

ЭНТРОПИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

Кораблев Григорий Андреевич

д-р хим. наук, проф., Удмуртский государственный аграрный университет, РФ, г. Ижевск

Соловьев Сергей Данилович

д-р техн. наук, старший научный сотрудник, ФГБУН "Удмуртский федеральный
исследовательский центр Уральского отделения РАН" Институт механики, РФ, г. Ижевск

ENTROPY IN CHEMICAL PHYSICS

Grigory Korablev

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Udmurt State Agrarian University, Russia, Izhevsk

Sergey Solovyov

*Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher at the Udmurt Federal Research Center of the
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Institute of Mechanics, Russia, Izhevsk*

Аннотация. Энтропийные принципы дают базисную основу формирования функциональных связей между многими величинами химической кинетики. Равновесная сумма энтропийных составляющих универсальной газовой постоянной равная $R/2$, имеет прямую математическую связь с тангенсом геодезического угла. Аналогичное соотношение этого параметра получено по графикам Аррениуса - зависимости коэффициента скорости реакции от температуры. При движении в одном формате двух энтропийных составляющих равновесная сумма их энергий равна половине первоначальной величины энергии. Природное моделирование энтропийных принципов проявляется и в других закономерностях в химической кинетике и в физике, например, в энергии активации диффузионных процессов и в уравнении кинетической энергии.

Практическое применение энтропийной методологии в научных исследованиях позволяет найти рациональное решение поставленных задач.

Abstract. Entropic principles provide the basic basis for the formation of functional connections between many quantities of chemical kinetics. The equilibrium sum of the entropy components of the universal gas constant equal to $R/2$ has a direct mathematical relationship with the tangent of the geodesic angle. Asimilar ratio of this parameter is obtained from Arrhenius graphs - the dependence of the reaction rate coefficient on temperature. When two entropy components move in the same format, the equilibrium sum of their energies is equal to half of the initial energy value. The established principles are also manifested in other laws of chemical kinetics and physics, for example, in the activation energy of diffusion processes and in the kinetic energy equation.

The practical application of entropy methodology in scientific research makes it possible to find a rational solution to the tasks set.

Keywords: chemical kinetics, Arrhenius equation graphs, entropy, negentropy, gas constant, diffusion activation energy, kinetic energy equations.

При научных исследованиях в различных областях химической физики можно отметить высокую самоорганизацию и связь между многими природными явлениями и процессами [8,9]. Так, в химической кинетике успешно используется несколько постоянных и переменных величин и параметров, между которыми имеется математическая связь, но природа ее формирования остается неясной. Такая же ситуация и в других научных направлениях. Несомненно, при этом действуют определенные общие принципы и закономерности.

Этот подход, конечно, может давать эффективные результаты, потому что нелинейная динамика химической кинетики находится в соответствии с принципами направленности процессов. Например, это следует из принципа Ле-Шателье: «При внешнем воздействии на систему, находящуюся в равновесии, равновесие будет сдвигаться в направлении того процесса, который противодействует данному воздействию».

Известно, что понятие энтропии, вытекающее из второго закона термодинамики, является критерием направленности процесса и степенью неупорядоченности систем. Таким образом, значительный интерес имеет и проблема многопланового проявления понятия энтропии. Поэтому, в данном исследовании делается попытка объяснения вышеуказанных проблем с позиции представлений о градиенте направленности физико-химических процессов при изменении их энтропийных составляющих.

Анализ характера изменения величины потенциальной энергии (ΔU) по ее знаку для различных потенциальных полей (табл.) позволил установить, что значения $-\Delta U$ и соответственно $+\delta A$ (положительная работа) соответствуют взаимодействиям, происходящим по градиенту потенциала, а $+\Delta U$ и $-\delta A$ (отрицательная работа) имеют место при взаимодействиях против градиента потенциала.

