

ΜΑΘΗΜΑ - ΙΧ
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΡΕΥΣΤΩΝ
ΑΣΚΗΣΗ Β13 - ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ
ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΙΣΩΔΟΥΣ ΡΟΗΣ ΕΝΟΣ ΡΕΥΣΤΟΥ
(ΙΣΩΔΟΜΕΤΡΙΑ)

Σταύρος Κ. Φαράντος

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη

<http://fcc.lesl.forth.gr/education/local.html>

ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018

Τι θα μάθουμε με αυτήν την άσκηση

Σκοπός της άσκησης είναι η κατανόηση θεμάτων όπως

- 1 Καταστάσεις μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία και μη-αντιστρεπτές μεταβολές
- 2 Χημική και Φυσική Κινητική έναντι Θερμοδυναμικής : Φαινομενολογικές Θεωρίες
- 3 Μοριακή (Χημική) Δυναμική και Στατιστική Μηχανική : Ατομιστικές (Σωματιδιακές) Θεωρίες

(1) <http://en.wikipedia.org/wiki/Viscosity>

(2) http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation

(3) http://en.wikipedia.org/wiki/Transition_state_theory

(4) P. W. Atkins, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, Τόμος 3

(5) Dillip Kondepudi, "Introduction to Modern Thermodynamics", John Wiley & Sons, Chichester, England, 2008

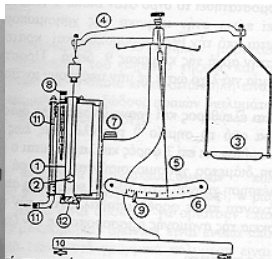
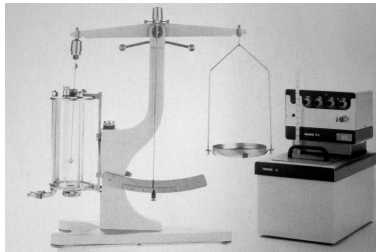
(6) [http:](http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Thermodynamics/book.pdf)

[//tccc.iesl.forth.gr/education/local/Thermodynamics/book.pdf](http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Thermodynamics/book.pdf)



Πειραματική Διάταξη

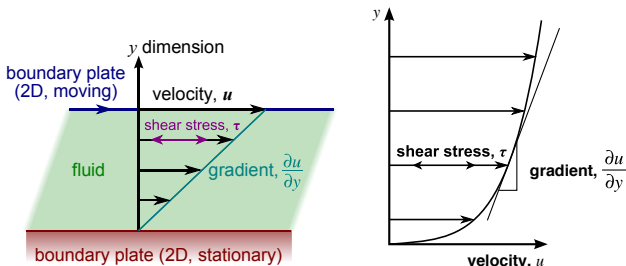
Σχήμα: Εξάρτηση του συντελεστού ιζώδους από τη θερμοκρασία.



Ο νόμος του Newton και ο συντελεστής ιξώδους

(<http://en.wikipedia.org/wiki/Viscosity>)

Σχήμα: Διδιάστατη αναπαράσταση κανονικής και μη (Νευτώνιας) ροής.



Ο νόμος του Newton για τη ροή ρευστών.

$$F' = \eta A \frac{\partial u}{\partial y} \approx \eta A \frac{u}{y}, \quad (1)$$

όπου F' η δύναμη που ασκείται σε στρώμα ρευστού επιφάνειας A , κινούμενο με ταχύτητα u (shear velocity), και η οποία ταχύτητα είναι συνάρτηση της απόστασης y . η είναι ο συντελεστής ιξώδους. Για σταθερή ταχύτητα ροής η δύναμη τριβής είναι

$$F_p = -F'.$$

Παραγωγή Εντροπίας σε Μη - Αντιστρεπτές μακροσκοπικές διαδικασίες

Το ιξώδες ενός ρευστού οφείλεται στην τριβή μεταξύ γειτονικών στρωμάτων του ρευστού που κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες. Η ροή μπορεί να είναι ομαλή (Νευτώνια) ή τυρβώδης. Για να υπερνικηθεί η τριβή πρέπει να εφαρμοσθεί εξωτερική δύναμη (F') και η όλη διαδικασία εάν είναι μη-αντιστρεπτή παράγει εντροπία. Το ιξώδες οφείλεται στη **μεταφορά της ορμής των μορίων μεταξύ γειτονικών στρωμάτων ρευστού**.

