выбора материалов и межэлектродного расстояния. Второе может быть изменено за счёт увеличения размеров ванны.

Хорошие алюминиевые электролизёры 1980-1990-х гг. тратили примерно 13 кВт·ч электроэнергии на кг произведённого алюминия [84], что ниже значения между 14 и 18 кВт·ч/кг Al 10 лет назад [85]. Минимальный расход энергии, необходимый для электролиза при комнатной температуре, составляет только 5,4 кВт·ч/кг Al. Потерянная работа или результат потерянной эксергии определяется разницей между этими двумя числами. В данной главе мы изучим причины, вызывающие потерю работы (производство энтропии), и обсудим возможности её уменьшения. Взгляд внутрь этой проблемы может быть полезен для конструирования электролизёров.

Эффективное использование электроэнергии находится в центре внимания в алюминиевом электролизе, где важное место занимает стоимость электроэнергии. Точное управление теплом, теряемым электролизёром, также является важным, чтобы избежать разрушения ванны за счёт таяния корки и течи металла через стенку электролизёра. В связи с этим было сделано много работ для определения энергетического баланса [86]. В этой главе мы обсудим также баланс энтропии.

8.1 Алюминиевый электролизёр

Алюминий производится из глинозёма, Al_2O_3 (т). Перед электролизом глинозём растворяется в расплавленном криолите, Na_3AlF_6 (ж). Кислородсодержащий комплекс, например, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{F}_6^{4-}$, реагирует с анодным углеродом (С), чтобы образовать CO_2 (г) и, в известной степени, также CO [87], [88]. Общая реакция имеет вид



Поскольку основной объём анода находится в контакте с воздухом, имеет место дополнительный расход углерода:



Газ CO_2 перемешивает объём расплава при своём выделении и собирается вместе с газом CO в верхней части ванны. Ванна показана на Рисунке 8.1. Алюминий

образуется на подине ванны. Слой металла на верхней части катодного блока образует объём алюминиевой «лужи». Алюминий выбирается регулярно, обычно один раз в сутки. Если питание глинозёмом почти непрерывное, то выборка алюминия и замена угольных анодов таковыми не является, так что ванна работает не в условиях стационарного состояния. Однако целью является работа именно в стационарном состоянии.

Электролит находится в центральной части ванны на поверхности алюминиевой «лужи». Анод состоит из угольных блоков и стальных соединителей. Изолирующий материал (глинозём) покрывает анод. Электроды являются обожжёнными, и анод заменяется в том случае, когда использована большая его часть. Катодный углерод проводит электрический ток от металла до стальных блямсов, располагающихся в нижней части ванны. Ванны такого типа соединены последовательно, и электрический ток идёт от одной ванны к другой с помощью электрической ошиновки. Изоляция в подине ванны и по бортам включает огнеупоры, которыми служат термостойкие кирпичи. Напряжение на ванне, измеренное между анодными балками двух соседних ванн, составляет 4,1 В. Расстояние анод-катод составляет 4,50 см. Площадь анодной поверхности – 30 м², тогда как катодная поверхность имеет площадь 50 м², давая анодные и катодные плотности тока $j = 7,7 \times 10^3$ и $4,6 \times 10^3$ А/м² соответственно.

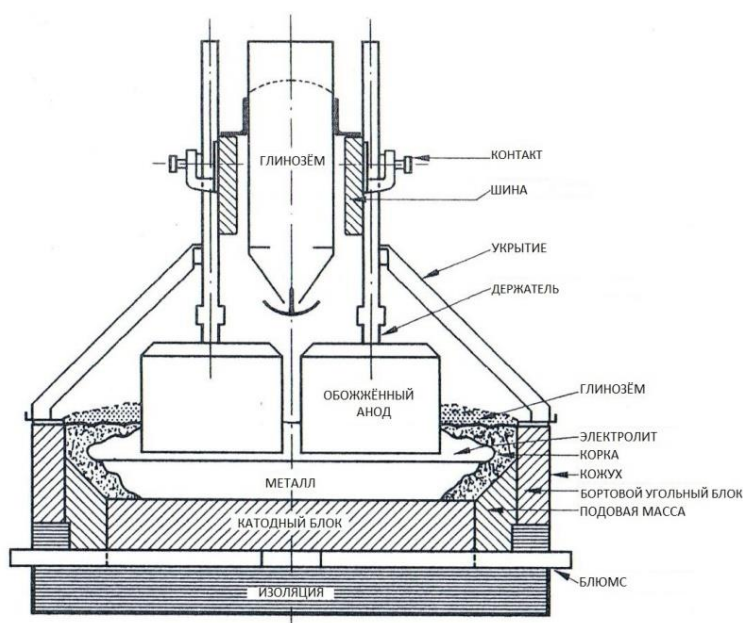


Рисунок 8.1 – Поперечное сечение алюминиевого электролизёра. Металл образуется между угольным анодом и подиной. Застывший электролит (гарнисаж) изолирует расплав от бортовых стенок (Взято у Гротгейма).

Электролит имеет среднюю температуру 960°С и начинает застывать при 949°С. Выход по току $y = 0,95$ является типичным. Выход по току определяется как доля электричества, которое восстанавливает ион Al^{3+} . Эти данные типичны для ванны с током 230 кА ($= I$) на заводе компании «Hydro Aluminium» в г. Эвре-Ордал, Норвегия. Количество алюминия, производимого в час в такой ванне, составит $m = yIM_{Al}/3F = 73,3$ кг/ч, где $M_{Al} = 27$ – молярная масса алюминия (г/моль). В промышленности обычно все переменные относят к величине m , что мы здесь и будем делать. Это позволит нам сравнивать показатели различных предприятий.

Застывший гарнисаж (корка) препятствует контакту между расплавленным

агрессивным электролитом и бортовой футеровкой, которая включает в себя углерод, огнеупоры и сталь. Обязательным является сохранение бортового гарнусажа при всех условиях. Это означает, что необходим тщательный контроль над тепловыми потоками, покидающими ванну. Измеряются тепловые потоки, проходящие через поверхности ванны. Тепловой поток через поверхность k – $J'_{q,k}$ (кВт/м²), а площадь поверхности – A_k (м²). Тогда тепловой поток через поверхность составляет $q_k = J'_{q,k}A_k$, см. таблицу 8.1, а общий тепловой поток из электролизёра на кг алюминия составит

$$q/m = \sum_k q_k/m = \sum_k J'_{q,k} A_k/m = 6,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Al.} \quad (8.3)$$

8.2 Термодинамическая эффективность

Термодинамическая эффективность даёт общую перспективу использования энергии в ванне. Реагенты поступают, а продукты покидают завод при температуре T_0 и давлении p_0 ; переменные, определяющие окружающую среду (см. раздел 2.3). Электрическая работа, w_{el} , используется, чтобы осуществить реакцию в ванне. Реагенты на практике нагреваются до температуры электролита, где имеет место реакция, а продукты, соответственно, постепенно охлаждаются до температуры окружающей среды. Изменение внутренней энергии между продуктами и реагентами при T_0 и p_0 составляет ΔU . Некоторая энергия также используется для осуществления механической работы над окружающей средой, $p_0\Delta V$. Большое количество тепла, q (см. таблицу 8.1), теряется в окружающую среду. Первый закон термодинамики даёт:

$$\Delta U = q - p_0\Delta V + w_{el}, \quad (8.4)$$

где $q < 0$. Электрическая работа, добавленная на кг алюминия, составит

$$w_{el}/m = I\Delta\phi/m = 12,9 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Al,} \quad (8.5)$$

где I – электрический ток (230 кА), а $\Delta\phi$ – измеренная разность электрических потенциалов (4,1 В).

Таблица 8.1 – Измеренные абсолютные тепловые потоки, $|q_k|$, прошедшие через внешние поверхности, A_k , электролизёра. Величины тепловых потоков разделены на количество металла, производимого в час, m (см. текст для дальнейших пояснений).

Внешняя поверхность	$ q_k /m$ [кВт·ч/кг Al]
Укрытие электролита	0,37
Бортовые стенки	2,42
Торцы ванны	0,48
Подина ванны	0,71
Верх анода	2,14
Стальные проводники	0,35
Сумма, $ q /m$, уравнение (8.4)	6,5

Второй закон термодинамики делает различия между минимальной работой, необходимой для осуществления процесса, и работой, которая в действительности совершается. Разницей является потерянная работа:

$$w_{el} - w_{el,min} = w_{lost}. \quad (8.6)$$

Минимальная работа, которая нужна для осуществления процесса при T_0 и p_0 – это величина энергии Гиббса реакции. Это количество находится из обратимой разности потенциалов в этих условиях. Величина $\Delta\phi_{обратимая} = -1,73$ В [86], давая $w_{el,min}/m = 5,4$ кВт·ч/кг Al. Поэтому термодинамическая активность составит

$$\eta_{II} = \frac{w_{el} - w_{lost}}{w_{el}} = \frac{w_{el,min}}{w_{el}} = 0,42, \quad (8.7)$$

где фактор m выпадает. Второй закон термодинамики проводит различие между формами энергии, ранжируя их возможности для осуществления работы. Производство тепла при высокой температуре более ценно, чем тепло, производимое при температуре окружающей среды, потому что первая энергия может быть использована для совершения работы. Разницей между эффективностями первого и второго закона является производство энтропии реакции. Изменение энтропии включено в $w_{el,min} = -\Delta_1 G$ в уравнении (8.7). Нижний индекс 1 относится к главной реакции.

Разница между реальной работой и минимально требуемой работой, разделённой на m , составляет 7,5 кВт·ч/кг Al. Это общая потерянная работа в электролизёре на кг произведённого алюминия (см. раздел 2.3):

$$w_{lost} = T_0 \frac{dS_{irr}}{dt}. \quad (8.8)$$

Чтобы найти причину потерь, или «след» разрушенной эксергии, см. раздел 2.4, мы рассчитаем величины dS_{irr}/dt для всех частей ванны. Первым шагом к возможному

уменьшению потерь является знание того, где и как работа теряется в ванне.

Замечание 9 Первый закон термодинамики ставит все формы изменений энергии на одну и ту же платформу; это означает, что все формы эквивалентны в энергетическом балансе. Теплота, покидающая электролит при $T_c = 960$ °С, эквивалентна теплоте, даваемой окружающей среде при меньшей температуре $T_0 = 25$ °С.

Энтальпия, $\Delta_1 H$, а также энтропия, $\Delta_1 S$, реакции (8.1) положительны. Энергия Гиббса реакции, $\Delta_1 G$, соответственно, меньше, чем $\Delta_1 H$. Часть омической теплоты, производимой в ванне, используется для компенсации обратимого тепла, равного величине $T_c \Delta_1 S$. Теплота, производимая дополнительно как избыток от этой величины, передаётся в окружающую среду, ведя к значениям, приведённым в таблице 8.1, где $|q|/m = 6,5$ кВт·ч/кг Al. Для этого «работоёмкого» процесса, эффективность первого закона – это отношение энергии, полученной процессом и энергии (работы), которая в действительности используется, см. раздел 2.3. Мы получаем

$$\eta_I = \frac{\Delta U(T_0) + p_0 \Delta V}{w_{el}} = \frac{\Delta H(p_0, T_0)}{w_{el}} = 0,50. \quad (8.9)$$

Некоторое количество производимого внутри тепла компенсирует $T_c \Delta_1 S$, но мы не знаем, где и как это полезно делать, чтобы уменьшить $|q|$. Это знание получается из уравнения (8.8).

8.3 Упрощённая модель электролизёра

Чтобы сделать первую приближённую оценку производства энтропии электролизёром, упростим геометрию ванны. Поперечное сечение ванны, изображённое на Рисунке 8.1, представлено на Рисунке 8.2.

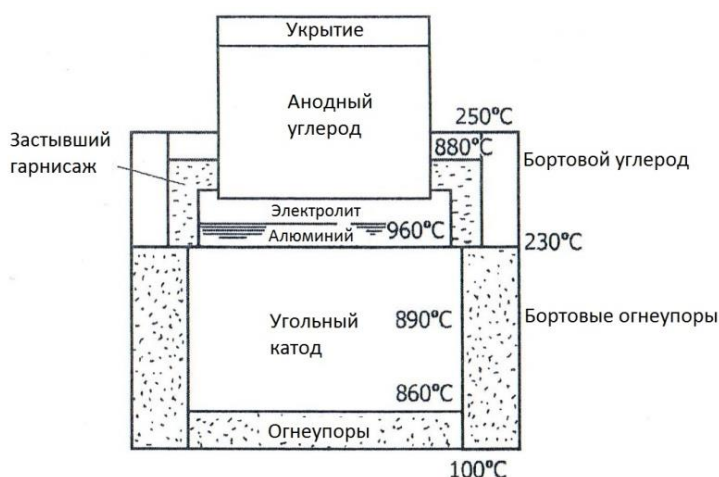


Рисунок 8.2 – Схематическая иллюстрация ванны с показом типичных температур.

Производство энтропии для совмещённых процессов переноса тепла, массы и заряда было дано в Главе 3. Мы предполагаем постоянные потоки, перпендикулярные поперечному сечению Ω_j в ванне, и получаем для всех материалов

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = \int \int \sigma d\Omega dx = \sum_j q_j \Delta \left(\frac{1}{T_j} \right) + \sum_i J_i \Omega_i \left(-\frac{\Delta \mu_{i,T}}{T} \right) + I \left(-\frac{\Delta \phi_j}{T} \right). \quad (8.10)$$

Здесь q_j – общий поток тепла через поверхность, а I – электрический ток. Совмещённые потоки даются в скобках.

Производство энтропии для реакции составит:

$$\frac{dS_{\text{irr}}^r}{dt} = r \left(-\frac{\Delta G}{T_c} \right) V. \quad (8.11)$$

Скорость реакции r в уравнении (8.2) относится к числу фарадеев, прошедших через ванну. Значение рассчитано на величину объёма, в котором происходит процесс. Для поверхностей электродов производство энтропии по [89], [90] имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\text{irr}}^s}{dt} = & q^i \Delta_{i,s} \left(\frac{1}{T} \right) + q^o \Delta_{s,o} \left(\frac{1}{T} \right) - I \frac{\Delta_{i,o} \phi}{T} - \sum_i J_i^i \Omega_i \frac{\Delta_{i,s} \mu_{i,T}}{T} \\ & - \sum_i J_i^o \Omega_o \frac{\Delta_{s,o} \mu_{i,T}}{T}. \end{aligned} \quad (8.12)$$

Тепловой поток в поверхность равен q^i , а тепловой поток из поверхности – q^o . Потоки массы J_i^i направлены в поверхность, а J_i^o – от поверхности наружу. Разность потенциалов $\Delta_{i,o} \phi$ является скачком потенциала на поверхности. Детали формирования производства избыточной энтропии на поверхности этих электродов даны в статье Хансена и Кьелstrup [89].

Общее производство энтропии будет получено путём добавления к результатам, использующим эти уравнения, результатов в других частях ванны. Мы проводим различие между производством энтропии, связанным с переносом заряда, с избыточным расходом углерода (реакция (8.2)) и с переносом тепла через стенки. Оценим dS_{irr}/dt , dS_{irr}^s/dt и dS_{irr}^r/dt , используя упрощённую геометрию ванны и температуры, показанные на Рисунке 8.2. Температуры на рисунках и в таблицах даются в градусах Цельсия.

Более точные расчёты могут быть сделаны с лучшими геометриями, используя транспортные свойства, которые являются функциями температуры и состава.

8.4 Потерянная работа, связанная с переносом заряда

Рассмотрим сначала потери, связанные с электрической цепью. Мы увидим ниже, что они могут быть оценены величиной 2,4 кВт·ч/кг Al. Потери в стальных блюмсах, которые соединяют в серию отдельные ванны, в этом смысле оказываются малы. В дальнейшем мы заменим символ w на w' , чтобы показать, что используется специальная величина, кВтч/кг Al.

8.4.1 Объём электролита

Имеются потери работы, связанные с разностью потенциалов в электролите. Эти потери в основном омические. Происходит хорошее перемешивание электролита, в частности из-за CO_2 (г), который покидает электролит, а также при циркуляционном движении металла в сильном магнитном поле, обусловленном электрическим током. Падение электрического потенциала, равное $-1,7$ В, нормально, где $-1,5$ В связано с основной массой электролита и $-0,2$ В, как предполагается, связано с той частью электролита, которая содержит пузыри. Последний член в уравнении (8.10) даёт

$$w'_{\text{lost},1} = \frac{T_0}{T_c m} I(-\Delta\phi_1) = 1,30 \text{ кВтч/кг}_{\text{Al}}. \quad (8.13)$$

8.4.2 Прикатодный диффузионный слой

Основным переносчиком тока в расплаве является ион Na^+ . Вблизи катода ионы Na^+ накапливаются и диффундируют обратно. Диффузионный слой с градиентами химического потенциала и электрического потенциала составляет приблизительно 1 мм ($= \Delta x$). Мы можем пренебречь температурными градиентами в этом слое. С поверхностью электрода как системой отсчёта для процессов переноса три иона Na^+ движутся от поверхности, заменяясь одним ионом Al^{3+} , который движется к поверхности. Стационарный постоянный поток AlF_3 в поверхность поэтому равен $J_{\text{AlF}_3} = j/3F$, тогда как «чистый» поток NaF равен нулю. Производство энтропии в этом слое составит

$$\left(\frac{dS_{\text{irr}}}{dt}\right)_2 = -\frac{I}{T_c} \left(\frac{\Delta\mu_{\text{AlF}_3}}{3F} + \Delta\phi_2\right). \quad (8.14)$$

Плотность тока в стационарном состоянии поэтому будет равна

$$\frac{I}{\Omega} = -\frac{\kappa}{\Delta x} \left(\frac{\Delta\mu_{\text{AlF}_3}}{3F} + \Delta\phi_2\right), \quad (8.15)$$

где κ – проводимость стационарного пограничного слоя, равная $19 \text{ кОм}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ [91]. Потерянная работа определяется зависимостью

$$w'_{\text{lost},2} = \frac{T_0}{T_c m \kappa} \frac{I^2}{\Omega} \Delta x = 0,05 \text{ кВт/кг}_{\text{Al}}. \quad (8.16)$$

8.4.3 Поверхности электродов

Анодное перенапряжение даёт главную работу, потерянную на поверхностях электродов. Типичное значение перенапряжения, η , составляет около $0,50$ В [86]. Хансен [89], [90] оценил термические и химические силы, а также транспортные коэффициенты, совместимые с этим значением. Получены малые силы ($<5 \text{ К}^{-1}$ и < 1

Дж/К·моль). В стационарном состоянии массовый поток, отнесённый к иону фтора как к системе сравнения (или к поверхностной системе сравнения), равен нулю. Потерянная работа из уравнения (8.12) будет поэтому в существенной мере даваться перенапряжением, что составляет

$$w'_{\text{lost},s} = 0,48 \text{ кВт/кг}_{\text{Al}}. \quad (8.17)$$

Производство энтропии у катода пренебрежимо мало [89], [90], что совместимо с малым перенапряжением на этом электроде.

8.4.4 Объём анода и катода

Угольные части анода и катода проводят тепло и заряд. Из уравнения (8.10) мы получаем (см. ссылки [92], [93] для более детальной оценки):

$$\left(\frac{dS_{\text{irr}}}{dt}\right)_j = q_j \Delta \left(\frac{1}{T_j}\right) + \frac{I}{T} (-\Delta\phi_j). \quad (8.18)$$

Составляющими соотношения являются

$$q_j = -\lambda_j \Omega_j \frac{\Delta T_j}{\Delta x_j} + \pi_j \frac{I}{F}, \quad (8.19)$$

$$\Delta\phi_j = -\frac{\pi_j}{FT} \Delta T - \frac{\Delta x_j}{\Omega_j \kappa_j} I. \quad (8.20)$$

Когда эти уравнения вводятся в уравнение (8.18), для обоих электродов мы получаем:

$$\left(\frac{dS_{\text{irr}}}{dt}\right)_j = -\lambda_j \Omega_j \frac{\Delta T_j}{\Delta x_j} \Delta \left(\frac{1}{T_j}\right) + \frac{I^2 \Delta x_j}{\Omega_j \kappa_j T}. \quad (8.21)$$

Входные данные для каждого электрода и результаты этих расчётов приведены в таблице 8.2. Перенос тепла очень мало обусловлен переносом заряда [86]. Тепло переносится в объёме анода от температуры 960°C до оценочной 785°C и в объёме катода от 960°C до оценочной 860°C. Таблица показывает, что потерянная работа в этих двух электродах приблизительно одна и та же, 0,33 кВт/кг Al.

8.5 Потерянная работа за счёт расхода избытка углерода

Под избытком расхода углерода мы понимаем углерод, который исчез из ванны как избыток того, который использовался по реакции (8.1). Углерод исчезает в составе CO. Реакция (8.2) описывает производство CO. Скорость потребления углерода была оценена из расчёта избытка весовых потерь анодного материала. Минимальное количество углерода, необходимое для производства одной тонны алюминия,

составляет 350 кг. Реальный расход обычно составляет 400 кг. Это даёт скорость избыточного расхода углерода в виде 14% от скорости реакции (8.1). Изменение энергии Гиббса реакции (8.1) составляет $-219,5$ кДж/моль произведенного СО. Это даёт

$$w'_{\text{lost},r} = 0,10 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Al}. \quad (8.22)$$

Работа, потерянная за счёт избыточного расхода углерода, мала по сравнению с другими потерями.

Таблица 8.2 – Потерянная работа в объёме анода и катода.

	Анод	Катод
$\lambda / \text{Вт} (\text{К} \cdot \text{моль})^{-1}$	10	13
$T_h - T_l / \text{К}$	960-785	960-860
$\Delta x_j / \text{м}$	0,35	0,44
$\Omega_j / \text{м}^2$	30	50
$\kappa / \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	19000	40000
$\pi / \text{Дж} (\text{К} \cdot \text{моль})^{-1}$	1520	2446
$w'_{\text{lost}} / \text{кВт} \cdot \text{ч/кг Al}$	0,33	0,33

8.6 Потерянная работа, обусловленная теплопереносом через стенки

Работа, которая теряется за счёт переноса тепла через стенки контейнера, может быть рассчитана из двух температур на границах стенок и общего потока тепла, $q/m = 6,5$ кВт·ч/кг Al, см. таблицу 8.1. Вообще говоря, мы можем использовать $T_0 = 25^\circ\text{C}$ (температура окружающей среды) и $T_c = 860^\circ\text{C}$ (см. Рисунок 8.2). Это даёт:

$$w'_{\text{lost}} = T_0 \frac{q}{m} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_c} \right) = 4,80 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Al}. \quad (8.23)$$

Этот расчёт потерянной работы является весьма общим. Он справедлив для различных видов теплопереноса. Тепло переносилось теплопроводностью через стенки ванны, но одновременно конвекцией от поверхности ванны в корпус. Имеется также излучение чёрного тела от поверхности ванны. Мы хотели бы знать больше относительно удельных вкладов и осуществить их оценку.

8.6.1 Теплопроводность через стенки

Стенка с номером j имеет толщину Δx_{wj} и площадь поперечного сечения для переноса тепла, равную Ω_{wj} . Разность температур через стенку Δx_w составляет ΔT_j , а теплопроводность – λ_j . Производство энтропии в материалах стенки тогда составит

$$\left(\frac{dS_{\text{irr}}}{dt}\right)_j = -\lambda_j \frac{\Delta T_j}{\Delta x_{wj}} \Omega_{wj} \Delta \left(\frac{1}{T_j}\right). \quad (8.24)$$

Данные о материалах, температурах и геометриях даны в таблице 8.2 и на Рисунке 8.2. Температура твёрдого материала со стороны электролита равна температуре электролита, 960°C. Температура поверхности бортовой стенки контейнера составляет 230°C, в верхней части корки – 250°C и на подине ванны – 100°C. Между гарнисажем и стенкой ванны разность температур составляет 450°C. Под катодными блоками температура составляет 860°C¹. Температура T_h – это температура поверхности, обращённой к электролиту, тогда как температура T_l – температура поверхности, обращённой от стенки электролизёра в окружающую среду. Температуры поверхностей даны в таблице 8.3. Значения высоких и низких температур в каждом слое приводятся в градусах Цельсия.

Сумма потерянной работы от стенок контейнера (сумма под итоговой линией в таблице 8.3) составляет $w'_{\text{lost},4} = 1,4$ кВт·ч/кг Al. Существует разница в потерянной работе между сторонами и торцами ванны. Это отражает, с одной стороны, разницу в площадях этих поверхностей (соотношение площадей = 1:3), а с другой стороны – тот факт, что относительно большее производство энтропии имеет место по сторонам, потому что здесь расположены блюмсы. Потерянная работа в настыли была оценена Хансенom [90] и составляет 0,2 кВт·ч/кг Al. Все потери составляют 1,6 кВт·ч/кг Al.

Таблица 8.3 – Вклады в потерянную работу от сторон электролизёра на Рисунке 8.2. Символ С означает, что стенки футерованы углеродом, тогда как символ R означает использование огнеупорных материалов.

	Верхний слой	Борт R	Борт С
$\lambda/\text{Вт (К}\cdot\text{моль)}^{-1}$	0,34	3,1	5,0
$T_h - T_l / ^\circ\text{C}$	880-250	865-190	450-250
$\Delta x_w / \text{м}$	0,12	0,42	0,15
Ω_w / M^2	15	18	13
$w_{\text{lost}} / \text{кВт}\cdot\text{ч/кг Al}$	0,11	0,46	0,19
	Торец R	Торец С	Подина
$\lambda/\text{Вт (К}\cdot\text{моль)}^{-1}$	0,76	4,4	0,4
$T_h - T_l / ^\circ\text{C}$	880-110	470-255	860-90
$\Delta x_w / \text{м}$	0,35	0,15	0,29
Ω_w / M^2	6	4	50
$w_{\text{lost}} / \text{кВт}\cdot\text{ч/кг Al}$	0,07	0,05	0,40

¹ Изотермы, от которых эти средние температуры берутся, были все получены для реальной геометрии в численной модели компанией Hydro Aluminium ASA.

8.6.2 Поверхностное излучение и конвекция

Сумма всех рассчитанных потерь в стенках далеко не объясняет общие потери, равные 4,8 кВт·ч/кг Al. Наружные стенки электролизёра охлаждаются за счёт излучения, конвекции и теплопроводности. Поток энергии, обусловленный излучением абсолютно чёрного тела, составляет

$$J_q = \frac{cu}{4\pi}, \quad (8.25)$$

где c – скорость света, а u – плотность энергии, $u = \beta T^4$. При $\beta = 7,56 \times 10^{-16}$ Дж/м³К⁴, $c = 3 \times 10^8$ м/с, и, используя оценочную температуру поверхности, равную 390 К, мы получаем $J_q = 23,4$ Вт/м².

Производство энтропии, обусловленное радиацией, получено умножением этого энергетического потока на термическую движущую силу и площадь поверхности (около 160 м²). В этом случае отсутствует линейное соотношение между потоком и движущей силой, но выражение для производства энтропии остаётся тем же самым.

Работа, потерянная за счёт излучения, составляет 67 кВт или 0,9 кВт·ч/кг Al в нашем примере. Оценка является ненадёжной, потому что зависимость имеет вид T^4 . Десятипроцентное увеличение температуры поверхности даёт приблизительно 50% увеличение в производстве энтропии. Трудно также оценить циркуляцию воздуха вокруг ванны, которая уносит тепло конвекцией.

Работа, потерянная за счёт излучения ванной и конвекции между стенкой ванны и окружающей средой, может быть значительной.

8.7 Карта потерянной работы

Потерянная работа во всех частях алюминиевой ванны сейчас может быть суммирована. Это сделано в таблице 8.4. Поскольку работа теряется за счёт переноса тепла через стенку, берётся значение, рассчитанное в разделе 8.6. Здесь мы видим, что общие потери, 7,4 кВт·ч/кг Al, близки к разнице между реальной работой и минимальной работой (12,9-5,4) кВт·ч/кг Al, равной 7,5 кВт·ч/кг. Для модели была выбрана, однако, упрощённая геометрия, поэтому неопределённости достаточно велики.

Таблица даёт картину того, где и почему происходят потери, тем самым указывая на направления дальнейших усилий по уменьшению потерянной работы.

Общая потерянная работа при переносе заряда составляет 2,3 кВт·ч/кг Al. Омические потери в электролите дают самый большой вклад в этот тип потерянной работы. Другой важной статьёй потерь является анодная поверхность. Приблизительно 72% потерянной работы при переносе заряда может быть объяснено этими стадиями процесса.

Таблица 8.4 – Потерянная работа по всему электролизёру. Все составляющие выражены в кВт·ч/кг Al. Сумма является общими потерями.

Тип потерь	Место потерь	Количество потерь	Сумма
Перенос заряда	электрическое сопротивление	1,3	2,5
	диффузионные слои	0,1	
	поверхности электродов	0,5	
	объём катода	0,3	
	объём анода	0,3	
Горячие продукты	Al и CO ₂	0,3	2,8
Реакция 5.2	анод	0,1	2,9
Термическая	стенки, окружающая среда	4,8	7,7

Поэтому было предпринято много усилий по снижению электрического сопротивления. Омические потери в электролите могут быть в дальнейшем снижены за счёт уменьшения расстояния между анодом и поверхностью алюминия. Однако на практике это очень трудно сделать из-за больших магнитных полей, которые вращают металл. Существенное производство энтропии на анодной поверхности делает анод объектом большего внимания. Механизм электродной реакции в большой мере остаётся неизвестным. Потерянная работа, связанная с электродной реакцией, не может быть избегнута, но может быть изменена. Инертные аноды, которые выделяют кислород вместо диоксида углерода, до сих пор не сделаны.

Энергия, содержащаяся в горячих продуктах (0,3 кВт·ч/кг Al), может быть использована в теплообменниках. Избыточные потери углерода за счёт окисления на воздухе в корпусе электролиза, см. уравнение (8.2), очень трудно уменьшить.

Термические потери теплопроводностью и конвекцией, безусловно, являются одними из главных. Потери при низкой температуре доминируют. Потери зависят в основном от места выделения. Например, без слоя глинозёма на верху корки необходима дополнительная энергия, равная 0,3 кВт·ч/кг Al, чтобы поддерживать температуру электролита. Но (избыточная) утечка тепла верхом уменьшает тепловой поток по сторонам ванны. Как следствие, гарнисаж может расти в толщину и вести к увеличению потерянной работы.

Относительно большое производство энтропии в угольных частях электродов может также быть уменьшено, но это может также увеличить потери в других частях. Хорошая конструкция ванны поэтому означает, что тепловые потоки распределены таким образом, чтобы давать минимальную общую потерянную работу (см. Главу 9). Требования по наличию бортового гарнисажа застывшего электролита, чтобы исключить взаимодействие расплавленного электролита с внешним стальным кожухом, ограничивает возможности для уменьшения.

8.8 Заключительные замечания

Выше мы видели, как карта потерянной в процессе работы может немедленно указать направления дальнейших действий и даже различных путей управления процессом с имеющимися на сегодня материалами.

Потери, приведённые в таблице 8.4, делятся на два типа. Один тип, т.е. потери, связанные с транспортом заряда, почти пропорциональны электрическому току. Потери термического типа не пропорциональны электрическому току. Эти потери в основном определяются тепловым потоком и разницей температур между электролитом и окружающей средой.

Так как же это знание может быть использовано для улучшения конструкции? Электрический ток должен идти, а разница температур не может быть изменена. Но общее тепло, транспортируемое в окружающую среду, будет зависеть от площади поверхности контейнера. Здесь лежит возможность уменьшения потерянной работы на кг произведённого Al. Потерянная работа в цепи, транспортирующей заряд, в большой мере пропорциональна количеству произведённого Al, но потерянная работа в стенках электролизёра – нет. Делая ванны больше, мы уменьшаем потерянную работу за счёт транспорта тепла в стенках в расчёте на кг произведённого Al. Аргумент в пользу ванн больших размеров, который приводится Гротгеймом и Кванде [93], также касается уменьшения потерянной работы.

Поскольку так много потерянной работы может быть обусловлено транспортом тепла от стенок ванны в окружающую среду, методы по восстановлению этого бросового тепла могут быть очень выгодными, см. раздел 4.3. Большие низкотемпературные термические потери типичны для многих отраслей промышленности.

Глава 9

Совмещённый перенос через поверхности

Мы опишем производство избыточной энтропии при переносе тепла, массы и заряда через границу раздела. Конечные разности для интенсивных переменных в поверхность, из нее и через поверхность, а также энергии реакции Гиббса дают движущие силы. Приводятся эквивалентные системы пар поток-сила. Соотношения поток-сила используются, чтобы описать фазовые переходы и явления на электродах.

Мы рассматриваем систематический путь для вывода уравнений переноса тепла, массы и заряда внутрь межфазной границы, через неё и наружу. Эти уравнения позволят нам описать, например, электрохимические реакции или фазовые переходы, представляющие большой интерес для промышленных применений и для моделирования природных явлений.

В гомогенных фазах термодинамические переменные являются непрерывными. Напротив, у поверхности они претерпевают скачок, и потоки и силы могут быть не непрерывными. Основание для этого состоит в том, что поверхность может действовать как источник или поглотитель энергии различных видов: термической, электрической или химической. Эта ситуация типична для фазовых переходов, дистилляций, гетерогенного катализа или электрохимических реакций, которые приведены во многих примерах [94], [95], [96], [97], [31]. Эта глава представляет метод описания поверхностных явлений в терминах неравновесной термодинамики. Метод основывается на гиббсовском определении поверхности и на предположениях Бедо, Албана и Мазура [98], [99], заключающихся в том, что поверхность является отдельной термодинамической системой. Термодинамические соотношения между переменными поверхности также остаются справедливыми, если система находится не в состоянии равновесия. Это означает, что мы допускаем, что поверхность находится в состоянии локального равновесия.

Для межфазной области типично то, что её толщина сильно мала по сравнению с толщиной примыкающих гомогенных фаз. Термодинамические свойства поверхности могут, тем не менее, быть хорошо определены при использовании плотности гиббсовского *избытка поверхности* массы, энтропии и энергии [44]. Поверхность в этом случае рассматривается как двумерная, автономная, термодинамическая система. Следуя систематической процедуре Гиббса, мы выведем уравнение для производства энтропии на поверхности в разделах 9.1-9.3 и приведём примеры применения выражения для простого фазового перехода (раздел 9.4) и для электродных реакций (раздел 9.5).

Более детально перенос через границы раздела описан в работах Кьелstrup и Бедо [31], [100], [101]. Как ими уже показано, мы не будем рассматривать транспорт вдоль поверхности ([98], [102], [99]). С точки зрения неравновесной термодинамики поверхности очень мало исследованы.

9.1 Поверхность Гиббса в состоянии локального равновесия

Гиббс определил *разделяющую поверхность* как «геометрическую плоскость, проходящую через точки в межфазной области и расположенную с точки зрения условий прилегающих веществ». Много различных позиций могут быть выбраны для плоскости этого типа, но позиции между координатами a и b на Рисунке 9.1 являются практически наиболее целесообразными. Концентрация компонента А, c_A , меняется вдоль оси x , и *избыточная массовая плотность* А обозначена Γ_A

$$\Gamma_A(y, z) = \int_a^b [c_A(x, y, z) - c_A^g(a, y, z)\theta(d - x) - c_A^l(b, y, z)\theta(x - d)]. \quad (9.1)$$

Здесь d – это положение разделяющей поверхности. Избыточная плотность является *адсорбцией* (в моль/м²). Она, вообще говоря, является функцией положения (y, z) вдоль поверхности. Функция Хевисайда, θ , равна по определению единице, если аргумент положителен, и нулю, если аргумент отрицателен. В макроскопической шкале поверхность предполагается двумерной. Тем не менее, поверхность может обладать температурой, химическим потенциалом и другими собственными термодинамическими переменными.

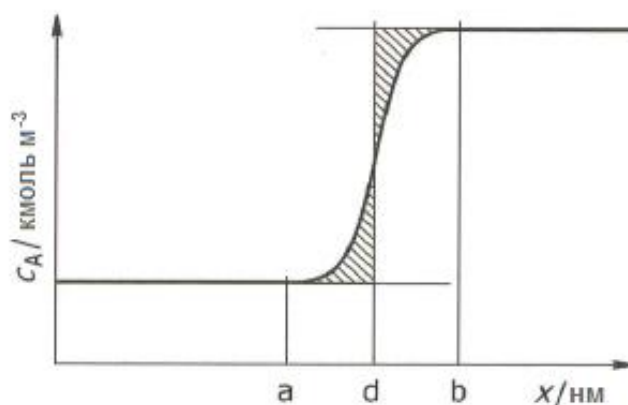


Рисунок 9.1 – Определение положения эквимольярной поверхности компонента А. Вертикальная линия приведена таким образом, что области между кривой и объёмными плотностями одинаковы.

Все избыточные свойства поверхности могут быть определены интегралом, подобным уравнению (9.1). Избыточные переменные являются экстенсивными переменными поверхности. Они описывают поверхность и то, как она отличается от соседствующих с ней гомогенных фаз. Можно сдвинуть положения a и b далее в объёмные фазы без изменения адсорбции. В этом смысле точное определение a и b не важно для величины адсорбции. Некоторые экспериментальные величины, подобные поверхностному натяжению на плоской поверхности, не зависят от выбора.

Избыточные плотности зависят от положения разделяющей поверхности. *Эквимольярная поверхность* компонента а – это специальная разделяющая поверхность, для которой d выбрано таким образом, что избыток молей компонента с

одной стороны поверхности равен недостатку числа молей компонента с другой стороны разделяющей поверхности (см. Рисунок 9.1). Это делает $\Gamma_A = 0$ для этой поверхности. Можно выбрать эквимольную разделяющую поверхность любого другого компонента. Возможны и другие выборы [44], [31], [103].

Допущение о локальном равновесии [98], [99], [104] означает, что термодинамические соотношения между плотностями поверхностных избытков остаются справедливыми, когда система находится вне равновесия. Вдали от глобального равновесия поверхность конструируется таким образом, что она может иметь температуру и химические потенциалы, отличающиеся от значений у соседствующих гомогенных фаз.

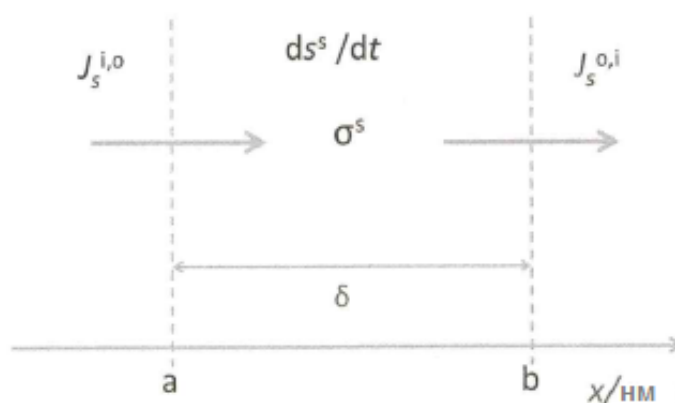


Рисунок 9.2 – Изменение в плотностях избыточной поверхностной энтропии обусловлено потоком энтропии внутрь поверхности и из неё, а также производством энтропии в поверхности. Толщина поверхности, $\delta = b - a$, мала по сравнению с толщиной соседних фаз.

9.2 Уравнения баланса

Нас интересуют одномерные проблемы переноса, и мы рассматриваем перенос перпендикулярно поверхности в направлении x . Второй закон применяется к любому элементу объёма гомогенной фазы (см. Главу 3). Это утверждение здесь распространяется на элементы площади поверхности. Баланс энтропии составит

$$\frac{d}{dt} s^s(t) - J_s^{i,o}(t) + J_s^{o,i}(t) = \sigma^s(t) \geq 0. \quad (9.2)$$

Здесь $ds^s(t)/dt$ – это скорость изменения плотности избыточной энтропии на единицу площади поверхности. Она равна потоку энтропии в поверхность минус поток энтропии из поверхности плюс производство избыточной энтропии, $\sigma^s(t)$. Асимптотическое значение потока энтропии в фазу i , $J_s^{i,o}(t) \equiv J_s^i(a, t)$, направлено внутрь поверхности, тогда как поток энтропии в фазу o , $J_s^{o,i}(t) \equiv J_s^o(b, t)$, направлен из поверхности. Баланс энтропии иллюстрируется Рисунком 9.2. Запись далее иллюстрируется Рисунком 9.3. В соответствии со вторым законом термодинамики избыточное производство энтропии положительно для поверхности. Мы ограничиваем

себя случаем, когда переменные и потоки зависят только от x, t . Потоки направлены в направлении x . Как следствие, избыточные плотности зависят от t , и мы используем прямую d , когда дифференцируем.