Направленность процессов взаимодействий [5]

[illegible]

1	разноимен-ные электрические заряды	электроста-тическое	притяжение	$-\kappa \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	
			отталкивание	$-\kappa \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	
2	одноимен-ные э-лектрические заряды	электроста-тическое	притяжение	$\kappa \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	+	
			отталкивание	$\kappa \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	
3	элементарные массы m_1 и m_2	гравитаци-онное	притяжение	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	
			отталкивание	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	
4	деформация пружины	поле упругих сил	сжатие	$\kappa \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 < x_1$	$U_2 > U_1$	+	
			растяжение	$\kappa \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 > x_1$	$U_2 > U_1$	+	
5	фотоэффект	электроста-тическое	отталкивание	$\kappa \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	

Поэтому, на основе анализа первого начала термодинамики было установлено [5]:

1. В системах, в которых взаимодействие идет по градиенту потенциала (положительная работа) результирующая потенциальная энергия, как и приведенная масса, находятся по принципу сложения обратных значений соответствующих величин подсистем. Это – корпускулярный процесс, теоретической концепцией которого может являться энтропия.

2. В системах, в которых взаимодействие идет против градиента потенциала (отрицательная работа) выполняется алгебраическое сложение их масс и также соответствующих энергий подсистем. Это – волновой процесс, теоретической концепцией которого может являться негэнтропия.

3. Резонансное стационарное состояние систем выполняется при условии равенства энтропийных составляющих взаимодействий. В термодинамике открытых систем продукция энтропии в стационарном состоянии полностью компенсируется потоком негэнтропии.

4. Все явления и процессы в природе и в Мире, включая человека, технику, экономику и экологию, идут только в двух энергетических направлениях. Или - по градиенту силового поля, с минимальной затратой энергии, или - против градиента, с максимальной затратой энергии. Первое направление соответствует понятию энтропия, а второе - понятию негэнтропия (отрицательная энтропия). В динамике процессов оба явления взаимосвязаны, и дополняют друг друга.

2. Энтропийные номограммы

Гейзенберг и Дирак [3] для оценки степени структурных взаимодействий предложили обменный гамильтониан, выведенный в предположении о прямом перекрывании волновых функций взаимодействующих центров:

$$\bar{H} = -I_0 S_1 S_2, \quad (1)$$

где: $\bar{H}$ – спиновый оператор изотропного обменного взаимодействия для пары атомов, I_0 – постоянная обмена, S_1 и S_2 – интегралы перекрывания волновых функций.

Интегралы перекрывания волновых функций моделируются [5] через величину относительной разности энергетических параметров взаимодействующих центров – коэффициент α (в %). Такой параметр является прямой характеристикой степени энтропийного равновесия в системе.

В работе [5] получена номограмма зависимости степени структурных взаимодействий ($\rho, \%$) от коэффициента α (%), единая для широкого класса структур (рис. 1). В ней значения α от 0

до 5% соответствуют условиям энтропийного состояния, при котором $\rho = 100\%$. Данная номограмма позволяет оценить степень и направление структурных взаимодействий процессов фазообразования, изоморфизма и растворимости в многочисленных системах, в том числе и молекулярных.

Чем меньше величина α , тем выше степень волновой составляющей взаимодействия. Увеличение значений α (рис.1) характеризует нарастание корпускулярных и электростатических свойств в микросистемах (энтропийная кривая). Таким образом, понятие энтропии количественно моделируется через коэффициент α , а неэнтропия через величину $1/\alpha$.

В общем случае при поступательном движении системы из двух одинаковых по величине векторов ($\vec{R}$) с разностью фаз 90° их равнодействующая:

$$\vec{C} = \sqrt{2} \cdot \vec{R}, \quad (2)$$

где для данного угла $\text{tg}45^\circ = 1$

Если происходит вращательное движение или движение по спиральной динамике, то вектор ($\vec{C}$) станет касательным вектором и образует угол вращения, для которого можно записать:

$$\text{tg}\varphi = C/R = 2^{1/2} = 1.414213, \quad (3)$$

где φ геодезический угол, равный 54.733° , а $\text{tg}\varphi = 1.4141$. Под этим углом, например, тутовый шелкопряд наматывает шелковую нить на основу.