Πως περιγράφονται οι Μη - Αντιστρεπτές Διαδικασίες και πως υπολογίζεται η παραγόμενη εντροπία;

Μη-Αντιστρεπτές μεταβολές - 1

Ορισμός (Ο1)

Η Θερμοδυναμική των Μη-Αντιστρεπτών μεταβολών ή των καταστάσεων μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία μελετήθηκε κυρίως τον εικοστό αιώνα και έχει ως σκοπό τη διερεύνηση της χρονικής εξέλιξης των θερμοδυναμικών φαινομένων που απουσιάζει από την Κλασική Θερμοδυναμική. Στην Κλασική Θερμοδυναμική θεωρούμε τις χρονικές μεταβολές ενός συστήματος ως (μαθηματικά) πολύ αργές, έτσι ώστε όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις να είναι καταστάσεις ισορροπίας, δηλαδή αντιστρεπτές.

Μη-αντιστρεπτές μεταβολές συστημάτων που βρίσκονται πολύ κοντά στην κατάσταση ισορροπίας περιγράφονται με τη **Γραμμική Θεωρία** όπως αναπτύχθηκε από τον Onsager το 1931, ενώ η μελέτη καταστάσεων μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία απαιτεί **Μη-Γραμμικές Θεωρίες** για την περιγραφή τους και αναπτύχθηκαν από τους De Donger, Prigogine και άλλους. Οι Μη-Γραμμικές θεωρίες εξηγούν καταστάσεις **αυθόρμητης αυτο-οργάνωσης** της ύλης, οι οποίες βρίσκονται σε συμφωνία με το Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής και ονομάστηκαν από τον Ilya Prigogine **Δομές Απόσβεσης**.

Μη-Αντιστρεπτές μεταβολές - 2

Όπως συμβαίνει συνήθως στην επιστήμη, νέες θεωρίες και ιδέες βασίζονται στις ήδη υπάρχουσες, έτσι και στη Θερμοδυναμική των Μη-αντιστρεπτών μεταβολών θεωρούμε ότι σε μικρού μεγέθους υποσυστήματα του συστήματός μας η ισορροπία αποκαθίσταται ταχύτατα μετά από μια διαταραχή, και επομένως, μπορούμε να ορίσουμε θερμοδυναμικές ποσότητες όπως θερμοκρασία, πίεση, ελεύθερη ενέργεια κ.τ.λ. τοπικά. Με άλλα λόγια, θεωρούμε μια διαμέριση του συστήματος, το οποίο μπορεί να είναι μονωμένο, κλειστό η ανοικτό, σε κυψελίδες τέτοιου μεγέθους ώστε σε κάθε κυψελίδα να ορίζουμε τις ποσότητες θερμοκρασία, πίεση και χημικό δυναμικό της χημικής ένωσης k σαν συνάρτηση της θέσεως της κυψελίδας στον χώρο, \vec{x} , και στον χρόνο, t

$$T = T(\vec{x}, t), \quad P = P(\vec{x}, t), \quad \mu_k = \mu_k(\vec{x}, t), \quad k = 1, \dots, r. \quad (2)$$

Οι ποσότητες εντροπία, εσωτερική ενέργεια και μάζας ορίζονται ως πυκνότητες ανά μονάδα όγκου

$$s[T(\vec{x}, t), \rho_k(\vec{x}, t)] = s(\vec{x}, t), \quad (3)$$

$$u[T(\vec{x}, t), \rho_k(\vec{x}, t)] = u(\vec{x}, t), \quad (4)$$

όπου $\rho_k(\vec{x}, t)$ είναι η πυκνότητα μάζας της χημικής ένωσης k μετρούμενη σε γραμμομόρια ανά μονάδα όγκου. Θεωρώντας ότι υπάρχει ισορροπία στην κυψελίδα στη θέση \vec{x} ισχύει η **Θεμελιώδης Εξίσωση της Θερμοδυναμικής**

$$T(\vec{x}) ds(\vec{x}) = du(\vec{x}) - \sum_k \mu_k(\vec{x}) d\rho_k(\vec{x}). \quad (5)$$

Επειδή χρησιμοποιούμε πυκνότητες ο όγκος δεν εμφανίζεται στην εξίσωση.