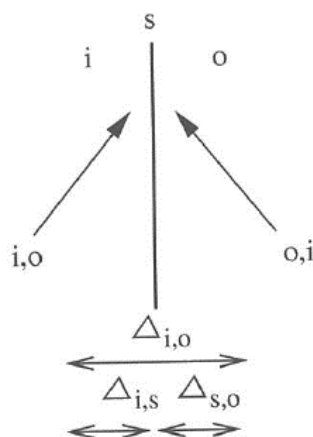


Рисунок 9.3 – Изображение, использующее переменные, которые описывают перенос через поверхности.

Мы будем использовать явные выражения для $\sigma^s(t)$, следуя тому же принципу, что использовался для $\sigma(x, t)$ в гомогенной фазе (см. Главу 3). Мы скомбинируем баланс массы и баланс энергии с локальной формой уравнения Гиббса и увидим, что $\sigma^s(t)$ может быть записан как сумма произведений термодинамических потоков и сил. Имеются *сопряжённые* потоки и силы на поверхности. Такая система потоков и сил может быть использована, чтобы описать транспорт через поверхность и в поверхность. *Положительное направление транспорта принимается от меньших к большим x* (слева направо на рисунках). Мы рекомендуем использовать список символов для проверки размерности в уравнениях.

Мы используем обычные производные в уравнении (9.2), потому что избыточная поверхностная плотность энтропии зависит только от времени, но не от координаты. Первый римский верхний индекс даёт фазу, в нашем случае i, s или o . Второй верхний индекс o или i указывает фазу поперёк поверхности.

Комбинация i, o означает поэтому значение в фазе i так близко, как только возможно к фазе o на межфазной границе. Запись иллюстрируется на Рисунке 9.3. Уравнение баланса в форме уравнения (9.2) могут быть выведены из описания непрерывности [105], [106]. Мы используем поверхность сравнения для отсчёта, при котором разделяющая поверхность неподвижна.

Адсорбция Γ_j компонента j увеличивается, когда поток внутрь j больше, чем поток наружу, или когда химическая реакция ведёт к получению j .

$$\frac{d}{dt} \Gamma_j(t) = J_j^{i,o}(t) - J_j^{o,i}(t) + v_j r^s(t). \quad (9.3)$$

Асимптотическое значение потока j из фазы i в поверхность составляет $J_j^{i,o}(t)$, тогда как асимптотическое значение потока из поверхности в фазу o составляет $J_j^{o,i}(t)$,

см. Рисунок 9.4. Скорость избыточной химической реакции в элементе поверхности составляет $r^s(t)$, а v_j – стехиометрическая постоянная. Поверхность здесь является системой отсчёта для потоков. Поток необязательно присутствует с обеих сторон поверхности, означая, что некоторые массовые потоки в уравнении (9.3) равны нулю. Это справедливо, например, для случая электродных поверхностей.

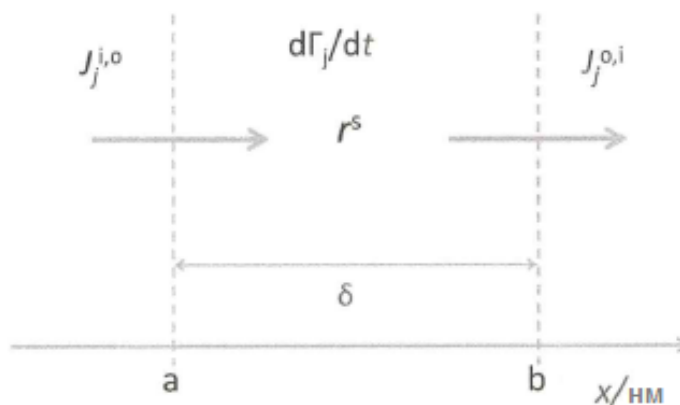


Рисунок 9.4 – Баланс масс на поверхности с химической реакцией r^s в соответствии с уравнением (9.3). Толщина поверхности равна $\delta = b - a$.

На поверхностях электродов всегда имеется разрыв в переносчиках зарядов; обычно от электрона к иону и наоборот. Электродная реакция описывает это изменение. Энергия Гиббса реакции имеет вид

$$\Delta_r G^s(t) \equiv \sum_j v_j \mu_j^s. \quad (9.4)$$

Суммирование в уравнении (9.4) проводится по всем частицам, заряженным или не заряженным, участвующим в реакции. В нашем описании поверхности мы также нуждаемся во вкладе в энергию Гиббса реакции вследствие наличия нейтральных частиц.

$$\Delta_n G^s(t) \equiv \sum_{j \in \text{нейтральный}} v_j \mu_j^s, \quad (9.5)$$

где суммирование в уравнении (9.5) производится только по нейтральным компонентам. Разница между $\Delta_n G^s$ и обычным выражением $\Delta_r G^s$ связана с химическими потенциалами ионов и электронов. Поверхность может быть поляризована и включать двойной слой. Включение двойного слоя оставляет поверхность всё ещё электронейтральной. Термодинамическое состояние поверхности определяется с использованием только абсорбции нейтральных компонентов. Электронейтральность в гомогенных фазах и поверхности означает, что плотность электрического тока не зависит от положения:

$$j^i(x, t) = j^o(x, t) = j(t). \quad (9.6)$$

Упражнение 9.2.1 Выведем уравнение (9.3), используя Рисунок 9.4.

Решение: На Рисунке 9.4 мы видим, что изменение в числе молей компонента связано с потоком этого компонента внутрь в положении a и из поверхности в положении b для элемента её объёма. Это даёт

$$\frac{d}{dt} N_j^s(t) = -\Omega [J_j^o(b, t) - J_j^i(a, t)] \pm \Omega (b - a) v_j r(t),$$

где Ω – площадь поверхности, перпендикулярная к направлению потока. Потоки относятся к единице площади поверхности, а r – скорость реакции на единицу объёма между a и b . Разделив это уравнение слева и справа на (не зависящую от времени) площадь поверхности, определяя $r^s(t) = (b - a)r(t)$ и идентифицируя $J_j^i(a, t) = J_j^{i,o}(t)$ и $J_j^o(b, t) = J_j^{o,i}(t)$, мы получаем уравнение (9.3).

Первый закон термодинамики для электронейтральной поверхности имеет вид

$$\frac{du^s(t)}{dt} = J_q^{i,o}(t) - J_q^{o,i}(t) - j(t)[\phi^{o,i}(t) - \phi^{i,o}(t)]. \quad (9.7)$$

Временная скорость изменения плотности избыточной энергии поверхности u^s даётся асимптотическим значением общего потока тепла из смежной фазы i в поверхность слева, $J_q^{i,o}$, минус асимптотическое значение общего потока тепла из поверхности в соседнюю фазу o , $J_q^{o,i}$, и электрическая работа в единицу времени и на единицу поверхности, совершаемая над поверхностью, $-j(\phi^{o,i} - \phi^{i,o})$. Здесь $\phi^{o,i}$ и $\phi^{i,o}$ – электрические потенциалы в гомогенных фазах, близко к поверхности. Изменение в плотности энергии в поверхности показано на Рисунке 9.5.

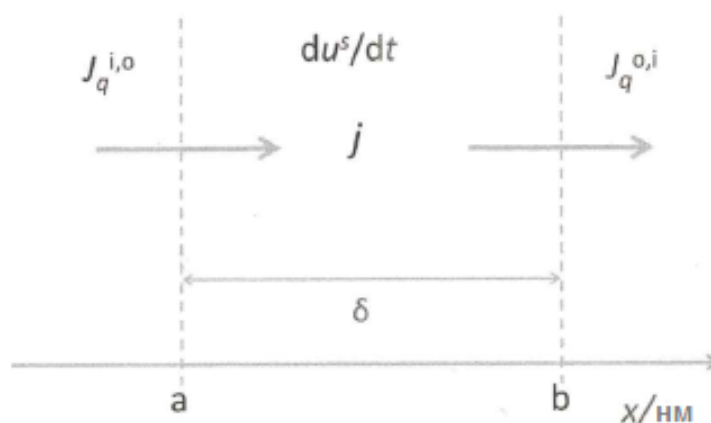


Рисунок 9.5 – Баланс поверхностной энергии. Изменение в плотности избыточной поверхностной энергии – это разница в общих потоках тепла и электрической работе в единицу времени и на единицу площади, совершаемой над поверхностью, см. уравнение (9.7).

9.3 Производство избыточной энтропии

Уравнение Гиббса для поверхности имеет вид

$$du^s = T^s ds^s + \sum_{j=1}^n \mu_j^s d\Gamma_j. \quad (9.8)$$

Плотности даны на единицу поверхности. Начиная отсюда, временная зависимость указана в неявной форме. Временная производная плотности избыточной энтропии имеет вид

$$\frac{ds^s}{dt} = \frac{1}{T^s} \frac{du^s}{dt} - \frac{1}{T^s} \sum_{j=1}^n \mu_j^s \frac{d\Gamma_j}{dt}. \quad (9.9)$$

Вводя уравнения (9.7) и (9.4) в уравнение (9.9) и сравнивая результат с балансом энтропии (уравнение (9.2)), мы найдём производство избыточной энтропии:

$$\begin{aligned} \sigma^s &= J_q^{i,o} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T^{i,o}} \right) + J_q^{o,i} \left(\frac{1}{T^{o,i}} - \frac{1}{T^s} \right) + \sum_{j=1}^n J_j^{i,o} \left[- \left(\frac{\mu_j^s}{T^s} - \frac{\mu_j^{i,o}}{T^{i,o}} \right) \right] \\ &+ \sum_{j=1}^n J_j^{o,i} \left[- \left(\frac{\mu_j^{o,i}}{T^{o,i}} - \frac{\mu_j^s}{T^s} \right) \right] + j \left[- \frac{1}{T^s} (\phi^{o,i} - \phi^{i,o}) \right] \\ &+ r^s \left(- \frac{1}{T^s} \Delta_n G^s \right) \\ &= J_q^{i,o} \Delta_{i,s} \frac{1}{T} + J_q^{o,i} \Delta_{s,o} \frac{1}{T} \\ &+ \sum_{j=1}^n J_j^{i,o} \left(- \Delta_{i,s} \frac{\mu_j}{T} \right) + \sum_{j=1}^n J_j^{o,i} \left(- \Delta_{s,o} \frac{\mu_j}{T} \right) + j \left(- \frac{1}{T^s} \Delta_{i,o} \phi \right) \\ &+ r^s \left(- \frac{1}{T^s} \Delta_n G^s \right). \end{aligned} \quad (9.10)$$

В последнем уравнении мы ввели запись для переноса в поверхность и через поверхность, который (перенос) был проиллюстрирован на Рисунке 9.3. Некоторые компоненты присутствуют только с одной стороны поверхности. Поток этих компонентов с другой стороны в этом случае равен нулю. Это уменьшает число составляющих в производстве избыточной энтропии.

Мы можем использовать также измеримый поток тепла как переменную:

$$J_q(x, t) = J'_q(x, t) + \sum_{j=1}^n H_j(x, t) J_j(x, t). \quad (9.11)$$

В условиях стационарного состояния у электрода скорость реакции пропорциональна плотности тока, $r^s = j/zF$, где z – число электронов, участвующих в

реакции. Это обстоятельство и уравнение (9.11) дают

$$\begin{aligned} \sigma^s = & J_q^{i,o} \Delta_{i,s} \frac{1}{T} + J_q^{o,i} \Delta_{s,o} \frac{1}{T} + \sum_{j=1}^n J_j^{i,o} \left[-\frac{1}{T^s} \Delta_{i,s} \mu_{j,T}(T^s) \right] \\ & + \sum_{j=1}^n J_j^{o,i} \left[-\frac{1}{T^s} \Delta_{s,o} \mu_{j,T}(T^s) \right] + j \left[-\frac{1}{T^s} \left(\Delta_{i,o} \phi + \frac{\Delta_n G^s}{zF} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9.12)$$

Значение члена $-j\Delta_{i,o}\phi$ проистекает из энергетического баланса, см. уравнение (9.7), и уравнения потока, см. уравнение (9.12). Произведение является электрической мощностью, доставляемой к межфазной границе, когда ток j проходит в ячейку. Это ведёт к изменениям в других членах. В отсутствие внешней цепи и электрического тока член исчезает из производства энтропии.

Производство избыточной энтропии не зависит от системы отсчёта. И, таким образом, от неё не зависят понятия «обратимый» и «необратимый». Другими словами, оно является инвариантным к преобразованиям координат. Мы можем поэтому преобразовать все потоки и сопряжённые с ними силы из одной системы отсчёта в систему отсчёта от поверхности и обратно без изменений в производстве энтропии для различных фаз, σ^i , σ^s и σ^o .

Упражнение 9.3.1 Рассмотрим стационарное состояние испарения вещества A из раствора. Поток составляет $1,6 \cdot 10^{-6}$ моль/м²с. Другой компонент не испаряется. Концентрация вблизи поверхности составит $c_A^i = 0,05$ кмоль/м³ на стороне жидкости и $c_A^o = 0,01$ кмоль/м³ на стороне газа. Каково избыточное производство энтропии в поверхностном слое?

Решение: В стационарном состоянии отсутствует накопление A в поверхности, и $J_A^{i,o} = J_A^{o,i}$. Если температура постоянна, избыточное производство энтропии составит

$$\begin{aligned} \sigma^s = & J_A^{i,o} \left[-\frac{1}{T^s} (\mu_A^s - \mu_A^{i,o}) \right] + J_A^{o,i} \left[-\frac{1}{T^s} (\mu_A^{o,i} - \mu_A^s) \right] = J_A \left[-\frac{1}{T^s} (\mu_A^{o,i} - \mu_A^{i,o}) \right] = J_A R \ln \frac{c_A^i}{c_A^o} \\ = & 2,1 \times 10^{-5} \text{ Вт/К} \cdot \text{м}^2. \end{aligned}$$

Это избыточное производство энтропии не является непосредственной прямой функцией температуры. Чтобы сравнить производство избыточной поверхностной энтропии с подобной величиной в гомогенных фазах, мы разделим это значение на толщину поверхностного слоя, величина которой составляет приблизительно 10^{-9} м. В результате получим очень большую величину, 21 кВт/К·м³. Сравним её, например, со значением, рассчитанным в упражнении 3.3.8. Строго говоря, межфазная граница часто является большим источником производства энтропии.

Упражнение 9.3.2 Выведем уравнение (9.12) из уравнения (9.10).

Решение: Мы имеем

$$\begin{aligned}
\Delta_{i,s} \left(\frac{\mu_j}{T} \right) &= \frac{\mu_j^s(T^s)}{T^s} - \frac{\mu_j^{i,o}(T^{i,o})}{T^{i,o}} = \frac{\mu_j^s(T^s)}{T^s} - \frac{\mu_j^{i,o}(T^s)}{T^s} + \frac{\mu_j^{i,o}(T^s)}{T^s} - \frac{\mu_j^{i,o}(T^{i,o})}{T^{i,o}} \\
&= \frac{1}{T^s} \Delta_{i,s} \mu_{j,T} + \left(\frac{\partial \mu_j^{i,o}}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_{T=T^{i,o}} (T^s - T^{i,o}) \\
&= \frac{1}{T^s} \Delta_{i,s} \mu_{j,T} + \left(\frac{1}{T^{i,o}} S_j^{i,o} + \frac{\mu_j^{i,o}}{(T^{i,o})^2} \right) (T^s - T^{i,o}) = \frac{1}{T^s} \Delta_{i,s} \mu_{j,T} \left(S_j^i + \frac{\mu_j^{i,o}}{T^{i,o}} \right) T^s \Delta_{i,s} \left(\frac{1}{T} \right) \\
&= \frac{1}{T^s} \Delta_{i,s} \mu_{j,T} + H_j^{i,o} \left(\frac{T^s}{T^{i,o}} \right) \Delta_{i,s} \left(\frac{1}{T} \right).
\end{aligned}$$

Мы можем предположить, что $T^s \approx T^i$, так что

$$\Delta_{i,s} \left(\frac{\mu_j}{T} \right) = \frac{1}{T^s} \Delta_{i,s} \mu_{j,T} + H_j^{i,o} \Delta_{i,s} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Подставляя этот результат и аналогичный результат для другой стороны поверхности по всем компонентам в уравнение (9.10) и используя определение измеримого потока тепла для обеих сторон, мы получим уравнение (9.12).

Уравнение (9.12) использует запись для изменения химического потенциала от значений в гомогенной фазе, близкой к поверхности, в точке а, до величины в гомогенной фазе на другой стороне, в точке b, см. Рисунок 9.3. При температуре поверхности мы имеем

$$\begin{aligned}
\Delta_{i,s} \mu_{j,T}(T^s) &= \mu_j^s(T^s) - \mu_j^{i,o}(T^s), \\
\Delta_{s,o} \mu_{j,T}(T^s) &= \mu_j^{o,i}(T^s) - \mu_j^s(T^s).
\end{aligned} \tag{9.13}$$

Индекс T означает, что разница химических потенциалов оценивается при температуре поверхности. Каждая разница записывается как значение справа минус значение слева. Этот выбор даёт разностям тот же самый знак, что и знак градиента в гомогенных фазах для увеличенных или уменьшенных переменных. Индекс Δ относится к двум местам, между которыми эта разница определяется.

Интересно сравнить уравнения (9.10) и (9.12) с уравнениями, которые мы имеем в гомогенной фазе. Градиенты температуры и химических потенциалов заменены разностями этих переменных, входящих и выходящих из поверхности, потоки остаются теми же. Градиент электрического потенциала заменяется разницей поперёк поверхности. Эти замены характеризуют собой дискретную природу поверхности и типичны для транспорта между различными гомогенными фазами в системе [107].

Большая часть вкладов в производство избыточной энтропии на плоской изотропной поверхности, даваемых выше, связана с потоками тепла, массы и заряда в гомогенных фазах снаружи поверхности. Вклады от химической реакции могут, однако, быть специфическим вкладом поверхности, как в гетерогенном катализе. У поверхности система больше не является изотропной в направлении, нормальном поверхности, так что все нормальные потоки компонентов, в отличие от гомогенной фазы, являются скалярными при вращении и отражении в плоскости поверхности. Мы можем поэтому

иметь связь между химической или электрохимической реакцией и нормальными потоками тепла, массы и заряда на поверхности. Массоперенос, подпитываемый энергией из химической реакции, называется в биологии активным транспортом [16], [82]. *Взаимосвязь, которая имеет место между скалярными потоками на поверхности, делает транспорт в гетерогенных системах отличным от транспорта в гомогенных системах.*

Нам необходима *общая* система отсчёта для потоков, если мы хотим описать транспорт в гетерогенных материалах. Выше мы обсудили, что плотность электрического тока, j , постоянна в электрохимических системах и не зависима от системы отсчёта. Потоки масс, с другой стороны, зависят от системы отсчёта. Система отсчёта, которая даёт простые реалистичные описания поверхности, – это сама поверхность. В этой системе отсчёта наблюдатель движется вместе с поверхностью. Таким образом, естественным выбором системы отсчёта для гетерогенной системы является *поверхностная система отсчёта*. Все выражения для производства энтропии поверхности содержат потоки по отношению к этой системе отсчёта. В гетерогенных системах мы будем использовать эту систему отсчёта *также для соседствующих гомогенных фаз*. Для определения различных систем отсчёта и трансформаций между ними мы сошлёмся на раздел 3.4 [12], [31].

Упражнение 9.3.3 *Рассмотрим специальный случай, при котором один компонент k переносится через изотермическую поверхность. Плотности других компонентов, внутренняя энергия, молярная площадь и плотности поляризации не зависят от времени. Покажем, что производство избыточной энтропии даётся уравнением*

$$\sigma^s = J_k^{i,o} \left[-\frac{1}{T^s} (\mu_k^s - \mu_k^{i,o}) \right] + J_k^{o,i} \left[-\frac{1}{T^s} (\mu_k^{o,i} - \mu_k^s) \right].$$

Решение: В этом случае уравнение (9.9) сводится к

$$T^s \frac{ds^s}{dt} + \mu_k^s \frac{d\Gamma_k}{dt} = 0.$$

Скорость изменения энтропии в этом случае имеет вид

$$\frac{ds^s}{dt} = -\frac{\mu_k^s}{T^s} \frac{d\Gamma_k}{dt} = -\frac{\mu_k^s}{T^s} (J_k^{i,o} - J_k^{o,i} + r_k^s),$$

куда мы подставляем уравнение (9.4). Полагая $r_k^s = 0$, имеем

$$\begin{aligned} \frac{ds^s}{dt} &= -\frac{\mu_k^s}{T^s} (J_k^{i,o} - J_k^{o,i}) = -\frac{\mu_k^{i,o}}{T^s} J_k^{i,o} + \frac{\mu_k^{o,i}}{T^s} J_k^{o,i} - J_k^{i,o} \left(\frac{\mu_k^s}{T^s} - \frac{\mu_k^{i,o}}{T^s} \right) - J_k^{o,i} \left(\frac{\mu_k^{o,i}}{T^s} - \frac{\mu_k^s}{T^s} \right) \\ &= J_s^{i,o} - J_s^{o,i} + J_k^{i,o} \left[-\frac{1}{T^s} (\mu_k^s - \mu_k^{i,o}) \right] + J_k^{o,i} \left[-\frac{1}{T^s} (\mu_k^{o,i} - \mu_k^s) \right]. \end{aligned}$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (9.2), мы можем определить желательное

производство избыточной энтропии.

Упражнение 9.3.4 Рассмотрим специальный случай, в котором переносится только тепло. Избыточное производство энтропии в этом случае даётся уравнением

$$\sigma^s = J_q^{i,o} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T^{i,o}} \right) + J_q^{o,i} \left(\frac{1}{T^{o,i}} - \frac{1}{T^s} \right).$$

Каковы соотношения поток-сила?

Решение: Отношение поток-сила, которое следует из производства энтропии, имеет вид

$$\begin{aligned} J_q^{i,o} &= l_{ii} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T^{i,o}} \right) + l_{io} \left(\frac{1}{T^{o,i}} - \frac{1}{T^s} \right), \\ J_q^{o,i} &= l_{oi} \left(\frac{1}{T^s} - \frac{1}{T^{i,o}} \right) + l_{oo} \left(\frac{1}{T^{o,i}} - \frac{1}{T^s} \right). \end{aligned}$$

Эти уравнения выражают возможность взаимодействия между входящими и выходящими потоками тепла.

9.4 Стационарное состояние испарения и конденсации

Испарение или конденсация происходит непрерывно в окружающей среде из-за изменения температуры и давления. Наиболее важным является жизненный цикл воды. В промышленности необходима модель испарения и конденсации в дистилляционных башнях и других аппаратах. Выражения для потока массы через границы раздела фаз во всех случаях являются предметом большого интереса. Неравновесная термодинамика учит нас тому, что поток массы не имеет места, если нет потока тепла; и, конечно, мы хорошо знаем, что добавка тепла ведёт к испарению. Теория даёт соотношение между двумя потоками за счёт уравнений Онзагера.

Для стационарных испарения и конденсации выражение для производства энтропии, уравнение (9.10), сильно упрощается. Остаются только две пары поток-сила после введения стационарных условий, $J_q^{i,o} = J_q^{o,i} \equiv J_q$ и $J^{i,o} = J^{o,i} \equiv J$ [101]:

$$\sigma^s = J_q \Delta_{i,o} \frac{1}{T} + J \left(-\Delta_{i,o} \frac{\mu}{T} \right). \quad (9.14)$$

Результирующие линейные соотношения поток-сила:

$$\begin{aligned} \Delta_{i,o} \frac{1}{T} &= r_{qq}^s J_q + r_{q\mu}^s J, \\ -\Delta_{i,o} \frac{\mu}{T} &= r_{\mu q}^s J_q + r_{\mu\mu}^s J. \end{aligned} \quad (9.15)$$

Эти системы уравнений удобны, когда общий тепловой поток постоянен. Требуется определить только три коэффициента, поскольку симметричные соотношения Онзагера дают $r_{q\mu}^s = r_{\mu q}^s$. Эти коэффициенты могут быть выведены на основе молекулярного моделирования.

Если измеряемый тепловой поток является желательной переменной, мы должны выбрать сторону, к которой мы относим переменную, поскольку этот тепловой поток не является непрерывным на поверхности. Рассмотрим измеримый тепловой поток на о-стороне как переменный и оценим другой, использующий уравнение баланса энергии. Избыточное производство энтропии в уравнении (9.12) становится равным

$$\sigma^s = J_q'^{o,i} \Delta_{i,o} \frac{1}{T} + J \left(-\frac{1}{T^i} \Delta_{i,o} \mu(T^i) \right), \quad (9.16)$$

и результирующие уравнения поток-сила имеют вид:

$$\begin{aligned} \Delta_{i,o} \frac{1}{T} &= r_{qq}^s J_q'^{o,i} + r_{q\mu}^{s,o} J, \\ -\frac{1}{T^i} \Delta_{i,o} \mu(T^i) &= r_{\mu q}^{s,o} J_q'^{o,i} + r_{q\mu}^{s,o} J. \end{aligned} \quad (9.17)$$

Коэффициенты сопротивления этой матрицы могут быть выведены из экспериментов. Опять же, имеется только три независимых коэффициента. Системы уравнений применимы к любым стационарным фазовым переходам одного компонента. Системы применимы для плоской, а также для искривлённой поверхности. Сопротивления являются, вообще говоря, функциями интенсивных переменных поверхности, т.е. температуры поверхности, кривизны и избыточной плотности.

Коэффициенты в уравнении (9.17) определялись из кинетической теории [31], [101], которая применима к жёстким сферам. Данные для реальных систем отсутствуют, но первый прогресс был сделан [31], [108], [109], [110], [101]. Вильгельмсен и др. [109], [110] нашли сопротивления для частиц, подобных аргону (частицы, которые взаимодействуют, имея потенциал Леннарда-Джонса), и для воды, используя комбинацию экспериментальных результатов, молекулярное динамическое моделирование и теорию квадратного градиента. Клинк и др. [108] комбинировали классическую теорию функционала плотности со статистической теорией ассоциированной жидкости с возмущённой цепью (PC-SAFT). Уравнение состояния было использовано, чтобы сначала определить плотность и энтальпийные профили через поверхность. Были выведены коэффициенты не только для чистых веществ, но и для двухкомпонентных смесей. Эти результаты могут обеспечить пути пересечения границы для коэффициентов переноса в реальных системах. Результаты для плоских поверхностей воды показаны как функция температуры на Рисунках 9.6 и 9.7.

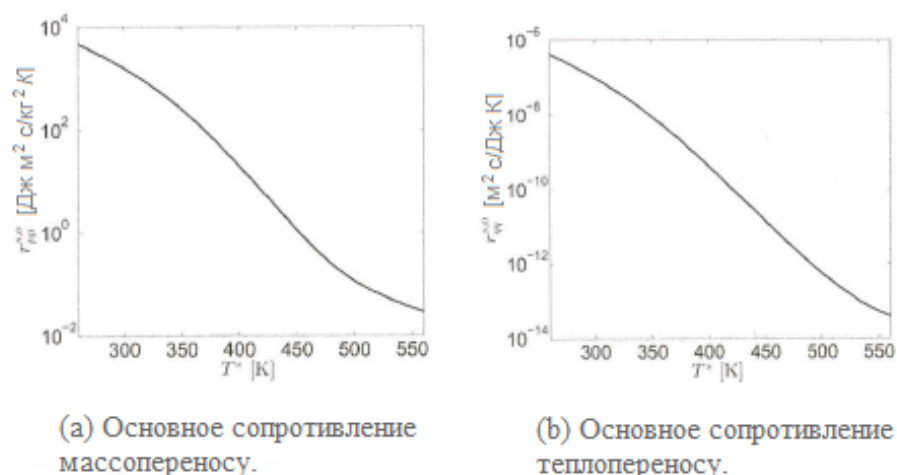


Рисунок 9.6 – Сопротивления для испарения или конденсации воды как функция температуры. Напечатано с разрешения журнала *Phys. Rev. E* [110].

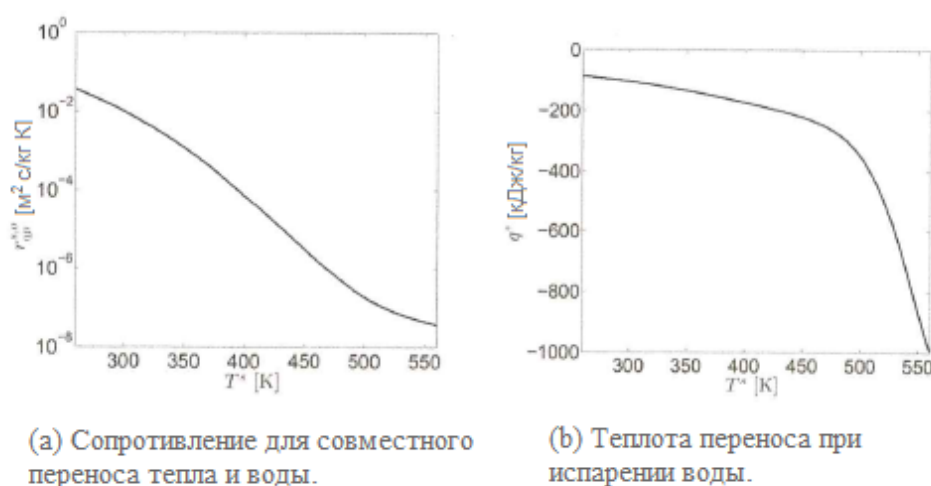


Рисунок 9.7 – Коэффициенты взаимосвязи для совместного переноса тепла и массы (слева) и теплоты переноса (справа). Напечатано с разрешения *Phys. Rev. E* [110].

Два главных коэффициента сопротивления и коэффициент взаимосвязи изменяются на порядки величин как функция T . Все коэффициенты уменьшаются с температурой, как ожидалось (они исчезают в критической точке). Теплота переноса, равная отношению коэффициента взаимосвязи к главному коэффициенту для теплопереноса со знаком «минус», почти пренебрежима при 300 К, но становится не пренебрежимо малой при увеличении температуры, см. Рисунок 9.7. Было установлено, что коэффициенты в уравнении (9.7) также сильно зависят от кривизны поверхности в том случае, когда радиус пузыря или капли имеет диапазон нанометров [110].

Имеется соотношение между системами коэффициентов (уравнения (9.17) и (9.15)), связанное с инвариантностью производства энтропии. Используя это, а также уравнение Гиббса-Гельмгольца, мы получаем

$$\begin{aligned} r_{q\mu}^{s,o} &= r_{\mu q}^{s,o} = r_{q\mu}^s + H^o r_{qq}^s, \\ r_{\mu\mu}^{s,o} &= r_{\mu\mu}^s + 2H^o r_{q\mu}^s + (H^o)^2 r_{qq}^s. \end{aligned} \quad (9.18)$$

Системы коэффициентов связываются с энтальпией о-фазы. Выбрав эту энтальпию, мы можем рассчитать систему, которая принадлежит к общему потоку энергии, из результатов на Рисунках 9.6 и 9.7. Результаты могут быть сравнимы с теми, которые получены из данных по моделированию молекулярной динамики. Системы коэффициентов были также определены для кристаллизации льда [111], [112].

9.5 Равновесие у электродной поверхности. Уравнение Нернста

Уравнение для производства избыточной энтропии содержит полезную информацию об обратимых электродных процессах. Для этих процессов избыточное производство энтропии равно нулю. Полагая $\sigma^s = 0$ в уравнении (9.12), мы найдём равновесные условия для электродной поверхности. Ими являются постоянная температура

$$T^{o,i} = T^s = T^{i,o} \quad (9.19)$$

и постоянный химический потенциал

$$\mu_j^{i,o}(T^s) = \mu_j^s(T^s) = \mu_j^{o,i}(T^s). \quad (9.20)$$

Для электрического потенциала мы имеем

$$\Delta_{i,o}\phi + \Delta_n G^s / zF = 0, \quad (9.21)$$

где $\Delta_n G^s$ определяется уравнением (9.5). Если $\sigma^s = 0$, имеем баланс сил. Электродный скачок потенциала составит

$$\Delta_{i,o}\phi = -\Delta_n G^s / zF. \quad (9.22)$$

Это и есть уравнение Нернста. Уравнение описывает обратимое измерение электродвижущей силы.

Энергия Гиббса реакции для простой электродной реакции зависит, однако, от состояния сравнения. Приведём пример водородного электрода. Электродная реакция:



В общем случае, когда $j \approx 0$,

$$\Delta_{a,e}\phi(\text{H}_2) = \frac{1}{2F} \mu_{\text{H}_2}. \quad (9.24)$$

Реакция используется как нулевая точка отсчёта в таблицах для стандартных электродных потенциалов. В стандартных условиях давление водорода равняется 1 бару. Разность потенциалов, связанная с реакцией, полагается равной нулю при давлении 1 бар и температуре 298 К. Из уравнения (9.24) мы имеем

$$\Delta_{a,e}\phi^0(\text{H}_2) = \frac{1}{2F}\mu_{\text{H}_2}^0 \equiv 0. \quad (9.25)$$

При любом другом давлении падение потенциала через поверхность составит

$$\Delta_{a,e}\phi(\text{H}_2) = \frac{1}{2F}\mu_{\text{H}_2} = \frac{1}{2F}(\mu_{\text{H}_2}^0 + RT \ln p_{\text{H}_2}/p^0). \quad (9.26)$$

Значение $\Delta_{a,e}\phi(\text{H}_2)$ для анода в полимерном электролите и топливном элементе с кислотной мембраной составит $-0,23$ В при 340 К и давлении водорода 0,76 бар.

Замечание 10 Значение $\Delta_{i,o}\phi$ зависит от стандартного состояния, которое выбирается для химического потенциала нейтральных компонентов. Но это, таким образом, не абсолютная величина. Если разность потенциалов рассчитывается между двумя электродами, эта произвольность должна исчезнуть, поскольку измеренная разность потенциалов является абсолютной. Нужно обратить внимание на то, чтобы использовать те же самые стандартные состояния для обоих электродов, см. Приложение А.3.

Описание, использующее абсорбции нейтральных компонентов, эквивалентно описанию, использующему заряженные или незаряженные компоненты. Эквивалентность означает $\Delta_{i,o}\phi + \Delta_n G^s/F = \Delta_{i,o}\psi + \Delta_r G^s/F$, где $\Delta_r G^s$ – это энергия Гиббса реакции, ср. уравнение (9.4). Уравнение Нернста принимает свою более обычную форму с разностью потенциалов Максвелла [31].

$$\Delta_{i,o}\psi = -\frac{1}{F}\Delta_r G^s = -\frac{1}{F}\left(\mu_{\text{H}^+}^0 + \mu_{\text{e}^-}^0 - \frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^0\right). \quad (9.27)$$

Стандартные электродные потенциалы создаются на этой основе с электродным стандартным состоянием молярного раствора протонов. Разница $\Delta_{i,o}\phi$ – это разность потенциалов Максвелла $\Delta_{i,o}\psi$ плюс сумма химических потенциалов переносчиков заряда, делённая на постоянную Фарадея.

Замечание 11 Преимущество использования $\Delta_{i,o}\phi$ – это его отношение к измеряемым количествам, как обсуждалось Гуггенгеймом [113], [114]. Разность потенциалов Максвелла включает химические потенциалы ионов, которые не могут быть измерены.

9.6 Стационарные состояния электродных поверхностей. Перенапряжение

Вне состояния равновесия, если плотность электрического тока велика, вблизи поверхности могут возникнуть разности температур и концентраций. Будут становиться важными и другие члены в производстве энтропии [100]. Все силы и потоки в уравнении (9.12) взаимосвязаны, и ситуация становится комплексной. В стационарном состоянии могут быть получены некоторые упрощения. Из уравнений (9.4) и (9.7) следует, что

$$\begin{aligned} J_j^{i,o} - J_j^{o,i} + v_j r^s &= 0, \\ J_q^{i,o} - J_q^{o,i} - j \Delta_{i,o} \phi &= 0, \end{aligned} \quad (9.28)$$

где все компоненты присутствуют по обеим сторонам поверхности. Потоки массы и общие потоки тепла с обеих сторон поверхности более уже не независимы в стационарном состоянии. Мы выбираем устранить, например, потоки с одной о-стороны в уравнении (9.10). Это даёт

$$\sigma^s = J_q^{i,o} \Delta_{i,o} \frac{1}{T} + \sum_{j=1}^n J_j^{i,o} \left(-\Delta_{i,o} \frac{\mu_j}{T} \right) + j \left[-\frac{1}{T^o} (\Delta_{i,o} \phi + \frac{\Delta_n G^o}{zF}) \right]. \quad (9.29)$$

Альтернативно мы можем элиминировать потоки на i-стороне и получить подобное уравнение. Если компонент присутствует только на одной стороне поверхности, мы сохраняем выражение (9.29) для этого компонента.

Вдали от равновесия другие силы в уравнении (9.29) вносят вклад в $\Delta_{i,o} \phi$. Мы определяем перенапряжение в соответствии с Ньюменом [115].

$$\eta \equiv \Delta_{i,o} \phi + \Delta_n G^s / zF, \quad (9.30)$$

чтобы получить эффективную электрохимическую движущую силу. Перенапряжение определяется как положительная величина, которая означает, что мы должны принимать это во внимание. Уравнения потоков для $J_q^{i,o}$, $J_q^{o,i}$, $J_j^{i,o}$, $J_j^{o,i}$ следуют, как обычно, из производства энтропии. Мы здесь более не приводим деталей.

Если плотность электрического тока мала, соотношение сила-поток является линейным, и тогда

$$\eta = l_T^{s,i} \Delta_{i,s} T + l_T^{s,o} \Delta_{s,o} T + \sum_{j=1}^n l_\mu^{s,i} \Delta_{i,s} \mu_{j,T}(T^s) + \sum_{j=1}^n l_\mu^{s,o} \Delta_{s,o} \mu_{j,T}(T^s) - r_\phi j. \quad (9.31)$$

В дополнение к концентрационному перенапряжению, представленному выражениями $l_\mu^{s,i} \Delta_{i,s} \mu_{j,T}(T^s)$ и $l_\mu^{s,o} \Delta_{s,o} \mu_{j,T}(T^s)$, здесь может быть вклад в перенапряжение из термической движущей силы, $l_T^{s,i} \Delta_{i,s} T$ и $l_T^{s,o} \Delta_{s,o} T$.

Эксперименты показывают, что перенапряжение реакции линейно меняется с

плотностью тока только тогда, когда оно очень близко к равновесию. Чтобы найти выражение для η , которое приложимо к нелинейной области, мы используем метод, описанный в Главе 7 [81], см. также [116]. При введении вероятности распределения для реакции вдоль внутренней координаты мы выведем уравнение Батлера-Фольмера:

$$j = j_0 [\exp^{(1-\alpha)\eta F/RT} - \exp^{-\alpha\eta F/RT}]. \quad (9.32)$$

Здесь j_0 – плотность тока обмена в равновесии, и фактор переноса α даёт положение энергетического барьера активации. Уравнение Батлера-Фольмера имеет ту же самую основу, что и уравнение Нернста. Уравнение применяется для изотермических условий.

9.7 Заключительные замечания

В этой главе мы увидели, как может быть сконструировано производство энтропии для поверхности. Делая это, мы получаем динамические граничные условия для транспорта тепла, массы и заряда в поверхность и через поверхность. Это очень важно, поскольку поверхность часто является источником большого производства энтропии. Это происходит при фазовых переходах и электродных процессах.