При $\rho = 50\%$ (рис.1) система имеет равновесное энтропийное состояние, для которого выполняется условие (в линейной интерпретации):

$$\ln\left(\frac{\rho}{\alpha}\right) = \operatorname{tg} \varphi$$

(4)

Расчёт α по этому уравнению дает значение этого коэффициента, равное 12.1%, что соответствует приведенной номограмме (рис.1).

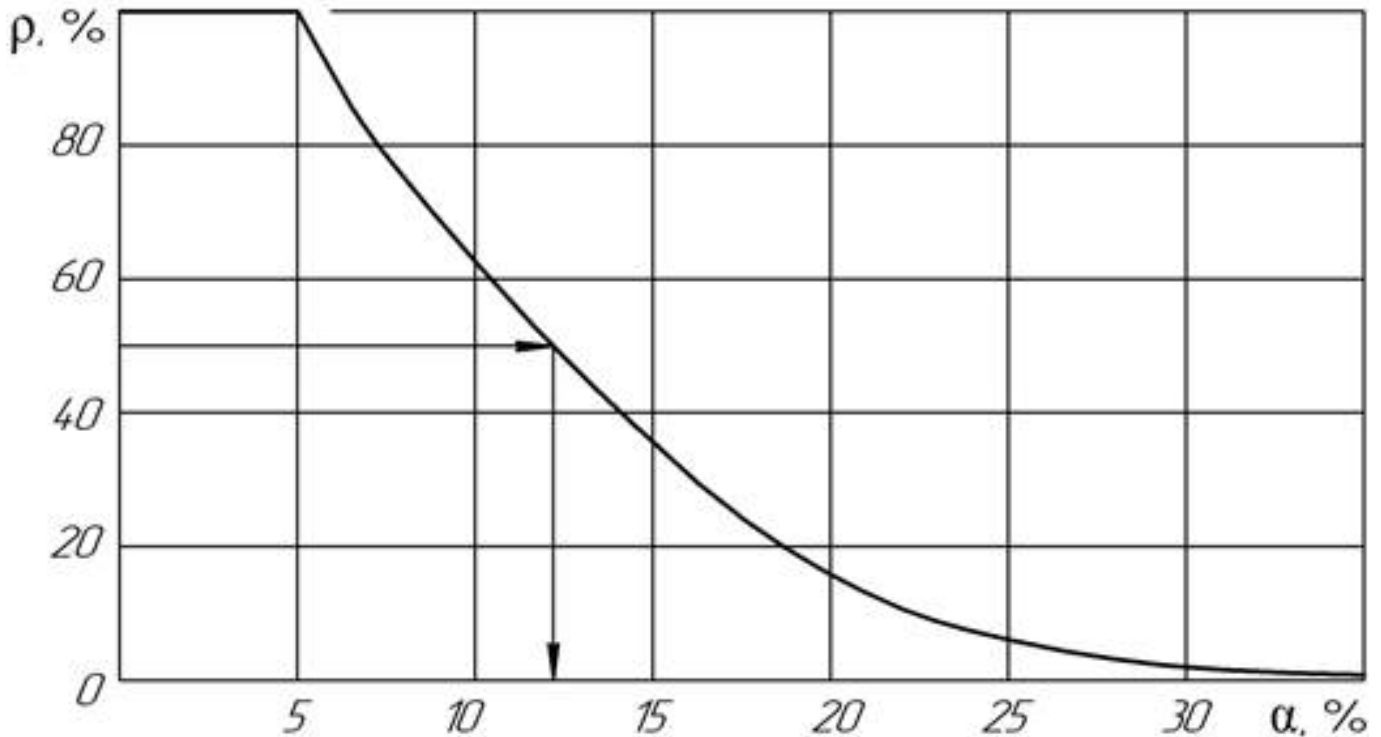


Рисунок 1. Зависимость степени структурных взаимодействий (ρ) от коэффициента α

Многие явления и процессы в природе, технике и даже в экономике описываются аналогичными графиками, которые называются S-кривыми. Такие S-кривые и исходные номограммы являются графическими характеристиками неравновесной динамики изменения энтропийных составляющих пространственно-временной зависимости, например, кривая Лоренца [10].