Μη-Αντιστρεπτές μεταβολές - 3

Σύμφωνα με το Δεύτερο Νόμο της Θερμοδυναμικής σε κάθε κυψελίδα αλλά και στο σύνολο του συστήματος στις **Μη-αντιστρεπτές μεταβολές** παράγεται εντροπία ($d_i s$) με ρυθμό και ανά μονάδα όγκου ίση με

$$\sigma(\vec{x}, t) = \frac{d_i s(\vec{x}, t)}{dt} \geq 0. \quad (6)$$

Η συνολική παραγωγή εντροπίας στο σύστημα ανά μονάδα χρόνου είναι

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma(\vec{x}, t) dV \geq 0, \quad (7)$$

όπου V είναι ο συνολικός όγκος του συστήματος.

Γραμμική Θεωρία Μη - Αντιστρεπτών Μεταβολών

Στην φαινομενολογική θεωρία των Μη-αντιστρεπτών μεταβολών ο ρυθμός παραγωγής εντροπίας υπολογίζεται με τις **Θερμοδυναμικές δυνάμεις F_i** και τις **Θερμοδυναμικές ροές J_i** διαφόρων ειδών ($i = 1, \dots$) μέσω τη εξίσωσης

$$\sigma = \sum_i F_i J_i. \quad (8)$$

Οι ροές, που εκφράζουν την ταχύτητα ροής της ποσότητας ανά μονάδα επιφάνειας, θεωρούνται ότι είναι επίσης συναρτήσεις των θερμοδυναμικών δυνάμεων, δηλ.

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j. \quad (9)$$

Οι συντελεστές L_{ij} ονομάζονται **Φαινομενολογικοί Συντελεστές ή Συντελεστές Onsager**. Επομένως, η παραγωγή εντροπίας ανά μονάδα χρόνου και όγκου δίδεται από το πολυώνυμο δευτέρου βαθμού

$$\sigma = \sum_{ij} F_i L_{ij} F_j \geq 0. \quad (10)$$

Συνέπεια του Δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής είναι ο πίνακας L_{ij} να είναι ένας θετικά ορισμένος πίνακας και ο Onsager απέδειξε ότι είναι επίσης και ένας συμμετρικός πίνακας, $L_{ij} = L_{ji}$. Ένας συμμετρικός θετικά ορισμένος πίνακας έχει θετικές ιδιοτιμές.

Παραδείγματα θερμοδυναμικών δυνάμεων και ροών - 1

1) Θερμική Αγωγιμότητα (**μεταφορά ενέργειας**)

$$F_q = \nabla \left(\frac{1}{T(\vec{x})} \right), \quad J_q = -\kappa \nabla(T(\vec{x})) \quad (\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1}), \quad (11)$$

όπου κ η σταθερά θερμικής αγωγιμότητας (**νόμος Fourier**).

2) Διάχυση (**μεταφορά μάζας**)

$$F_D = -\nabla \left(\frac{\mu_k(\vec{x})}{T(\vec{x})} \right), \quad J_D = -D_k \nabla(\rho_k(\vec{x})) \quad (\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}), \quad (12)$$

όπου D_k η σταθερά διάχυσης (**νόμος Fick**).

3) Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (**μεταφορά φορτίων**)

$$F_e = \frac{-\nabla(\phi)}{T} = \frac{E}{T}, \quad J_e = \frac{V}{R} = \frac{E}{\rho} \quad (\text{C m}^{-2}\text{s}^{-1}), \quad (13)$$

όπου ϕ το ηλεκτρικό δυναμικό, E το ηλεκτρικό πεδίο, I το ηλεκτρικό ρεύμα, V ηλεκτρική τάση, (R, ρ) ηλεκτρική αντίσταση (**νόμος Ohm**).

Παραδείγματα θερμοδυναμικών δυνάμεων και ροών - 2

4) Χημικές Αντιδράσεις

$$F_r = \frac{A_r}{T}, \quad J_r = v_r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}). \quad (14)$$

A_r είναι η **Συγγένεια** για την χημική αντίδραση r , ξ_r η μεταβλητή που μετρά την πορεία της αντίδρασης σε mol, και v_r η ταχύτητα αντίδρασης ανά μονάδα όγκου V (**ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης**).

5) Ιξώδες (**μεταφορά ορμής**)

$$J_p = \frac{F_p}{S} = -\eta \nabla u \quad (\text{mol m}^{-1}\text{s}^{-2}). \quad (15)$$

S συμβολίζει τη μοναδιαία επιφάνεια, η ο συντελεστής ιξώδους του ρευστού και u η ταχύτητα ροής (**νόμος Newton για το ιξώδες**).

Παραγωγή Εντροπίας σε Χημικές Αντιδράσεις - 1

Ας συγκεντρωθούμε στην περίπτωση παραγωγής εντροπίας σε χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα Μη-αντιστρεπτά.