Поверхность не обязательно должна иметь только молекулярные размеры. Следующая глава описывает пример транспорта через толстую поверхность – мембрану.

Глава 10

Перенос через мембраны

Мы описываем совместный перенос тепла, массы и заряда в мембранах. Совместный перенос воды и тепла в гидрофобных мембранах может быть использован для производства чистой воды и/или энергии из бросового тепла. Совместный перенос заряда и перенос массы в ионнообменных мембранах может быть использован для производства энергии за счёт смешения соли и солоноватой воды.

10.1 Введение

Мембраны играют важную роль в качестве сепараторов. Мембрана, в отличие от раствора, может поддерживать разность давлений, означая, что давление может играть роль движущей силы. Вода может подвергаться фазовым изменениям, поступая в мембрану. Фазовое изменение часто связывается с тепловым эффектом. Это означает, что перенос массы связан с переносом тепла. В ионнообменных мембранах перенос массы означает, что имеется также и перенос заряда. Электрическая работа может производиться или добавляться к системам мембран и электролитных растворов.

Имеется большое количество доступного тепла вокруг нас: в промышленности, из геотермальных источников или от солнца. Они могут быть исследованы как источники энергии для разделения. Например, очень интересно представить себе термическую движущую силу для производства чистой воды. Чистая вода в увеличивающемся масштабе может быть произведена из солёной или солоноватой воды. Мембранный дистилляционный процесс для производства чистой воды был предложен ещё в 1967 г. [117]. Недавно было предположено, что производство чистой воды может происходить одновременно с производством энергии [118], [119].

Цель этой главы – описать перенос в мембранах. В упомянутых случаях коэффициенты взаимности оказываются большими. Системы с мембранами являются гетерогенными, см. Главу 9. Они включают объёмную и поверхностную части. Мы можем рассматривать их как комбинацию трех- и двухмерных подсистем с производством энтропии во всех подсистемах. Мы ограничиваем себя здесь описанием примеров, где вся мембрана может быть рассмотрена как одна поверхность. Описание становится дискретным (не непрерывным), см. уравнение (10.1). Из производства энтропии в мембране мы будем находить уравнения потоков для гетерогенной системы. Для рассмотрения более сложных случаев см. [31].

Мы приведём случаи, когда появляются термические, химические и электрические движущие силы. В предыдущей главе мы привели выражение для производства избыточной энтропии поверхности, где измеряемый тепловой поток выбран на o -стороне. Химическая движущая сила должна быть затем определена при температуре i -стороны. Производство энтропии в мембране составит

$$\sigma^m = J_q^o \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_j J_j \left(-\frac{1}{T^i} \Delta \mu_j(T^i) \right) + j \left(-\frac{1}{T^i} \Delta \phi \right). \quad (10.1)$$

Что касается терминологии к (10.1), см. Главу 9. Суммирование проводится по всем независимым нейтральным компонентам. Мы будем иметь дело с двумя компонентами или меньше; водой и, возможно, электролитом. Оба компонента могут двигаться относительно мембраны. Она является естественной системой сравнения для потоков. В этом выборе компонентов мы находимся в согласии с практическими выводами, сделанными Качальским и Карраном, а также Форландом и сотрудниками [15], [19]. Особенностью является то, что теория, распространяемая на поверхности [31], используется, чтобы получить точное определение взаимосвязанных потоков и сил в уравнении (10.1). Это относится к термоосмосу и электроосмосу, см. ниже.

10.2 Осмос

При осмосе вода движется вниз по градиенту химического потенциала. В простейшем случае движется только вода, приводимая в движение разницей в химических потенциалах через мембрану. Поток воды, J_w , пропорционален $\Delta\mu_w$.

$$J_w = -L\Delta\mu_w, \quad (10.2)$$

где L – проницаемость по воде. Химический потенциал имеет член, зависящий от концентрации и давления; $\mu_w = \mu_w^c + V_w p$, где V_w – мольный объём воды и p – давление, см. Приложение А.2. Это даёт $\Delta\mu_w = \Delta\mu_w^c + V_w \Delta p$. Концентрационно зависимый член возникает в том случае, когда имеется разница концентраций в растворах.

Мы наблюдаем поток чистой воды, осмос, пока не будет достигнуто равновесие по воде через мембрану. В равновесии $\Delta\mu_w = 0$ и $\Delta p = -\Delta\mu_w^c/V_w$. Чтобы ввести свойства растворённого вещества, мы используем уравнения Гиббса-Дюгема для раствора; $c_w d\mu_w^c = -c_j d\mu_j^c$. Выражение для Δp получено из зависимости $dp = (c_j/c_w V_w) d\mu_j^c$. Мы интегрируем по водному раствору в равновесии с мембраной по всем частям мембраны (допущение Скэтчарда) [120]. Если раствор идеальный, $c_w V_w \approx 1$, и мы получим уравнение Ван Хоффа:

$$\Pi \equiv \Delta p_{J_w=0} = c_j \Delta\mu_j^c \approx RT\Delta c_j. \quad (10.3)$$

Для разницы концентраций $0,3$ кмоль/м³ (концентрация раствора в крови) при температуре $T = 300$ К мы получим $\Pi = 7,5$ бар. Вода накапливается на стороне, где концентрация растворённого вещества наибольшая, увеличивая химический потенциал воды на этой стороне.

Упражнение 10.2.1 *Вода может быть очищена путём обратного осмоса за счёт применения высокого давления на стороне с малой концентрацией в растворе. Рассчитать минимальное давление, необходимое при 300 К, когда концентрация соли в растворе составляет $0,3$ кмоль/м³.*

Решение: Раствор соли находится с левой стороны мембраны, чистая вода – с правой стороны мембраны. Положительное направление переноса взято слева направо. Уравнение Ван Хоффа содержит число частиц соли, равное $0,6$ кмоль/м³, если

мы предположим, что соль полностью диссоциирована. Величина Δc_k отрицательна. Минимальное давление получается при введении значения для Δc_k в уравнение (10.3).

$$\Pi = -8,31 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 300 \text{ К} (0,6 \text{ кмоль/м}^3) = -15 \text{ бар.}$$

Нам следует приложить давление более 15 бар к концентрированному солевому раствору, чтобы заставить воду проходить через мембрану, преодолевая свой химический потенциал.

10.3 Термоосмос

Термоосмос означает, что поток воды поднимается благодаря термической движущей силе. Рассмотрим мембрану, окружённую двумя растворами. Здесь имеется две движущие силы: одна для переноса тепла и вторая для переноса воды. Разница в химическом потенциале воды может иметь вклад за счёт присутствия соли на питающей стороне. В настоящее время мы пренебрегаем переносом соли. Химическая сила является главной движущей силой для воды. Но термическая движущая сила будет также оказывать эффект на массоперенос благодаря коэффициенту взаимности. Уравнениями для потока будут:

$$\begin{aligned} J_q^o &= L_{qq} \Delta_{i,o} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{qw} \frac{1}{T^i} \Delta \mu_w(T^i), \\ J_w &= L_{wq} \Delta_{i,o} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{ww} \frac{1}{T^i} \Delta \mu_w(T^i). \end{aligned} \quad (10.4)$$

Мы относим $L_{qq}/(T^i T^o)$ к проводимости Фурье, тогда как L_{ww}/T^i – проводимость по воде, L . Отношение коэффициентов – это теплота переноса

$$q^* = \frac{L_{qw}}{L_{ww}}. \quad (10.5)$$

Коэффициенты взаимности $L_{qw} = L_{wq}$ могут быть найдены за счёт равновесия Соре, когда $J_w = 0$. Если $J_w = 0$, термическая движущая сила сбалансирована с химической. Химическая движущая сила равна $-V_w \Delta p$ в отсутствие соли. Теплота переноса для мембраны может быть большой, подобной значениям, наблюдаемым при фазовых переходах, см. Главу 9. Знак теплоты переноса может меняться и зависеть от свойств мембраны.

Упражнение 10.3.1 *Вода может накапливаться в резервуаре давления по одной стороне нанопористой мембраны, если мембрана подвержена разности температур. Рассчитайте максимальное увеличение давления для разности температур $\Delta T = 6,5 \text{ К}$ при средней температуре $T = 300 \text{ К}$. Молярный объём воды равен $V_w = 18 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ и $q^* = -2 \text{ кДж/моль}$.*

Решение: Из уравнения (10.4) и данных констант, мы находим из уравнения (10.3),

что

$$(\Delta p)_{J_w=0} = -\frac{1}{V_w} \frac{L_{qw}}{L_{ww}} \frac{\Delta T}{T} = -\frac{q^*}{V_w} \frac{\Delta T}{T}.$$

Средняя температура использована для T . Отрицательный знак для переноса тепла означает, что давление строится на высокотемпературной стороне, $\Delta p_{J_w=0} > 0$. Из этого мы рассчитаем $\Delta p_{J_w=0} = 24$ бар. Вода накапливается на высокотемпературной стороне. Резервуар давления может быть использован, чтобы вращать турбину, если он будет поддерживаться достаточно быстро.

10.3.1 Производство энергии и воды

Рассмотрим принцип недавнего изобретения [118], [119] для одновременного получения чистой воды и энергии – процесс MemPower. Схема системы показана на Рисунке 10.1. Вода входит в мембрану как жидкость на одной стороне, затем испаряется и диффундирует на другой стороне, где температура так низка, что она конденсируется. Это наблюдается в гидрофобных мембранах. Вода переносится как пар через поры мембраны, движимая термической силой.



Рисунок 10.1 – Схематическая иллюстрация поры гидрофобной мембраны, где вода переносится с наличием температурного градиента в паровой фазе.

Водяной поток ведёт к транспорту тепла, но также приводит к росту давления на принимающей стороне. Резервуар давления может, в свою очередь, быть использован для производства энергии турбиной, как объяснено в упражнении 10.3.1. Этим путём можно произвести не только чистую воду, но также и мощную энергию из бросового тепла.

Уравнения (10.4) могут быть использованы для описания общих мембранных процессов. Это было сделано Кельном и др. [121]. Они впервые рассмотрели границу жидкость-пар с левой стороны, а затем границу жидкость-пар с правой стороны.

Коэффициенты для испарения воды, представленные в разделе 9.4, дали разумное согласие с экспериментальными наблюдениями потока массы.

10.4 Электроосмос при постоянной температуре

Если мы приложим к мембране электрическую движущую силу, то будем наблюдать *электроосмос* – перенос воды электрическим током.

Рассмотрим в качестве примера катионнообменную мембрану с анионными участками, M^- , подобно мембране Nafion в обычной высокотемпературной ячейке. Мембрана проводит протоны. В нашем случае водородный электрод с левой стороны поставляет протоны, тогда как тот же самый электрод с правой стороны удаляет протоны. Реакция имеет место на платиновых зёрнах, встроенных в углерод в контакт с мембраной. Мембрана должна содержать воду, чтобы хорошо проводить протоны. Вода переносится с протонами, т.е. имеет место электроосмос. Симметричная ячейка схематически записывается в виде



где символ $|\text{HM}|$ означает катионнообменную мембрану в протонной форме, наполненную водой. Концентрация протонов в мембране фиксирована анионными участками, но химический потенциал воды может меняться.

Потенциал в ячейке в обратимых условиях имеет вклады от электродов и от мембраны. Мы имеем дело с каждым вкладом отдельно. В общем описании они складываются.

10.4.1 Вклады от электродов

Производство энтропии на электродной поверхности даётся в Главе 9. Из раздела 9.4 мы получаем вклад к потенциалу электрода, применяя уравнение (9.26) к обоим электродам и складывая результаты:

$$\Delta_{\text{el}}\phi = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (10.6)$$

10.4.2 Вклады от мембраны

Производство энтропии в мембране имеет два члена, один – связанный с движением воды, а другой – обусловленный движением заряда. Уравнения поток-сила для мембраны имеют вид:

$$\begin{aligned} J_w &= -L_{\mu\mu}\Delta\mu_w - L_{\mu\phi}\Delta\phi, \\ j &= -L_{\phi\mu}\Delta\mu_w - L_{\phi\phi}\Delta\phi. \end{aligned} \quad (10.7)$$

Поток протонов, умноженный на число Фарадея, F , равен электрическому току, j , и он не является независимым. Поскольку ячейка изотермическая, мы опустим индекс T

в μ_w и включим фактор $1/T^i$ в проводимости.

Электрическое сопротивление мембраны составит

$$r \equiv \frac{1}{L_{\phi\phi}}. \quad (10.8)$$

Коэффициент $L_{\mu\mu}$ описывает транспорт воды в том случае, если ячейка короткозамкнутая ($\Delta\phi = 0$). Коэффициент переноса воды определяется зависимостью

$$t_w = F \left(\frac{J_w}{j} \right)_{\Delta\mu_w=0} = F \frac{L_{\mu\phi}}{L_{\phi\phi}}. \quad (10.9)$$

Коэффициент может быть найден путем измерения потока воды, J_w , как функции плотности электрического тока в мембране.

Если концентрация воды одинакова с двух сторон, но существует гидростатическая разность давлений, $\Delta\mu_w = V_w\Delta p$. Мы решаем уравнение (10.7) для $j = 0$, используя $L_{\phi\mu} = L_{\mu\phi}$, и получаем

$$\Delta\phi = -\frac{t_w}{F} V_w \Delta p. \quad (10.10)$$

Мы видим из уравнения (10.10), что можно измерить разность электрических потенциалов, связанных с разницей давлений, и найти t_w [122]. С жидкой водой по сторонам мембраны $t_w = 2,6$ [122] и $V_w = 18 \times 10^{-6}$ м³/моль, а разность давлений в 1 бар генерирует электродвижущую силу, равную -9 мВ при 300 К. Очень большая разность давлений требуется для того, чтобы получить разность потенциалов, создаваемую обычной батареей.

Имеется соотношение между двумя экспериментами, даваемое уравнением Онзагера

$$\left(\frac{J_w}{j} \right)_{\Delta\mu_w=0} = - \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta p} \right)_{j=0}. \quad (10.11)$$

Уравнение (10.11) известно как соотношение Саксена. Объём или поток воды за счёт электрического тока называется *электроосмосом* (см. выше), а электрическая разность потенциалов, генерируемая разницей давлений, называется потенциалом потока.

Следуя той же процедуре, что описана в Главе 4, уравнение (4.52), мы найдем D_w , коэффициент диффузии воды в мембране из уравнения $J_w = -D_w\Delta c_w$, если $j = 0$.

При наличии электрического тока поток воды равен

$$J_w = -D_w\Delta c_w + \frac{t_w}{F} j \quad (10.12)$$

или

$$J_w = -L_p \Delta p + \frac{t_w}{F} j, \quad (10.13)$$

где мы заменили первый член правой части уравнения, следуя закону Дарси. Коэффициент $L_p = L_{\mu\mu} V_w$ – это гидравлическая проницаемость мембраны. Чистая диффузия воды описывается подстановкой $j = 0$. Осмос (первые члены правой стороны уравнения) накладывается на транспорт электроосмоса (последний член правой стороны уравнения).

Электроосмос имеет место и в природе. Было показано, например, [123], что содержание воды внутри глаза животного регулируется потоком ионов натрия, которые извлекают воду обратно в глаз через слой ячеек эпителия, которые покрывает снаружи роговица (внешний глаз). Плотность тока, используемая, чтобы перемещать воду, может достигать до 600 A/m^2 [123]. Электроосмос, как было показано, ускоряет сушку бетонов.

Упражнение 10.4.1 Электроосмос получил название электрохимического насоса. Перенос воды, обусловленный $t_w j / F$, ведёт, при $t_w > 0$, к переносу совместно с переносчиками положительных зарядов. В полимерной электролитной топливной мембране, где протоны переносят заряд, нам необходимо пополнять воду в том месте, где протоны поступают в мембрану в связи с этим эффектом. Концентрационный градиент по воде будет выстроен через мембрану. Рассчитать максимальный градиент концентрации по воде, если $t_w = 2,6$, $D_w = 2 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и плотность тока типичной ванны топливного элемента составляет $j = 10 \text{ A/m}^2$.

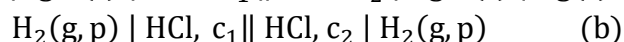
Решение: Стационарное состояние может быть достигнуто, когда $J_w = 0$ в уравнении (10.13). Поэтому максимальный градиент составит

$$\frac{dc_w}{dx} = t_w \frac{j}{FD_w}.$$

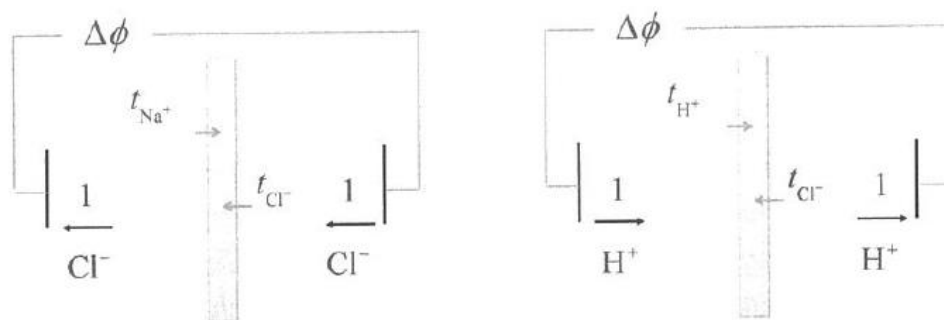
После введения вышеприведённых чисел мы получаем $dc_w/dx = 10^3 \text{ кмоль/м}^4$.

10.5 Перенос ионов и воды через ионнообменные мембраны

Рассмотрим мембрану, окружённую хорошо перемешиваемым изотермическим электролитом в ячейках а) или б)



Ячейки с электродами приведены на Рисунке 10.2.



(a) Хлоридные обратимые электроды (b) Водородные обратимые электроды

Рисунок 10.2 – Схематическая иллюстрация ячеек а) и б). В ячейке а) (слева) один эквивалент хлоридного иона потребляется в электродной реакции на левой стороне и производится на правой стороне. В ячейке б) один эквивалент протонов производится в электродной реакции на левой стороне и потребляется на правой стороне. Мембрана позволяет переносить оба иона.

Ионы и вода могут переноситься через мембрану. Мембрана может выдерживать разность давлений. Электролит, компонент 1, – это или NaCl (ячейка а) или HCl (ячейка б). Если присутствует только один электролит, транспортные коэффициенты в мембране могут рассматриваться как постоянные, и мембрана может рассматриваться как одна поверхность. Производство энтропии в мембране описывается уравнением (10.1). Производство энтропии на электродной поверхности описывалось в более общем случае уравнением (9.10). Мы рассмотрим сначала изотермическую и изобарическую мембраны с тремя движущими силами.

10.5.1 Изотермическая, изобарическая система

Три независимых силы в производстве энтропии в мембране в ячейках а) и б) обусловлены изменением через мембрану в концентрации, давлении и электрическом потенциале. Потоки электролита, воды и заряда через мембрану равны соответственно

$$\begin{aligned} J_1 &= -L_{\mu\mu}\Delta\mu_1 - L_{\mu w}\Delta\mu_w - L_{\mu\phi}\Delta\phi, \\ J_w &= -L_{w\mu}\Delta\mu_1 - L_{ww}\Delta\mu_w - L_{w\phi}\Delta\phi, \\ j &= -L_{\phi\mu}\Delta\mu_1 - L_{\phi w}\Delta\mu_w - L_{\phi\phi}\Delta\phi. \end{aligned} \quad (10.14)$$

Постоянная температура в движущих силах опять включена в коэффициенты, L_{ij} . Последнее уравнение даёт электрическую силу $\Delta\phi$ через мембрану.

$$\Delta\phi = -\frac{L_{1\phi}}{L_{\phi\phi}}\Delta\mu_1 - \frac{L_{w\phi}}{L_{\phi\phi}}\Delta\mu_w - rj, \quad (10.15)$$

где $r = 1/(L_{\phi\phi})$. Первое отношение коэффициентов – это коэффициент переноса для соли t_1 , см. уравнение (4.51). Второе отношение – это коэффициент переноса для воды,

t_w . Оба коэффициента являются специфичными для мембраны. Последний член – это падение сопротивления через мембрану.

Мы используем уравнение Гиббса-Дюгема, чтобы выразить одну химическую движущую силу через другую, $\mu_w = -(m_1/m_w)\Delta\mu_1$. Здесь m_i – это молярности (в моль/кг). Мы приближённо полагаем m_1/m_w постоянной и получаем

$$\Delta\phi = -\left(t_1 - t_w \frac{m_1}{m_w}\right) \frac{\Delta\mu_1}{F} - rj. \quad (10.16)$$

В изобарных и изотермических условиях вклады от электродных поверхностей в потенциал ячейки пропадают. Мы измеряем $\Delta\phi$ для известного $\Delta\mu_1$ и рассчитываем значение в скобках, которое является кажущимся числом переноса, t' [124]. Зная t_1 , мы можем затем найти t_w из этого выражения. Конечное значение t_w делает $t' \neq t_1$, даже если $t_1 = 1$.

Коэффициент переноса соли зависит от выбора электродов [18]. Рассмотрим ячейку а) с хлоридными обратимыми электродами. Из баланса массы по каждому электролиту мы имеем

$$t_1 = t_{M^+} \quad \text{Cl}^- \text{-обратимые электроды.} \quad (10.17)$$

Рисунок 10.2(a) показывает, как электрический ток переносится двумя типами ионов: катионами и анионами. Эта идентификация не зависит от типа мембраны. В катионнообменной мембране число переноса катиона обычно близко к единице. Почти один моль NaCl в этом случае переносится в расчёте на моль электронов, проходящих во внешней цепи для такой мембраны в ячейке а). Если анионнообменная мембрана используется, однако, в ячейке а), пренебрежимое количество NaCl переносится между отделениями слева направо. Число переноса соли в ячейке а) падает очень сильно. В ячейке б), где электроды обратимы по водороду, коэффициент переноса кислоты становится равным

$$t_1 = -t_{\text{Cl}^-} \quad \text{H}^+ \text{-обратимые электроды.} \quad (10.18)$$

Если мембрана является совершенной катионнообменной мембраной, $t_1 = 0$. Если она является совершенной анионнообменной, $t_1 = -1$. Эта идентификация объясняет происхождение электрической энергии в уравнении (10.16). Вклад, обязанный переносу воды, менее важен, но им нельзя пренебречь.

Коэффициенты переноса изучались Окада и сотрудниками [125][126][127][128] и другими [129], [130]. Их исследования показали, что ионнообменные мембраны редко бывают совершенными. Число переноса обсуждаемого иона обычно находится между 0,98 и 0,90. Число переноса воды составляет менее 3 для протона, но больше, чем для других ионов [128]. В мембране Nafion 115 от Du Pont t_w составляет около 10 в присутствии Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ и больше 10 в присутствии Ca^{2+} и Sr^{2+} . Оно составляло больше 20 в присутствии двухвалентных ионов в катионнообменной мембране CR61 от Ionics, меняясь с составом мембраны [18], [126], [127]. Коэффициент является отрицательным, если вода переносится в направлении, противоположном направлению

электрического тока. Это имеет место в анионнообменных мембранах. Значения от -22 до -5 были измерены для различных анионных мембран от Ionics [129]. Абсолютные значения числа переноса воды остаются высокими и постоянными в том случае, когда концентрация электролита не так велика ($< 0,1$ кмоль/м³), и падает до низкого значения, когда концентрация поднимается выше этой величины [18]. Оттой и др. [130] разработали метод трубы, чтобы определить число переноса в мембране для случая смеси ионов различного состава.

Перенос заряда и процессы, связанные с этим переносом, являются наиболее важными в ионнообменных мембранах, используемых для солевых электростанций, при дистилляции воды в топливных элементах, см. раздел 10.6. Диффузия накладывается на перенос воды. Это может быть описано введением уравнения (10.14с) в уравнения (10.14а) и (10.14b):

$$\begin{aligned} J_1 &= -l_{\mu\mu}\Delta\mu_1 - l_{\mu w}\Delta\mu_w + t_1 j/F, \\ J_w &= -l_{w\mu}\Delta\mu_1 - l_{ww}\Delta\mu_w + t_w j/F. \end{aligned} \quad (10.19)$$

Электроосмос неизбежен в системах, где имеет место транспорт заряда. В *обратимом электродиализе* вода силой проходит через мембрану в направлении против её химического потенциала, что ведёт к очистке воды.

10.5.2 Изотермическая, неизобарическая система

Коэффициенты переноса t_1 и t_w зависят от концентрации электролита в растворах, граничащих с мембраной. Чтобы управлять этой зависимостью, мы изучим ячейки с той же самой концентрацией по обе стороны мембраны, но с различными давлениями [131]. Вклад потенциала потока в мембране равен $(\Delta\phi/\Delta p)_{j=0}$ [131][129][18]:

$$\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta p}\right)_{j=0} = -\frac{1}{F}(t_1 V_1 + t_w V_w). \quad (10.20)$$

В дополнение, здесь имеются вклады от двух электродов. Для электродных компонентов в твёрдом состоянии имеется вклад, равный

$$\Delta_{el}\phi_{j=0} = -\Delta V_{el}\Delta p, \quad (10.21)$$

где $\Delta V_{el} = V_2 - V_1$ – изменение в объёме реакции у электродов.

10.5.3 Неизотермическая, изобарическая система

Вклады от мембраны

В неизотермическом случае имеется тепловой поток и термическая движущая сила в производстве энтропии в мембране, уравнение (10.1), в дополнение к потокам и силам в уравнении (10.14). Мы имеем

$$\begin{aligned}
J_q^{\circ} &= L_{qq}\Delta\left(\frac{1}{T^i}\right) - L_{q\mu}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{1,T} - L_{qw}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{w,T} - L_{q\phi}\frac{1}{T^i}\Delta\phi, \\
J_1 &= L_{\mu q}\Delta\left(\frac{1}{T^i}\right) - L_{\mu\mu}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{1,T} - L_{\mu w}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{w,T} - L_{\mu\phi}\frac{1}{T^i}\Delta\phi, \\
J_w &= L_{wq}\Delta\left(\frac{1}{T^i}\right) - L_{w\mu}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{1,T} - L_{ww}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{w,T} - L_{w\phi}\frac{1}{T^i}\Delta\phi, \\
j &= L_{\phi q}\Delta\left(\frac{1}{T^i}\right) - L_{\phi\mu}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{1,T} - L_{\phi w}\frac{1}{T^i}\Delta\mu_{w,T} - L_{\phi\phi}\frac{1}{T^i}\Delta\phi.
\end{aligned} \tag{10.22}$$

Если мы используем те же самые растворы и то же самое давление в двух растворах, все члены, содержащие $\Delta\mu_j$, исчезают. Определение коэффициента переноса остаётся прежним. В производстве энтропии есть две движущие силы. Соответствующая система уравнений потоков для транспорта через мембрану имеет вид

$$J_q^{\circ} = L_{qq}\Delta\left(\frac{1}{T^i}\right) - L_{q\phi}\frac{1}{T^i}\Delta\phi, \tag{10.23}$$

$$j = L_{\phi q}\Delta\left(\frac{1}{T^i}\right) - L_{\phi\phi}\frac{1}{T^i}\Delta\phi. \tag{10.24}$$

Коэффициент $L_{qq}/(T^i T^o)$, как и раньше, идентифицируется по теплопроводности Фурье мембраны, а $L_{\phi\phi}/(T^i)$ идентифицируется по электропроводности. Коэффициент Зеебека мембраны составит

$$\left[\frac{\Delta\phi}{\Delta T}\right]_{j=0} = -\frac{L_{q\phi}}{T^o L_{\phi\phi}}. \tag{10.25}$$

Теплота Пельтье определяется зависимостью

$$\pi^o \equiv \left(\frac{J_q^{\circ}}{j/F}\right)_{\Delta T=0} = F \frac{L_{q\phi}}{L_{\phi\phi}}. \tag{10.26}$$

Величина π^o – это обратимая теплота, поступающая в сторону о при постоянной T , когда один моль электронов проходит по внешней цепи слева направо. Соотношение Онзагера может быть использовано, чтобы найти соотношение

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta T} = -\frac{\pi^o}{T^o}. \tag{10.27}$$

Переносимая обратимая теплота может быть найдена из потока энтропии, см. уравнение (3.12), Глава 3:

$$J_q^o = T^o \left(J_s - \sum_j S_j J_j \right), \quad (10.28)$$

где S_j – термодинамическая энтропия в расчёте на моль компонента j . Чтобы определить вклад в теплоту Пельтье, мы записываем все изменения в составе раствора на стороне о, вызванные переносом одного моля электронов. В этом растворе имеется чистый транспорт t_1 молей компонента 1, сопровождаемый переносом t_w молей воды. Последний член в уравнении, приведённом выше, при делении на j/F становится $\sum_j t_j S_j = t_1 S_1 + t_w S_w$. Первый член в скобках имеет вклады от транспорта энтропии ионов. Если мембрана является совершенным катионным проводником с $t_1 = t_{M^+} = 1$, мы получим

$$\frac{\pi^o}{T^o} = [S_{M^+}^* - (S_1 + t_w S_w)]. \quad (10.29)$$

Первый член в скобках с правой стороны связан с переносом заряда в мембране. Здесь $S_{M^+}^*$ – это транспортируемая энтропия катиона в мембране.

Вклады от электродов

Два электрода находятся при разных температурах, и это будет вносить вклад в ЭДС ячейки. В Главе 9 мы имели для обратимых электродов, что $\Delta_{i,o}\phi + \Delta_n G^s = 0$. В настоящем случае левая (l) и правая (r) части для хлоридных обратимых электродов дают

$$\begin{aligned} \Delta_{el,l}\phi &= \frac{1}{F} [\mu_{Ag}(T) - \mu_{AgCl}(T)], \\ \Delta_{el,r}\phi &= -\frac{1}{F} [\mu_{Ag}(T + \Delta T) - \mu_{AgCl}(T + \Delta T)]. \end{aligned} \quad (10.30)$$

Сумма этих вкладов составит

$$\Delta_{el}\phi = \frac{1}{F} [S_{Ag}(T) - S_{AgCl}(T)] \Delta T. \quad (10.31)$$

Эти члены являются теплообменом, связанным с электродной реакцией. Для ячейки b) мы имеем, соответственно,

$$\Delta_{el}\phi = \frac{1}{2} S_{H_2} \Delta T.$$

Коэффициент Зеебека в ячейке

Комбинируя вклады от мембраны и электродов, мы получаем потенциал ячейки. Вклад от транспортируемого электрона в соединительных проводах обычно мал.

Включая их, мы получаем коэффициент Зеебека при $j \approx 0$ для ячейки а):

$$\frac{\Delta\phi}{\Delta T} = \frac{1}{F} [-S_{M^+}^* + S_{e^-}^* + (t_w S_w + S_1) + S_{Ag}(T) - S_{AgCl}(T)]. \quad (10.32)$$

Выражение в правой части уравнения, умноженное на температуру, – это обратимый теплообмен, который получается из баланса энтропии для правой части электродного пространства, принимая во внимание все компоненты, которые транспортируются как результат переноса заряда. Эта теплота равна теплоте, необходимой для того, чтобы поддерживать температуру постоянной на правой стороне во время обратимого процесса.

Мы видим, что несколько больших членов формируют коэффициент Зеебека, в отличие от ситуации с полупроводниками, обсуждаемой в Главе 4. Это указывает на интересную роль ионных проводников как генераторов термоэлектричества [61].

10.6 Солевая электростанция

На солевой электростанции энергия смешения солёной и солоноватой воды используется, чтобы давать электрическую мощность, см. упражнение 2.3.3. Процесс смешения происходит управляемым путём с использованием ионнообменных мембран. Чтобы достичь ощутимой мощности, много отдельных единиц связаны последовательно, см. Рисунок 10.3. Станция работает за счёт обратимого электролиза. Морская и пресная вода поступают в чередующиеся отсеки, разделённые ионнообменными мембранами. Мембраны чередуются (анионно- и катионнообменные). Одна ячейка содержит отсек солёной воды, анионнообменную мембрану, отсек пресной воды, катионнообменную мембрану и отсек солёной воды. Градиент химического потенциала соли движет ионы хлора через анионнообменную мембрану и ионы натрия через катионнообменную мембрану. Числа переноса для ионов близки к единице в этих мембранах. Возникающее электрическое поле вызывает электрический ток во внешней цепи. Электроды ячеек а) и б) сейчас уже практически не используются. Исследуются дешёвые надёжные цепи [132].

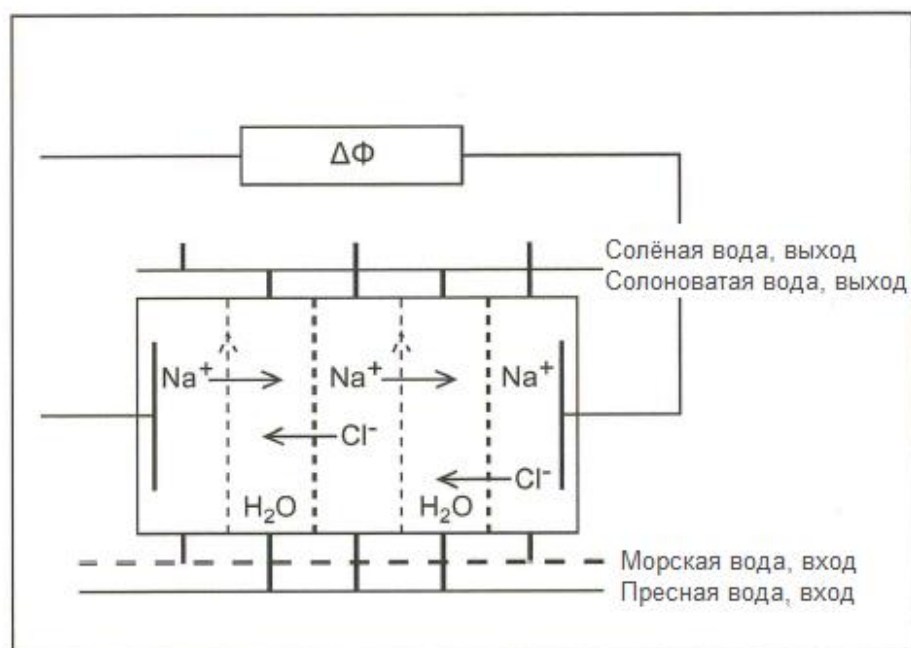


Рисунок 10.3 – Принцип действия солевой электростанции, которая использует обратимый электродиализ. Рисунок показывает два блока ячеек, соединённых последовательно. Разность концентраций хлорида натрия между морской и пресной водой движет электрический ток и создаёт электрическую мощность.

Диффузия соли предотвращается ионнообменными мембранами. Соль может поступать в отделение пресной воды и уменьшать разность потенциалов. Но часть соли также требуется здесь, чтобы обеспечить приемлемое омическое сопротивление в этом отделении.

Чтобы найти общий потенциал ячейки, мы исследуем её последовательно. Влияние электродов подсчитывается из потенциала Нернста, см. уравнение (9.22). Если электроды идентичны и поддерживаются в идентичных условиях, их вклады уничтожаются. Мы добавляем вклад от катионной и анионной мембран. Первый интеграл берётся от высокой до низкой концентрации соли, тогда как второй интеграл – от низкой до высокой концентрации. Путём комбинирования двух интегралов мы получаем

$$\Delta\phi_{\text{unit}} = - \left[t_1^C - t_1^A - (t_w^C - t_w^A) \frac{m_1}{m_w} \right] \frac{\Delta\mu_1}{F} - Rj, \quad (10.33)$$

где Rj – общее сопротивление отдельной ячейки, а соотношение m_1/m_w – среднее значение для двух солевых растворов. Концентрация соли в соотношении 10:1 при 300 К даёт около -110 мВ из этого уравнения для электродов, обратимых по отношению к хлор-иону. Числа переноса воды имеют противоположные знаки в двух мембранах, так что разница $(t_w^C - t_w^A)$ будет положительной и будет уменьшать влияние градиента соли. Наилучшее поведение получается при $t_1^C = 1$, $t_1^A = 0$ и малых или нулевых t_w^C , t_w^A .

Увеличенная мощность может быть получена путём последовательного соединения отдельных ячеек, как указано на рисунке. Рисунок показывает два блока. Электрический потенциал станции пропорционален числу отдельных ячеек. Плотность мощности составляет 4 Вт/м^2 , что сейчас успешно достигается [133].

10.7 Заключительные замечания

Мы увидели с помощью нескольких примеров в этой главе, что мембраны могут быть использованы или для обеспечения разделения, или для генерации энергии. Имеется несколько вариантов для движущей силы мембраны: химическая, электрическая и термическая. Термическая движущая сила, как правило, менее исследована. Это указывает на возможность для использования бросового теплового источника при низких температурах, добавленного, например, к солевой электростанции.

Глава 11

Состояние минимального производства энтропии

Мы представляем здесь процедуру минимизации производства энтропии в процессе, где поддерживаются определённые внешние условия. Процедура сначала демонстрируется для случаев расширения идеального газа и теплообмена отдельной пластины с окружающей средой. Мы показываем, что процесс с минимумом общего производства энтропии может быть охарактеризован её однородным локальным производством для этих простых случаев. Затем мы увидим, как оптимальная теория управления может быть использована, чтобы найти пути операции с минимальным производством энтропии в двух типичных технологических установках – химическом реакторе и дистилляционной колонне. Некоторые типичные результаты представлены и обобщены с практическими рекомендациями по эффективному проектированию второго закона термодинамики.

Цель инженера-технолога – уменьшить потерянную работу в промышленных процессах. В соответствии с Главой 2 это означает, что общее производство энтропии в процессе должно быть таким малым, как только возможно. Хотя мы и ищем способ минимизации производства энтропии, но производительность завода должна поддерживаться на требуемом уровне. Это накладывает, по меньшей мере, одно ограничение на процедуру минимизации.

В этой главе мы сначала обсуждаем минимизацию производства энтропии при расширении газа и теплообмене [134], [135] и показываем на этих двух простых примерах, что путь, обеспечивающий минимальное общее производство энтропии, имеет постоянное локальное производство энтропии. Мы будем называть этот результат равномерным производством энтропии (ЕоЕР). В этих случаях мы можем найти аналитические результаты.

Затем мы увидим, что для более сложных систем, подобных химическому реактору [49], [136][137][138][139][140] и дистилляционным колоннам [141], [142], [143], [144], [145], [146], [147], этот результат по равномерному производству энтропии не обязательно применяется напрямую, поскольку эти устройства часто сильно ограничены. Мы увидим далее, что части этих устройств могут иметь (приблизительно) однородное производство энтропии. Эти примеры могут быть решены только численными методами.

Это ведёт нас к гипотезе о состоянии с минимальным производством энтропии в оптимально контролируемой системе. Эта гипотеза объясняет, когда ЕоЕР есть хорошая аппроксимация оптимального состояния [136]. Затем это может быть использовано при конструировании аппаратов химической промышленности. Знания, представленные в этой главе, будут использованы в конце для формулирования практических правил для некоторых энергоэффективных технологических установок.

Мы выбрали химические реакторы и дистилляционные колонны в качестве примеров, потому что они являются центральными единицами на химических заводах. Согласно Хамфри и Зиберту [148], в 1991 г. химическая промышленность охватывает приблизительно 27% энергетических промышленных потребностей в США. Процессы дистилляции использовали 40% от неё. Химический реактор до сих пор не рассматривался как производящая или потребляющая работу система, поскольку его

главная цель – производить химикаты. С увеличивающейся потребностью на доступную энергию и ограничениями возможностей Земли справиться с производством энтропии это может измениться.

Химический реактор и дистилляционные колонны не работают изолированно, а тесно связаны с другим оборудованием. Минимизация производства энтропии только в одной технологической установке может привести к его увеличению в других частях процесса. В этой главе мы изучим оптимальный путь отдельных установок. Таким образом, шаги навстречу более высокой энергоэффективности можно предвидеть только тогда, когда эти единицы могут быть соответствующим образом установлены. Систематические усилия в этом направлении еще предстоит предпринять, для начала см. [149].