3. Энтропия и универсальная газовая постоянная

Газовую постоянную называют универсальной по ее многоплановому применению в химической кинетике. Так по уравнению состояния газа R равна работе расширения 1 моля газа при увеличении температуры на 1°K . А в химической реакции R равна разности молекулярных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме газа.

По уравнению Больцмана:

$$S = k \cdot \ln w$$

(5)

где S – энтропия, k – постоянная Больцмана, w – число доступных состояний.

Заменяя $\ln w$ на число Авогадро (A) получаем:

$$S = k \cdot A = R \quad (6).$$

Поэтому газовую постоянную R можно рассматривать как параметр, имеющий максимальное значение энтропийной составляющей.

Однако в открытой термодинамической системе для компенсации роста энтропии формируется численно равная ей негэнтропия. Их алгебраическая сумма в равновесном состоянии равна $R/2$ и находится по принципу обратного сложения. Аналогично уравнению (4) по энтропийной номограмме получаем:

$$\ln\left(\frac{R}{2}\right) \approx \operatorname{tg} \varphi \quad (7)$$

Для уточнения уравнения (7) введем квантовую поправку $a_0=1,00233$:

$$\ln\left(\frac{R}{2}\right) = a_0^2 \operatorname{tg} \varphi \quad (8)$$

Параметр $R/2$ есть равновесная энтропийная составляющая равная 50% от максимального значения R . По уравнениям (4 и 8) и по номограмме (рис.1) получаем:

$$\ln\left(\frac{R}{2}\right) \approx \ln\left(\frac{50}{12.1}\right) \approx \operatorname{tg} \varphi = a_0^2 \operatorname{tg} \varphi \quad (9)$$

В цифрах: $1,4248 \left(\frac{\text{ДЖ}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$; 1,4188; 1,4142, 1,4208.

Таким образом, уравнения (4 и 8) дают прямую физико-химическую и природную связь между суммарной энтропийной величиной $R/2$ и энтропийными соотношениями в динамике вращательного или спирального движения.

4. Энтропия по уравнениям графика Аррениуса

В химической кинетике нередко при исследованиях используются значения средней температуры опыта. Такая методика применяется, например, для оценки энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса. Можно предположить, что данный подход эквивалентен применению аналогичной величины $R/2$, определяемой по уравнению (8). Для этого рассмотрим не логарифмический вариант графика зависимости коэффициента скорости химической реакции (K_p), от температуры (T) [1].