Περιγράφοντας την χημική αντίδραση r με τη στοιχειομετρική εξίσωση

$$0 = -a_1 A_1 - a_2 A_2 - \dots - a_n A_n + b_1 B_1 + b_2 B_2 + \dots + b_m B_m, \quad (16)$$

η πορεία της αντίδρασης στον χρόνο μπορεί να περιγραφεί με μια μεταβλητή ξ_r η οποία μετρά τη **μεταβολή** της γραμμομοριακής ποσότητας των αντιδρώντων και προϊόντων μορίων

$$\frac{dn_{A_1}}{-a_1} = \frac{dn_{A_2}}{-a_2} = \dots = \frac{dn_{A_n}}{-a_n} = \frac{dn_{B_1}}{b_1} = \frac{dn_{B_2}}{b_2} = \dots = \frac{dn_{B_m}}{b_m} = d\xi_r. \quad (17)$$

Η **ΣΥΓΓΕΝΕΙΑ (AFFINITY) της χημικής αντίδρασης 16** ορίζεται με την εξίσωση

$$A_r = \sum_{i=1}^n a_i \mu_{A_i} - \sum_{i=1}^m b_i \mu_{B_i}, \quad (18)$$

όπου μ_{A_i} είναι το χημικό δυναμικό του αντιδρώντος μορίου A_i και μ_{B_i} το χημικό δυναμικό του προϊόντος μορίου B_i . **Είναι φανερό ότι η Χημική Συγγένεια είναι η Γραμμομοριακή Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs της αντίδρασης με αρνητικό πρόσημο**

$$A_r = -\Delta_r G_m. \quad (19)$$

Επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι:

- ① Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας $A_r = 0$ όπως και $d\xi_r/dt = 0$.
- ② Εάν $A_r > 0$ η αντίδραση οδεύει δεξιά και
- ③ Εάν $A_r < 0$ η αντίδραση οδεύει αριστερά.

Παραγωγή Εντροπίας σε Χημικές Αντιδράσεις - 2

Επίσης, η Συγγένεια έχει την προσθετική ιδιότητα όπως η ενέργεια Gibbs αντιδράσεων. **Το άθροισμα των Συγγενειών μιας ακολουθίας χημικών αντιδράσεων είναι ίσο με τη Συγγένεια της συνολικής αντίδρασης.**

Για πολλές Μη-αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις, r , η ταχύτητα παραγωγής εντροπίας δίδεται από την εξίσωση

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \geq 0. \quad (20)$$

Μπορεί να φαίνεται περιπτή η εισαγωγή της έννοιας της Συγγένειας μια και συνδέεται με την Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs χημικής αντίδρασης. Έχουν όμως την εξής σημαντική διαφορά:

η Συγγένεια αναφέρεται σε Μη-αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις και την εντροπία, ενώ η Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs ως καταστατική συνάρτηση σε καταστάσεις ισορροπίας και αντιστρεπτές χημικές αντιδράσεις.

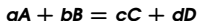
Η ταχύτητα μιας αντίδρασης r ανά μονάδα όγκου ορίζεται από τον τύπο

$$v_r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_r}{dt} = R_f(\xi_r) - R_r(\xi_r), \quad (21)$$

όπου R_f είναι η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά και R_r η αντίστροφη αντίδραση. Οι μονάδες ταχύτητας αντίδρασης είναι $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Παραγωγή Εντροπίας σε Χημικές Αντιδράσεις - 3

Για παράδειγμα για την αντίδραση



οι ταχύτητες της αντίδρασης προς τα δεξιά και η αντίστροφη της γράφονται

$$R_f = k_f[A]^a[B]^b, \quad R_r = k_r[C]^c[D]^d. \quad (22)$$

Εκφράζοντας το χημικό δυναμικό της χημικής ένωσης i ως συνάρτηση της δραστηρότητας, α_i ,

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(\alpha_i), \quad (23)$$

μπορούμε να γράψουμε τη Συγγένεια ως

$$A_r = RT \ln(K_r(T)) + RT \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^n \alpha_{A_i}^{a_i}}{\prod_{i=1}^m \alpha_{B_i}^{b_i}} \right). \quad (24)$$

$K_r(T)$ είναι η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης και συνδέεται με τις σταθερές των ταχυτήτων

$$K_r = k_f/k_r. \quad (25)$$

Παραγωγή Εντροπίας σε Χημικές Αντιδράσεις - 4

Επίσης ισχύει

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus = -A_r^\ominus, \quad (26)$$