Начнём с объяснения изотермического расширения идеального газа, где мы можем получить точные результаты. Сначала найдём работу, идеальную работу, потерянную работу, производство энтропии и минимальное производство энтропии в условиях определённых ограничений. Затем введём теорию оптимального управления и объясним, как эта математическая схема может быть применена, чтобы найти состояние с минимальным производством энтропии, используя изотермическое расширение в качестве примера. Мы найдём, что локальное производство энтропии постоянно при оптимальном процессе расширения. Это – пример теоремы о равномерном распределении производства энтропии (ЕоЕР) [136], [150], [151], [152], [153], [154]. Она утверждает, что в этом случае производство энтропии должно быть постоянным по всему процессу.

11.1 Изотермическое расширение идеального газа

Схематическая картина контейнера, наполненного идеальным газом, приводится на Рисунке 11.1. Контейнер снабжён поршнем, так что при расширении газа может быть совершена работа. Теплота переносится к газу из окружающей среды, чтобы поддерживать температуру постоянной. Температура окружающей среды и системы равна T_0 (обратимый теплоперенос). Мы рассматриваем расширение газа от начального давления p_1 до конечного давления p_2 . Соответствующие объёмы равны V_1 и V_2 соответственно. Элементарные учебники имеют дело с обратимой версией процесса. Здесь обсуждаются простые неравновесные примеры без каких-либо ограничений на их длительность (см., например, [155]). Для такого простого процесса возможна полностью термодинамическая трактовка без введения каких-либо деталей, касающихся времени и динамики.

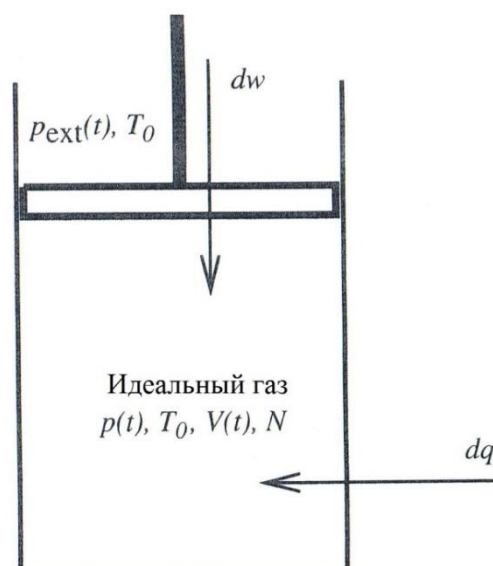


Рисунок 11.1 – Контейнер заполняют N молей идеального газа с давлением $p(t)$, при температуре T_0 и объёме $V(t)$. Теплота dq добавляется к газу и совершается работа dw в течение малого интервала времени dt . Контейнер снабжён поршнем. Газ расширяется изотермически, преодолевая внешнее давление $p_{\text{ext}}(t)$. Температура окружающей среды равна T_0 .

Большинство процессов, как в природе, так и в промышленности, проходят, однако, в течение конечного промежутка времени. Мы фиксируем длительность расширения, Θ , и предполагаем, что движение поршня может быть описано дифференциальными уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{dV(t)}{dt} &= -\frac{f}{p(t)^2} (p_{\text{ext}}(t) - p(t)) \\ \Leftrightarrow \frac{dp(t)}{dt} &= \frac{f}{NRT_0} (p_{\text{ext}}(t) - p(t)), \end{aligned} \quad (11.1)$$

где f – константа, описывающая трение между поршнем и стенками контейнера. В предельном случае $f \rightarrow \infty$ система свободна от трения. Остальные символы объяснены на Рисунке 11.1. Мы использовали законы идеального газа, чтобы вывести соотношения для $dV(t)/dt$ и $dp(t)/dt$, и добавили фактор $1/p(t)^2$ в уравнение для $dV(t)/dt$, чтобы упростить математическую обработку (см. Приложение А.5 и упражнение 11.2.1).

11.1.1 Работа расширения

Расширение производит работу. Работа, которая совершается *над* газом, определяется уравнением [155]

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}}(t) dV. \quad (11.2)$$

В идеальном пределе расширение является обратимым процессом. В этом

случае внешнее давление равно давлению газа в течение всего времени и расширение происходит бесконечно медленно. Идеальная работа составит

$$w_{\text{ideal}} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = NRT_0 \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (11.3)$$

Работа называется идеальной, поскольку получаемая работа ($-w$) при всех других расширениях оказывается меньше, чем $-w_{\text{ideal}}$. Необратимая версия процесса имеет потерянную работу, $w_{\text{lost}} = w - w_{\text{ideal}}$, которая всегда положительна. Название «потерянная работа» отражает тот факт, что существует потенциальная работа, которую мы не способны экстрагировать. Идеальная работа даёт оценку, с которой могут быть сравнены все другие работы расширения. Это и является той идеей, которая стоит за эффективностью второго закона (см. Главу 2).

В процессе расширения с числом шагов K против постоянного внешнего давления давление уменьшается в течение K шагов при постоянном значении давления на каждом шаге. Работа из уравнения (11.2) составит

$$w = -NRT_0 \sum_{i=1}^K p_{\text{ext},i} \left(\frac{1}{p_{2,i}} - \frac{1}{p_{1,i}} \right), \quad (11.4)$$

где $p_{\text{ext},i}$, $p_{1,i}$ и $p_{2,i}$ – внешнее, начальное и конечное давление газа при шаге i соответственно. Принимая значения $p_{\text{ext},i}$ и $p_{1,i}$, можно найти $p_{2,i}$ путём интегрирования уравнения (11.1). Соответствующая потерянная работа составит

$$w_{\text{lost}} = w - w_{\text{ideal}} = -NRT_0 \left[\sum_{i=1}^K p_{\text{ext},i} \left(\frac{1}{p_{2,i}} - \frac{1}{p_{1,i}} \right) + \ln \frac{p_2}{p_1} \right]. \quad (11.5)$$

Работа изотермического расширения (или сжатия) часто иллюстрируется pV -диаграммой. Примеры таких диаграмм даны на Рисунке 11.2. Идеальная работа расширения, уравнение (11.3) – это область ниже изотермы в этих диаграммах со знаком «минус». В случае, когда имеем один шаг расширения $K = 1$ в соответствии с уравнением (11.4) – это минус область заштрихованного прямоугольника на Рисунке 11.2(а). Потерянная работа в том же процессе, по уравнению (11.5) – это область между изотермой и прямоугольниками на том же самом рисунке. Рисунок 11.2(б)-(г) показывают расширения при 3, 5 и 15 шагах соответственно. Мы вернёмся к этому рисунку, когда позже будем обсуждать проблему минимизации производства энтропии.

11.1.2 Производство энтропии

Энтропии газа (system) и окружающей среды (surroundings) меняются во время расширения, и локальное производство энтропии составит

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \frac{dS^{\text{system}}(t)}{dt} + \frac{dS^{\text{surroundings}}(t)}{dt}, \\ \sigma(t) &= \frac{1}{T_0} \frac{dq_{\text{rev}}}{dt} + \frac{1}{T_0} \left(-\frac{dq}{dt} \right).\end{aligned}\quad (11.6)$$

Здесь dq_{rev}/dt – скорость теплопереноса при обратимом расширении между теми же начальными и конечными состояниями газа. В этом расчёте мы используем то преимущество, что энтропия является функцией состояния. В (11.6) $-dq/dt$ – это скорость, с которой тепло переносится (обратимо) в окружающую среду при необратимом расширении.

Поскольку расширение является изотермическим, внутренняя энергия идеального газа, U , постоянна и первый закон даёт $dq = -dw$. Используя это равенство, а также уравнения (11.1) и (11.2) в дифференциальной форме, можем записать выражение локального производства энтропии

$$\sigma(t) = \frac{1}{T_0} (p_{\text{ext}}(t) - p(t)) \left(-\frac{dV(t)}{dt} \right) = \frac{1}{T_0} \frac{f}{p(t)^2} - [p_{\text{ext}}(t) - p(t)]^2. \quad (11.7)$$

Общее производство энтропии при расширении найдено путём интегрирования локального производства энтропии в течение всего процесса. При числе шагов $K \geq 1$ общее производство энтропии составит

$$\begin{aligned}\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} &= \sum_{i=1}^K \int_{t_{1,i}}^{t_{2,i}} \frac{1}{T_0} (p_{\text{ext},i} - p(t)) \left(-\frac{dV(t)}{dt} \right) dt \\ &= -NR \left[\sum_{i=1}^K p_{\text{ext},i} \left(\frac{1}{p_{2,i}} - \frac{1}{p_{1,i}} \right) + \ln \frac{p_2}{p_1} \right].\end{aligned}\quad (11.8)$$

Сравнивая этот результат с потерянной работой в уравнении (11.5), мы видим, что здесь применяется теорема Гуи-Стодола, уравнение (2.17). Теорема Гуи-Стодола справедлива в принципе, (подробнее см., например, [45] и раздел 2.3). В качестве доказательства применяется важное предположение, что всё тепло рассеивается или экстрагируется из резервуара при температуре сравнения T_0 . В этом примере мы упростили задачу, предположив, что система и окружающая среда находятся при температуре T_0 . Если примем, что они имеют разные температуры, то теорема Гуи-Стодола не может быть применена непосредственно. В таком случае, теорема Гуи-Стодола применяется, если используется гипотетическая машина Карно, чтобы рассеять или экстрагировать тепло из резервуара при T_0 (см. Приложение А.6).

11.1.3 Идея оптимизации

Мы заинтересованы в пути, который обеспечивает минимальное производство энтропии во время расширения от фиксированного начального до фиксированного конечного состояния. При этом фиксируется также идеальная работа, см. уравнение (11.3). Максимизация совершённой работы ($-w$) и эффективности второго закона

эквивалентны оптимизационным проблемам. Не имеет смысла, например, максимизировать совершаемую работу или минимизировать производство энтропии в этом процессе без фиксации идеальной работы: принимая фиксированное время процесса, максимальная работа будет давать бесконечное отношение давлений p_2/p_1 , а минимум производства энтропии будет давать $p_2/p_1 = 1$ (расширение полностью отсутствует).

Без ограничения на продолжительность расширения минимальное производство энтропии будет тривиально равно нулю и максимальная произведённая работа будет равна $-w_{ideal}$, как указывалось выше. Поскольку мы имеем фиксированную и конечную продолжительность процесса, Θ , производство энтропии не равно нулю и максимальный выход работы будет меньше, чем $-w_{ideal}$. Для одного шага расширения $K = 1$ имеется только одно внешнее давление, которое меняет давление газа с p_1 при времени 0 на p_2 при времени Θ . Работа и потерянная работа этого процесса проиллюстрированы на Рисунке 11.2(а). Для $K > 1$ имеются бесконечно большой выбор внешних давлений. Эта свобода может быть использована для минимизации производства энтропии (максимизации совершённой работы) расширения. Детали этой проблемы оптимизации даны в Приложении А.5. Рисунок 11.2(б)-(г) показывают работу и потерянную работу для оптимальных процессов с 3, 5 и 15 шагами соответственно.

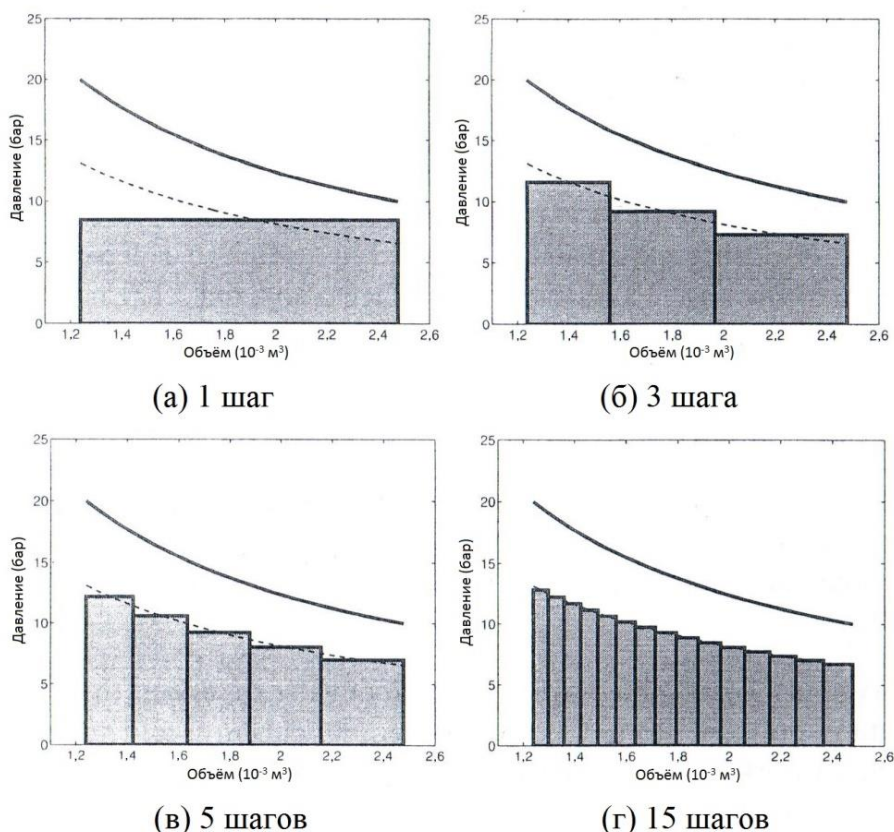


Рисунок 11.2 – Оптимальное внешнее давление в зависимости от объёма идеального газа. Серые площади – работа, совершённая на каждом шаге расширения. Потерянная работа – область между прямоугольниками и изотермой (сплошная линия). Пунктирная линия соответствует расширению, которое производит минимальную энтропию для данной продолжительности процесса ($N = 1$ моль, $T = 298$ К, $p_1 = 20$ бар, $p_2 = 10$ бар, $f = 500$ м³·Па/с, $\Theta = 10$ с).

Сейчас мы находимся в положении, где можем представить такие проблемы минимизации производства энтропии, которые являются центральными для разработки энергоэффективных процессов. Путём сравнения отдельных рисунков на Рисунке 11.2 мы видим, что совершённая работа (общая площадь прямоугольников) увеличивается, а производство энтропии уменьшается по мере того, как увеличивается K . Пунктирные линии, характеризующиеся бесконечно большим числом шагов и непрерывно изменяющимся внешним давлением, являются пределом для проведения процесса, при условии, что продолжительность процесса является фиксированной.

Как лимитирующий процесс, он может также быть использован в качестве критерия, подобно тому, как обратимый процесс используется тогда, когда процессу позволено осуществляться бесконечно большое время. Лимитирующий процесс на Рисунке 11.2 в действительности, вообще говоря, не является столь универсальным, как обратимый предел; он зависит от композиции поршень-контейнер и динамики системы (уравнение (11.1)). Таким образом, это тот критерий, который может быть использован на практике для измерения поведения [47]. В разделе 11.2 мы покажем, что это расширение имеет на всём пути постоянное производство энтропии. Это один из примеров теоремы равномерного распределения производства энтропии (ЕоЕР); результат, описывающий характеристики состояния минимального производства энтропии. Далее в этой главе мы изучим состояние минимального производства энтропии для процессов, представляющих более практический интерес.

11.2 Оптимальная теория управления

Рассмотрим ещё раз исследование по состоянию минимального производства энтропии, используя в качестве примера поршень. Пунктирные линии на Рисунке 11.2 – это решение оптимизационной проблемы минимизации общего производства энтропии

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = \int_0^{\Theta} \sigma(t) dt = \int_0^{\Theta} \frac{1}{T_0} \frac{f}{p(t)^2} (p_{\text{ext}}(t) - p(t))^2 dt, \quad (11.9)$$

если управляющее уравнение для давления газа

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{f}{NRT_0} (p_{\text{ext}}(t) - p(t)). \quad (11.10)$$

Нам также было необходимо, чтобы длительность процесса, Θ , была фиксирована и чтобы начальное и конечное давления газа были равны p_1 и p_2 соответственно. Для нас представляет интерес оптимальный профиль внешнего давления в течение всего процесса (пунктирная линия на Рисунке 11.2).

Эта оптимизационная проблема может быть решена с использованием оптимальной теории управления ([156], см. также [157]). В оптимальной теории управления переменные системы делятся на две группы – переменные состояния и переменные управления:

- переменные состояния – это переменные, которые управляются

дифференциальными уравнениями. Давление газа (или, в качестве альтернативы, его объём) является, соответственно, переменной состояния в настоящем примере, поскольку управляется уравнением (11.10);

- переменные управления являются нашими рычагами в системе, или значениями, с помощью которых мы контролируем её. В настоящем примере внешнее давление является переменной управления. Мы полагаем, что имеем полный контроль над ним и что оно может принимать любые положительные значения.

Теория оптимального управления даёт систему необходимых условий для производства минимальной энтропии, подобно тому, как установленные производные равны нулю в обычных расчётах. Первый шаг заключается в конструировании гамильтониана оптимальной проблемы управления. В нашем примере гамильтониан равен

$$\mathcal{H} = \frac{1}{T_0} \frac{f}{p(t)^2} (p_{\text{ext}}(t) - p(t))^2 + \lambda(t) \frac{f}{NRT_0} (p_{\text{ext}}(t) - p(t)). \quad (11.11)$$

Гамильтониан имеет две части. Первая часть – это локальное производство энтропии, подынтегральное выражение в общем производстве энтропии. Вторая часть содержит функциональные ограничения в виде произведения множественных функций ($\lambda(t)$) и правых сторон управляющих уравнений. В этой проблеме существует только одно управляющее уравнение, означающее, что вторая часть гамильтониана содержит только один член.

Мы можем воспользоваться специальным свойством гамильтониана: общий результат в оптимальной теории управления заключается в том, что гамильтониан постоянен в системе координат, в данном случае во времени, если он является автономным [156]. Гамильтониан автономен, если он не зависит исключительно от координат системы (здесь – времени), но в неявной форме через переменные состояния (здесь – давление), переменные управления (здесь – внешнее давление) и функции-множители. Это – случай для проблем оптимизации, изучаемых в этой главе.

Необходимые условия для минимального производства энтропии могут, таким образом, быть выведены из гамильтониана и включают дифференциальные и алгебраические уравнения. Здесь имеются два дифференциальных уравнения для каждой переменной состояния и одно алгебраическое уравнение для каждой переменной управления. В предлагаемой проблеме дифференциальными уравнениями являются

$$\frac{dp(t)}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} = \frac{f}{NRT_0} (p_{\text{ext}}(t) - p(t)), \quad (11.12)$$

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = 2 \frac{1}{T_0} \frac{f}{p(t)^2} (p_{\text{ext}}(t) - p(t)) \frac{p_{\text{ext}}(t)}{p(t)} + \lambda(t) \frac{f}{NRT_0}. \quad (11.13)$$

В дополнение, алгебраическое уравнение утверждает, что внешнее давление должно быть выбрано таким, чтобы гамильтониан был минимизирован в каждый момент времени:

$$p_{\text{ext}}(t) = \arg \min_{p_{\text{ext}}(t) > 0} \mathcal{H}. \quad (11.14)$$

Первое дифференциальное уравнение – это управляющее уравнение для давления и, таким образом, не является «новым». Второе дифференциальное уравнение является новым и описывает временную переменную функции-множителя. В примере с расширением оптимальное внешнее давление всегда положительно. Уравнение (11.14) сводится поэтому к выражению:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\text{ext}}} = 2 \frac{1}{T_0} \frac{f}{p(t)^2} (p(t)_{\text{ext}} - p(t)) + \lambda(t) \frac{f}{NRT_0} = 0. \quad (11.15)$$

Первая форма алгебраического уравнения (11.14) должна быть использована, если имеются соответствующие верхние и нижние границы по значениям внешнего давления.

Чтобы найти оптимальное решение в данном случае, мы должны решить уравнения, эквивалентные зависимостям (11.12)-(11.15). Вместе с соответствующими граничными условиями это – двухточечная проблема граничной задачи. Задача обычно в высшей степени нелинейна и должна решаться численно.

В данном случае проблема достаточно проста и решается аналитически. Мы не применяем уравнение (11.13), но скорее используем тот факт, что гамильтониан постоянен во времени. Мы решаем уравнение (11.15) для λ , вводим результат в гамильтониан и получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{\min} &= \frac{1}{T_0} \frac{f}{p(t)^2} (p_{\text{ext}}(t) - p(t))^2 - 2 \frac{1}{T_0} \frac{f}{p(t)^2} (p_{\text{ext}}(t) - p(t))^2 \\ &= -\sigma(t). \end{aligned} \quad (11.16)$$

Гамильтониан сводится к локальному производству энтропии, $\sigma(t)$. Состояние минимального производства энтропии таким образом характеризуется постоянным локальным производством энтропии, поскольку гамильтониан не является функцией времени. Это – пример теоремы равномерного распределения в производстве энтропии (ЕоЕР).

Тот факт, что локальное производство энтропии постоянно, может быть использован, чтобы разработать все детали оптимального аналитического решения, см. упражнение 11.2.1. Общее производство энтропии при оптимальном решении имеет вид

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = \frac{1}{fT_0\Theta} \left(NRT_0 \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right)^2. \quad (11.17)$$

Этот результат очень хорошо согласуется с интуицией. Общее производство энтропии увеличивается, если длительность процесса уменьшается, если фактор f уменьшается (больше трения) и если отношение p_2/p_1 увеличивается. Более того, производство энтропии приближается к нулю, когда длительность процесса приближается к бесконечности, что находится в согласии с обратимым процессом,

который является идеальным предельным случаем.

Теория оптимального управления является общим инструментом для исследования состояния минимального производства энтропии и может быть применена как пример для теплообмена в химических реакторах и дистилляционных колоннах.

Упражнение 11.2.1 Начнём с того факта, что состояние с минимумом производства энтропии для расширения характеризуется постоянным локальным производством энтропии. Вывести, как давление газа и внешнее давление меняются со временем в оптимальном случае.

Решение: Выведем разность давлений из локального производства энтропии и получим

$$(p_{\text{ext}}(t) - p(t)) = -p(t) \sqrt{\frac{T_0 \sigma_{\text{opt}}}{f}},$$

где σ_{opt} – постоянное и оптимальное производство энтропии в течение всего процесса. Управляющее уравнение для давления получается из (11.10):

$$\frac{dp(t)}{dt} = -\frac{1}{NRT_0} \sqrt{T_0 \sigma_{\text{opt}} f p(t)}.$$

Это – разделяемое дифференциальное уравнение, которое может быть решено, чтобы найти давление газа

$$p(t) = p_1 \exp\left(-\frac{1}{NRT_0} \sqrt{T_0 \sigma_{\text{opt}} f} t\right) = p_1 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{t/\Theta}$$

и соответствующее внешнее давление

$$p_{\text{ext}}(t) = p(t) \left(1 - \sqrt{\frac{T_0 \sigma_{\text{opt}}}{f}}\right) = p_1 \left(1 + \frac{NRT_0}{f\Theta} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)\right) \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{t/\Theta}.$$

Общее производство энтропии даётся уравнением (11.17). Фактор $1/p(t)^2$ в $dV(t)/dt$, ср. уравнение (11.1), введён, чтобы упростить алгебру в этом упражнении и в Приложении А.5.

11.3 Теплообмен

Теплообменники работают со значительным производством энтропии (ср. упражнения 3.3.6 и 3.3.7) и, таким образом, являются важными целями для оптимизации. Рассмотрим теплообменник из металлической пластины, который разделяет тёплое и холодное поля, см. Рисунок 11.3 [134], [135]. Жидкости обмениваются теплом в

направлении x . Они перемещаются вдоль пластины в направлении z .

Бежан [45] описывает, как различные части процесса: работа насоса, геометрия и т.д. должны быть приняты во внимание при минимизации производства энтропии в общей системе. Мы рассмотрим здесь только один аспект, а именно: теплообмен, и пренебрежём другими вкладками в производство энтропии, например, связанными с потерей давления.

Предположим, что горячая и холодная жидкости совершенно смешиваются в направлении y , нормальном к листу бумаги на Рисунке 11.3. Рассмотрим элемент длины Δy в направлении y . В направлении x имеется температурный градиент в металлической пластинке и в жидких слоях вблизи пластинки, как показано в нижней части Рисунка 11.3. В объёме обеих жидкостей имеются градиенты только в направлении z . Тепло переносится через металлическую пластинку в направлении x . Переносом тепла в других мы пренебрегаем. Система имеет длину L , так что $0 < z < L$.



Рисунок 11.3 – Схематическое изображение теплообменника. Термическая движущая сила взята поперёк δ – толщины металлической пластины и прилегающих слоёв.

Горячая жидкость течёт слева направо. Она входит при температуре $T_{h,in}$ и выходит при температуре $T_{h,out}$. Скорость потока, F , и теплоёмкость, $C_p(T_h(z))$, известны. Температурный профиль горячего потока, $T_h(z)$, даётся уравнением сохранения энергии:

$$\begin{aligned}
 FC_p(T_h(z))dT_h(z) &= J'_q(z)\Delta y dz \\
 \Rightarrow \frac{dT_h(z)}{dz} &= \frac{\Delta y J'_q(z)}{F C_p(T_h(z))},
 \end{aligned}
 \tag{11.18}$$

где J'_q – измеряемый тепловой поток через металлическую пластинку, зависящий от z .

Ни одно из свойств холодной жидкости (поток жидкости, направление потока, теплоёмкость) здесь, однако, не определены. Мы предполагаем, что способны

управлять температурой холодной жидкости в каждом положении z тем или иным путём. Эта температура является нашей переменной управления.

11.3.1 Производство энтропии

Тепло транспортируется теплопроводностью через металлическую пластину и через два прилегающих к ней неподвижных слоя в направлении x в системе, показанной на Рисунке 11.3. Локальное производство энтропии составит

$$\sigma(x, z) = J'_q(x, z) \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{T(x, z)} \right). \quad (11.19)$$

Мы имеем дело только со стационарными состояниями. В направлении x это даёт

$$\frac{d}{dx} J'_q(x, z) = 0 \Rightarrow J'_q(x, z) = J'_q(z). \quad (11.20)$$

Это означает, что измеримый поток тепла поперёк пластины не зависит от x . Однако он меняется с координатой z . Мы интегрируем по направлению x и находим производство энтропии как функцию z :

$$\sigma'(z) \equiv \Delta y \int_0^\delta \sigma(x, z) dx = \Delta y J'_q(z) \left(\frac{1}{T_h(z)} - \frac{1}{T_c(z)} \right) \equiv \Delta y J'_q(z) \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (11.21)$$

где $\sigma'(z)$ означает производство энтропии на единицу длины в направлении z и где δ включает металлическую пластину и два прилегающих к ней неподвижных слоя жидкости. На основании интегрированной формы мы записываем тепловой поток, пропорциональный сопряженной ему силе

$$J'_q(z) = l_{qq}(z) \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad (11.22)$$

где теплопроводность $l_{qq}(z)$ обратна интегральному термическому сопротивлению в направлении x :

$$l_{qq}(z) = \left[\int_0^\delta l_{qq}^{-1}(x, z) dx \right]^{-1}. \quad (11.23)$$

Коэффициент $l_{qq}(z)$ не зависит от термодинамической силы. Он может зависеть от температуры или горячей, или холодной жидкости, но не от обеих жидкостей. Мы допускаем, что $l_{qq}(z)$ зависит от температуры горячей жидкости, $T_h(z)$. Общее производство энтропии в теплообменнике поэтому составит:

$$\begin{aligned} \frac{dS_{\text{irr}}}{dt} &= \Delta y \int_0^L \int_0^\delta \sigma(x, z) dx dz = \int_0^L \sigma(z)' dz \\ &= \Delta y \int_0^L l_{qq}(T_h(z)) \left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 dz. \end{aligned} \quad (11.24)$$

Производство энтропии может быть также получено из баланса энтропии горячей жидкости. Баланс энтропии в дополнение к производству энтропии имеет три составляющих: энтропия входящей горячей жидкости $F S_{\text{in}}$, выходящей жидкости $F S_{\text{out}}$, а также энтропию, обменивающуюся с холодной жидкостью. Поэтому баланс энтропии даётся уравнением

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = F S_{\text{out}} - F S_{\text{in}} + \Delta S_c, \quad (11.25)$$

где ΔS_c – изменение энтропии холодной жидкости, вызванное переходом из неё тепла. В бесконечно малом элементе dz это изменение составит $-\Delta y J'_q(z)/T_c(z) dz$. Конечное выражение для общего производства энтропии, выведенное из баланса энтропии, имеет вид

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = F S_{\text{out}} - F S_{\text{in}} - \Delta y \int_0^L \frac{J'_q(z)}{T_c(z)} dz. \quad (11.26)$$

Общие производства энтропии в уравнениях (11.24) и (11.26) совместимы друг с другом. Доказательство этому даётся в упражнении 11.3.1.

Упражнение 11.3.1 *Покажите, что уравнения (11.24) и (11.26) совместимы друг с другом. Подсказка: $[\partial S/\partial T]_p = C_p/T$.*

Решение: Уравнение (11.26) может быть переписано в форме

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = \int_0^L \left[F \frac{dS_h(T_h(z))}{dz} - \Delta y \frac{J'_q(z)}{T_c(z)} \right] dz,$$

где мы используем тот факт, что разница между функциями состояния S_{out} и S_{in} может быть рассчитана, используя любой из путей. В нашей модели мы пренебрегаем эффектом падения давления, так что $\frac{dS_h(T_h(z))}{dT_h(z)} = \frac{C_p(T_h(z))}{T_h(z)}$.

Используя уравнение (11.18), получим

$$\frac{dS_h(T_h(z))}{dz} = \frac{dS_h(T_h(z))}{dT_h(z)} \frac{dT_h(z)}{dz} = \frac{C_p(T_h(z))}{T_h(z)} \frac{\Delta y J'_q(z)}{F C_p(T_h(z))} = \frac{\Delta y J'_q(z)}{F T_h(z)},$$

что даёт

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = \Delta y \int_0^L J'_q(z) \left(\frac{1}{T_h(z)} - \frac{1}{T_c(z)} \right) dz = \Delta y \int_0^L l_{qq}(T_h(z)) \left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 dz.$$

Это и есть уравнение (11.24). Мы имеем, таким образом, два пути, чтобы найти dS_{irr}/dt ; из l_{qq} , $T_h(z)$ и $T_c(z)$, а также из уравнения (11.26). Это пример проверки правдоподобности модели, как обсуждалось в разделе 2.5.

11.3.2 Оптимальная теория управления и теплообмен

Оптимальная теория управления может быть приложена, чтобы найти свойства состояния минимального производства энтропии при теплообмене. Мы хотим минимизировать общее производство энтропии – уравнение (11.24), – производное от уравнения (11.18) при каждом положении z . В дополнение, мы фиксируем общее тепло, переносимое через металлическую пластину, путём фиксирования $T_{h,\text{in}}$ и $T_{h,\text{out}}$. Гамильтониан в проблеме оптимального управления составит

$$\mathcal{H} = \Delta y l_{qq}(T_h(z)) \left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 + \lambda(z) \frac{\Delta y J'_q(z)}{F C_p(T_h(z))} = \text{постоянная}, \quad (11.27)$$

где $\lambda(z)$ – функция-множитель. Первый член в гамильтониане – это локальное производство энтропии в уравнении (11.24), а второй член – это произведение функции-множителя правой части уравнения (11.18). Гамильтониан постоянен, потому что он не зависит явно от величины z .

Необходимые условия для минимального производства энтропии даются тогда дифференциальными уравнениями

$$\frac{dT_h(z)}{dz} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda}, \quad \frac{\partial \lambda(z)}{\partial z} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T_h} \quad (11.28)$$

и алгебраическим уравнением

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T_c} = \Delta y l_{qq}(T_h(z)) \left[2\Delta \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\lambda(z)}{F C_p(T_h(z))} \right] \frac{1}{T_c(x)^2} = 0. \quad (11.29)$$

Левая часть уравнения (11.28) сводится прямо к уравнению (11.18), тогда как правая часть является новым дифференциальным уравнением, дающим позиционную зависимость функции-множителя. Граничные условия для этих дифференциальных уравнений – это фиксированные (заданные) значения $T_{h,\text{in}}$ и $T_{h,\text{out}}$. Мы дали только данную «слабую» форму необходимого условия для $T_c(z)$ (уравнение (11.29)), потому что мы предполагаем, что холодная жидкость может иметь любую температуру в каждой позиции z . Оптимальная теория управления даёт более строгое условие, где имеются значительные ограничения по верхнему и/или нижнему значению $T_c(z)$ (ср. раздел 11.1), и хорошо подходит для работы с более сложными случаями, чем данный.

Мы решаем проблему оптимизации тем же путём, каким решали проблему

расширения в разделе 11.1. Новое дифференциальное уравнение для функции-множителя здесь не используется. Вместо этого мы решаем уравнение (11.29) для $\lambda(z)$ и вводим результат в гамильтониан, уравнение (11.27). После некоторых преобразований получаем

$$\mathcal{H} = \Delta y l_{qq}(T_h(z)) \left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right]^2 - 2 \Delta y J'_q(z) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = -\sigma(z) = \text{постоянная.} \quad (11.30)$$

Это означает, что состояние с минимальным производством энтропии и здесь характеризуется постоянным локальным производством энтропии (ЕоЕР).

Интересным представляется вопрос, даёт ли равномерное распределение термической движущей силы (ЕоF) хорошее приближение к реальному оптимуму. Два результата по равномерному распределению тривиально эквивалентны, если $l_{qq}(z)$ постоянно. Если это не имеет места, ЕоЕР даёт всегда более низкое значение общего производства энтропии, но разница пренебрежимо мала, если теплоперенос достаточно велик [135]. Это иллюстрируется упражнением 11.3.2.

Упражнение 11.3.2 Горячий поток требует охлаждения с 450 К ($T_{h,in}$) до 400 К ($T_{h,out}$). Теплообменник имеет коэффициент теплопереноса l_{qq} , равный $U T_h(z)^2$ а теплоёмкость горячего потока принята постоянной.

- а) вывести температурный профиль, термическую движущую силу, локальное и общее производство энтропии для случая ЕоЕР;
- б) повторить выводы из а) для случая ЕоF;
- в) использовать $U = 340 \text{ Вт/К} \cdot \text{м}^2$, $\Delta y = 1 \text{ м}$, $L = 10 \text{ м}$ и $F C_p = 1200 \text{ Дж/К}$. Сравнить общее производство энтропии в случаях ЕоЕР и ЕоF.

Решение:

- а) Из уравнения (11.21) следует, что для случая ЕоЕР имеем

$$\sigma_{\text{ЕоЕР}} = \Delta y U T_h(z)^2 \left(\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 \Rightarrow \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = - \sqrt{\frac{\sigma_{\text{ЕоЕР}}}{\Delta y U T_h(z)}}.$$

Вводя это уравнение в уравнение (11.18), найдём

$$\frac{1}{T_h(z)} \frac{dT_h(z)}{dz} = \frac{d \ln T_h(z)}{dz} \text{ является постоянным}$$

$$\Rightarrow T_h(z) = T_{h,in} \left(\frac{T_{h,out}}{T_{h,in}} \right)^{z/L}.$$

Затем найдём термическую движущую силу путём преобразования уравнения (11.18) и введения этого температурного профиля. Термическая движущая сила равна

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right)_{\text{ЕоЕР}} = \frac{F C_p}{\Delta y U T_h(z)^2} \frac{dT_h(z)}{dz} = \frac{F C_p}{\Delta y U L} \ln \left(\frac{T_{h,out}}{T_{h,in}} \right) \frac{1}{T_h(z)}.$$

Результирующее локальное производство энтропии составит

$$\sigma_{\text{ЕоЕР}} = \frac{1}{\Delta y U} \left[\frac{F C_p}{L} \ln \left(\frac{T_{h,\text{out}}}{T_{h,\text{in}}} \right) \right]^2,$$

а общее производство энтропии равно

$$\left(\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} \right)_{\text{ЕоЕР}} = \frac{1}{\Delta y L U} \left[F C_p \ln \left(\frac{T_{h,\text{out}}}{T_{h,\text{in}}} \right) \right]^2.$$

б) Если термическая движущая сила постоянна, находим из уравнения (11.18), что

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_h(z)^2} \frac{dT_h(z)}{dz} &\text{ является постоянным} \\ \Rightarrow \frac{1}{T_h(z)} &= \frac{1}{T_{h,\text{in}}} + \left(\frac{1}{T_{h,\text{out}}} - \frac{1}{T_{h,\text{in}}} \right) \frac{z}{L}. \end{aligned}$$

Путём преобразования уравнение (11.18) и введения этого температурного профиля, найдём термическую движущую силу

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right)_{\text{ЕоF}} = \frac{F C_p}{\Delta y U} \frac{1}{T_h(z)^2} \frac{dT_h(z)}{dz} = - \frac{F C_p}{\Delta y U L} \left(\frac{1}{T_{h,\text{out}}} - \frac{1}{T_{h,\text{in}}} \right),$$

которая означает, что локальное и общее производства энтропии составят

$$\sigma_{\text{ЕоF}} = \frac{1}{\Delta y U} \left[\frac{F C_p}{L} \left(\frac{1}{T_{h,\text{out}}} - \frac{1}{T_{h,\text{in}}} \right) \right]^2 T_h(z)^2$$

и

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} \right)_{\text{ЕоЕР}} &= \frac{1}{\Delta y U} \left[\frac{F C_p}{L} \left(\frac{1}{T_{h,\text{out}}} - \frac{1}{T_{h,\text{in}}} \right) \right]^2 \int_0^L T_h(z)^2 dz \\ &= \frac{1}{\Delta y L U} \left[F C_p \left(\frac{1}{T_{h,\text{out}}} - \frac{1}{T_{h,\text{in}}} \right) \right]^2 T_{h,\text{out}} T_{h,\text{in}} \end{aligned}$$

соответственно.

в) Если мы введём численные значения параметров, то найдём $(dS_{\text{irr}}/dt)_{\text{ЕоЕР}} = 5,8756$ Дж/К·с и $(dS_{\text{irr}}/dt)_{\text{ЕоF}} = 5,8824$ Дж/К·с. Значение ЕоF, действительно, больше, чем значение ЕоЕР, которое является реальным оптимальным решением. Разница составляет только 1%, и поэтому можно также заключить, что использование теоремы о равномерном распределении термодинамической силы ведёт к очень хорошей аппроксимации

состояния с минимальным производством энтропии. Температурные профили решений EoEP и EoF показаны на Рисунке 11.4.

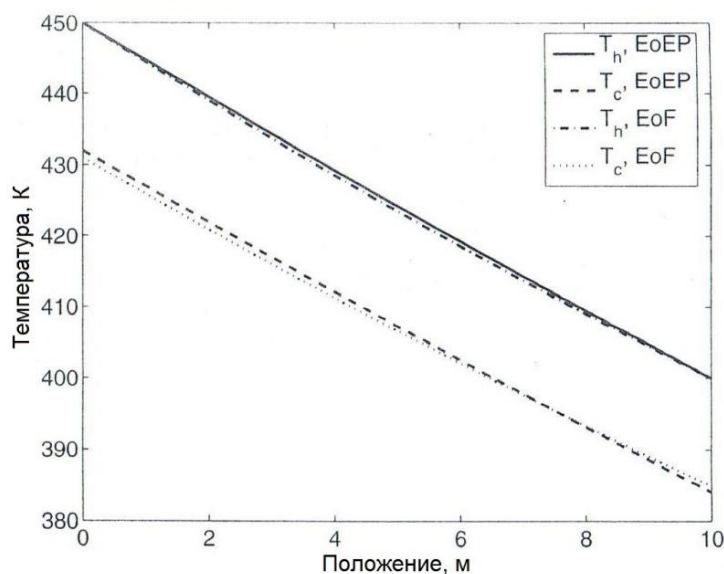


Рисунок 11.4 – Температурные профили решений EoEP и EoF в упражнении 11.3.2с.