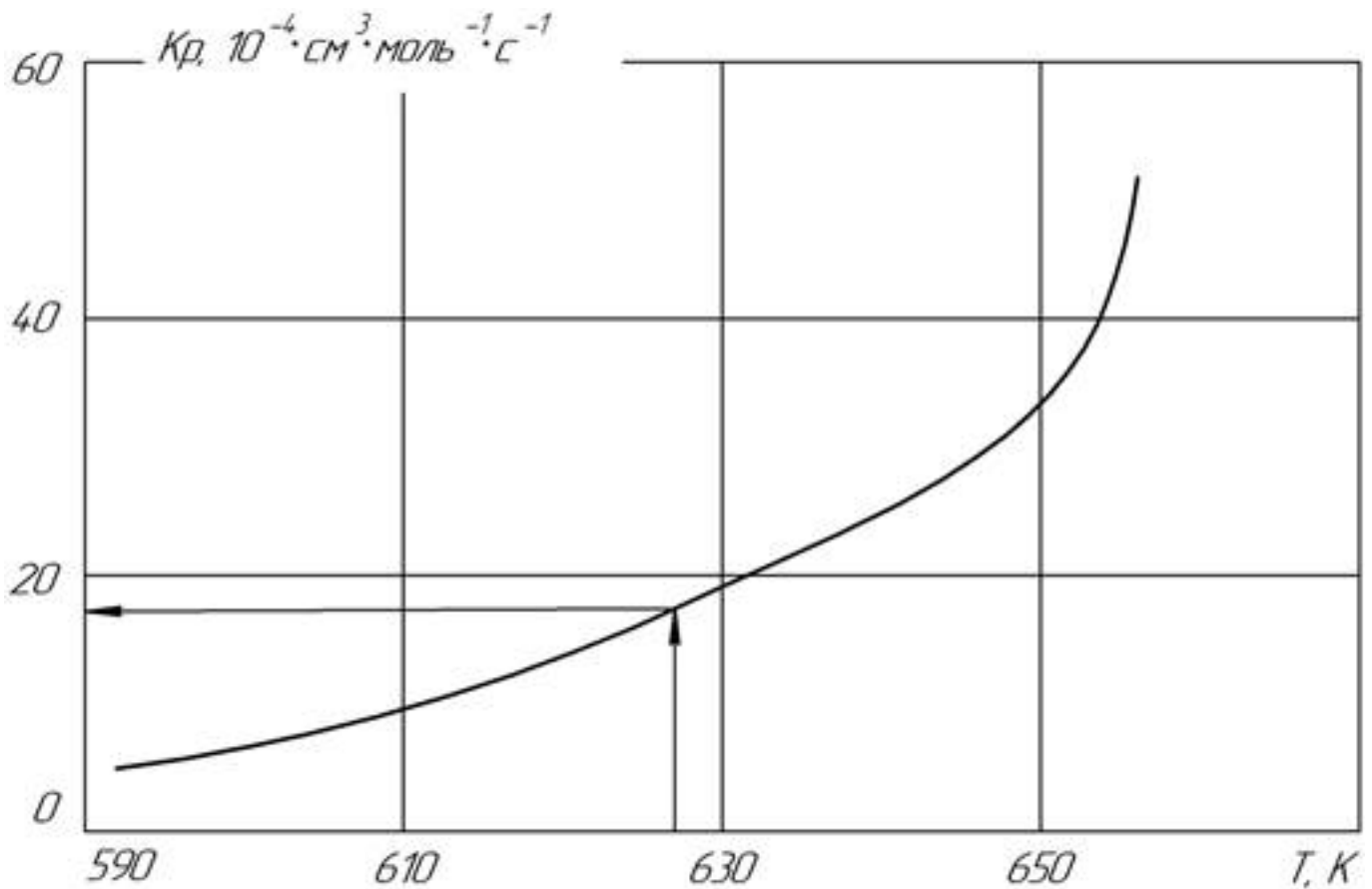


Рисунок 2. График зависимости коэффициента скорости (K) от температуры (T) по [1]

Этот график аналогичен S-кривой с негэнтропией на оси абсцисс. В середине графика есть точка, по которой на оси абсцисс есть значение температуры равное примерно 628K. Она равна среднему значению температуры опыта, то есть 50% от ее максимального значения. На оси ординат ей соответствует значение $K_p = 17 \cdot 10^{-4}$.

Значение 50% можно применять в расчётах энтропийных соотношений, но только для негэнтропийной составляющей графика.

Для коэффициента скорости необходимо иметь ее значение в относительных величинах (в процентах). Для этого применим корреляцию коэффициента K_p (по рис.2) со значением a на номограмме (рис.1). По соотношению их максимальных значений, коэффициент корреляции

равен $35/50 \approx 0.7$, поэтому: $17 \times 10^{-4} \times 0.7 \approx 11.9\%$. Получается уравнение, аналогичное уравнению (9):

$$\ln\left(\frac{50}{11.9}\right) \approx \text{tg } \varphi \quad (10)$$

Таким образом, энтропийная равновесная величина $R/2$ является энергетическим параметром формирования функциональных зависимостей в химической физике, и в частности – при описании скоростей химических реакций.

5. О факторе электронной концентрации атомов

Известно, что при заданной температуре из двух конкурирующих между собой состояний системы взаимодействующих разнородных атомов устойчиво будет то, которое обладает

меньшей свободной энергией [11]. Так энтропия однофазного твердого раствора компонента A в компоненте B (S_{AB}) всегда выше, чем энтропия S_{A-B} того же сплава, распавшегося на два твердых раствора A и B разной концентрации. Если при этом $U_{AB} < U_{A-B}$, то однофазное состояние раствора устойчиво при всех температурах. Если $U_{AB} > U_{A-B}$, то при высоких температурах устойчиво состояние двухфазного раствора, а при низких - однофазного. Учитывая взаимодействие между одними лишь ближайшими соседними атомами в кристаллической решетке и не принимая во внимание её упругой деформации, обусловленной различием атомных радиусов химических элементов, условие образования непрерывного ряда твердых растворов выразится [11]:

$$U_{AB} \leq (U_{AA} + U_{BB})/2, \quad (11)$$

где U_{AA} , U_{BB} и U_{AB} - энергии связи чистых компонентов и их раствора соответственно.