και

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_r. \quad (27)$$

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι

$$A_r = RT \ln \left(\frac{R_f(\xi_r)}{R_r(\xi_r)} \right). \quad (28)$$

Επομένως, καταλήγουμε στην εξίσωση παραγωγής εντροπίας ανά μονάδα όγκου και χρόνου και για ένα σύνολο Μη-αντιστρεπτών χημικών αντιδράσεων

$$\frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{V} \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} = R \sum_r [R_f(\xi_r) - R_r(\xi_r)] \ln \left(\frac{R_f(\xi_r)}{R_r(\xi_r)} \right). \quad (29)$$

(Dillip Kondepudi, "Introduction to Modern Thermodynamics", John Wiley & Sons, Chichester, England, 2008)

Η παραγωγή εντροπίας υπολογίζεται από τις ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων.

Εξίσωση Arrhenius

(http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation)

Στη φαινομενολογική θεωρία της Χημικής Κινητικής η εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας ($k(T)$) από τη θερμοκρασία δίνεται από την εξίσωση Arrhenius

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (30)$$

E_a είναι η **Ενέργεια Ενεργοποίησης** για να λάβει χώρα η αντίδραση, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία. Τα E_a και ο συντελεστής A θεωρούνται ανεξάρτητα της θερμοκρασίας.

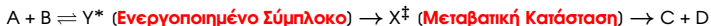
Τροποποιημένη Εξίσωση Arrhenius

$$k(T) = A \exp\left[-\left(\frac{E_a}{RT}\right)^\beta\right] \quad (31)$$

Πως ερμηνεύονται τα E_a και A όταν η χημική αντίδραση περιγράφεται σε μοριακό επίπεδο;

Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης των Wigner-Eyring-Polanyi-Evans

Παίρνουμε ως μοντέλο τις αντιδράσεις



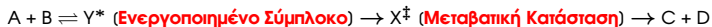
Το κινητικό μοντέλο είναι



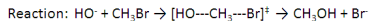
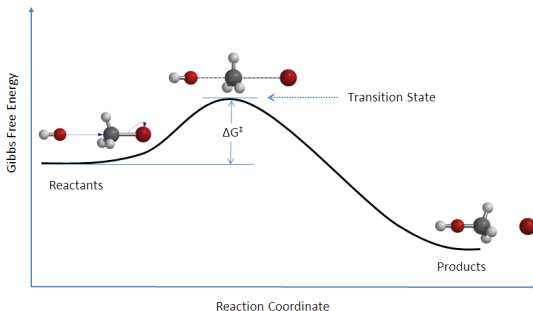
Εάν k είναι η ζητούμενη σταθερά ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης, K^* η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση του Ενεργοποιημένου Συμπλόκου και k^\ddagger η σταθερά ταχύτητας για τη δημιουργία της Μεταβατικής Κατάστασης, τότε έχουμε τη σχέση

$$k(T) = k^\ddagger K^*. \quad (35)$$

Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης - 2



Σχήμα: Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης για Χημικές Αντιδράσεις
http://en.wikipedia.org/wiki/Transition_state_theory



Θεωρία Μεταβατικής Κατάστασης - 3

Με Στατιστική Μηχανική υπολογίζουμε τις σταθερές ισορροπίας του Ενεργοποιημένου Συμπλόκου (Y^*) και της Μεταβατικής Κατάστασης (X^\ddagger) και καταλήγουμε στον τύπο

(P. W. Atkins, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ, Τόμος 3, Σελίδα 126)

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ddagger}{RT}\right), \quad (36)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, h η σταθερά Planck, $\Delta_r G_m^\ddagger$ η διαφορά της γραμμοριακής Ελεύθερης Ενέργειας μεταξύ Ενεργοποιημένου Συμπλόκου και αντιδρώντων, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Μοριακή Δυναμική

(http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_dynamics)

Οι ταχύτητες αντιδράσεων και οι μεταβολές της ελεύθερης ενέργειας αντιδράσεων μπορούν να υπολογισθούν σε μοριακό επίπεδο με τις βασικές θεωρίες της Φυσικής (Κλασική-Κβαντική-Στατιστική Μηχανική) εφαρμόζοντας τις υπολογιστικές μεθόδους της **Μοριακής Δυναμικής**.

Η υπολογιστική άσκηση, που θα περιγράψουμε σε επόμενο μάθημα, σκοπό έχει να καλύψει αυτή την περιοχή γνώσεων.