Температурные профили горячей и холодной жидкостей приблизительно параллельны, если производство энтропии минимально (см. Рисунок 11.4). Как этого можно достичь в реальном теплообменнике? Теплоёмкость холодной жидкости является центральной переменной в этом смысле. Теплоёмкость может быть включена как переменная в задачу оптимизации и после этого являться частью среды. Полное согласие с оптимумом может быть непрактичным или неэкономичным, поэтому хорошо, чтобы была возможность сделать приблизительно оптимальными условия теплообмена.

Для простых процессов теплообмена, т.е. процессов без фазовых превращений и при малых/умеренных температурных изменениях в каждом потоке, противоточный теплообмен с правильно заданной скоростью потока на установке, вероятно, является наилучшим приближением. Для более сложных ситуаций, вероятно, потребуется серия противо- и поперечноточных теплообменников, чтобы достичь хорошей аппроксимации.

11.4 Реактор идеального вытеснения

Рассмотрим трубчатый реактор диаметром D и длиной L , как изображено на Рисунке 11.5. Реактор заполняется брикетами катализатора с диаметром D_p и плотностью (на единицу объёма реактора) ρ_B . Доля пустот в каталитической постели равна ϵ . В модели реактора идеального вытеснения профиль скорости газа является плоским, и это означает, что отсутствуют радиальные градиенты внутри реактора. Гетерогенные эффекты, обусловленные диффузией и реакцией внутри и снаружи брикетов катализатора, усредняются (псевдогомогенная модель). Транспорт в направлении z осуществляется только конвекцией. Охлаждающая/нагревающая среда с температурой $T_a(z)$ расположена снаружи стенок реактора, чтобы удалить/подвести

тепло.

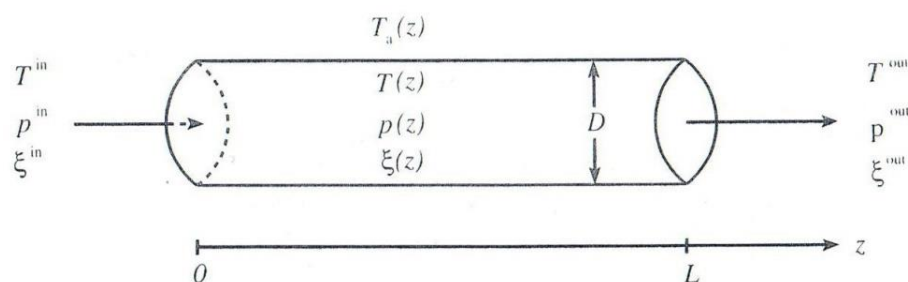


Рисунок 11.5 – Трубчатый реактор.

Мы рассматриваем смесь реагирующих газов, состоящую из n компонентов. На поверхности катализатора имеет место m реакций. Реагирующая смесь характеризуется переменными состояния: температурой $T(z)$, давлением $p(z)$ и степенью реакции $(\xi_j(z), j = 1, \dots, m)$. Переменные управляются уравнениями баланса энергии, моментов (уравнение Эргуна) и массы, см. таблицу 11.1.

Таблица 11.1 – Управляющие уравнения для стационарного состояния реактора идеального вытеснения.

Уравнение баланса для общей энергии:

$$\frac{dT}{dz} = f_T = \frac{\pi D J'_q + \Omega \rho_B \sum_j [r_j (-\Delta_r H_j)]}{\sum_i [F_i C_{p,i}]}$$

Уравнение баланса моментов (уравнение Эргуна)

$$\frac{dp}{dz} = f_p = - \left(\frac{150\mu (1 - \epsilon)^2}{D_p^2 \epsilon^3} + \frac{1,75\rho^0 v^0 (1 - \epsilon)}{D_p \epsilon^3} \right) v$$

Баланс числа молей:

$$\frac{d\xi_j}{dz} = f_{\xi_j} = \frac{\Omega \rho_B}{F_A^0} r_j \quad j = 1, \dots, m$$

Уравнение баланса для энтропии:

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = S_{out} - S_{in} - \pi D \int_0^L \frac{J'_q}{T_a} dz = \int_0^L \left[\Omega \rho_B \sum_j \left[r_j \left(-\frac{\Delta_r G_j}{T} \right) \right] + \pi D J'_q \Delta \frac{1}{T} - \Omega \frac{v}{T} \frac{dp}{dz} \right] dz$$

Мы найдём профиль температуры T_a , который минимизирует производство энтропии в реакторе для данного химического превращения. Другими словами, мы будем оценивать оптимальную стратегию реактора по охлаждению/нагреву, используя $T_a(z)$ в качестве управляющей переменной.

11.4.1 Производство энтропии

Производство энтропии в реакторе может быть найдено двумя путями. В стационарных состояниях баланс энтропии имеет три составляющих в дополнение к

производству энтропии. Энтропия подводится потоком, поступающим в реактор, $(\sum_i F_i S_i)_{in}$, и выходит из реактора, $(\sum_i F_i S_i)_{out}$. В дополнение, теплота изменяется внутри аппарата. Баланс энтропии поэтому даёт выражение

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = \left(\sum_i F_i S_i \right)_{out} - \left(\sum_i F_i S_i \right)_{in} + \Delta S_u, \quad (11.31)$$

где ΔS_u – изменение энтропии аппарата, вызванное переносом тепла наружу или внутрь. В маленьком элементе dz это изменение составит $-\pi D J'_q(z)/T_a(z) dz$, где $J'_q(z)$ – тепловой поток из аппарата к реакционному потоку в сечении z . Конечное выражение для общего производства энтропии, выведенное из баланса энтропии, будет иметь вид

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = \left(\sum_i F_i S_i \right)_{out} - \left(\sum_i F_i S_i \right)_{in} - \pi D \int_0^L \frac{J'_q(z)}{T_a(z)} dz. \quad (11.32)$$

Производство энтропии может также быть рассчитано из потоков и сил. В Главе 6 мы видели, что имеются три явления, которые производят энтропию в реакторе идеального вытеснения: реакции, транспорт тепла через стенки реактора и поток с трением (падение давления). Локальное производство энтропии (на единицу длины) получается из уравнения (6.34)

$$\sigma' = \Omega \rho_B \sum_j \left[r_j \left(-\frac{\Delta_r G_j}{T} \right) \right] + \pi D J'_q \Delta \frac{1}{T} + \Omega v \left(-\frac{1}{T} \frac{dp}{dz} \right). \quad (11.33)$$

Каждый член в уравнении (11.33) является произведением потока и сопряжённой с ним силы. Первый член является суммой всех реакций; потоком является скорость реакции, r_j , а химическая сила равна $-\Delta_r G_j/T$. Этот член подробно обсуждался в Главе 7.

Второй член обусловлен теплопереносом. Поток является тепловым потоком J'_q , а термическая сила равна $\Delta 1/T = 1/T - 1/T_a$. Последний член обусловлен потоком с трением. Поток является потоком газа со скоростью v , а сила равна $(-1/T)(dp/dz)$.

Общее производство энтропии является интегралом от величины σ по всему реактору по координате z

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = \int_0^L \sigma' dz. \quad (11.34)$$

Два выражения для общего производства энтропии, уравнения (11.32) и (11.34), эквивалентны. Проверка этого даётся в упражнении 11.4.1. Мы продолжаем использовать уравнение (11.34), потому что оно открывает возможности соединения с локальными переменными.

Можно показать, что реактор производит или потребляет работу тем же самым путём, что и теплообменник, см. Приложение А.6. Точнее, эндотермический реактор

является аппаратом, потребляющим работу, а экзотермический – производящим работу. Это означает, что минимизация производства энтропии и минимизация требуемой работы реактора – эквивалентные проблемы, если состояние реакционной смеси зафиксировано на входе и на выходе.

Упражнение 11.4.1 Показать, что уравнения (11.32) и (11.34) эквивалентны. Предположить, что реакционный поток является смесью идеальных газов.

Решение: Начальная точка определяет баланс общей энтропии, уравнение (11.32), которое мы перепишем в виде

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = \int_0^L \left(\frac{d \sum_i F_i S_i}{dz} - \pi D \frac{J'_q}{T_a} \right) dz,$$

из которого получим локальное производство энтропии в форме

$$\sigma' = \frac{d \sum_i F_i S_i}{dz} - \pi D \frac{J'_q}{T_a} = \sum_i \left[F_i \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p, F_i} \frac{dT}{dz} + F_i \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, F_i} \frac{dp}{dz} + \left(\frac{\partial F_i S_i}{\partial F_i} \right)_{T, p} \frac{dF_i}{dz} \right] - \pi D \frac{J'_q}{T_a}$$

с одной скобкой $[\]_i$ для каждого компонента. Температура, давление и скорости потоков описывают реакционную смесь. Чтобы вывести локальное производство энтропии, мы нуждаемся в управляющих уравнениях (таблица 11.1) и производных энтропии по температуре, давлению и скорости потоков. Мы используем здесь другую форму уравнения баланса числа молей:

$$\frac{dF_i}{dz} = \Omega \rho_V \sum_{j=1}^m \nu_{j,i} r_j, \quad i = 1, \dots, n.$$

Парциальная молярная энтропия компонента i для идеального газа составит:

$$S_i = S_i^\ominus - R \ln \frac{px_i}{p^\ominus}.$$

Производные для энтропии по температуре, давлению и скорости потоков равны:

$$\begin{aligned} \sum_i F_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial T} \right)_{p, F_i} &= \frac{1}{T} \sum_i [F_i C_{p,i}], \\ \sum_i F_i \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T, F_i} &= -\frac{R}{p} \sum_i F_i = -\frac{\Omega v}{T}, \\ \left(\frac{\partial \sum_i F_i S_i}{\partial x_i} \right)_{T, p} &= S_i = S_i^\ominus - R \ln \frac{px_i}{p^\ominus}. \end{aligned}$$

Введением уравнений баланса и производных для энтропии в локальное

производство энтропии получим

$$\begin{aligned}\sigma &= \pi D \frac{J'_q}{T} + \Omega \rho_B \sum_{j=1}^m \left[r_j \frac{\Delta_r H_j}{T} \right] + \Omega v \left(-\frac{1}{T} \frac{dp}{dz} \right) + \Omega \rho_B \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [v_{j,i} r_j S_i] - \pi D \frac{J'_q}{T_a} \\ &= \Omega \rho_B \sum_{j=1}^m \left[r_j \left(-\frac{\Delta_r G_j}{T} \right) \right] + \pi D J'_q \Delta \frac{1}{T} + \Omega v \left(-\frac{1}{T} \frac{dp}{dz} \right).\end{aligned}$$

Это выражение и является локальным производством энтропии, как это даётся уравнением (11.33). В последнем равенстве мы использовали соотношение $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m [v_{j,i} r_j S_i] = \sum_{j=1}^m [r_j \Delta_r S_j]$. Вывод подобен и для смеси неидеальных газов. В этом случае мы должны изменить уравнение баланса для внутренней энергии до соотношения

$$C_p \frac{dT}{dz} = \pi D J'_q + \Omega \rho_B \sum_j [r_j (-\Delta_r H_j)] - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, F_i} \frac{dp}{dz},$$

чтобы оценить изменение энтальпии, вызванное изменением давления.

11.4.2 Оптимальная теория управления и реакторы идеального вытеснения

Найдём условия, необходимые для минимального производства энтропии, используя оптимальную теорию управления, точно так же, как для случаев расширения и теплообмена (см. разделы 11.1 и 11.3). Гамильтониан для настоящей проблемы имеет вид

$$\mathcal{H} = \sigma + \lambda_T f_T + \lambda_P f_P + \sum_j [\lambda_{\xi_j} f_{\xi_j}]. \quad (11.35)$$

Гамильтониан содержит локальное производство энтропии (уравнение (11.33)) и произведения функций-множителей, λ , а также правые части уравнений сохранения в таблице 11.1. Гамильтониан не зависит исключительно от z и является, таким образом, постоянным вдоль z -координаты в состоянии минимального производства энтропии [156].

Необходимыми условиями для минимального производства энтропии являются следующие $2m + 4$ дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dz} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_T}, & \frac{d\lambda_T}{dz} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}, \\ \frac{dP}{dz} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_P}, & \frac{d\lambda_P}{dz} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p},\end{aligned} \quad (11.36)$$

$$\frac{d\xi_j}{dz} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda_{\xi_j}}, \quad \frac{d\lambda_{\xi_j}}{dz} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_j},$$

где $j = 1, \dots, m$, а также алгебраическое уравнение

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T_a} = 0 \text{ для всех } z \in [0, L]. \quad (11.37)$$

Левая колонка в уравнении (11.36) сводится к уравнениям баланса, см. таблицу 11.1.

Невозможно исключить все функции-множители из гамильтониана так, как мы это сделали в разделе 11.2 и параграфе 11.3.2. Основанием является то, что здесь меньше управляющих переменных, чем имеется термодинамических сил в системе (одна управляющая переменная и $m + 2$ сил). Это свойство проблемы имеет также следствия для справедливости результатов равнораспределения (ЕоЕР и ЕоF). Как показано в Приложении А.7, ЕоЕР и ЕоF могут быть строго проверены, только когда число контролируемых переменных равно либо больше числа термодинамических сил в системе [136]. Это означает, что ЕоЕР и ЕоF не описывают состояние системы с минимальным производством энтропии во всём реакторе. Равнораспределение, однако, может описать оптимальное состояние в частях реактора.

11.4.3 Магистраль в пространстве состояний

Необходимые условия, уравнения (11.36)–(11.37), должны быть решены численно. Для этого к дифференциальным уравнениям (11.36) ставятся граничные условия. Для фиксированного химического превращения (ξ_j , фиксируемые на входе и на выходе) оптимальное состояние зависит от температуры и давления на входе и на выходе. Путём изучения всех возможных комбинаций температур и давлений получится огромная коллекция оптимальных состояний. Коллекция становится ещё больше, когда мы изучаем эффект изменения состава на обеих границах. Мы обратим внимание на систему решений, сконцентрированных на том, что предположительно называется *магистралью в пространстве состояний* [136]. Это общее свойство состояний минимального производства энтропии в реакторах идеального вытеснения. Используем окисление SO_2 до SO_3 и пренебрежём градиентами давления. Реакция является экзотермической. Термодинамические и кинетические данные и другие параметры модели для реактора могут быть найдены в ссылке [49].

Состояние реакционной смеси в реакторе по окислению SO_2 определяется степенью реакции и температурой смеси. Рисунок 11.6, который даёт $T(z)$ как функцию $\xi(z)$, является динамической диаграммой состояния для реактора. На Рисунке 11.6 имеется несколько линий. Верхняя пунктирная линия является линией равновесия. Вдоль этой линии $\Delta_r G$ и скорость реакции обе равны нулю. Нижняя пунктирная линия – это линия максимальной скорости реакции. При любой степени превращения температура, изображаемая этой линией, соответствует максимальной скорости реакции. Далее мы отложили оптимальные решения для пятидесяти комбинаций, десяти входных температур и пяти выходных температур (серые сплошные линии). На

рисунке могут быть различимы только 10 серых линий. Решения открывают интересное свойство. Центральные части решений более или менее попадают на ту же самую линию. Эта линия простирается от входа на левой стороне до выхода на правой стороне. Отдельные решения входят и покидают эту линию при различных положениях, в зависимости от того, где находятся начальные и конечные пункты. Собрание решений на Рисунке 11.6 выглядит как магистраль с соединительными дорогами. Йоханнессен и Кьелstrup [136] приняли картину магистрали и назвали пояс, в который входят все решения, «магистралью реакций».

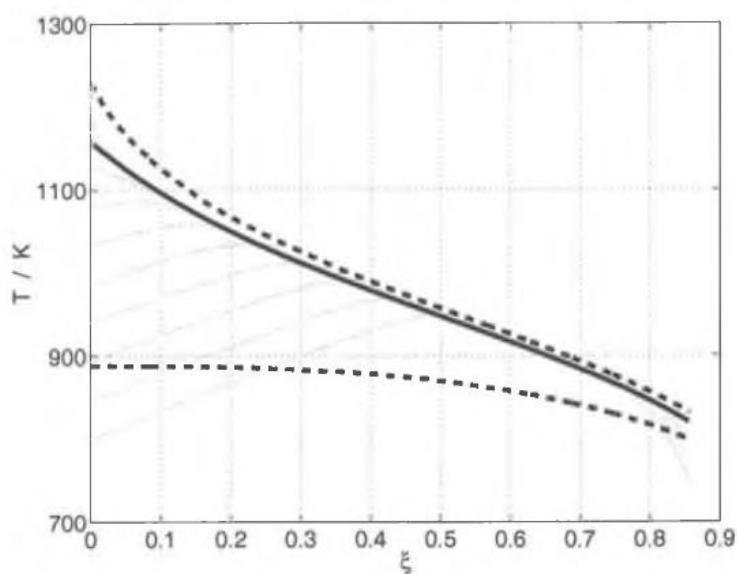


Рисунок 11.6 – Диаграмма состояния для получения минимального производства энтропии для реактора по окислению SO_2 . Напечатано с разрешения Chemical Engineering Science.

Магистраль совпадает со сплошной чёрной линией на Рисунке 11.6. Это – решение той же самой оптимизационной проблемы, когда отсутствует сопротивление теплопереносу, когда $U = \infty$. Реакция является тогда единственным процессом в реакторе, производящим энтропию, потому что здесь мы пренебрегли падением давления. Положение решения для чистой реакции в пространстве состояния и, таким образом, магистраль обусловлена интенсивностью процесса (химическим превращением на метр длины реактора). Для бесконечно длинного реактора магистраль совпадает с линией равновесия. По мере увеличения интенсивности процесса магистраль сдвигается к линии максимума скорости реакции. Магистраль на Рисунке 11.6 соответствует интенсивности процесса технической значимости. Йоханнессен и Кьелstrup [49] показали, что существует оптимальная длина реактора, которая даёт наилучший компромисс между малым производством энтропии при переносе тепла и реакциями (здесь предпочтительны длинные реакторы) и малым производством энтропии за счёт потока с трением или падения давления (здесь предпочтительны короткие реакторы).

Природа магистрали далее представлена на Рисунке 11.7. Рисунок показывает локальное производство энтропии как функцию превращения для одного решения (сплошная линия). Часть решения с приблизительно постоянным локальным

производством энтропии находится на магистрали. Вклады от реакции (пунктирная линия) и член, обусловленный теплопереносом (штрих-пунктир) также включены в процесс. Производство энтропии непостоянно в начале и в конце реактора, потому что реактор должен адаптировать определённые граничные условия. Эти части решения находятся вне магистрали. Рисунок показывает, что имеется сдвиг операционной моды, когда решение попадает на магистраль. Вплоть до этой точки производство энтропии, обусловленное реакцией, много больше, чем член, отвечающий за теплоперенос. Мы говорим в этом случае, что реактор работает в *моде реакции*. Реактор работает с малыми затратами на теплоперенос в этой области. Здесь в основном энтальпия реакции нагревает реакционную смесь, пока та не достигнет магистрали. Будучи на магистрали, член, отвечающий за теплоперенос, доминирует в производстве энтропии. Именно теплоперенос определяет решения вдоль магистрали, и мы можем сказать, что реактор работает в *моде теплопереноса*. Имеется тонкий баланс между производством тепла за счёт реакции и скоростью теплопереноса. Этот тонкий баланс препятствует достижению равновесия реакцией и поэтому существенен для химического производства на магистрали.

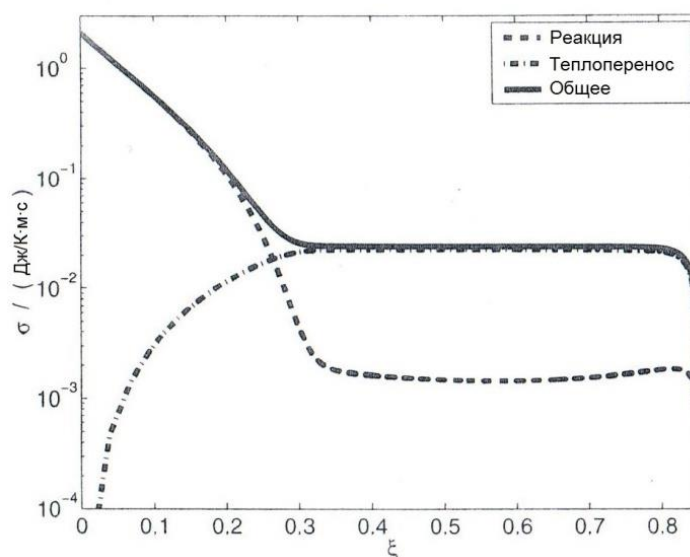


Рисунок 11.7 – Локальное производство энтропии как функция превращения для одного решения оптимизационной проблемы, когда мы пренебрегаем падением давления. Напечатано с разрешения Chemical Engineering Science (CES5877).

Имеется также магистраль в пространстве состояний, когда мы в задачу оптимизации включаем падение давления. Она существует также для других реакторов с одной или более реакциями, которые могут быть экзо- или эндотермическими. Если интенсивность процесса не слишком высока, ЕоЕР и ЕоF являются хорошими аппроксимациями для оптимальных состояний на магистрали. ЕоЕР несколько лучше, чем ЕоF. Для высокой интенсивности процесса магистраль сдвигается далеко в сторону от линии равновесия. Нелинейность в выражениях для скорости реакции тогда становится существенной, и ЕоЕР и ЕоF больше не передают состояние магистрали достаточно точно. Интенсивность процесса в типичных промышленных реакторах обычно находится в диапазоне, когда ЕоЕР и ЕоF хорошо аппроксимируют магистраль.

Интересно отметить, что магистраль может быть охарактеризована почти

постоянным производством энтропии и силами. Как показано в Приложении А.7, эти свойства были проверены в том случае, когда имеется достаточно управляющих переменных и отношения поток-сила линейны [136], [151], [152]. Но имеется более общий подход, чем этот, а именно: система подстраивается под своего рода оптимальное поведение, если ей даётся достаточно свободы делать это, и даже тогда, когда поток является нелинейной функцией силы, как, например, в химических реакторах. Ясно, что здесь имеется достаточно свободы, чтобы приспособиться к центральной части реакторов. Эти соображения суммированы в качестве гипотезы для состояния с минимальным производством энтропии в оптимально управляемой системе, как сказано Йоханнесеном и Кьелstrup [136]:

ЕоЕР, а также ЕоF являются хорошими аппроксимациями для состояния с минимальным производством энтропии в частях оптимально управляемой системы, которые имеют достаточно свободы, чтобы быть внутренне равновесными.

Концепция «достаточной свободы» нуждается в некотором объяснении. Система, в которой число управляемых переменных как минимум так же велико, как и число сил, имеет достаточно свободы во всём диапазоне внутренних равновесий при условии, что она не слишком далеко находится от равновесия. Система со слишком малым количеством управляющих переменных обычно не имеет достаточно свободы во всей системе. Граничные условия, так же, как и компромисс, который должен иметь место между диссипативными явлениями, будут ограничивать решение. Центральная часть системы является относительно более свободной от этих ограничений. Свобода является, таким образом, связанной не только с числом управляющих переменных, но также и с числом и типом ограничений в системе. Достаточность свободы определяется в каждом конкретном случае.

11.4.4 Конструкция реактора

Обсуждения в предыдущих разделах, касающиеся ЕоF, ЕоЕР и магистральных путей в пространстве состояний указывают, что решения с минимальным производством энтропии имеют некоторые общие свойства. Эти свойства могут сейчас быть использованы, чтобы создать руководство для конструирования технологического оборудования, которое ведёт к энергоэффективной работе. Мы знаем, что вклад в производство энтропии от теплопереноса часто является наибольшим источником диссипации: в химических реакторах, теплообменниках и дистилляционных колоннах. Первым шагом в стратегии по увеличению энергоэффективности в этих системах должно быть повышение эффективности теплопереноса. Это можно связать с утверждением, сделанным Лейтесом и др. [159] в их первых «заповедях»: движущая сила процесса должна всегда приближаться к нулю во всех точках реактора. Термическая движущая сила может быть уменьшена за счёт увеличения коэффициентов теплопереноса или площади поверхности. При этом возникает интересный вопрос: что можно сделать, если теплоперенос стал таким эффективным, как только возможно?

Во всех оптимальных решениях по реакторам, представленных в литературе [49], [136], [137], [138], [139], [140], оптимальные решения сначала переходят в моду реакции на входе, прежде чем перейти в моду теплопереноса в центральной части (см. Рисунок

11.7).

Для простых трубчатых реакторов длиной L следует, что близкий к адиабатическому входной участок L_1 создаёт преимущество для общего производства энтропии. Более того, следующий участок, L_2 , может быть лучшим образом охарактеризован равномерным производством энтропии и, в некоторых случаях, также равномерным распределением сил. Другими словами, нахождение оптимального решения для системы переходит в процедуру, где рассматривается схема с отдельными блоками, подобно той, которая приведена на Рисунке 11.8 [140], [158]. Реакционная часть системы состоит из двух блоков: адиабатического предварительного реактора и трубчатого реактора с теплопереносом. Чтобы завершить системный анализ, перед адиабатическим реактором добавлен теплообменник, как показано на схеме 1. Эта система сейчас может быть использована для оценки компромисса между вкладами в производство энтропии, включая вклад в производство энтропии из теплообменника на входе в реакторную систему.

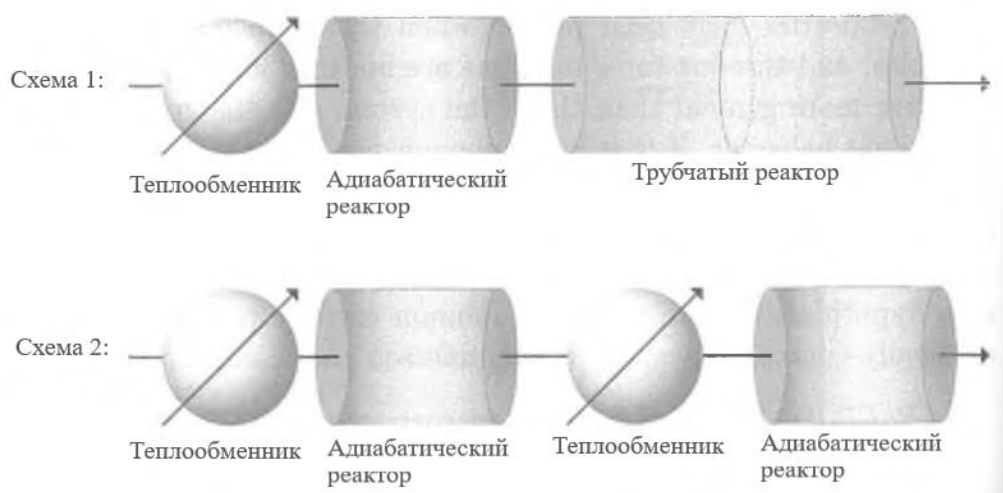


Рисунок 11.8 – Конфигурации процессов для энергоэффективных конструкций реактора в соответствии с Вильгельмсенем и др. [158]. Перепечатано с разрешения Королевского химического общества.

Цель теплообменника (первая позиция в схеме 1) заключается в том, чтобы привести реакционную смесь к оптимальной исходной температуре. Цель адиабатического реактора (следующий блок) – работать в химическом реакторе в режиме реакции. Будет ли выгодно с точки зрения производства энтропии использовать схему 1 с реактором в режиме теплопереноса или перейти к более дискретным блокам, как показано на схеме 2 на Рисунке 11.8, зависит от относительных значений коэффициентов теплопереноса. Если коэффициенты теплопереноса через стенку трубы реактора очень малы, лучше использовать специальные теплообменники для теплопереноса. В этом случае будет выгодно разделить работу в режиме теплообмена (за которую отвечает трубчатый реактор на схеме 1) на отдельные блоки из одной или нескольких стадий адиабатического реактора с промежуточным нагревом/охлаждением, как показано на схеме 2 на Рисунке 11.8. Две или более пары теплообменник-адиабатический реактор могут быть экономически, а также энергетически эффективными. Это показывает, что комплексная проблема оптимального управления

может быть уменьшена, если не исключена, и что процесс поиска конструкции энергоэффективного реактора может быть существенно упрощён. Например, де Кёйер и др. [160] нашли оптимальный путь, основанный на втором законе, для четырёхступенчатого SO_2 конвертора с промежуточными охладителями.

11.5 Дистилляционные колонны

Смеси химикатов часто разделяются дистилляцией. Дистилляция требует добавления и отвода тепла. Это связано с большим производством энтропии. Дистилляционные колонны являются поэтому целью оптимизации.

Схема тарелок в дистилляционной колонне показана на Рисунке 11.9. Колонна имеет N тарелок, которые приводят поднимающийся поток пара в тесный контакт с опускающимся потоком жидкости. Питающий поток, F , разделяется на две фракции с различными температурами кипения и составами. Низкокипящая фракция называется дистиллятом, D . Она поднимается в верхнюю часть колонны. Высококипящая фракция получается как поток, идущий вниз, B . В обычной колонне теплота добавляется в ребойлер и удаляется конденсором, Q_{N+1} и Q_0 на Рисунке 11.9. Теплота не добавляется на тарелки: это означает, что значения от Q_1 до Q_N на Рисунке 11.9 равны нулю. Это – *адиабатическая* колонна.

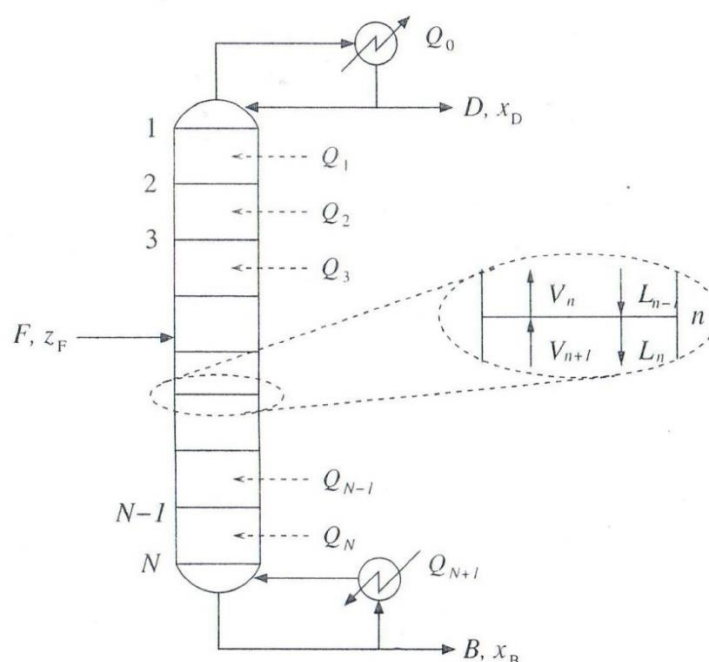


Рисунок 11.9 – Тарельчатая дистилляционная колонна с теплообменом на всех тарелках. Q_1, \dots, Q_N равны нулю в адиабатической колонне. Все Q , в общем, не равны нулю в диабатической колонне.

В *диабатической* колонне тепло также может быть добавлено/отведено за счёт теплообменников, установленных на каждой тарелке (см. Рисунок 11.9). Мы увидим, что диабатические колонны имеют лучшую термодинамическую эффективность, чем адиабатические [141], [161], [162], [163]. Общая аппаратура становится более

усложнённой, но имеются указания на то, что адиабатическая дистилляция может быть экономически более привлекательной [150], [164].

Мы изучим бинарную дистилляцию и используем стандартную модель дистилляционной колонны [165]. Управляющие уравнения даются в таблице 11.2 [146]. Таблица даёт общий мольный баланс, мольный баланс для лёгкого компонента и уравнение баланса для внутренней энергии по каждой тарелке. В модели делаются два главных допущения:

- общее давление постоянно по всей колонне;
- жидкость и паровая фаза, которые покидают тарелку, см. маленькую рамку на Рисунке 11.9, находятся в равновесии друг с другом при температуре тарелки, T_n .

11.5.1 Производство энтропии

Производство энтропии в колонне имеет отдельные составляющие для каждой из тарелок. На тарелке с номером n имеется транспорт тепла и массы между жидкой и паровой фазами. Модель не содержит деталей этих процессов, и мы найдём производство энтропии, связанное с переносом тепла и массы, через фазовую границу, из уравнения баланса энтропии только в виде

$$\left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)_{col,n} = V_n S_n^V + L_n S_n^L - V_{n+1} S_{n+1}^V - L_{n-1} S_{n-1}^L - \frac{Q_n}{T_n}. \quad (11.38)$$

Первые четыре члена в правой части представляют энтропию, вносимую и выносимую с потоком, входящим на тарелку n и покидающим её. Последний член связан с теплообменом в теплообменнике.

Имеются также вклады в производство энтропии от теплообменников. Мы используем среднюю силу при теплопередаче, X_n , как описано в таблице 11.2.

Таблица 11.2 – Управляющие уравнения для стационарного состояния бинарной тарельчатой дистилляции.

Общий мольный баланс:

$$V_{n+1} - L_n = \begin{cases} D, & n \in [1, N_F - 2], \\ D - (1 - q)F, & n = N_F - 1, \\ D - F, & n \in [N_F, N + 1], \end{cases}$$

Мольный баланс для лёгкого компонента:

$$V_{n+1}y_{n+1} - L_nx_n = \begin{cases} D_{xD}, & n \in [0, N_F - 2], \\ D_{xD} - (1 - q)F_{zF}, & n = N_F - 1, \\ D_{xD} - F_{zF}, & n \in [N_F, N + 1], \end{cases}$$

Уравнение баланса для внутренней энергии:

$$Q_n = V_n H_n^V + L_n H_n^L - V_{n+1} H_{n+1}^V - L_{n+1} H_{n+1}^L - \kappa,$$

$$\text{где } \kappa = \begin{cases} (1 - q) F H_F^V, & n = N_F - 1, \\ q F H_F^L, & n = N_F, \\ 0, & \text{другое.} \end{cases}$$

Средняя сила для теплообмена:

$$X_n = (\delta / \lambda_n T_n^2) (Q_n / A_n)$$

Уравнение баланса для энтропии:

$$\frac{dS_{irr}}{dt} = B S^B + D S^D - F S^F + \sum_{n=0}^{N+1} \left(-\frac{Q_n}{T_n} + Q_n X_n \right)$$

Вклад теплообменника для тарелки n поэтому составит [143], [166].

$$\left(\frac{dS_{irr}}{dt} \right)_{hx,n} = Q_n X_n. \quad (11.39)$$

Производство энтропии на тарелке n определяется суммой в уравнениях (11.38) и (11.39). Мы хотим минимизировать общее производство энтропии в колонне, которое можно найти суммированием по всем тарелкам, включая конденсор ($n = 0$) и ребойлер ($n = N + 1$).

В следующем разделе мы покажем, что состояние с минимальным производством энтропии при дистилляции согласуется с гипотезой о состоянии минимального производства энтропии, которая была предположена на основе результатов реактора (см. раздел 11.4.3). Чтобы это объяснить, мы разделим дистилляционную колонну на пять частей: конденсор, ребойлер, тарелки, где питание смешивается с внутренними потоками¹, тарелки в секции реактификации (выше тарелок смешения) и тарелки в секции очистки (ниже тарелок смешения). Каждая часть имеет отдельный вклад в общее

¹ Тарелки, на которых питание смешивается с внутренними потоками, зависят от того, является ли питающая среда жидкостью ($n = N_F$), паром ($n = N_F - 1$) или смесью обоих ($n = N_F$ и $N_F - 1$) (см. уравнения в таблице 11.2).

производство энтропии.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right) &= \left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)^{\text{Конденс.}} + \left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)^{\text{Ребойл.}} + \left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)^{\text{Смеш.}} \\ &+ \sum_{N_{\text{Ректификатор}}} \left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)_n + \sum_{N_{\text{Стриппер}}} \left(\frac{dS_{irr}}{dt}\right)_n. \end{aligned} \quad (11.40)$$

Более того, пять частей системы будут, как правило, иметь различные задачи или интенсивности процессов. Например, в численном примере, представленном в следующем разделе, секция очистки должна выполнять более требовательное разделение, чем секция ректификации. Секция очистки поэтому характеризуется бóльшим вкладом в общее производство энтропии, чем секция ректификации, как для адиабатической сравнительной колонны, так и для оптимизированных диабатических колонн.

11.5.2 Состояние минимального производства энтропии

Мы хотим знать свойства диабатической колонны с минимальным производством энтропии, особенно то, как это соотносится с результатами для реакторов и гипотезой о состоянии минимального производства энтропии, описанной в разделе 11.4.3. Задача оптимизации заключается в том, чтобы найти, как производство энтропии может быть минимизировано за счёт распределения тепловых/охлаждающих ёмкостей по колонне другим образом, чем это делается в адиабатической колонне. Точнее, мы хотим найти оптимальное распределение условий теплообмена и теплопереноса по каждой тарелке, Q_n и A_n для $n = 0, 1, \dots, N + 1$, когда фиксированы температуры/составы питающего вещества, дистиллята и потоков на подине, а также общие области теплопереноса, A_{total} . Здесь мы предполагаем, что блоки для нагрева/охлаждения в теплообменниках могут иметь любую температуру.

В качестве примера рассмотрим разделение эквимольной смеси воды и этанола. Проблема оптимизации может быть решена только численно. Техника численного расчёта обсуждается в [139]. Мы сравним оптимальную диабатическую колонну с адиабатической колонной сравнения и *диабатической колонной EoEP* [147]. Диабатическая колонна EoEP – это диабатическая тарельчатая колонна, где вводятся дополнительные ограничения для минимизации производства энтропии; производство энтропии побуждается быть одинаковым на всех тарелках внутри секции колонны. Мы не делаем так, чтобы производство энтропии было одинаковым на тарелках в секции очистки, как и на тарелках в секции ректификации. Причина заключается в том, что граничные условия и число тарелок в двух секциях диктуют различную интенсивность процессов (задач) в двух секциях. Более высокая интенсивность процесса в одной секции должна быть отражена в большем оптимальном значении для постоянного производства энтропии на тарелках в этой секции. Конденсор ($n = 0$), ребойлер ($n = N + 1$) и тарелки, где поток питания смешивается с внутренними потоками колонны, не являются частями секций очистки или ректификации. Следовательно, производство энтропии на тарелках в этих частях не ограничивается одним из значений в двух секциях.

Теплообмен и область теплообмена в этих частях системы оптимизируются совместно со значениями производства энтропии на тарелках в секциях очистки и ректификации.

Гипотеза состояния с минимальным производством энтропии (см. раздел 11.4.3) предсказывает сейчас, что колонна ЕоЕР является *хорошей аппроксимацией для должного оптимума, когда имеется достаточно свободы*. Имеется много путей, чтобы обеспечить эту свободу в адиабатической дистилляционной колонне. В этом примере мы обсудим влияние изменений общей площади теплопереноса и числа тарелок. Система наиболее легко приспосабливается, когда площади тарелок и их число велики. Свобода уменьшается по мере уменьшения обоих значений. Гипотеза поэтому предполагает, что ЕоЕР приближается к оптимальному для большой площади теплопереноса и/или большого числа тарелок.

Влияние изменения числа тарелок и общей площади теплопереноса на общее производство энтропии в адиабатической, оптимальной и ЕоЕР колоннах показано на Рисунках 11.10 и 11.11 соответственно. Рисунки показывают, как и ожидалось, что общее производство энтропии увеличивается, когда уменьшается число тарелок и/или общая площадь теплопереноса. Адиабатическая колонна имеет наивысшее производство энтропии, а оптимальная колонна – самое низкое производство энтропии. Колонна ЕоЕР имеет приблизительно такое же производство энтропии, что и оптимальная колонна, за исключением малых площадей теплопереноса. Для малых площадей теплопереноса производство энтропии в колонне ЕоЕР существенно выше, чем производство энтропии в оптимальной колонне. Согласие между оптимальной и ЕоЕР колоннами становится всё лучше и лучше по мере увеличения числа тарелок и/или общей площади теплопереноса.