Если $2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$, то это означает более сильное взаимодействие между собой одинаковых атомов, чем атомов A с атомами B . Очевидно это связано со строением атомов химических элементов, и в первую очередь с их электронной концентрацией (e/a) - среднее число валентных электронов (e), приходящихся на один атом (a).

Юм-Розери [12] установил, что электронная концентрация однотипных фаз одинакова у всех систем. Так, b - фазы с объемно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой и b - фазы с примитивной решеткой (типа $CsCl$) образуются при электронной концентрации, близкой к $3/2$, фазы типа γ -латуни при $e/a \approx 21/13$, а ϵ - фазы с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) - при $e/a \approx 7,4$. Объяснение этих особых значений электронной концентрации было дано Джонсом [2] на основе представлений о зонах Бриллюэна. В зоне Бриллюэна имеется место лишь для определенного числа электронов при данном типе структуры. Добавочные электроны могут встроиться в решетку лишь с дополнительной затратой энергии. Вследствие этого более выгодной и более устойчивой окажется новый тип структуры с более высокой предельной концентрацией валентных электронов.

После опубликования работ Юм-Розери и Джонса было найдено, что составы многих металлических фаз обнаруживают, по крайней мере, частичную зависимость от электронной концентрации. Но соотношения между протяженностью твердых растворов и e/a - для них не выполняются. Последнее обстоятельство говорит о том, что фактор электронной концентрации является не единственным и даже не главным фактором фазообразования металлических систем.

Данный вывод следует из энтропийных принципов, которые применимы и к атомной структуре. Изначально атом представляет собой систему двух противоположных начал единой действительности. Кинетическая энергия орбитального движения проявляется как негэнтропия, а потенциальная энергия атомного ядра - как энтропия. Энтропийно-равновесное состояние этих составляющих дает стабилизацию атомной структуре в соответствии с уравнением Планка. При этом суммарная энергия атомного центра, рассчитанная по принципу сложения обратных величин исходных составляющих, дает наиболее эффективную энергию каждого атома и может применяться при решении практических задач в материаловедении [7].

Применение энтропийной методологии в научных исследованиях позволяет найти рациональное решение поставленных задач, например по проблеме механизма гравитации [6].

6. Уравнение энергии активации диффузии и самодиффузии

С учетом исходных принципов энтропии, результирующую величину эффективной энергии парного взаимодействия атомов A и B , тождественную энергии активации процесса диффузии, получим в виде суммы обратных величин R -параметров:

$$\frac{1}{E_a} = 2 \left[\left(\frac{r_l^n}{P_o} \right)_A + \left(\frac{r_l^n}{P_o} \right)_B \right], \quad (12)$$

где E_a – энергия активации процесса диффузии атома B среде атомов A ; n – число всех валентных электронов, или число наиболее удаленных от ядра валентных электронов конкретного атома.

Цифра 2 в этом уравнении дает среднюю равновесную сумму по каждому атому. Здесь

величина $\frac{r}{P_o} = \frac{1}{P_z}$, где P_z – пространственно-энергетический параметр, численно равный эффективной энергии структурных взаимодействий.

P -параметр был получен в работе [11] путём применения принципов сложения энтропийных составляющих разноименно заряженных систем (принцип сложения обратных величин). В данном случае, это – энергия атомного ядра и орбитальная энергия электронов.