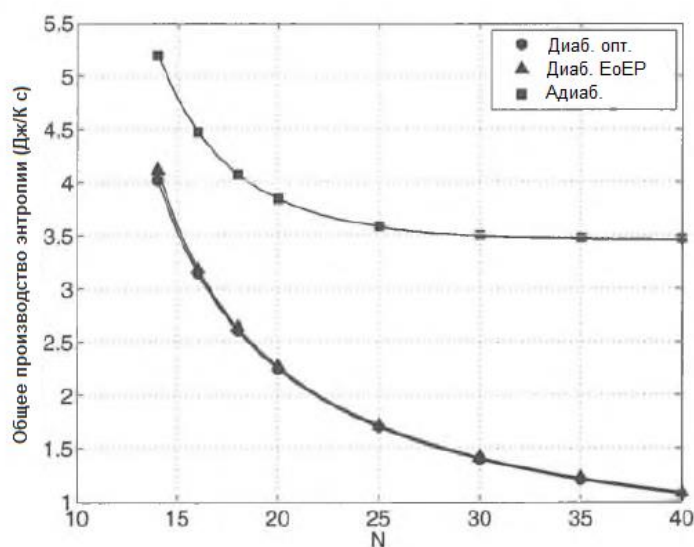


Рисунок 11.10 – Общее производство энтропии в зависимости от числа тарелок, когда общая площадь поверхности теплопереноса составляет 20 м².

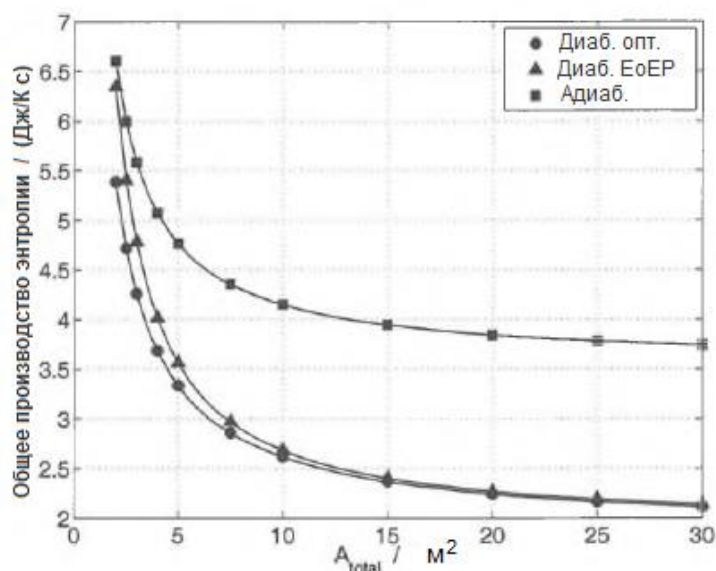


Рисунок 11.11 – Общее производство энтропии в зависимости от общей площади теплопереноса при 20 тарелках.

Характеристики адиабатической, оптимальной и ЕоЕР колонн представлены на Рисунок 11.12-11.15. На всех рисунках тарелка 0 – это конденсор, а тарелка 21 – ребойлер. Рисунки 11.12 и 11.13 представляют характеристики колонны А. Это колонна с 20 тарелками и площадью теплообмена 20 м². Для этой колонны общее производство энтропии оптимальной и ЕоЕР колонн приблизительно одинаково (см. Рисунок 11.11).

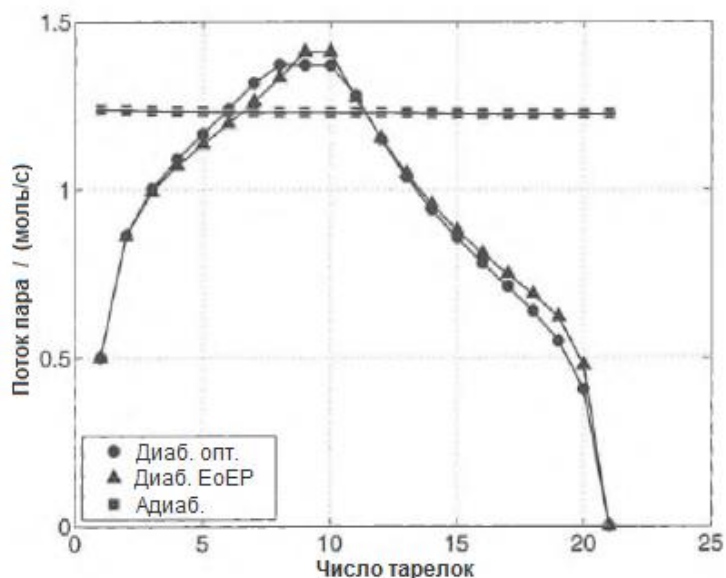


Рисунок 11.12 – Поток пара на каждой тарелке в колонне А ($N = 20$ тарелок, площадь теплопереноса – 20 м²).

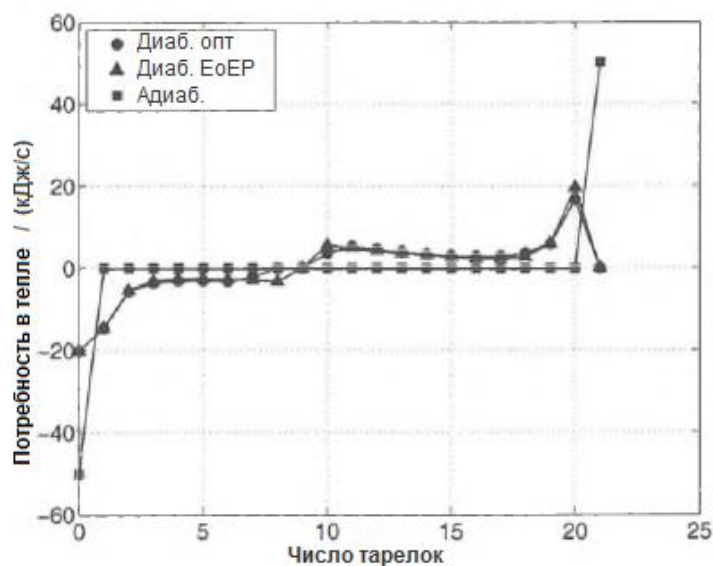


Рисунок 11.13 – Потребность в тепле на каждой тарелке в колонне А ($N = 20$ тарелок, площадь теплопереноса – 20 м^2).

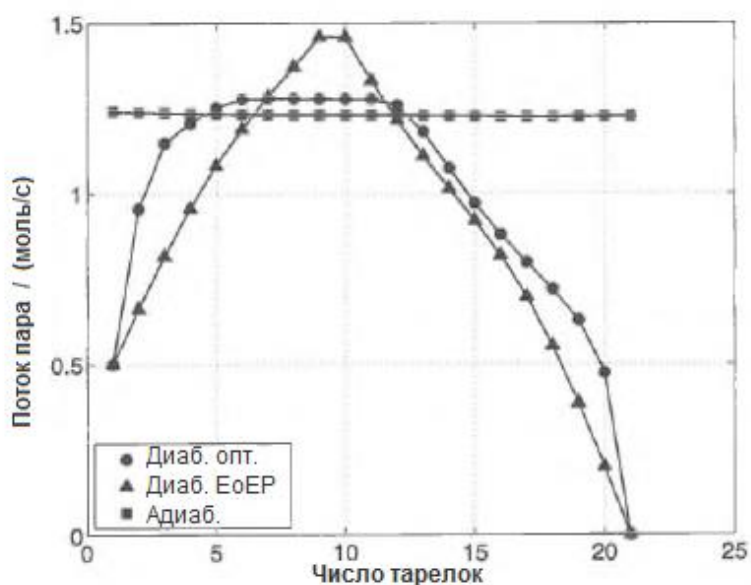


Рисунок 11.14 – Поток пара на каждой тарелке в колонне В ($N = 20$ тарелок, площадь теплопереноса – 2 м^2).

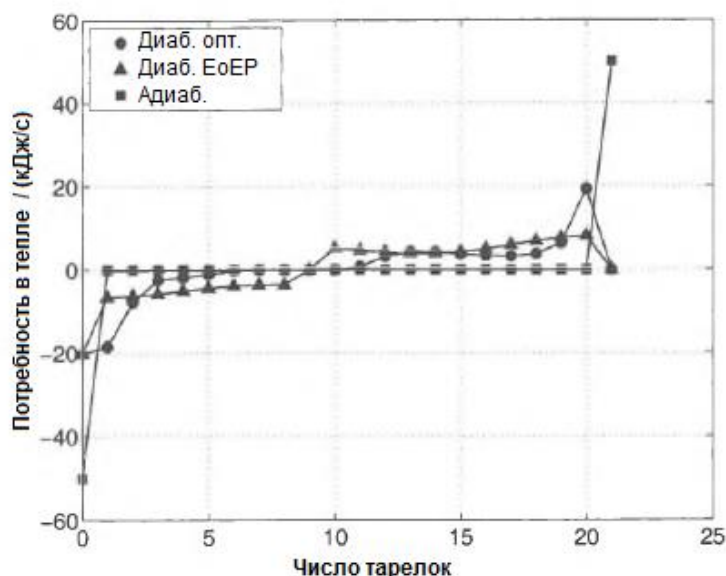


Рисунок 11.15 – Потребность в тепле на каждой тарелке в колонне В ($N = 20$ тарелок, площадь теплопереноса – 2 м^2).

Потоки пара и потребность в тепле на каждой тарелке в колонне А показаны соответственно на Рисунках 11.12 и 11.13. Характеристики адиабатической и оптимальной колонн обсуждаются в [143], [139], [144], [145]. Здесь важным моментом является то, что согласие между оптимальной и ЕоЕР колоннами оказывается очень хорошим. Поток пара на каждой тарелке в колонне ЕоЕР сдвинут слегка вниз в секции ректификации и слегка вверх в секции очистки по сравнению с оптимальной колонной, но различия не являются существенными. Различия в потребном тепле едва заметны, за исключением тарелок 8 и 20.

Рисунки 11.14 и 11.15 представляют характеристики колонны В. Колонна имеет 20 тарелок и общую площадь теплопереноса 2 м^2 . Для этой колонны общее производство энтропии для оптимальной и ЕоЕР колонн существенно различны (см. Рисунок 11.11).

Профили оптимальной колонны В и колонны В ЕоЕР, таким образом, также существенно различаются. Это показано на Рисунках 11.14 и 11.15. Рисунок 11.14 показывает, что поток пара оказывается слишком маленьким, чтобы быть оптимальным в большей части колонны ЕоЕР, за исключением случая, близкого к питающей тарелке ($n = 9$), где он оказывается очень большим. Потребность в тепле по каждой тарелке в колонне ЕоЕР выше, чем в оптимальной колонне, особенно в секции ректификации (см. Рисунок 11.15).

Результаты на Рисунках 11.10-11.15 показывают, что колонна ЕоЕР находится в хорошем приближении к оптимальной колонне, за исключением случая, когда площадь теплопереноса оказывается очень маленькой (высокая интенсивность процесса). Более того, колонна ЕоЕР приближается к оптимальной колонне лучше всего для длинных колонн с большой площадью теплопереноса. Эти результаты подтверждают гипотезу, представленную в разделе 11.4.3 для состояния с минимальным производством энтропии [49]. Используя колонну А и колонну В в качестве примеров, видим, что имеется достаточная свобода, чтобы производить регулировку в колонне А, но не в колонне В. Тот факт, что общая площадь теплопереноса в колонне В составляет только одну десятую от таковой для колонны А, ограничивает свободу системы к регулировке.

11.5.3 Конструкция колонны

Имеются два главных инженерных подхода для того, чтобы сделать дистилляционную колонну полностью адиабатической. В первом подходе потоки пара и жидкости меняются по мере движения через колонну. Это очень важный подход для динамики жидкости в колонне. Чтобы это обеспечить, колонна может быть спроектирована с изменяющимся диаметром сверху донизу [167], [168]. Диаметр должен быть приблизительно пропорционален потоку пара при работе с низкими давлениями. Такая колонна может быть дорогой в комбинации со стоимостью дополнительных насосов, дополнительных теплообменников с трубами и т.д. Альтернатива была предложена Олуичем с сотрудниками [169], [170]; диаметр остается постоянным, тогда как внутренняя площадь меняется. В дистилляционной колонне, которая заполнена кусковым материалом вместо тарелок, различные потоки пара и жидкости могут быть совмещены с соответствующим выбором насыпного материала. Плотную упаковку с малой производительностью по газу следует использовать близко к верху и низу колонны, тогда как более плотная упаковка с большей производительностью по газу должна быть использована в середине колонны. Между секциями упаковки имеются приборы для сбора и перераспределения жидкости.

Вторым важным обстоятельством является диапазон температур, необходимых для установок. В оптимизационном подходе предполагалось, что на заводе имеется в наличии оборудование для всех температур. На самом же деле этого не случается. Ограниченное число существующих установок означает, что нужно полностью аппроксимировать адиабатическую колонну. Одна из возможностей заключается в том, чтобы использовать единственную горячую жидкость, циркуляцию последовательно от одной тарелки до следующей, расположенной ниже питающей тарелки, и единственную охлаждающую жидкость, циркулирующую последовательно выше питающей тарелки [171]. Проблема динамики жидкости уже была упомянута.

Одно из наблюдений для адиабатической колонны заключается в том, что наиболее важные теплообменники располагаются по двум торцам колонны, особенно когда колонна слишком высокая [146]. Практическая альтернатива заключается в установке теплообменников у тарелок 1 и N . Гидродинамика при этом не пострадает слишком сильно и дополнительные капитальные затраты в этом случае будут, вероятно, разумными. Дальнейшие улучшения могут быть достигнуты путём объединения двух теплообменников, так что тепло, добавляемое на тарелку N , берётся с тарелки 1. Это может быть сделано путём установки тепловых насосов [172] или за счёт подъёма давления в ректификационной секции (выше питающей тарелки), чтобы сдвинуть здесь фазовое равновесие к более высоким температурам [173]. Последняя альтернатива используется в современных технологиях для разделения воздуха [174].

Подводя итог, отметим, что существует много путей конструирования совершенной адиабатической колонны. Все эти пути имеют общие характеристики. Энергоэффективная дистилляционная колонна позволяет осуществлять теплообмен вдоль колонны, характеризующейся распределением имеющихся площадей теплопереноса. Теплота может быть передана с помощью горячих/охлаждающих сред или путём прямого взаимодействия с другими колоннами, поставляющими

соответствующие тепло или холод.

11.6 Заключительные замечания

В этой главе мы сначала объяснили такие концепции, как работа, идеальная работа и потерянная работа, а также их связь с производством энтропии. Мы также объяснили, когда различные оптимизационные проблемы, такие, как выход максимальной работы и минимальное производство энтропии, являются эквивалентными.

Оптимальная теория управления была введена, чтобы решить проблемы минимизации производства энтропии, используя локальное описание производства энтропии. Эта надёжная схема была использована, чтобы обнаружить свойства состояния с минимальным производством энтропии. В частности, эта теория даёт оптимальные временные траектории процессов в ёмкости и оптимальные условия для процессов в стационарном состоянии. В то время как оптимизации параметров являются стержнем деятельности производственных инженеров, функциональные оптимизации являются относительно новыми для практического применения и на время написания данной книги до сих пор ещё не используются во многих промышленных сферах.

Мы вывели теорему равномерного распределения производства энтропии для простых процессов: изотермического расширения и теплообмена.

Затем мы изучили модели реальных производственных объектов. Мы увидели, что результаты равномерного распределения для простых случаев изотермического расширения и теплообмена неприменимы ко всему реактору или дистилляционной колонне. Но имеются части этих систем, которые имеют приблизительно постоянное локальное производство энтропии и/или термодинамических сил, когда система находится в состоянии минимального производства энтропии. Гипотеза для состояния минимального производства энтропии в оптимально управляемой системе объясняет, что мы можем ожидать такого поведения в системе или части системы, если имеется достаточно свободы. Жёсткие ограничения ведут, однако, к отклонению от принципа равномерного распределения.

Мы представили магистраль в пространстве состояний для химических реакторов с минимальным производством энтропии. Это путь в пространстве состояний реактора, который загружен решениями оптимизационных проблем точно так же, как и реальная магистраль перегружена машинами. Магистраль существует также для дистилляционных колонн.

Из оптимизации результатов мы вывели систему рекомендаций или энергоэффективных операций технологических блоков. Должны быть найдены процедуры, чтобы сконструировать весь завод, а не только одну производственную единицу. Высказано предположение, что управление процессом может вытекать из положений неравновесной термодинамики [40]. Управление процессом может быть использовано, чтобы держать системы на пути с минимальным производством энтропии.

Приложение А

А.1 Уравнения сохранения для массы, заряда, момента и энергии

Чтобы найти производство энтропии в терминах сопряжённых потоков и сил, в уравнении Гиббса в этой книге используются уравнения баланса, ср. Главы 3 и 6 и (А.39), см. ниже. Целью настоящей главы является дать уравнения баланса в форме, которая может быть использована в уравнении Гиббса. Уравнения баланса имеют общую форму

$$\text{Накопление} = \text{вход} - \text{выход} + \text{производство.} \quad (\text{А.1})$$

Сравним (А.1) с уравнениями (3.1) и (3.2)! Главными уравнениями баланса являются законы сохранения массы, общей энергии и момента. Эти законы имеют член, называемый нулевым производством. Когда формулируется уравнение баланса для несохраняющихся свойств, таких, как масса компонента, внутренняя энергия или энтропия, уравнение (А.1) имеет член ненулевого производства, который может быть положительным или отрицательным, за исключением производства энтропии, которое всегда положительно или равно нулю. Изменения момента лучше всего описываются, когда плотности вещества даются в единицах кг/м^3 , тогда как химические и электрохимические реакции лучше всего описываются, когда мы используем единицы моль/м^3 . Поэтому в уравнениях баланса часто требуется соотношение между двумя видами единиц.

Уравнения баланса для массы и внутренней энергии могут быть использованы непосредственно в уравнении Гиббса. Баланс моментов, однако, влияет на общую энергию и входит в уравнение Гиббса через уравнение баланса внутренней энергии. Мы начнём с формулировки баланса масс в интегральной форме и продолжим, чтобы найти соответствующую дифференциальную форму. Мы рассматриваем только гомогенную систему без релятивистских и радиационных эффектов. Мы не рассматриваем комплексные жидкости, в которых имеется эластичный вклад в тензор давления. Мы будем иметь дело с системами, вышедшими из механического равновесия и включающими влияние электрических полей, необходимых для описания электрохимических систем в полях потоков, даже если это не освещено в данной книге. Кьелstrup и Бедо описали гетерогенные системы [31] в состоянии механического равновесия.

А.1.1 Сохранение массы

Общий баланс масс складывается из баланса компонентов. Уравнение баланса для масс плотностью ρ_i компонента i в независимом от времени объёме имеет вид¹

¹ В этом приложении мы будем обозначать векторы жирными буквами, например, скорость \mathbf{v} . Внутреннее произведение $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum a_\alpha b_\alpha$, где α равняется x, y, z , ведёт к скаляру. Аналогично, $\nabla \cdot \mathbf{a}$ является дивергенцией векторного поля \mathbf{a} (и, таким образом, является скаляром).

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_i dV = - \int_A \rho_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{n}_A dA + \int_V v_i M_i r dV, \quad (\text{A.2})$$

где r – скорость реакции (моль/(м³с)), M_i – молярная масса в кг/моль и v_i – стехиометрический коэффициент. Далее \mathbf{v}_i – это скорость компонента i . Левая часть уравнения (A.2) представляет собой накопление массы компонента i в объеме V . Первый член в правой части уравнения отвечает за чистый поток компонента через поверхность A . Вектор \mathbf{n}_A в уравнении (A.2) является нормалью к поверхности. Он имеет единичную длину, ортогонален к поверхности и направлен наружу. Массоперенос через поверхность получается с использованием произведения (или скалярного произведения) вектора скорости с нормалью. Второй член в правой части уравнения отвечает за чистое производство компонента в реакции. Мы ограничимся одной реакцией. Если имеется множество независимых реакций, то суммируем по этим реакциям. Применяв теорему дивергенции Гаусса $\int_A \mathbf{F} \cdot \mathbf{n}_A dA = \int_V \nabla \cdot \mathbf{F} dV$ к поверхностному интегралу в уравнении (A.2), используя тот факт, что это уравнение справедливо для произвольного выбора объема, мы найдём уравнение баланса для i в дифференциальной форме

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho_i \mathbf{v}_i + v_i M_i r. \quad (\text{A.3})$$

Это уравнение часто рассматривают как уравнение непрерывности. После суммирования уравнения (A.3) по всем компонентам n , мы получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}), \quad (\text{A.4})$$

где общая плотность массы смеси даётся уравнением

$$\rho \equiv \sum_{i=1}^n \rho_i. \quad (\text{A.5})$$

Барицентрическая скорость \mathbf{v} (скорость центра масс) составляет

$$\mathbf{v} \equiv \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^n w_i \mathbf{v}_i. \quad (\text{A.6})$$

Здесь $w_i \equiv \rho_i / \rho$ обозначает массовую долю компонента i . Чтобы получить уравнение (A.4), мы использовали тот факт, что в реакции сохранена общая масса:

$$\sum_{i=1}^n v_i M_i = 0. \quad (\text{A.7})$$

Уравнение (A.4) выражает закон сохранения общей массы. Для плотности

компонента $c_i \equiv \rho_i/M_i$ (моль/м³) уравнение баланса, эквивалентное уравнению (A.3), имеет вид:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (c_i \mathbf{v}_i) + v_i r. \quad (\text{A.8})$$

Суммируя уравнение (A.8) по всем компонентам, имеем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (c \mathbf{v}_{mol}) + r \sum_{i=1}^n v_i \quad (\text{A.9})$$

для общей молярной плотности смеси

$$c \equiv \sum_{i=1}^n c_i. \quad (\text{A.10})$$

Средняя молярная скорость определяется как

$$\mathbf{v}_{mol} \equiv \frac{1}{c} \sum_{i=1}^n c_i \mathbf{v}_i = \sum_{i=1}^n x_i \mathbf{v}_i. \quad (\text{A.11})$$

Здесь $x_i \equiv c_i/c$ – молярная доля компонента. Только уравнение (A.4) для общей плотности массы является законом сохранения. Ни одно из других уравнений законом сохранения не является. Они все удовлетворяют уравнениям баланса с членом, связанным с производством. Последний член $r \sum v_i$ в уравнении (A.9), к примеру, является производством молей в реакции. Уравнение (A.9) будет использовано ниже в уравнении (A.39).

A.1.2 Сохранение момента

Уравнение баланса моментов имеет вид²

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) + \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{f}_i. \quad (\text{A.12})$$

Это уравнение также называется уравнением движения. Первый член правой части уравнения равен минус дивергенции конвективного потока моментов. Дальнейшее ускорение среды связано либо с тензором давления \mathbf{P} , либо с внешними силами \mathbf{f}_i (в

² В данном приложении мы указываем тензоры заглавными жирными буквами, например, тензор давления \mathbf{P} . Произведение \mathbf{ab} двух векторов с компонентами вектора a_α и b_β ведёт к тензору с компонентами тензора $a_\alpha b_\beta$. $\nabla \mathbf{a}$ – это градиент вектора (и, таким образом, тензор второго ранга). Внутреннее произведение двух тензоров $\mathbf{A} : \mathbf{B} = \sum \sum A_{\alpha\beta} B_{\beta\alpha}$ обозначено двумя точками и даёт скаляр.

единицах Н/кг), действующих на компонент i . Тензор давления для изотропных жидкостей может быть разложен на статическое давление ρ и сдвиговый вклад \mathbb{P} , т.е.

$$\mathbf{P} = \rho \mathbf{1} + \mathbb{P}, \quad (\text{A.13})$$

где $\mathbf{1}$ – это единица матрицы. Уравнение баланса моментов приобретает форму

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbb{P}) - \nabla p + \sum_{i=1}^n \rho_i \mathbf{f}_i. \quad (\text{A.14})$$

Мы не рассматриваем комплексные жидкости, в которых имеется эластичный вклад в тензор давления. Наиболее общие силы \mathbf{f}_i в уравнении (A.14) – это силы, обусловленные гравитационным или электрическим полями. Гравитационное поле является консервативным, что даёт уравнением

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{g} = g(0, 0, 1) = -\nabla \psi_{grav} = -\nabla gz. \quad (\text{A.15})$$

Мы предполагаем, что гравитационное ускорение \mathbf{g} будет постоянным и направленным по оси z . Путём подстановки уравнения (A.15) в (A.14), уравнение движения приобретает вид:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbb{P}) - \nabla p + \rho \mathbf{g} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbb{P}) - \nabla p - \rho \nabla \psi_{grav}. \quad (\text{A.16})$$

Электрическая сила, действующая на компонент i , в отсутствие магнитного поля составит

$$\mathbf{f}_i = q_i \mathbf{E} = -q_i \nabla \psi, \quad (\text{A.17})$$

где q_i – заряд иона i на единицу массы, а ψ – потенциал Максвелла. Общий заряд на единицу массы, q , равен

$$\rho q = \sum_{i=1}^n \rho_i q_i. \quad (\text{A.18})$$

Путём подстановки (A.17) и (A.18) в уравнение (A.14) уравнение движения приобретает вид:

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbb{P}) - \nabla p + \rho z \mathbf{E} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbb{P}) - \nabla p - \rho q \nabla \psi. \quad (\text{A.19})$$

В этом уравнении нет магнитного вклада, если магнитное поле равно нулю. Более детальное обсуждение приведено де Гротом и Мазуром [12], глава VIII. Большинство систем приобретают электронейтральное состояние очень быстро, за несколько

наносекунд. Уравнение движения в этом случае не содержит электрическую силу ($q = 0$), и последний член в уравнении (A.19) пропадает. В этой книге мы рассматривали именно такие системы. Поэтому далее можно описывать локальное термодинамическое состояние плотностями нейтральных компонентов. Например, для полного описания раствора электролита достаточно знать концентрации солей. Концентрации ионов могут все быть даны в терминах концентрации солей. Градиент электрического потенциала $\nabla\phi$ движет электрический поток с помощью электродов системы (производство энтропии в Главе 3 содержит член $-(\mathbf{j} \cdot \nabla\phi)/T$). Электролит несёт электрический ток в том случае, когда имеется относительное движение заряженных компонентов (см., например, Кьелstrup и Бедо [31], главы 10 и 17).

$$\frac{\mathbf{j}}{F} = \sum_i z_i \mathbf{J}_i, \quad (\text{A.20})$$

где сумма определяет суммирование по ионным потокам. Число зарядов z_i – положительно (валентность катионов) и отрицательно – для анионов. Ионный поток \mathbf{J}_i имеет вклады от электрического тока и от соответствующего солевого потока \mathbf{J}_j

$$\mathbf{J}_i = \frac{t_i}{z_i} \frac{\mathbf{j}}{F} + \sum_j v_{ij} \mathbf{J}_j, \quad (\text{A.21})$$

где сумма определяется по всем солям, а v_{ij} – число ионов типа i в соли j . Фактор f_i зависит от материала электрода, см. примеры ниже. Отметим, что $\sum_i f_i = 1$ и $\sum_i v_{ij} z_i = 0$ (соли электронейтральны). Если ионы выбираются в качестве компонентов, мы вводим потенциал Максвелла. Электрический потенциал связан с потенциалом Максвелла ψ (см. Кьелstrup и Бедо [31], главы 10 и 17) зависимостью

$$\phi \equiv \psi + \frac{1}{F} \sum_i \frac{f_i}{z_i} M_i \mu_i = \frac{1}{F} \sum_i \frac{f_i}{z_i} M_i \tilde{\mu}_i, \quad (\text{A.22})$$

где сумма определяется по всем ионам. Электрохимический потенциал определяется уравнением

$$\tilde{\mu}_i \equiv \mu_i + \frac{z_i F}{M_i} \psi. \quad (\text{A.23})$$

Химические и электрохимические потенциалы даны в Дж/кг, а M_i – молярная масса – в кг/моль. Последний член в уравнении (A.22) даёт ϕ в терминах электрохимических потенциалов. В системе с двумя идентичными электродами ион, включённый в электродную реакцию, имеет $f_i = 1$, тогда как другие ионы имеют $f_i = 0$. В системе с двумя различными электродами и моновалентной солью $f_i = 1/2$ для каждого иона, вовлечённого в электродную реакцию. Например, с двумя хлоридными обратимыми электродами, электрический потенциал определяется зависимостью

$$\phi = \psi - \frac{1}{F} \mu_{\text{Cl}^-} = -\frac{1}{F} \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}.$$

В цепи образования с хлоридным и натриевым обратимыми электродами, соотношение между ϕ и ψ имеет вид

$$\phi = \psi + \frac{1}{2F} \mu_{\text{Na}^+} - \frac{1}{2F} \mu_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2F} \tilde{\mu}_{\text{Na}^+} - \frac{1}{2F} \tilde{\mu}_{\text{Cl}^-}.$$

Выражения, подобные этим, могут быть использованы для замены ϕ в энергетическом балансе (A.37), если представляет интерес описание в терминах ионов

A.1.3 Сохранение общей энергии

Общая энергия системы сохраняется. Она может быть изменена, только если энергия вводится или удаляется через границу системы:

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_e, \quad (\text{A.24})$$

где e – удельная общая энергия системы в Дж/кг, а \mathbf{J}_e – поток энергии в Дж/(м²с). Общая энергия на единицу объёма ρe имеет вклады от внутренней энергии ρu , кинетической энергии $\frac{1}{2} \rho v^2$ (где $v = |\mathbf{v}|$), гравитационной энергии $\rho \psi_{grav}$ и плотности энергии электрического поля $\frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2$ (где $E = |\mathbf{E}|$), так что

$$\rho e = \rho u + \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \psi_{grav} + \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2. \quad (\text{A.25})$$

Здесь ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума. Энергетический поток может быть представлен в форме

$$\mathbf{J}_e = \rho \left(u + \frac{1}{2} v^2 + \psi_{grav} \right) \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \frac{\mathbf{j}}{F} \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{z_i} M_i \mu_i + \mathbf{J}_q. \quad (\text{A.26})$$

Первый член в правой части уравнения (A.26) представляет собой конвективный поток энергии, второй член связан с вкладом, обусловленным механической работой, совершаемой над системой, третий член описывает поток энергии, обусловленный относительным движением заряженных частиц. Последний член определяет общий поток тепла.

A.1.4 Сохранение кинетической энергии

Стартовым для вывода уравнения баланса кинетической энергии, $\rho v^2/2 = \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}/2$, является уравнение баланса моментов, уравнение (A.16). Используя также

уравнение непрерывности, уравнение (A.4), мы получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \rho v^2 = \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \mathbf{v} \right) - \mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}. \quad (\text{A.27})$$

Второй член в правой части уравнения (A.27) может быть записан в форме

$$\mathbf{v} \cdot (\nabla \cdot \mathbf{P}) = \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v}. \quad (\text{A.28})$$

Введением уравнения (A.28) в уравнение (A.27) получаем уравнение баланса для удельной кинетической энергии

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \rho v^2 = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \mathbf{v} \right) - \nabla \cdot (\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}. \quad (\text{A.29})$$

A.1.5 Сохранение потенциальной энергии

Скорость изменения плотности потенциальной энергии в уравнении (A.25) удовлетворяет условию

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \psi_{grav} = \psi_{grav} \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\psi_{grav} \nabla \cdot \rho \mathbf{v} = -\nabla \cdot \rho \psi_{grav} \mathbf{v} - \rho \mathbf{v} \cdot \mathbf{g}, \quad (\text{A.30})$$

где мы использовали тот факт, что потенциал ψ_{grav} не меняется со временем, а также уравнения (A.4) и (A.15).

A.1.6 Сохранение энергии электрического поля

Чтобы получить уравнение баланса для энергии электрического поля, нам требуется третье уравнение Максвелла в условиях нулевого магнитного поля и нулевой электрической поляризации:

$$\epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\mathbf{j}. \quad (\text{A.31})$$

Уравнение баланса тогда приобретает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 = \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}. \quad (\text{A.32})$$

A.1.7 Сохранение внутренней энергии

Уравнение баланса для внутренней энергии, которое необходимо для нахождения производства энтропии из уравнения (A.39), получается путём вычитания уравнений (A.29), (A.30) и (A.32) из уравнения (A.24) и использования уравнения (A.26). Мы получаем

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho u \mathbf{v} + \frac{\mathbf{j}}{F} \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{z_i} M_i \mu_i + \mathbf{J}_q \right) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{j}. \quad (\text{A.33})$$

Поскольку система является электронейтральной, $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$. Уравнение (A.33) приобретает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho u}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} + \left(\mathbf{E} - \frac{1}{F} \nabla \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{z_i} M_i \mu_i \right) \cdot \mathbf{j} \\ &= -\nabla \cdot (\rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} - \left[\nabla \left(\psi + \frac{1}{F} \sum_{i=1}^n \frac{f_i}{z_i} M_i \mu_i \right) \right] \cdot \mathbf{j} \\ &= -\nabla \cdot (\rho u \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} - (\nabla \phi) \cdot \mathbf{j}. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Во многих приложениях уравнения баланса для внутренней энергии тензор давления удобно разложить на статическое давление и тензор давления сдвига, согласно уравнению (A.13). Рассматривая только член в уравнении (A.34), содержащий тензор давления:

$$-\mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} = -p \nabla \cdot \mathbf{v} - \mathbb{P} : \nabla \mathbf{v} = -\nabla \cdot (p \mathbf{v}) + \mathbf{v} \cdot \nabla p - \mathbb{P} : \nabla \mathbf{v}. \quad (\text{A.35})$$

Введением уравнения (A.35) в уравнение (A.34) получим

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho \left(u + \frac{p}{\rho} \right) \mathbf{v} + \mathbf{J}_q \right) + \mathbf{v} \cdot \nabla p - \mathbb{P} : \nabla \mathbf{v} - (\nabla \phi) \cdot \mathbf{j}, \quad (\text{A.36})$$

которое даёт уравнение баланса внутренней энергии, записанное в терминах энтальпии, которая переносится, $\rho h = \rho u + p$:

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho h \mathbf{v} + \mathbf{J}_q) + \mathbf{v} \cdot \nabla p - \mathbb{P} : \nabla \mathbf{v} - (\nabla \phi) \cdot \mathbf{j}. \quad (\text{A.37})$$

Внутренняя энергия здесь не сохраняется, поскольку последние три члена в уравнении (A.37) содержат члены-источники. Первый из них связан с механической работой, второй – с вязкой диссипацией и третьим является член, описывающий электрическую работу. Электрическая работа имеет свой источник снаружи локального элемента объёма. Уравнение (A.37) является первым законом для рассматриваемых систем. Во всём тексте измеримый тепловой поток \mathbf{J}'_q использовался на основании уравнения $\mathbf{J}_q + \rho h \mathbf{v} = \mathbf{J}'_q + \sum H_i \mathbf{J}_i$.

A.1.8 Баланс энтропии

Энтропия не сохраняется, так что баланс энтропии имеет вид

$$\frac{\partial \rho s}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho s \mathbf{v} + \mathbf{J}_s) + \sigma, \quad (\text{A.38})$$

где \mathbf{J}_s – энтропийный поток, отсчитываемый в барицентрической системе отсчёта, а σ – производство энтропии. В соответствии со вторым законом, σ не отрицательна. Чтобы вывести точные выражения для потока энтропии и её производства, мы используем уравнение Гиббса

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dv}{dt} - \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \frac{dw_i}{dt}, \quad (\text{A.39})$$

где удельный объём составляет $v \equiv 1/\rho$ и где субстанциальная производная по времени определяется уравнением

$$\frac{d}{dt} \equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla. \quad (\text{A.40})$$

Введением уравнения непрерывности (A.4) для общей плотности масс мы можем записать для любой удельной плотности a

$$\rho \frac{da}{dt} = \frac{\partial \rho a}{\partial t} + \nabla \cdot \rho a \mathbf{v}. \quad (\text{A.41})$$

Уравнение (A.38) вместе с уравнением (A.41) в этом случае даёт

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma. \quad (\text{A.42})$$

Из уравнения (A.34) мы подобным образом получим

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_q - \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} - (\nabla \phi) \cdot \mathbf{j} \quad (\text{A.43})$$

и, используя уравнение непрерывности (A.4), получим

$$\rho \frac{dv}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{v}. \quad (\text{A.44})$$

Для массовых долей мы получим, используя уравнения (A.41) и (A.3),

$$\rho \frac{dw_i}{dt} = \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_i \mathbf{v} = -\nabla \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) + v_i M_i r. \quad (\text{A.45})$$

Наконец, подставляя уравнения (A.43)-(A.45) в соотношение Гиббса (A.39), получаем

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{T} (\nabla \phi) \cdot \mathbf{j} + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \nabla \cdot \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) - \frac{1}{T} \left(\sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i M_i \right) r. \quad (\text{A.46})$$

Определим диффузионные потоки в барицентрической системе движения

$$\mathbf{J}_{i,\text{bar}} \equiv \rho_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}) \quad (\text{A.47})$$

и энергию Гиббса реакции (в Дж/моль) по уравнению

$$\Delta_r G \equiv \sum_{i=1}^n \mu_i \nu_i M_i. \quad (\text{A.48})$$

Уравнение (A.46) упрощается до

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_q - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \phi}{T} + \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{T} \nabla \cdot \mathbf{J}_{i,\text{bar}} - \frac{\Delta_r G}{T} r. \quad (\text{A.49})$$

Перепишем его в форме

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \frac{\mathbf{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \mathbf{J}_{i,\text{bar}}}{T} + \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \phi}{T} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} - r \frac{\Delta_r G}{T}. \quad (\text{A.50})$$

Путём сравнения этого уравнения с уравнением (A.42) определяем поток энтропии

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q - \sum_{i=1}^n \mu_i \mathbf{J}_{i,\text{bar}}}{T} = \frac{\mathbf{J}'_q}{T} + \sum_{i=1}^n S_i \mathbf{J}_{i,\text{bar}}, \quad (\text{A.51})$$

где \mathbf{J}'_q – измеримый поток тепла. Сравнение (A.49) с (A.50) даёт производство энтропии

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \phi}{T} - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} - r \frac{\Delta_r G}{T}. \quad (\text{A.52})$$

Из определения диффузионных потоков следует, что они не являются независимыми. Их сумма равна нулю

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{i,\text{bar}} = 0. \quad (\text{A.53})$$

Поэтому мы можем записывать уравнение для производства энтропии преимущественно в форме

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \mathbf{\Pi} : \nabla \mathbf{v} - \mathbf{j} \cdot \frac{\nabla \phi}{T} + \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{J}_{i,\text{bar}} \cdot \nabla \frac{\mu_i - \mu_n}{T} - r \frac{\Delta_r G}{T}. \quad (\text{A.54})$$

A.2 Парциальные молярные термодинамические свойства

Определения парциальных молярных термодинамических свойств выводятся из уравнения Гиббса

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad (\text{A.55})$$

и в интегральной форме

$$U = TS - pV + \sum_{j=1}^n \mu_j N_j. \quad (\text{A.56})$$

Уравнение Гиббса-Дюгема, приведённое в (3.16), получается дифференцированием последнего уравнения с использованием первого и делением на объём. Энтальпия определяется зависимостью

$$H \equiv U + pV = TS + \sum_{j=1}^n \mu_j N_j. \quad (\text{A.57})$$

При использовании уравнения Гиббса это даёт

$$dH = TdS + Vdp = \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (\text{A.58})$$

Энергия Гиббса определяется как

$$G \equiv U - TS + pV = \sum_{j=1}^n \mu_j N_j. \quad (\text{A.59})$$

И снова, используя уравнение Гиббса, получим

$$dG \equiv -SdT + Vdp + \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j. \quad (\text{A.60})$$

Парциальный молярный объём и парциальная молярная энтропия определяются соотношениями

$$V_j \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial N_j} \right)_{p,T,N_k}, \quad S_j \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{p,T,N_k}. \quad (\text{A.61})$$

Парциальные молярные свойства подчиняются уравнениям:

$$\sum_j N_j V_j = V, \quad \sum_j N_j S_j = S. \quad (\text{A.62})$$

Делением этих уравнений на объём мы получаем

$$\sum_j c_j V_j = 1, \quad \sum_j c_j S_j = \frac{S}{V} = s. \quad (\text{A.63})$$

Из выражения для dG мы находим альтернативные зависимости для парциальных молярных количеств

$$V_j \equiv \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial p} \right)_{T,N_k}, \quad S_j \equiv - \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial T} \right)_{p,N_k}. \quad (\text{A.64})$$

Это приводит к выражению для дифференциального изменения химического потенциала

$$\begin{aligned} d\mu_j &= -S_j dT + V_j dp + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_k} \right)_{T,p,N_l,E_{\text{eq}}} dN_k \\ &= -S_j dT + V_j dp + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} \right)_{T,p,c_l,E_{\text{eq}}} dc_k \\ &\equiv -S_j dT + V_j dp + d\mu_j^c. \end{aligned} \quad (\text{A.65})$$

Последняя строчка определяет $d\mu_j^c$. Комбинация членов, часто используемая в этой книге, например, в уравнении (3.15), имеет вид

$$d\mu_{j,T} = d\mu_j + S_j dT = V_j dp + d\mu_j^c, \quad (\text{A.66})$$

где мы использовали парциальную молярную энтропию. Из парциальных молярных количеств, определённых выше, мы можем также определить парциальную молярную внутреннюю энергию и энтальпию

$$\begin{aligned} U_j &= TS_j - pV_j + \mu_j, \\ H_j &= TS_j + \mu_j. \end{aligned} \quad (\text{A.67})$$

Эти свойства, в соответствии с записью, являются функциями p , T и c_k . Парциальная молярная энергия Гиббса тогда является химическим потенциалом, $G_j = \mu_j$.

Упражнение А.2.1 Найдите форму уравнения Гиббса-Дюгема (3.16), которое содержит $d\mu_{i,T}$ вместо $d\mu_i$. Предположить, что поляризация в системе пренебрежимо мала.

Решение: Решение находится путём подстановки уравнения (A.66) в уравнение (3.16):

$$dp = s dT + \sum_{i=1}^n c_i d\mu_{i,T} - \sum_{i=1}^n c_i S_i dT.$$

При использовании $\sum_{i=1}^n c_i S_i = s$, уравнение Гиббса-Дюгема сводится к виду

$$dp = \sum_{i=1}^n c_i d\mu_{i,T}. \quad (\text{A.68})$$

Уравнение применяется также к системам с температурным градиентом.

А.3 Химический потенциал и состояние его отсчёта

Химический потенциал является функцией температуры, давления и состава. Подобно другим энергетическим переменным, его величина не является абсолютной. Только разницы в химических потенциалах абсолютны и могут быть измерены.

Уравнения массопереноса, представленные в Главе 5, требуют выражений для градиента химического потенциала. Для идеального газа мы можем рассчитать этот градиент из градиентов температуры, давления и концентраций, зная дополнительно только молярную энтальпию идеального газа $H_i^{ig}(T)$ или теплоёмкость $c_{p,i}^{ig}(T)$. Для реальных жидкостей и твёрдых веществ необходимы экспериментальные значения или модели. Существуют три главных подхода для получения химического потенциала. Мы можем использовать

- уравнение состояния,
- избыточную энергию Гиббса или
- закон Генри.

Первый подход является общим и годится для любой фазы, в то время как последние два подхода используют *дополнительные точки отсчёта*: чистую

жидкость³ и чистый растворитель соответственно. Они служат только для жидких фаз.

Все три подхода могут быть сформулированы при использовании идеального газа в качестве вещества сравнения. Выбор соответствующей температуры и давления для сравнительного химического потенциала не имеет значения, когда целью является определение градиентов химического потенциала и когда рассчитываются фазовые равновесия. В этом случае сравнительный химический потенциал выпадает из расчётов.

Для химических реакций сравнительные химические потенциалы, однако, важны. *Стандартное состояние* ($p^\ominus = 1$ бар) было определено, чтобы позволить табулировать значения стандартных состояний, обычно при температуре 298,15 К.

Здесь мы суммируем то, как три подхода используются для расчёта химического потенциала однокомпонентной системы, самой по себе или в смеси. Расчёты для химических реакций суммируются в разделе А.4. Индексы *ig* и *sat* используются как аббревиатуры для идеального газа и насыщенного чистого компонента (т.е. при равновесии жидкость-пар) соответственно, тогда как индексы “V” и “L” используются для обозначения паровой и жидкой фаз. Индекс “0i” должен обозначать чистый компонент *i*. Зависимость от состава обозначена символом *x*, с $x = x_1, \dots, x_{n-1}$.

А.3.1 Уравнение состояния как основа

Химический потенциал компонента *i* в реальной смеси определяется зависимостью

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_{0i}^{ig}(T, p^*) + RT \ln \left(\frac{f_i}{p^*} \right). \quad (\text{A.69})$$

Это уравнение определяет фугитивность компонента *i* в данном состоянии, $f_i(T, p, \mathbf{x})$. Для чистого идеального газа фугитивность равна давлению. В смеси идеальных газов фугитивность компонента *i* равна парциальному давлению $x_i p$. В качестве стандартного давления может быть выбрано давление $p^* = p^\ominus$ или любое другое давление, если имеются данные по теплоёмкости. Для расчёта фазовых равновесий или градиентов химических потенциалов выбор не имеет значения.

Из фугитивности мы определяем коэффициент фугитивности, ϕ_i , с $f_i = x_i \phi_i p$, так что

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_{0i}^{ig}(T, p^*) + RT \ln \left(\frac{x_i \phi_i p_i}{p^*} \right). \quad (\text{A.70})$$

Коэффициент фугитивности $\phi_i(T, p, \mathbf{x})$ ответственен за отклонение химического потенциала от поведения идеального газа, с $\phi_i^{ig} = 1$ для идеальных газов. Он всегда больше нуля. Коэффициент фугитивности рассчитывается с использованием уравнения состояния [175]. Уравнения состояния сейчас используются также для комплексных жидкостей, таких, как полимеры, ассоциированные субстанции и растворы электролитов [77], [176], [177], [178], [179], [180]. Уравнение состояния может быть предложено к

³ Для электролита обычно выбирается одномолярный раствор в качестве дополнительной точки отсчёта.

находящимся вместе (сосуществующим) твёрдым, жидким или газовым фазам. Оно является наиболее общим, потому что дополнительные точки сравнения, такие, как чистый компонент с его давлением пара или вещество, бесконечно разведённое в растворителе, не являются необходимыми.

А.3.2 Избыточная энергия Гиббса как основа

Химический потенциал компонента в жидкой смеси описывается уравнением

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^{\circ}(T, p, \mathbf{x}^{\circ}) + RT \ln(x_i \gamma_i), \quad (\text{A.71})$$

где выбор сравнительного химического потенциала μ_i° определяет величину коэффициента активности γ_i . Представляется обычным выбор химического потенциала сравнения как химического потенциала чистого компонента жидкости (в том числе и гипотетической) $\mu_i^{\circ}(T, p, \mathbf{x}^{\circ}) = \mu_{0i}^L(T, p)$, и коэффициент активности учитывает неидеальность компонента i в смеси при (T, p, \mathbf{x}) . Химический потенциал сравнения тогда удобно основывать на насыщенном состоянии жидкости:

$$\mu_{0i}^L(T, p) = \mu_{0i}^L(T, p_{0i}^{\text{sat}}(T)) + \int_{p_{0i}^{\text{sat}}}^p V_{0i}^L dp. \quad (\text{A.72})$$

Интеграл от V_{0i}^L/RT по p является поправкой Пойнтинга к дополнительному состоянию сравнения (чистая жидкость при равновесии жидкость-пар). Если чистое вещество i является паром при (T, p) , то молярный объём жидкости V_{0i}^L экстраполируется до величины p . Это практикуется в большинстве случаев расчёта фазовых равновесий, поскольку давление пара легкокипящих жидкостей обычно выше, чем давление в системе.

Часто необходимо в качестве отсчёта рассматривать чистый компонент в состоянии идеального газа. Это, например, необходимо, чтобы сделать подход совместимым с уравнением (A.70), для расчёта фазовых равновесий, или потому, что температурные вариации должны быть определены с использованием теплоёмкости идеального газа (а не теплоёмкости жидкого состояния). Мы получаем из уравнений (A.70) и (A.72), что

$$\mu_{0i}^L(T, p) = \mu_{0i}^{ig}(T, p^*) + RT \ln \left(\frac{\phi_{0i}^{\text{sat}} p_{0i}^{\text{sat}}}{p^*} \right) + \int_{p_{0i}^{\text{sat}}}^p V_{0i}^L dp. \quad (\text{A.73})$$

При отсчёте от состояния идеального газа химический потенциал становится равным

$$\mu_i(T, p) = \mu_{0i}^{ig}(T, p^*) + RT \ln \left(\frac{x_i \gamma_i \phi_{0i}^{\text{sat}} p_{0i}^{\text{sat}} \Pi_{0i}}{p^*} \right). \quad (\text{A.74})$$

Коррекция Пойнтинга здесь оценивается с постоянным мольным объемом чистой жидкости, что дает

$$\Pi_{oi} = \exp\left(\frac{V_{oi}^L}{RT}(p - p_{oi}^{sat})\right). \quad (\text{A.75})$$

Коррекция Пойнтинга становится близкой к единице при средних разностях давлений. Коэффициент фугитивности для чистой насыщенной паровой фазы ϕ_{oi}^{sat} приблизительно равен единице при низких давлениях. Коэффициенты активности получаются из моделей избыточной энергии Гиббса, $(\partial G^E / \partial N_i)_{T,p,N_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i$. На практике, эти модели выражаются только в терминах температуры и состава в качестве переменных, $G^E(T, x)$, и получают коэффициенты активности $\gamma_i(T, x)$. Пренебрежение давлением ведёт к численно простым моделям. Этот подход для химического потенциала требует корреляции давления пара $p_{oi}^{sat}(T)$, а чистое вещество i должно находиться ниже критической точки.

А.3.3 Закон Генри как основа

Растворимость вещества i в растворителе s описывается законом Генри в пределе бесконечного разбавления

$$y_i \phi_i^V p = x_i k_{H,i}, \quad (\text{A.76})$$

где постоянная закона Генри определяется как $k_{H,i} \equiv \lim_{x_s \rightarrow 1} \phi_i^L p$. При конечной концентрации растворённого вещества закон Генри корректируется на коэффициент активности

$$y_i \phi_i^V p = x_i \hat{\gamma}_i k_{H,i} \Pi_i^\infty. \quad (\text{A.77})$$

Постоянная Генри в этой форме является только функцией температуры. Коэффициент активности $\hat{\gamma}_i$ связан с коэффициентом активности в уравнении (A.74) зависимостью $\hat{\gamma}_i = \gamma_i / \gamma_i^\infty$ с $\gamma_i^\infty \equiv \lim_{x_s \rightarrow 1} \gamma_i$. Фактор $\Pi_i^\infty = \exp\left(\frac{V_i^\infty}{RT}(p - p_{os}^{sat})\right)$ отвечает за отклонение в давлении пара от давления пара растворителя. Здесь используется парциальный молярный объём компонента i при бесконечном разбавлении V_i^∞ . Введением уравнения (A.77) в (A.70) мы получаем химический потенциал при отсчёте от химического потенциала идеального газа в виде

$$\mu_i = \mu_{oi}^{ig} + RT \ln\left(\frac{x_i \hat{\gamma}_i k_{H,i} \Pi_i^\infty}{p^*}\right). \quad (\text{A.78})$$

А.4 Химические движущие силы и константы равновесия

Для химических реакций сравнительные химические потенциалы определяют константу равновесия. Это – условие для определения «константы» равновесия $K(T)$ как функции температуры, но при стандартном давлении $p^\ominus = 1$ бар. Большинство табулированных значений химических потенциалов для чистых компонентов (называемых также энергией Гиббса образования) даются при температуре $T_{298} = 298,15$ К, $\mu_i^\ominus = \mu_{0i}(T_{298}, p^\ominus)$. Эти значения приводятся для чистых компонентов в *состоянии идеального газа*, *чистой жидкости* или *чистого твёрдого* состояния. Требуется последовательность в системе отсчёта всех компонентов, используемых в расчётах. Как мы видели выше, химический потенциал всегда может быть записан в форме

$$\mu_i = \mu_i^{\{\pi\}\ominus} + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^{\{\pi\}\ominus}} \right), \quad (\text{A.79})$$

где π является индексом, определяющим состояние, $\pi \in \{ig, L, S\}$ для идеального газа, жидкости или твёрдого состояния. Для трёх состояний сравнительные химические потенциалы и соответствующие фугитивности приводятся в форме

$$\begin{aligned} \mu_i^{\{ig\}\ominus} &= \mu_{0i}^{ig}(T, p^\ominus), \\ f_i^{\{ig\}\ominus} &= p^\ominus, \end{aligned} \quad (\text{A.80})$$

$$\begin{aligned} \mu_i^{\{L\}\ominus} &= \mu_{0i}^L(T, p^\ominus), \\ f_i^{\{L\}\ominus} &= \phi_{0i}^{sat} p_{0i}^{sat} \cdot \exp \left(\frac{V_{0i}^L}{RT} (p^\ominus - p_{0i}^{sat}) \right), \end{aligned} \quad (\text{A.81})$$

$$\begin{aligned} \mu_i^{\{S\}\ominus} &= \mu_{0i}^S(T, p^\ominus), \\ f_i^{\{S\}\ominus} &= \phi_{0i}^{subl} p_{0i}^{subl} \cdot \exp \left(\frac{V_{0i}^S}{RT} (p^\ominus - p_{0i}^{subl}) \right). \end{aligned} \quad (\text{A.82})$$

Движущая сила для химической реакции в общем виде принимает форму

$$\frac{\Delta_r G}{RT} = \sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\mu_i}{RT} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\mu_i^{\{\pi\}\ominus}}{RT}}_{\equiv -\ln K^{\{\pi\}}} + \ln \left(\prod_{i=1}^n \left(\frac{f_i}{f_i^{\{\pi\}\ominus}} \right)^{\nu_i} \right). \quad (\text{A.83})$$

Константа равновесия зависит, таким образом, от выбора сравнительного химического потенциала. Ниже мы более детально приводим случай, когда константа равновесия формулируется в терминах химического потенциала идеального газа, и случай, когда константа равновесия написана в терминах химического потенциала жидкости.

A.4.1 Идеальный газ как состояние сравнения

Движущая сила для химической реакции имеет вид

$$\frac{\Delta_r G}{RT} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\mu_i^{\{ig\}\ominus}}{RT}}_{\equiv -\ln K^{\{ig\}}} + \ln \left(\prod_{i=1}^n \left(x_i \phi_i \frac{p}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} \right). \quad (\text{A.84})$$

Эта формулировка справедлива для реакций в любой фазе. Коэффициент фугитивности отвечает за отклонения от состояния идеального газа. Уравнение состояния может быть использовано для расчётов коэффициентов фугитивности. Уравнение показывает, что движущие силы и равновесия газофазных реакций сильно зависят от давления. Константу равновесия при любой температуре системы, отличной от $T_{298} = 298,15 \text{ K}$, можно вычислить из интегрального соотношения Гиббса-Гельмгольца

$$\underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\mu_i^{\{ig\}\ominus}(T)}{RT}}_{\equiv -\ln K^{\{ig\}}} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\mu_i^{\{ig\}\ominus} T_{298}}{RT_{298}}}_{\equiv -\ln K_{298}^{\{ig\}}} - R^{-1} \int_{298,15 \text{ K}}^T \sum_{i=1}^n \nu_i H_i^{ig}(T) \frac{1}{T^2} dT. \quad (\text{A.85})$$

Уравнения (A.84) и (A.85) требуют, чтобы все сравнительные химические потенциалы были состоянием идеального газа. Если химический потенциал любого участника табулирован для жидкой фазы, он может быть пересчитан путём применения уравнения

$$\mu_i^{\ominus\{ig\}}(T) = \mu_i^{\ominus\{L\}}(T) - RT \ln \left(\frac{1}{p^\ominus} p_{0i}^{sat} \phi_{0i}^{sat} \cdot \exp \left(\frac{V_{0i}^L}{RT} (p^\ominus - p_{0i}^{sat}) \right) \right). \quad (\text{A.86})$$

Для достаточно низкого давления пара, p_{0i}^{sat} , коэффициент фугитивности и экспоненты равны приблизительно единице. Аргумент в последнем члене уравнения (A.86) тогда упрощается до давления пара, делённого только на стандартное давление.

А.4.2 Чистая жидкость как состояние сравнения

Константа равновесия, сформулированная в терминах потенциалов сравнения жидкой фазы, даёт

$$\frac{\Delta_r G}{RT} = \underbrace{\sum_{i=1}^n \nu_i \frac{\mu_i^{\{L\}\ominus}}{RT}}_{\equiv -\ln K^{\{L\}}} + \ln \left(\prod_{i=1}^n (x_i \gamma_i \Pi_{0i}^\ominus)^{\nu_i} \right). \quad (\text{A.87})$$

Коррекция Пойнтинга модифицируется, ср. определение уравнения (A.75), с соотношением

$$\Pi_{0i}^\ominus = \exp \left(\frac{V_{0i}^L}{RT} (p^\ominus - p_{0i}^{sat}) \right). \quad (\text{A.88})$$

Производится интегрирование по температуре в жидкой фазе, от табулированных значений химического потенциала при T_{298} , так что

$$\underbrace{\sum_{i=1}^n v_i \frac{\mu_i^{\{L\}\theta}(T)}{RT}}_{\equiv -\ln K^{\{L\}}} = \underbrace{\sum_{i=1}^n v_i \frac{\mu_i^{\{L\}\theta}(T_{298})}{RT_{298}}}_{\equiv -\ln K_{298}^{\{L\}}} - R^{-1} \int_{298,15 \text{ K}}^T \underbrace{\sum_{i=1}^n v_i H_{0i}^L(T, p^\theta)}_{\equiv \Delta_r H} \frac{1}{T^2} dT, \quad (\text{A.89})$$

где H_{0i}^L – молярная энтальпия чистой жидкости. Если сравнительные химические потенциалы табулируются для жидкого состояния, тогда обычно энтальпии также отсчитываются для жидкого состояния. Для любого компонента, где энтальпия табулируется для состояния идеального газа, мы можем подсчитать разность химических потенциалов в уравнении (A.89), используя энтальпию идеального газа. Расчёт делается по пути интегрирования: (1) интегрирование до состояния идеального газа от $T_{298} = 298,15 \text{ K}$, затем (2) интегрирование от T_{298} до температуры системы и (3) интегрирование обратно до жидкого состояния, так что

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{\{L\}\theta}(T)}{RT} &= \frac{\mu_i^{\{L\}\theta}(T_{298})}{RT_{298}} - R^{-1} \int_{298,15 \text{ K}}^T H_i^{ig}(T) \frac{1}{T^2} dT \\ &+ \ln \left(\frac{p_{0i}^{sat}(T) \phi_{0i}^{sat}(T) \exp\left(\frac{V_{0i}^L}{RT}(p^\theta - p_{0i}^{sat}(T))\right)}{p_{0i}^{sat}(T_{298}) \phi_{0i}^{sat}(T_{298}) \exp\left(\frac{V_{0i}^L}{RT_{298}}(p^\theta - p_{0i}^{sat}(T_{298}))\right)} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.90})$$

Во многих случаях (например, для достаточно низкого давления пара) экспоненты и коэффициенты фугитивности могут быть приблизительно равны единице. Аргумент в последнем члене в уравнении (A.90) тогда упрощается до соотношений упругости пара.

A.5 Минимизация общего производства энтропии для процесса расширения из K -шагов

Изотермическое расширение обсуждалось в разделах 11.1 и 11.2. Процесс расширения из K -шагов с минимальным производством энтропии иллюстрируется на Рисунке 11.2 (b)-(d) для $K = 3, 5$ и 15 шагов соответственно. Здесь мы решаем эту оптимизационную задачу аналитически.

Задача оптимизации заключается в минимизации общего производства энтропии процесса расширения из K -шагов, уравнение (11.8). На каждом шаге изменение давления газа во времени даётся уравнением (11.1). Начальное и конечное давления газа для всего процесса равны p_1 и p_2 соответственно.

Путём интегрирования уравнения (11.1) по шагу i получим

$$p_{\text{ext},i} = \frac{1}{\alpha - 1} (\alpha p_{1,i} - p_{1,i+1}), \quad i \in [1, K], \quad (\text{A.91})$$

где $\alpha = \exp\left(-\frac{f}{NRT_0} \frac{\Theta}{K}\right)$. Мы использовали здесь, что $p_{\text{ext},i}$ является постоянной величиной, но отличается от $p_{2,i} = p_{1,i+1}$ на каждом шаге. Путём введения этого результата в уравнение (11.8) мы получаем

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = -N R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) - \frac{N R}{\alpha - 1} \sum_{i=1}^K \left(\alpha \frac{p_{1,i}}{p_{1,i+1}} - \alpha - 1 + \frac{p_{1,i+1}}{p_{1,i}} \right). \quad (\text{A.92})$$

Мы минимизируем общее производство энтропии при условии $p_{1,1} = p_1$ и $p_{1,K+1} = p_2$ и, таким образом, строим функцию Эйлера-Лагранжа

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = & -N R \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) - \frac{N R}{\alpha - 1} \sum_{i=1}^K \left(\alpha \frac{p_{1,i}}{p_{1,i+1}} - \alpha - 1 + \frac{p_{1,i+1}}{p_{1,i}} \right) + \lambda_1(p_{1,1} - p_1) \\ & + \lambda_2(p_{1,K+1} - p_2), \end{aligned} \quad (\text{A.93})$$

из которой получаем необходимые условия для оптимизации:

$$0 = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_{1,i}} = \begin{cases} -\frac{N R}{\alpha - 1} \left(\alpha \frac{1}{p_{1,2}} - \frac{p_{1,2}}{p_{1,1}^2} \right) + \lambda_1, i = 1, \\ -\frac{N R}{\alpha - 1} \left(\alpha \frac{1}{p_{1,i+1}} - \frac{p_{1,i+1}}{p_{1,i}^2} - \alpha \frac{p_{1,i-1}}{p_{1,i}^2} + \frac{1}{p_{1,i-1}} \right), i \in [2, K], \\ -\frac{N R}{\alpha - 1} \left(-\alpha \frac{p_{1,K}}{p_{1,K+1}^2} + \frac{1}{p_{1,K}} \right) + \lambda_2, i = K + 1. \end{cases} \quad (\text{A.94})$$

Решая эти условия, мы находим оптимальное начальное давление газа и оптимальное внешнее давление для каждого шага:

$$p_{1,i} = p_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(i-1)/K}, \quad i \in [1, K + 1]. \quad (\text{A.95})$$

$$p_{\text{ext},i} = p_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(i-1)/K} \left(\frac{\alpha - (p_2/p_1)^{1/K}}{\alpha - 1} \right), \quad i \in [1, K]. \quad (\text{A.96})$$

Соответствующее общее производство энтропии имеет вид

$$\frac{dS_{\text{irr}}}{dt} = -N R \times \left[\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) + \frac{K}{\alpha - 1} \left(\alpha \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-\frac{1}{K}} - \alpha - 1 + \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{K}} \right) \right], \quad (\text{A.97})$$

а соответствующие работа и потерянная работа составят:

$$w = -N RT_0 \frac{K}{\alpha - 1} \left(\alpha \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{-\frac{1}{K}} - \alpha - 1 + \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{K}} \right). \quad (\text{A.98})$$

$$w_{\text{lost}} = -N RT_0 \times \left[\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + \frac{K}{\alpha - 1} \left(\alpha \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{-\frac{1}{K}} - \alpha - 1 + \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{K}} \right) \right]. \quad (\text{A.99})$$

Формулы иллюстрируются на Рисунке 11.2.

А.6 Работа, производимая теплообменником

Такие концепции, как работа, идеальная работа и потерянная работа, не так очевидны для теплообмена, как для расширения в разделе 11.1. Мы должны здесь объяснить, что, охлаждая горячий поток жидкости, процесс теплообмена совершает работу. Аналогично, нагревая холодный поток жидкости, процесс теплообмена потребляет работу. Теплообменник, таким образом, является аппаратом, либо производящим работу, либо потребляющим работу. Условно мы определяем сделанную работу и добавленную теплоту как положительные, когда они увеличивают внутреннюю энергию системы.

Рисунок А.1 показывает, как производство работы, осуществляемое теплообменником, может быть рассмотрено концептуально. В каждом положении z холодная жидкость с температурой $T_c(z)$ подсоединяется к резервуару при температуре T_0 с помощью машины Карно. В маленьком элементе dz теплота, которая переносится от холодной жидкости к горячей жидкости, составляет $dq = \Delta y J'_q(z) dz$. Эта теплота подаётся к холодному потоку путём забирая теплоты $dq_0 = \frac{T_0}{T_c(z)}$ из окружающей среды, используя машину Карно. Необходимая работа должна быть сделана. Тогда имеем

$$dw = \eta_c (\Delta y J'_q(z) dz) = \Delta y \left(1 - \frac{T_0}{T_c(z)} \right) J'_q(z) dz, \quad (\text{A.100})$$

где $\eta_c = 1 - T_0/T_c(z)$ – это эффективность Карно⁴. Общая работа, требуемая в процессе теплообмена, составит

$$w = \Delta y \int_0^L \left(1 - \frac{T_0}{T_c(z)} \right) J'_q(z) dz = q - \Delta y T_0 \int_0^L \frac{J'_q(z)}{T_c(z)} dz = F_{\text{out}} H_{\text{out}} - F_{\text{in}} H_{\text{in}} - \Delta y T_0 \int_0^L \frac{J'_q(z)}{T_c(z)} dz. \quad (\text{A.101})$$

В последнем равенстве мы использовали первый закон, который даёт

⁴ Теплота dq является суммой работы, необходимой в машине Карно, и теплоты, экстрагируемой из окружающей среды, что даёт $dq = \frac{T_0}{T_c(z)} dq + \eta_c dq$.

$$F_{\text{out}}H_{\text{out}} - F_{\text{in}}H_{\text{in}} = q, \quad (\text{A.102})$$

где H_{out} и H_{in} – молярные энтальпии выходящей и входящей горячей жидкости соответственно, а q – общая теплота, переносимая к горячей жидкости:

$$q = \Delta y \int_0^L J'_q(z) dz. \quad (\text{A.103})$$

Уравнение (A.101) показывает, что требуемая работа отрицательна, если мы охлаждаем горячий поток жидкости. Это означает, что работа может в действительности быть экстрагирована из процесса. Противоположное верно, когда мы рассматриваем нагрев холодного потока.

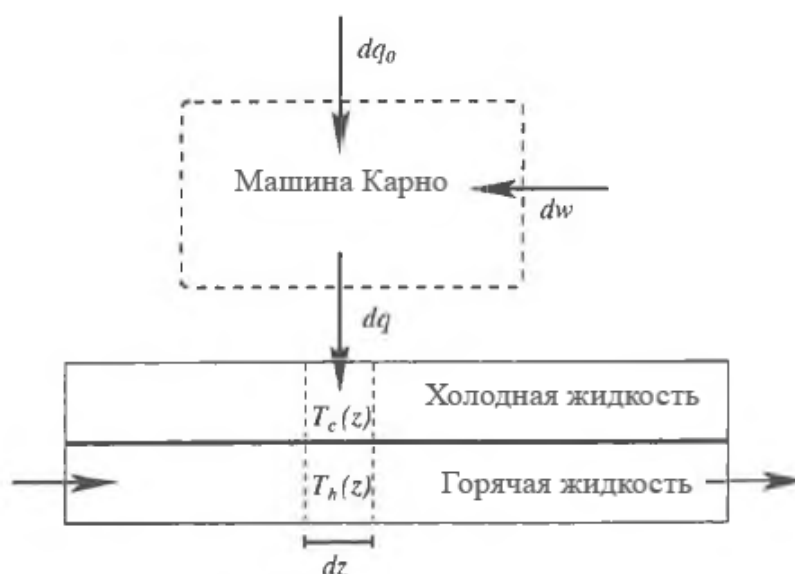


Рисунок А.1 – Теплообменник как машина, производящая или потребляющая работу.

Замечание 12 Сравним сейчас уравнения (11.26) и (A.101). Мы снова видим (см. раздел 11.1.3), что минимизация общего производства энтропии и минимизация требуемой работы (максимальной для совершаемой работы) являются эквивалентными проблемами, когда состояния на входе и на выходе горячей жидкости фиксированы ($S_{\text{in}}, S_{\text{out}}, H_{\text{in}}$ и H_{out} фиксированы). Обе проблемы оптимизации сводятся к

$$\min \left(- \int_0^L \frac{J'_q(z)}{T_c(z)} dz \right). \quad (\text{A.104})$$

Результат обеих проблем оптимизации заключается в том, чтобы взять теплоту ($J'_q(z) < 0$) при самой высокой температуре, какая только возможна, и подать тепло ($J'_q(z) > 0$) при самой низкой температуре. Другими словами, мы будем

использовать низкокачественное тепло для нагревания и экстрагировать тепло высокого качества, что является хорошо известной стратегией в интеграции процесса. Если входное и/или выходное состояния не фиксированы, проблемы оптимизации не эквивалентны. Мы изучаем минимизацию производства энтропии, потому что производство энтропии – наиболее фундаментальная мера оценки диссипации энергии.

Мы не предполагаем, что теплообменник должен работать как производящая или потребляющая работу машина. В действительности тепло, экстрагируемое из горячего потока жидкости, используется для других целей где-то на заводе. Это же справедливо для теплоты, требуемой, чтобы нагреть поток холодной жидкости.

A.7 Теоремы о равнораспределении

Мы покажем, что равнораспределение производства энтропии (ЕоЕР) и равнораспределение сил (ЕоF) характеризуют состояние минимального производства энтропии, если выполняются некоторые допущения. Теоремы о равнораспределении могут быть выведены как для линейных, так и для нелинейных соотношений сила-поток, однако слегка отличаются системы допущений, которые необходимы в этих двух случаях.

Проблемы минимизации производства энтропии, которые мы обсуждаем в Главе 11, имеют общую форму. Обобщим проблему, используя матричную формулировку. Мы обобщим N переменных состояния в вектор \mathbf{y} и M управляющих переменных в вектор \mathbf{u} . Уравнения баланса, общего производства энтропии и гамильтониан для проблемы оптимального управления могут быть записаны в виде

$$\frac{d\mathbf{y}}{dz} = \mathbf{A}(\mathbf{y}) \mathbf{\Gamma} \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})), \quad (\text{A.105})$$

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{irr}} = \int_0^L \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})) dz \quad (\text{A.106})$$

и

$$H(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \lambda) = \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})^T \mathbf{\Gamma} \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})) + \lambda^T \mathbf{A}(\mathbf{y}) \mathbf{\Gamma} \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})) \quad (\text{A.107})$$

соответственно. Здесь $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ – матрица с факторами пропорциональности и $\mathbf{\Gamma}$ – диагональная матрица с геометрическими факторами, $\mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u}))$ – вектор потока, $\mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})$ – вектор силы и λ^T – вектор функции-множителя. Наиболее общие зависимости вектора состояния \mathbf{y} и вектора управления \mathbf{u} показаны в уравнениях (A.105)-(A.107).

Общая формулировка описывает эволюцию в одном измерении, времени или пространстве. Мы решили использовать здесь пространственную координату z . Это означает, что система является стационарной. Все уравнения и результаты в этом приложении, однако, остаются в силе, если мы перейдем от пространства ко времени в качестве переменной. Таким образом, мы не ограничиваемся стационарными

системами.

Много моделей инженерных систем входят в эту форму. Среди стационарных систем некоторыми примерами являются реакторы идеального вытеснения, теплообменники, колонны, используемые для дистилляции, абсорбции или экстракции, а также мембранные процессы. Аналоги этих систем являются примерами систем, зависящих от времени.

Мы продолжим выводить зависимости ЕоЕР и ЕоF, используя общую матричную формулировку. Но сначала приведём пример матриц и векторов в уравнениях (A.105)-(A.107). Для этого используем задачу реактора идеального вытеснения с одной реакцией (см. раздел 11.4). В этой задаче имеется $N = 3$ переменных состояния и $M = 1$ переменных управления. Мы создаём эти переменные в векторе состояния, $\mathbf{y} = [T, P, \xi_1]^T$, и в векторе управления, $\mathbf{u} = [T_a]$. Найдём матрицы $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ и $\mathbf{\Gamma}$ путём сравнения уравнений (A.105)-(A.107) с таблицей 11.1.

$$\mathbf{A}(\mathbf{y}) = \begin{bmatrix} 1 & -\Delta_r H_1 \\ \frac{\sum_i F_i C_{p,i}}{(\sum_i F_i C_{p,i})} & 0 \\ 0 & -\frac{f}{\Omega} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{F_A^0} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{\Gamma} = \begin{bmatrix} \pi D & 0 & 0 \\ 0 & \Omega & 0 \\ 0 & 0 & \rho_B \end{bmatrix}, \quad (\text{A.108})$$

где f в $\mathbf{A}(\mathbf{y})$ передаётся зависимостью:

$$f = \left(\frac{150\mu(1-\epsilon)^2}{D_p^2 \epsilon^3} + \frac{1,75\rho^0 v^0 (1-\epsilon)}{D_p \epsilon^3} \right).$$

Более того, $\mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u}))$ и $\mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})$ – это векторы, которые содержат потоки и силы соответственно:

$$\mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{u}, \mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u})) = [J_q, v, r_1]^T \quad (\text{A.109})$$

и

$$\mathbf{x}(\mathbf{y}, \mathbf{u}) = \left[\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_a} \right), \left(-\frac{1}{T} \frac{dP}{dz} \right), \left(-\frac{\Delta_r G_1}{T} \right) \right]^T. \quad (\text{A.110})$$

Мы указали в уравнениях (A.105)-(A.107), что $\mathbf{\Gamma}$ – постоянная матрицы, \mathbf{A} зависит от вектора состояния, а \mathbf{J} и \mathbf{x} оба зависят от вектора состояния и вектора управления.

Чтобы вывести ЕоЕР и ЕоF, будем использовать необходимые условия для минимизации производства энтропии, которые могут быть записаны как

$$\frac{d\mathbf{y}}{dz} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)^T \quad \frac{d\lambda}{dz} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{y}} \right)^T \quad (\text{A.111})$$

и

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}} = 0, \quad (\text{A.112})$$

где производные $H \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{y}}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}} \right)$ – это векторы ряда. В дополнение к этому, гамильтониан является автономным, как и ранее, и, таким образом, постоянен вдоль z -координат [159].

Здесь мы допускаем, что слабая форма в уравнении (A.112) достаточна, см. обсуждение после уравнения (11.14). Это единственное допущение, которое мы сделали, чтобы прийти к уравнениям (A.111) и (A.112) в дополнение к предположениям внутри модели системы. Необходимые условия в уравнениях (A.111) и (A.112) и тот факт, что гамильтониан является постоянным, являются поэтому математически надёжными. Детали состояния минимального производства энтропии, однако, не очевидны. Ниже мы покажем, как можно получить физический взгляд на решение проблемы, вводя предположения поэтапно.

Количество Спиркла-Райса

Начнём с предположения о достаточных управляющих переменных:

1) Имеется достаточно переменных управления, чтобы управлять всеми силами независимо и без каких-либо ограничений по их значениям. Это означает, что имеется как минимум N управляющих переменных ($M \geq N$).

Предположение делает возможным использование \mathbf{x} как управляющего параметра вместо \mathbf{u} . Мы можем затем элиминировать \mathbf{u} , исключив его из проблемы, и получить более простой гамильтониан:

$$H(\mathbf{y}, \mathbf{x}, \lambda) = \mathbf{x}^T \Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x}) + \lambda^T \mathbf{A}(\mathbf{y}) \Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x}). \quad (\text{A.113})$$

Силы появляются тогда исключительно в H и включаются в соотношение потоков. Необходимым условием, эквивалентным уравнению (A.112), становится:

$$\frac{\partial H}{\partial \mathbf{x}} = (\Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x}))^T + \mathbf{x}^T \frac{\partial(\Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x}))}{\partial \mathbf{x}} \lambda^T \mathbf{A}(\mathbf{y}) \frac{\partial(\Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x}))}{\partial \mathbf{x}}. \quad (\text{A.114})$$

Решая это уравнение для $\lambda^T \mathbf{A}$ и вводя результат в уравнение (A.113), мы получаем

$$H = -(\Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x}))^T \left(\frac{\partial(\Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x}))}{\partial \mathbf{x}} \right)^{-1} (\Gamma \mathbf{J}(\mathbf{y}, \mathbf{x})). \quad (\text{A.115})$$

Комбинация геометрических факторов и потоков и их производных в правой части уравнения (A.115) постоянна вдоль z -координаты. Это явление было названо количеством Спиркла-Райса в [181], потому что эти авторы были первыми, кто доказал результат [151]. Количество Спиркла-Райса справедливо для любого соотношения

поток-сила при условии, что число управляющих переменных как минимум так же велико, как число переменных состояния. Оно не имеет простого смысла, если отношения поток-сила являются не линейными. Тогда оно сводится к ЕоЕР и ЕоF, как будет обсуждено ниже.

ЕоЕР для линейных соотношений поток-сила

К результату, полученному выше, мы можем сейчас добавить допущение, которое является стандартом в термодинамике необратимых процессов [12], [19]:

- 2) Соотношения поток-сила являются линейными, т.е. $J(y, x) = L(y)x$.

Здесь $L(y)$ является матрицей с проводимостями. С этим допущением мы получаем $\partial(\Gamma J(y, x))/\partial x = \Gamma L(y)$ и сокращение уравнения (А.115) до зависимости $H = -\sigma$. Другими словами, локальное производство энтропии является постоянным вдоль координаты z , если справедливы допущения 1) и 2). Это и есть теорема о равномерном распределении производства энтропии (ЕоЕР), которое освещалось многими авторами [182], [153], [152], [135], [151],[150].

ЕоF для линейных соотношений поток-сила

Другим результатом, освещаемым в литературе, является теорема о равномерном распределении сил, ЕоF [153], [154]. Чтобы получить ЕоF, мы сначала сделаем допущение о постоянных проводимостях:

- 3) Матрица проводимости L не зависит от y и поэтому постоянна.

Предположение 3) немедленно сводит ЕоЕР к ЕоF для системы с одной силой. В общем случае ($N > 1$) тот факт, что $\sigma = x^T \Gamma L x$ является постоянной, делает одну комбинацию сил, но не обязательно каждую силу, постоянной. Чтобы вывести ЕоF, когда $N > 1$, мы сначала преобразуем уравнение (А.114), используя допущение 2), и получим

$$x^T = -\frac{1}{2} \lambda^T A. \quad (\text{А.116})$$

Это уравнение показывает, что все силы постоянны, если $\lambda^T A$ постоянна. Возможно, что λ^T и A изменяются таким образом, что произведение постоянно, но в общем случае и λ^T , и A должны быть постоянными. Чтобы постоянной была λ^T , гамильтониан не может зависеть от y (см. правую часть уравнения (А.111)). Нам поэтому необходимо сделать четвёртое допущение, чтобы проверить соотношение ЕоF для общего случая ($N > 1$).

- 4) Матрица A не зависит от y и поэтому постоянна.

Если соотношения 1)–4) справедливы, постоянный гамильтониан сводится к ЕоF.

Отклонение ЕоЕР требует только допущений 1) и 2). Таким образом, ЕоЕР является в общем случае лучшей аппроксимацией к постоянному гамильтониану.

ЕоЕР и ЕоF для нелинейных соотношений поток-сила

Мы можем также вывести ЕоЕР и ЕоF для нелинейных соотношений поток-сила. Более точно мы рассматриваем соотношения поток-сила, где потоки являются только функциями сил. Таким образом, мы сохраняем допущение 1) и заменяем допущение 2) и 3) на

2*) Потоки не зависят от состояния вектора u , который определяется заивисимостью $J = J(x)$.

Когда это имеет место, локальное производство энтропии (см. уравнение (A.106)) является только функцией сил, означая, что локальное производство энтропии постоянно (ЕоЕР) тогда, когда все силы постоянны (ЕоF).