При диффузии атома B в однородной по составу и подобной ему среде с атомами B значение E_a приобретает смысл энергии активации самодиффузии атома B . Исходя из (12) она определяется:

$$E_{ac} = \frac{P_o}{4r_l^n}. \quad (13)$$

Цифру 4 можно рассматривать как произведение двух цифр 2. Одна цифра 2 в знаменателе этого уравнения учитывает среднюю равновесную сумму для каждого атома. Другая цифра 2 – соответствует принципу сложения обратных величин двух одинаковых P -параметров.

Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными показало их удовлетворительное совпадение [7].

7. Об уравнениях кинетической энергии

Интерес в плане применения энтропийных принципов представляет и уравнение кинетической энергии:

$$E = \frac{mv^2}{2}, \quad (14),$$

где m – масса тела или частицы, v – ее скорость движения.

Кинетическая энергия – это энергия движения. В классической механике каждое движение в одном формате, имеет две составляющие: одна по силовому полю, другая – инерциально часть движения. Так во вращательном движении регистрируются два вида ускорения: касательное ускорение направленное по касательной к траектории (негоэнтропия), и – центростремительное, направлено к центру движения (энтропия).

Можно предположить, что по аналогии с газовой постоянной, максимальная кинетическая энергия каждой составляющей движения равна:

$$E_z = mv^2. \quad (15)$$

Так, уравнение центростремительной силы не содержит коэффициента $1/2$: $F = \frac{mv^2}{r}$,

где r – радиус вращения, и соответствующая ей кинетическая энергия имеет вид по формуле (15).

Аналогично для кинетической энергии с касательным ускорением выполняется уравнение (14). Но при движении в одном формате равновесная сумма энтропийных составляющих будет иметь коэффициент $1/2$ по уравнению (14).

Таким образом, во всех рассмотренных примерах равновесная сумма энтропийных составляющих равна половине суммы максимальной первоначальной величины их энергий.

Выводы:

1. Энтропийные принципы дают базисную основу формирования функциональных связей между многими величинами химической кинетики.
2. Равновесная сумма энтропийных составляющих универсальной газовой постоянной, равная $R/2$, имеет прямую математическую связь с тангенсом геодезического угла.
3. Аналогичное соотношение этого параметра получено по графикам Аррениуса - зависимости коэффициента скорости реакции от температуры.
4. При движении в одном формате двух энтропийных составляющих равновесная энергия равна половине суммы их энергий от первоначальной величины.
5. Природное моделирование энтропийных принципов проявляется и в других закономерностях химической кинетике и физике, например, в энергии активации диффузионных процессов и в уравнении кинетической энергии.

Список литературы:

1. Википедия. Графики уравнение Аррениуса. Электронный ресурс.
URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki>
2. Джонс, Г. Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах. М.: Мир, 1968. 264 с.
3. Дирак П.А. Квантовая механика / Дирак П.А. // Лондон, Издательство Оксфордского университета, 1935.
4. Иваницкий Г. Р. «21 век: что такое жизнь с точки зрения физика?» // Успехи физических наук. Т. 180. № 4, 2010. С. 337-369.
5. Korablev G.A. Unity and Correlations of Entropic Components in physical and chemical regularities, Advance Research Journal of Multidisciplinary Discoveries, 30.11.2022, p 11-17.
6. Кораблев Г.А. О механизмах процессов тяготения / Естественные и технические науки № 1 (139), 2020 г., Москва, Изд. «Спутник +», С. 21-25.
7. Кораблев Г.А., Соловьев С.Д. Энтропийный метод расчёта максимальной и эффективной энергии атомных структур // Естественные и технические науки. Изд-во «Спутник +», Т.8. 2023. С. 22-33.
8. Меррисон Дж. Б. Общая физика с биологическими примерами. М.: Высшая школа, 1986. 623 с.
9. Татевский В.Н. Классическая теория строения молекул и квантовая механика М.: Изд-во. Химия, 1973. 520 с.

10. Тейлор Э.Ф., Уилер Дж.А., Физика пространства-времени. М.: Мир, 1987. 320с.
11. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. и др. Физические основы металловедения. - М.: Металлургия, 1955. 724 с.
12. Юм-Розери В. Факторы, влияющие на стабильность металлических фаз / Устойчивость фаз в металлах и сплавах: сборник.- М.: Мир,1970. С. 179-199.