Система с одним потоком/одной силой является особым случаем. В этом случае ЕоF и ЕоЕР следуют непосредственно из количества Спиркля-Райса, уравнение (A.115), если $J = J(x)$. Основание состоит в том, что правая часть уравнения (A.115) в этом случае является только функцией единственной силы в системе. Функциональная форма $J(x)$ не имеет значения, а это означает, что соотношение поток-сила может быть нелинейным. Если же имеется более одного потока/одной силы, ситуация становится более сложной. Для $J = J(x)$ количество Спиркля-Райса утверждает, что функция сил должна быть постоянной. Это не означает, однако, что все силы, а следовательно, и производство энтропии, являются постоянными.

Чтобы получить ЕоF и ЕоЕР для $N > 1$ потоков/сил, мы должны допустить, что матрица A постоянна, т.е. сделать допущение 4). Это означает, что гамильтониан не зависит больше от u (см. уравнение (A.107)). Второе необходимое условие для уравнения (A.111) тогда даёт, что λ постоянна. Таким образом, если A и λ постоянны, уравнение (A.114) является системой N алгебраических уравнений в N сил. Если силы независимы, решение алгебраических уравнений заключается в том, что все силы и локальное производство энтропии постоянны (ЕоЕР и ЕоF). И снова функциональная форма $J(x)$ не имеет значения, и соотношение поток-сила может быть нелинейным.

Мы показали, что состояние минимального производства энтропии характеризуется значениями ЕоЕР и ЕоF, когда применяются допущения 1), 2*) и 4). С этой целью следует заметить, что комбинация допущений 2) и 3) является версией допущения 2*). Другими словами, вывод ЕоF для линейных соотношений поток-сила является подчинённым более общего вывода, приведённого здесь. Но ЕоЕР для линейных соотношений поток-сила является более общим, поскольку здесь необходимы только допущения 1) и 2).

В проблемах минимизации производства энтропии для промышленного применения обычно не хватает управляющих переменных, чтобы управлять всеми силами в системе независимо. Это означает, что допущение 1) не выполняется, и результаты по равнораспределению не могут быть выведены независимо от того, выполняются ли все другие допущения. Поэтому удивительно, что магистраль в

пространстве состояний для химических реакторов хорошо аппроксимируется зависимостями E_0EP и E_0F (см. раздел 11.4.3).

Библиография

- [1] W. Thomson (Lord Kelvin). *Mathematical and Physical Papers. Collected from different Scientific Periodicals from May, 1841, to the Present Time*, volume II. Cambridge University Press, London, 1884.
- [2] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys. Rev.*, 37:405-426, 1931.
- [3] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Phys. Rev.*, 38:2265-2279, 1931.
- [4] H. Hemmer, H. Holden and S.K. Ratkje, editor. *The Collected Works of Lars Onsager*. World Scientific, Singapore, 1996.
- [5] J. Meixner. Zur thermodynamik der thermodiffusion. *Ann. Physik 5. Folge*, 39:333-356, 1941.
- [6] J. Meixner. Reversible bewegungen von fliissigkeiten und gasen. *Ann. Physik 5. Folge*, 41:409-425, 1942.
- [7] J. Meixner. Zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in Gasen mit chemisch reagierenden, dissozierenden und anregbaren Komponenten. *Ann. Physik 5. Folge*, 43:244-270, 1943.
- [8] J. Meixner. Zur Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse. *Zeitschr. Phys. Chem.*, 53:244-270, 1943.
- [9] I. Prigogine. *Etude thermodynamique des phenomenes irreversibles*. Desoer, Liege, 1947.
- [10] P. Mitchell. Coupling of phosphorylation to electron and hydrogen transfer by a chemi-osmotic type of mechanism. *Nature (London)*, 191:144-148, 1961.
- [11] S. R. de Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North- Holland, Amsterdam, 1962.
- [12] S. R. de Groot and P. Mazur. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, London, 1984.
- [13] R. Haase. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1969.
- [14] R. Haase. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Dover, London, 1990.
- [15] A. Katchalsky and P. Curran. *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1975.
- [16] S.R. Caplan and A. Essig. *Bioenergetics and linear nonequilibrium thermodynamics – The steady state*. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 1983.
- [17] Y. Demirel. *Nonequilibrium thermodynamics*. Elsevier, Boston, 2002.
- [18] K. S. Førland, T. Førland and S. Kjelstrup Ratkje. *Irreversible thermodynamics. Theory and application*. Wiley, Chichester, 1988.
- [19] K. S. Forland, T. Førland and S. Kjelstrup. *Irreversible thermodynamics. Theory and application*. Tapir, Trondheim, 3rd. edition, 2001.
- [20] V.P. Carey. *Statistical Thermodynamics and Microscale Thermophysics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [21] D. Kondepudi and I. Prigogine. *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*. Wiley, Chichester, 1998.
- [22] D. Jou, J. Casas-Vásquez and G. Lebon. *Extended Irreversible Thermodynamics*. Springer, Berlin, 2 edition, 1996.

- [23] H.C. Øttinger. *Beyond Equilibrium Thermodynamics*. Wiley-Interscience, Hoboken, 2005.
- [24] D.D. Fitts. *Nonequilibrium Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York, 1962.
- [25] G.D.C. Kuiken. *Thermodynamics for irreversible processes*. Wiley, Chichester, 1994.
- [26] A. Perez-Madrid I. Pagonabarraga and J.M. Rubi. Fluctuating hydrodynamics approach to chemical reactions. *Physica A*, 237:205-219, 1997.
- [27] I. Pagonabarraga and J.M. Rubi. Derivation of the langmuir adsorption equation from non-equilibrium thermodynamics. *Physica A*, 188:553-567, 1992.
- [28] D. Reguera and J.M. Rubi. Non-equilibrium translational-rotational effects in nucleation. *J. Chem. Phys.*, 115:7100-7106, 2001.
- [29] C.M. Guldberg and P. Waage. Studies concerning affinity. *Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiania*, page 35, 1864.
- [30] D. Bedeaux and P. Mazur. Mesoscopic non-equilibrium thermodynamics for quantum systems. *Physica A*, 298:81-100, 2001.
- [31] S. Kjelstrup and D. Bedeaux. *Non-equilibrium Thermodynamics of Heterogeneous Systems. Series on Advances in Statistical Mechanics. Vol. 16*. World Scientific, Singapore, 2008.
- [32] K.G. Denbigh. The second-law efficiency of chemical processes. *Chem. Eng. Sei.*, 6:1-9, 1956.
- [33] R.B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. Wiley, 1960.
- [34] R. Taylor and R. Krishna. *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley, New York, 1993.
- [35] E.L. Cussler. *Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems*. Cambridge, 2nd. edition, 1997.
- [36] R. Krishna and J.A. Wesselingh. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem Eng. Sei.*, 52:861-91 1, 1997.
- [37] A. Bejan. Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite-size processes and finite-time processes. *J. Appl. Phys.*, 79:1191-1218, 1996.
- [38] J. Szargut, D.R. Morris and F.R. Steward. *Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes*. Hemisphere, New York, 1998.
- [39] R.S. Berry, V. Kazakov, S. Sieniutycz, Z. Szwast and A.M. Tsirlin. *Thermodynamic Optimization of Finite-Time Processes*. Wiley, Chichester, 2000.
- [40] W.L. Luyben, B. Tyréus, and M.L. Luyben. *Plantwide Process Control*. McGraw-Hill, New York, 1998.
- [41] D. Bedeaux and S. Kjelstrup. Impedance spectroscopy of surfaces described by irreversible thermodynamics. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 24:80-96, 1999.
- [42] G. Tsatsaronis. Definition and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. In S. Kjelstrup, J. Hustad, T. Gundersen, A. Røsjorde and G. Tsatsaronis, editor, *Proceedings of ECOS 2005*, pages 321-326, Trondheim, Norway, June 20 - June 22 2005. Norwegian University of Science and Technology, Norway. ISBN 82-519-2041-8.
- [43] A. Valero and A. Valero. *Thanatia. The Destiny of the Earths Mineral Resources*. World Scientific, 2015.
- [44] J.W. Gibbs. *Collected Works, 2 vols*. Dover, London, 1961.
- [45] A. Bejan. *Entropy Generation Minimization. The Method of Thermodynamic Optimization of Finite-Size Systems and Finite-Time Processes*. CRC Press, New York, 1996.
- [46] M. J. Moran and H. N. Shapiro. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*.

Wiley, New York, 2nd. edition, 1993.

[47] A. Zvolinschi and S. Kjelstrup. A process maturity indicator for industrial ecology. *J. Ind. Ecol.*, 12:159-172, 2008.

[48] P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford, 6th. edition, 1998.

[49] E. Johannessen and S. Kjelstrup. Minimum entropy production in plug flow reactors: An optimal control problem solved for SO₂ oxidation. *Energy*, 29:2403-2423, 2004.

[50] A. Zvolinschi, E. Johannessen and S. Kjelstrup. The second-law optimal operation of a paper drying machine. *Chem. Eng. Sci.*, 61:3653-3662, 2006.

[51] B. Hafskjold and S. Kjelstrup Ratkje. Criteria for local equilibrium in a system with transport of heat and mass. *J. Stat. Phys.*, 78:463-494, 1995.

[52] T. Holt, E. Lindeberg and S. Kjelstrup Ratkje. The effect of gravity and temperature gradients on methane distribution in oil reservoirs. *SPE-paper no. 11761*, page 19, 1983.

[53] L.J.T.M. Kempers. A thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent liquid. *J. Chem. Phys.*, 90:6541-6548, 1989.

[54] A.P. Froba, S. Will, Y. Nagasaka, J. Winkelmann, S. Wiegand, W. Kohler. *Experimental Thermodynamics Volume IX: Advances in Transport Properties of Fluids*, chapter 2. Optical Methods. Royal Society of Chemistry, 2014.

[55] W.H. Furry, R.C. Jones and L. Onsager. On the theory of isotope separation by thermal diffusion. *Phys. Rev.*, 55:1083-1095, 1939.

[56] C. Debuschewitz and W. Kohler. Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene + Cyclohexane Mixtures. *Phys. Rev. Letters*, 87:055901-1, 2001.

[57] L.J.T.M. Kempers. A comprehensive thermodynamic theory of the Soret effect in a multicomponent gas, liquid or solid. *J. Chem. Phys.*, 115:6330-6341, 2001.

[58] V.E. Zinoviev. *Thermophysical properties of metals at high temperatures*. Metallurgiya, Moscov, 1989.

[59] H.S. Harned and B.B. Owen. *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. Reinhold, New York, 3rd. edition, 1958.

[60] S. Kjelstrup and A. Røsjorde. Local and total entropy production and heat water fluxes in a one-dimensional polymer electrolyte fuel cell. *J. Phys. Chem. B*, 109:9020-9033, 2005.

[61] X. Kang, M. T. Børset, O.S. Burheim, G.M. Haarberg, Q. Xu, S. Kjelstrup. Seebeck coefficients of cells with molten carbonates relevant for the metallurgical industry. *Electrochim. Acta*, 182:342-350, 2015.

[62] X. Liu, S.K. Schnell, J.-M. Simon, P. Krüger, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, A. Bardow, and T. J. H. Vlught. Diffusion coefficients from molecular dynamics simulations in binary and ternary mixtures. *Int. J. Thermodynamics*, 34:1169-1196, 2013.

[63] X. Liu, A. Martin-Calvo, E. Garrity, S.K. Schnell, S. Calero, J.-M. Simon, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, A. Bardow, and T. J. H. Vlught. Fick diffusion coefficients in ternary liquid systems from equilibrium molecular dynamics simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51:10247-10258, 2012.

[64] X. Liu, S.K. Schnell, J.-M. Simon, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, A. Bardow, and T.J.H. Vlught. Fick diffusion coefficients of liquid mixtures directly obtained from equilibrium molecular dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 115:12921-12929, 2011.

[65] J. Meixner. Strömungen von flüiden Medien mit inneren Umwandlungen und Druckviscosität. *Zeitschrift fur Physik*, 131:456-469, 1952.

[66] S. Hess. Irreversible thermodynamics of nonequilibrium alignment phenomena in

molecular liquids and in liquid crystals. I. *Z Naturforschung*, 30a:728, 1975.

[67] S. Hess. Irreversible thermodynamics of nonequilibrium alignment phenomena in molecular liquids and in liquid crystals. II. viscous flow and flow alignment in the isotropic (stable and metastable) and nematic phases. *Z Naturforschung*, 30a: 1224, 1975.

[68] D. Bedeaux and J.M. Rubi. Nonequilibrium thermodynamics of colloids. *PhysicaA*, 305:360-370, 2002.

[69] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press, 2001.

[70] M. Stavrou E. Sauer and J. Gross. Comparison between a homo-and a heterosegmented group contribution approach based on the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(38): 14854- 14864, 2014.

[71] O. Lötgering-Lin and J. Gross. Group contribution method for viscosities based on entropy scaling using the perturbed-chain polar statistical associating fluid theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54(32):7942-7952, 2015.

[72] Y. Rosenfeld. A quasi-universal scaling law for atomic transport in simple fluids. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11(28):5415-5427. 1999.

[73] Y. Rosenfeld. Relation between the transport coefficients and the internal entropy of simple systems. *Phys. Rev. A*, 15:2545-2549, 1977.

[74] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird and M.G. Mayer. *Molecular theory of gases and liquids*, volume 26. Wiley New York, 1954.

[75] L.T. Novak. Fluid viscosity-residual entropy correlation. *Int. J. Chem. Reactor Eng.*, 9(1), 2011.

[76] G. Galliero and C. Boned. Thermal conductivity of the lennard-jones chain fluid model. *Phys. Rev. E*, 80:061202, 2009.

[77] J. Gross and G. Sadowski. Perturbed-chain saft: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(4):1244-1260, 2001.

[78] M. Hopp and J. Gross. Thermal conductivity of real substances using PCP-SAFT and excess entropy scaling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, page submitted, 2016.

[79] J. Xu, S. Kjelstrup, D. Bedeaux and J.-M. Simon. Transport properties of $2F = F_2$ in a temperature gradients as studied by molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:969-981, 2007.

[80] H. Eyring and E. Eyring. *Modern Chemical Kinetics*. Chapman & Hall, London, 1965.

[81] J.M. Rubi and S. Kjelstrup. Mesoscopic nonequilibrium thermodynamics gives the same thermodynamic basis to Butler-Volmer and Nernst equations. *J. Phys. Chem. B*, 107:13471-13477, 2003.

[82] S. Kjelstrup, J.M. Rubi and D. Bedeaux. Energy dissipation in slipping biological pumps. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:4009-4018, 2005.

[83] H.A. Kramers. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reaction. *Physica*, 7:284-304, 1940.

[84] B. Welch. Aluminum Production Paths in the New Millennium. *J. Metals*, pages 24-28, 1999.

[85] R. Huglen and H. Kvande. Global consideration of aluminium electrolysis on energy and the environment. *Light Metals*, pages 373-380, 1994.

[86] K. Grjotheim and B. Welch. *Aluminium Smelter Technology*. Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2nd. edition, 1988.

[87] T.S. Sørensen and S. Kjelstrup. Parallel Butler-Volmer reactions at the carbon anode in a laboratory cell for electrolytic reduction of aluminium, one producing CO and another producing CO₂. II. Effect of temperature and relations between current efficiency, carbon consumption and gas composition. *Aluminium Trans.*, 1:186-196, 1999.

[88] T.S. Sørensen and S. Kjelstrup. Parallel Butler-Volmer reactions at the carbon anode in a laboratory cell for electrolytic reduction of aluminium, one producing CO and another producing CO₂. I. Electrode kinetic model of the carbon anode and its application on current-voltage curves. *Aluminium Trans.*, 1:186-196, 1999.

[89] E.M. Hansen and S. Kjelstrup. Application of nonequilibrium thermodynamics to the electrode surfaces of aluminium electrolysis cells. *J. Electrochem. Soc.*, 143:3440, 1996.

[90] E.M. Hansen. *Modeling of Aluminium Electrolysis Cells Using Non-Equilibrium Thermodynamics*. PhD thesis, University of Leiden, 1997.

[91] J. Hives, J. Thonstad, A. Sterten and P. Fellner. Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride. *Light Metals*, page 187, 1994.

[92] E.M. Hansen, E. Egner and S. Kjelstrup. Peltier effects in electrode carbon. *Metall. and Mater. Trans. B*, 29:69-76, 1997.

[93] K. Grjotheim and H. Kvande. *Understanding the Hall-Heroult Process for Production of Aluminium*. Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1986.

[94] D. Bedeaux and S. Kjelstrup. Transfer coefficients for evaporation. *Physica A*, 270:413-426, 1999.

[95] D. Bedeaux, L.F.J. Hermans and T. Ytrehus. Slow evaporation and condensation. *Physica A*, 169:263-280, 1990.

[96] D. Bedeaux and S. Kjelstrup. Irreversible Thermodynamics - a Tool to describe Phase Transitions far from Global Equilibrium. *Chem. Eng. Sci.*, 59:109-118, 2004.

[97] D. Bedeaux and S. Kjelstrup. Heat, mass and charge transport and chemical reactions at surfaces. *Int. J. of Thermodynamics*, 8:25-41, 2005.

[98] D. Bedeaux, A.M. Albano and P. Mazur. Boundary conditions and nonequilibrium thermodynamics. *Physica A*, 82:438-462 1976.

[99] A.M. Albano and D. Bedeaux. Non-equilibrium electrothermodynamics of polarizable multicomponent fluids with an interface. *Physica A*, 147:407-435, 1987.

[100] S. Kjelstrup and D. Bedeaux. *Experimental Thermodynamics Volume X: Non-equilibrium Thermodynamics with Applications*, chapter Electrochemical Energy Conversion, pages 244- 270. Royal Society of Chemistry, 2016.

[101] D. Bedeaux and S. Kjelstrup. *Experimental Thermodynamics Volume X: Non-equilibrium Thermodynamics with Applications*, chapter Non-equilibrium Thermodynamics for Evaporation and Condensation, pages 154-177. Royal Society of Chemistry, 2016.

[102] D. Bedeaux. Nonequilibrium thermodynamics and statistical physics of surfaces. *Adv. Chem. Phys.*, 64:47-109, 1986.

[103] J.S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Oxford, 1982.

[104] T. Savin, K.S. Glavatskiy, S. Kjelstrup, H.C. Öttinger and D. Bedeaux. Exploring the property of local equilibrium for the Gibbs surface in two-phase multi-component mixtures. *Eur. Phys. Letters*, 97:40002-7, 2012.

[105] A.M. Albano, D. Bedeaux and J. Vlieger. On the description of interfacial properties using singular densities and currents at a dividing surface. *Physica A*, 99:293-304, 1979.

- [106] A.M. Albano, D. Bedeaux and J. Vlieger. On the description of interfacial electromagnetic properties using singular fields, charge density and currents at a dividing surface. *Physica A*, 102A:105-119, 1980.
- [107] S. Kjelstrup and D. Bedeaux. Jumps in electric potential and in temperature at the electrode surfaces of the solid oxide fuel cell. *Physica A*, 244:213-226, 1997.
- [108] Christoph Klink, Christian Waibel, and Joachim Gross. Analysis of interfacial transport resistivities of pure components and mixtures based on density functional theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(45):11483-11492, 2015.
- [109] Ø. Wilhelmsen, T.T. Trinh, S. Kjelstrup, T.S. van Erp and D. Bedeaux. Heat and mass transfer across interfaces in complex nanogeometries. *Phys. Rev. Letters*, 114:065901, 2015.
- [110] Ø. Wilhelmsen, T. T. Trinh, A. Lervik, V. K. Badam, S. Kjelstrup and D. Bedeaux. Interface transfer coefficients for condensation and evaporation of water. *Phys. Rev. E*, 93:032801, 2016.
- [111] F.E. Genceli Giiner, M. Rodriguez Pascual, S. Kjelstrup, and G.-J. Witkamp. Coupled Heat and Mass Transfer during Crystallization of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ on a Cooled Surface. *Crystal Growth & Design*, 9:1318-1326, 2009.
- [112] F.E. Güner, J. Wahlin, M. Hinge, and S. Kjelstrup. The temperature jump at a growing ice-water interface. *Chem. Phys. Letters*, 622:15-19, 2015.
- [113] Guggenheim E.A. The conceptions of electrical potential difference between two phases and the individual activities of ions. *J. Phys. Chem.*, 33:842-849, 1928.
- [114] Guggenheim E.A. *Thermodynamics*. North Holland, Amsterdam, 1985.
- [115] J.S. Newman. *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 2nd. edition, 1991.
- [116] D. Bedeaux, H.C. Öttinger, and S. Kjelstrup. Nonlinear coupled equations for electrochemical cells as developed by the general equation for nonequilibrium reversible-irreversible coupling. *J. Chem. Phys.*, 141:124102, 2014.
- [117] M. Findlay. Vaporization through porous membranes,. *Ind. Eng. Process Design and Development*, 6:226, 1967.
- [118] A. Jansen, J. Assink, J. Hanemaaijer, J. van Medervoort, E. van Sonsbeek. Development and pilot testing of full-scale membrane distillation modules for deployment of waste heat. *Desalination*, 323:55-65, 2013.
- [119] J.H. Hanemaaijer. A method of converting thermal energy into mechanical energy, and an apparatus therefore. *wO Patent App. PCT/NL2012/000,018*, 2013.
- [120] G. Scatchard. Ion exchange electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 75:2883-2887, 1953.
- [121] L. Keulen, L.V. van der Ham, T.J.H. Vlught, N.J.M. Kuipers, S. Kjelstrup. Membrane distillation against a pressure difference, *J. Membr. Science*, accepted, 10.1016/j.memsci.2016.10.054.
- [122] M. Ottøy. *Mass and Heat Transfer in Ion-Exchange Membranes, dr. ing. Thesis no. 50*. University of Trondheim, Norway, 1996.
- [123] J. Fischbarg. Fluid Transport Across Leaky Epithelia: Central Role of the Tight Junction and Supporting Role of Aquaporins. *Physiol. Rev.*, 90:1271-1290, 2010.
- [124] J. Benavente and C. Fernandez-Pineda. Electrokinetic phenomena in porous membranes: determination of phenomenological coefficients and transport numbers. *Journal of Membrane Science*, 23:121-136, 1985.
- [125] T. Okada, S. Kjelstrup Ratkje, H. Hanche-Olsen. Water transport in cation-

exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 66:179-192, 1992.

[126] T. Okada, S. Kjelstrup Ratkje, S. Møller-Holst, L.O. Jerdal, K. Friestad, G. Xie and R. Holmen. Water and ion transport in the cation-exchange membrane systems NaCl-SrCh and KC1- SrCl₂. *J. Membr. Sci.*, 111:159 -167, 1996.

[127] O. Gorseth T. Okada, S. Møller-Holst and S. Kjelstrup. Transport and equilibrium properties of nafion membranes with H⁺ and Na⁺-ions. *J. Electroanal. Chem.*, 442:137-145, 1998.

[128] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. Kjelstrup, N. Nakamura and T. Arimura. Ion and water transport characteristics of nafion membranes as electrolytes. *Electrochim. Acta*, 43:3741-3747, 1998.

[129] P. Trivijitkasem and T. Østvold. Water transport in ion exchange membranes. *Electrochim. Acta*, 25:171-178, 1980.

[130] M. Ottøy, T. Førland, S. Kjelstrup Ratkje and S. Møller-Holst. Membrane transference numbers from a new emf method. *J. Membr. Sci.*, 74:1-8, 1992.

[131] T.S. Brun and D. Vaula. Correlation of measurements of electroosmosis and streaming potentials in ion exchange membranes. *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 71:824-829, 1967.

[132] O.S. Burheim, F. Seland, J.G. Pharoah and S. Kjelstrup. Improved electrode systems for reverse electro-dialysis and electrodialysis. *Desalination*, 285:147-152, 2012.

[133] O.S. Burheim, J. Pharoah, D. Vermaas, B.B. Sales, K. Nijmeijer and H.V.M. Hamelers. *Reverse Electrodialysis as an Electric Power Plant*, volume I, page 1482. Wiley, New York, 2013.

[134] L. Nummedal and S. Kjelstrup. Equipartition of forces as a lower bound on the entropy production in heat transfer. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 44:2827- 2833, 2000.

[135] E. Johannessen and L. Nummedal and S. Kjelstrup. Minimizing the entropy production in heat exchange. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 45:2649-2654, 2002.

[136] E. Johannessen and S. Kjelstrup. A highway in state space for reactors with minimum entropy production. *Chem. Eng. Sei.*, 60:3347-3361, 2005.

[137] L. Nummedal and M. Costea and S. Kjelstrup. Minimizing the entropy production rate of an exothermic reactor with constant heat transfer coefficient: The ammonia reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:1044-1056, 2003.

[138] L. Nummedal, A. Røsjorde, E. Johannessen, and S. Kjelstrup. Second law optimisation of a tubular steam reformer. *Chem. Eng. Process*, 44:429-440, 2005.

[139] A. Røsjorde and E. Johannessen and S. Kjelstrup. Minimising the entropy production rate in two heat exchangers and a reactor. In N. Houbak, B. Elmegaard, B. Qvale, and M.J. Moran, editors, *Proceedings of ECOS 2003*, pages 1297-1304, Copenhagen, Denmark, June 30 - July 2 2003. Department of Mechanical Engineering, Technical University of Denmark. ISBN 87-7475-297-9.

[140] Ø. Wilhelmsen, E. Johannessen and S. Kjelstrup. Energy efficient reactor design simplified by second law analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35:13219-13231, 2010.

[141] G.M. de Koeijer and S. Kjelstrup. Minimizing entropy production in binary tray distillation. *Int. J. Appl. Thermodyn.*, 3:105-110, 2000.

[142] G.M. de Koeijer and S. Kjelstrup and P. Salamon and G. Siragusa and M. Schaller and K.H. Hoffmann. Comparison of entropy production rate minimization methods for binary diabatic tray distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:5826-5834, 2002.

[143] G.M. de Koeijer and A. Rosjorde and S. Kjelstrup. Distribution of heat exchange

in optimum diabatic distillation columns. *Energy*, 29:2425-2440, 2004.

[144] M. Schaller and K. H. Hoffmann and G. Siragusa and P. Salamon and B. Andresen. Numerically optimized performance of diabatic distillation columns. *Comp. Chem. Eng.*, 25:1537-1548, 2001.

[145] M. Schaller and K. H. Hoffmann and R. Rivero and B. Andresen and P. Salamon. The influence of heat transfer irreversibilities on the optimal performance of diabatic distillation columns. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 27:257- 269, 2002.

[146] A. Røsjorde and S. Kjelstrup. The second law optimal state of a diabatic binary tray distillation column. *Chem. Eng. Sei.*, 60:1199-1210, 2005.

[147] E. Johannessen and A. Røsjorde. Equipartition of entropy production as an approximation to the state of minimum entropy production in a diabatic distillation column. *Energy*, 32:467-473, 2007.

[148] J. Humphrey and A. Siebert. Separation technologies: An opportunity for energy savings. *Chemical Engineering Progress*, 88:32-41, 1992.

[149] A. Røsjorde, S. Kjelstrup, E. Johannessen and R. Hansen. Minimizing the entropy production in a chemical process for dehydrogenation of propane. *Energy*, 32:335-343, 2007.

[150] D. Tondeur and E. Kvaalen. Equipartition of entropy production. An optimality criterion for transfer and separation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26:50-56, 1987.

[151] W. Spirkel and H. Ries. Optimal finite-time endoreversible processes. *Phys. Rev. E*, 52:3485-3489, 1995.

[152] L. Diosi and K. Kulacsy and B. Lukacs and A. Racz. Thermodynamic length, speed, and optimum path to minimize entropy production. *J. Chem. Phys.*, 105:11220-11225, 1996.

[153] D. Bedeaux, F. Standaert, K. Hemmes and S. Kjelstrup. Optimization of processes by equipartition. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 24:242-259, 1999.

[154] E. Sauar, S. Kjelstrup and K. M. Lien. Equipartition of forces. A new principle for process design and operation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35:4147-4153, 1996.

[155] P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford, 5th. edition, 1994.

[156] A.E. Bryson and Y.C. Ho. *Applied Optimal Control. Optimization, estimation and control*. Wiley, New York, 1975.

[157] L.S. Pontryagin and V.G. Boltyanskii and R.V. Gamkrelidze and E.F. Mishchenko. *The Mathematical Theory of Optimal Processes*. Pergamon Press, Oxford, 1964.

[158] Ø. Wilhelmsen, E. Johannessen and S. Kjelstrup. *Experimental Thermodynamics Volume X: Non-equilibrium Thermodynamics with Applications*, chapter Entropy Production Minimization with Optimal Control Theory, pages 271-289. Royal Society of Chemistry, 2016.

[159] I.L. Leites, D.A. Sama and N. Lior. The theory and practice of energy saving in the chemical industry: some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes. *Energy*, 28:55-97, 2003.

[160] G.M. de Koeijer and E. Johannessen and S. Kjelstrup. The second law optimal path of a four-bed SO₂ converter with five heat exchangers. *Energy*, 29:526-549, 2004.

[161] R. Rivero. *L'analyse d'exergie: Application a la Distillation et aux Pompes a Pompes a Chaleur a Absorption*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1993.

[162] P. Le Goff, T. Cachot and R. Rivero. Exergy analysis of distillation processes. *Chem. Eng. Technol.*, 19:478-485, 1996.

- [163] R. Agrawal and Z.T. Fidkowski. On the use of intermediate reboilers in the rectifying section and condensers in the stripping section of a distillation column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(8):2801-2807, 1996.
- [164] S. Kauchali, C. McGregor and D. Hildebrandt. Binary distillation re-visited using the attainable region theory. *Comp. Chem. Eng.*, 24:231-237, 2000.
- [165] W. McCabe and J. Smith and P. Harriot. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill, New York, 5th. edition, 1993.
- [166] G.M. de Koeijer and R. Rivero. Entropy production and exergy loss in experimental distillation columns. *Chem. Eng. Sci.*, 58:1587-1597, 2003.
- [167] Z. Fonyo. Thermodynamic analysis of rectification. I. Reversible model of rectification. *Int. Chem. Eng.*, 14:18-27, 1974.
- [168] G.M. De Koeijer. *Energy Efficient Operation of Distillation Columns and a Reactor Applying Irreversible Thermodynamics*. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemistry, Trondheim, Norway, 2002. ISBN 82-471-5436-6, ISSN 0809-103x.
- [169] J. de Graauw, A. de Rijke, Z. Olujic and P.J. Jansens. Distillation column with heat integration. *European Patent no.*, EP1332781:06-08, 2003.
- [170] Z. Olujic, L. Sun, A. de Rijke and P.J. Jansens. Conceptual design of energy efficient propylene splitter. In R. Rivero, L. Monroy, R. Pulido and G. Tsatsaronis, editor, *Proceedings of ECOS 2004*. Institute Mexicano del Petroleo, Mexico, 2004. ISBN 968-489-027, pages 61-78.
- [171] E.S. Jimenez and P. Salamon and R. Rivero and C. Rendon and K.H. Hoffmann and M. Schaller and B. Andresen. Optimization of a Diabatic Distillation Column with Sequential Heat Exchangers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:7566-7571, 2004.
- [172] H.R. Null. Heat pumps in distillation. *Chem. Eng. Prog.*, 78:58-64, 1976.
- [173] M. Nakaiwa, K. Huang, T. Ohmori, T. Akiya, and T. Takamatsu. Internally heat-integrated distillation columns: A review. *Trans. I. Chem. E*, 81 A:162-177, 2003.
- [174] Ullmann's. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Germany, 5th. edition, 1995.
- [175] J.M. Smith, H.C. Van Ness, and M.M. Abbott. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill, 7th. edition, 2005.
- [176] J. Gross and G. Sadowski. Application of the perturbed-chain soft equation of state based to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (22):5510- 5515, 2002.
- [177] J. Gross and G. Sadowski. Modeling polymer systems using the perturbed-chain statistical associating fluid theory equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (5): 1084-1093, 2002.
- [178] J. Gross. An equation-of-state contribution for polar components: Quadrupolar molecules. *AIChE J.*, 51(9):2556-2568, 2005.
- [179] J. Gross and J. Vrabec. An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules. *AIChE J.*, 52(3): 1194-1204, 2006.
- [180] Sugata P. Tan, Hertanto Adidharma, and Maciej Radosz. Recent advances and applications of statistical associating fluid theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(21):8063-8082, 2008.
- [181] A. De Vos and B. Desoete. Equipartition Principles in Finite- Time Thermodynamics. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 25:1-13, 2000.
- [182] B. Andresen and J.M. Gordon. Constant thermodynamic speed for minimizing entropy production in thermodynamic processes and simulated annealing. *Phys. Rev. E*,

50:4346-4351, 1994.

Список символов

Латинские символы

A	м^2	Площадь теплообмена
B	$\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток жидкости на дно
C_p	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$	Теплоёмкость при постоянном давлении
$C_{p,i}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	Молярная теплоёмкость при постоянном давлении
C_v	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$	Теплоёмкость при постоянном объёме
c_i	$\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$	Концентрация или молярная плотность
D	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Коэффициент диффузии
D_p	м	Диаметр каталитического брикета
D_T	$\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	Коэффициент термодиффузии
D	$\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1}$	Диссипативная функция, пространственный интеграл (по объёму)
D	м	Диаметр
D	$\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток дистиллята
E	$\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$	Электрическое поле
E_{eq}	$\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$	Электрическое поле равновесной системы
F	$\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$	Постоянная Фарадея
F	$\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$	Поток питания
F_i	$\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$	Скорость мольного потока
f	$\text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$	Постоянная трения
f_i	бар	Летучесть
G	Дж	Энергия Гиббса
$\Delta_r G$	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Энергия Гиббса реакции
g_i	$\text{Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{моль}^{-1}$	Парциальная молярная энергия Гиббса
g	$\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$	Ускорение силы тяжести
H	Дж	Энтальпия
H_i	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Парциальная молярная энтальпия
\mathcal{H}	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Гамильтониан в теории оптимального управления
	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	-1D, стационарная система
$\Delta_r H$	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Энтальпия реакции
$\Delta_{vap} H$	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Энтальпия испарения

h	Дж·м ⁻³	Энтальпия на единицу объёма
h	м	Высота
j	А·м ⁻²	Плотность электрического тока
j_{displ}	А·м ⁻²	Смещение электрического тока
J_q	Дж·м ² ·с ⁻¹	Поток внутренней энергии
J'_q	Дж·м ² ·с ⁻¹	Поток измеримого тепла
J_i	моль·м ² ·с ⁻¹	Поток компонента i
J_s	Дж·К ⁻¹ ·м ² ·с ⁻¹	Поток энтропии
k_B	Дж·К ⁻¹	Постоянная Больцмана $1,381 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹
K		Постоянная термодинамического равновесия
L_{ik}		Феноменологический коэффициент для связи потоков i и k
\mathcal{L}	Дж·К ⁻¹	Функция Эйлера-Лагранжа
L	м	Длина системы
L	моль·с ⁻¹	Поток пара
L	м	Длина бокса
l_{ik}		Феноменологический коэффициент для связи диффузионных потоков i и k
m_i	кг	Масса компонента i
N_i	моль	Количество компонента i
N	моль	Число молей
N		Число тарелок
n		Число независимых компонентов
P	Кл·м ⁻²	Плотность поляризации в объёмной фазе
p	бар (Па)	Давление в системе
p_{ext}	бар (Па)	Внешнее давление
p_0	бар (Па)	Давление окружающей среды
p^θ	бар	Стандартное давление
p_i^*	бар (Па)	Давление насыщения чистого газа i
Q_n	Вт	Тепло, переносимое на тарелку n
q	Дж	Тепло, доставляемое к системе
q_0	Дж	Тепло, доставляемое к окружающей среде
q^*	Дж·моль ⁻¹	Теплота переноса

R	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Универсальная газовая постоянная, 8,314 $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
R_{ik}		Коэффициент сопротивления для связи потоков i и k
r_{ik}		Коэффициент сопротивления для связи диффузионных потоков i и k
r	$\text{моль}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$	Скорость реакции
S	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$	Энтропия системы
s	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{м}^3$	Энтропия на единицу объёма
S_0	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$	Энтропия окружающей среды
S^*	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Транспортная энтропия (на моль)
S_i	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Парциальная молярная энтропия
S	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Молярная энтропия
dS_{irr}/dt	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	Общее производство энтропии
$\Delta_r S$	$\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Энтропия реакции
T	К	Абсолютная температура
T_0	К	Температура окружающей среды
t	с	Время
t_{ion}		Число переноса иона
t_i		Коэффициент переноса компонента i
U	Дж	Внутренняя энергия
U_i	$\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Парциальная молярная внутренняя энергия компонента i
u	$\text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}$	Внутренняя энергия единицы объёма
u_{ion}	$\text{м}^2\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{В}^{-1}$	Подвижность иона в электрическом поле
V	м^3	Объём
V_i	$\text{м}^3\cdot\text{моль}^{-1}$	Парциальный молярный объём компонента i
v_i	$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	Скорость частицы
v	$\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	Поверхностная скорость газа
X_i		Общий символ, термодинамическая движущая сила
w	Дж	Работа, совершаемая над системой
W	кг	Вес
x, y, z	м	Координаты
x_i, y_i		Молярная доля i в жидкости и газе

y_i		Коэффициент активности для неэлектролита
z	$\text{Кл} \cdot \text{м}^{-3}$	Плотность заряда

Греческие и математические символы

α		Фактор переноса в уравнении Бутлера-Фольмера
δ	м	Толщина слоя, толщина поверхности
ϵ		Пористость каталитической постели
φ	В	Электрический потенциал
φ_i		Коэффициент фугитивности вещества i в газовой смеси
η	В	Перенапряжение
η_c		Эффективность Карно
η_I		Эффективность первого закона
η_{II}		Эффективность второго закона
γ		Внутренняя координата, мезоскопическое описание
γ_i		Коэффициент активности i в жидкой смеси
Γ	$\text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$	Адсорбция
κ	$\text{см} \cdot \text{м}^{-1}$	Электропроводность
λ	$\text{Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Теплопроводность
λ		Функция-множитель Лагранжа
μ_i	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Химический потенциал i
$\mu_{i,T}$	$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Химический потенциал i при постоянной T
μ	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Вязкость
$\nu_{j,i}$		Стехиометрический коэффициент компонента i в реакции j
ξ		Степень превращения
ψ	В	Потенциал Максвелла
π	Дж	Теплота Пельтье
Π		Коррекция Пойнтинга
ρ	$\text{Ом} \cdot \text{м}$	Удельное сопротивление
ρ	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	Плотность
ρ_B	$\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	Плотность каталитической постели
σ	$\text{Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$	Локальное производство энтропии

τ	с	Временной промежуток
θ		Функция Хевисайда
Θ	с	Длительность процесса
Ω	м ²	Площадь поперечного сечения
d		Дифференциал
∂		Частная производная
Δ		Изменение количества
Σ		Сумма
\equiv		Определяется путём
θ		Обозначает стандартное состояние в 1 бар
∞		Обозначает бесконечно разбавленный раствор

Верхние и нижние индексы

a	Верхний или нижний индекс, обозначающий объём анода
A	Анион
a	Нижний индекс, означающий нагреваемую/охлаждаемую среду
B	Верхний или нижний индекс, означающий донный поток
c	Верхний или нижний индекс, означающий катод
c	Нижний индекс, означающий холодную жидкость
C	Катион
D	Верхний или нижний индекс, означающий дистиллят
eq	Нижний индекс, означающий систему в равновесии
e^-	Свойство электрона
F	Верхний или нижний индекс, означающий питающий поток
g	Верхний или нижний индекс, означающий газовую фазу
h	Нижний индекс, означающий горячую жидкость
ig	Верхний индекс, означающий идеальный газ
l или L	Верхний или нижний индекс, означающий жидкую фазу
i	Нижний индекс, означающий компонент i
r	Нижний индекс, означающий реакцию
sat	Верхний индекс, означающий насыщенную паровую фазу
V	Верхний индекс, означающий паровую фазу
$0i$	Нижний индекс, означающий компонент i

