

Проф. Е.П. Агеев

**НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
В ОБЩЕМ КУРСЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**
(конспект лекций)

Основные положения

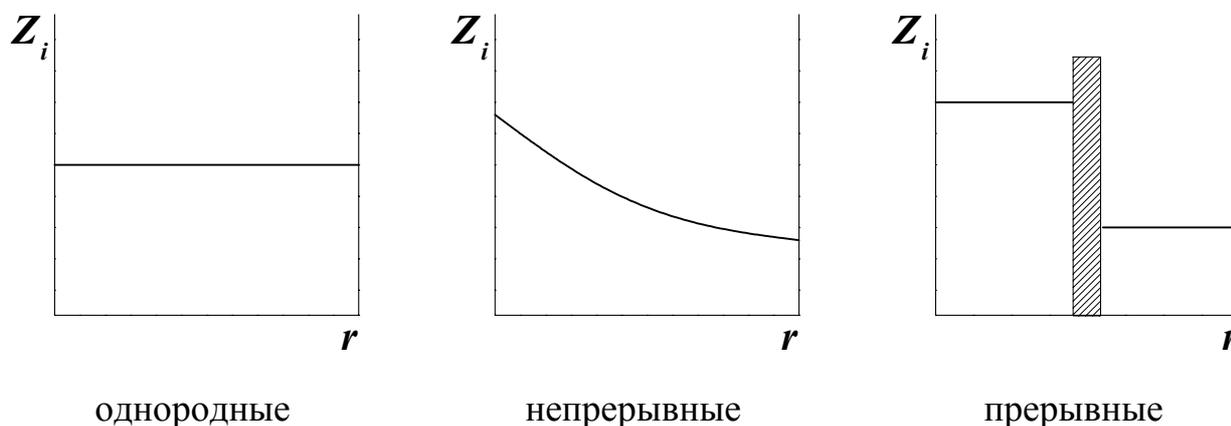
1. Локальное термодинамическое равновесие.

Термодинамическое равновесие реализуется только в физически бесконечно малых частях системы.

Наличие локального термодинамического равновесия означает возможность применения любых равновесных соотношений в заданной точке неравновесной сплошной среды.

Типы неравновесных систем

$Z_i(t, r)$ – интенсивное свойство.



Фундаментальное уравнение Гиббса в глобальном виде:

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i.$$

В локальном виде на единицу массы:

$$Tds = du + pdv - \sum_i \bar{\mu}_i d\omega_i, \text{ где } \omega_i \text{ – массовая доля,}$$

$$\text{т. к. } \sum_i \mu_i \frac{dn_i}{m} \frac{M_i}{M_i} = \sum_i \bar{\mu}_i d\omega_i.$$

В локальном виде на единицу объема:

$$Tds = du - \sum_i \mu_i dc_i, \text{ где } c_i \text{ – мольно-объемная концентрация.}$$

Для экстенсивной величины B справедливо тождество:

$$\frac{dB}{V} = d \frac{B}{V} + B \frac{dV}{V^2}.$$

Тогда

$$Tds = du - \sum_i \mu_i dc_i + \left(U + pV - ST - \sum_i \mu_i n_i \right) \frac{dV}{V^2}.$$
$$U + pV - ST = \sum_i \mu_i n_i = G$$

2. Вся потерянная работа переходит в теплоту.

$$\delta A^* = \sum_k \Delta P_k dq_k = \delta_i Q = T d_i S > 0.$$

S – единственная функция, с помощью которой можно охарактеризовать все многообразие неравновесных процессов.

$$dS = d_e S + d_i S \Rightarrow d_i S = dS - d_e S = dS - \frac{\delta Q}{T}.$$

$$d_i S = \frac{1}{T}(TdS - dU - pdV), \text{ при } p, T = \text{const} \quad d_i S = -\frac{1}{T}d(U + pV - TS).$$

$$d_i S = -\frac{dG}{T} \geq 0,$$

возникновение энтропии происходит за счет уменьшения энергии Гиббса.

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}.$$

В стационарном состоянии $\frac{dS}{dt} = 0$.

$$-\frac{d_e S}{dt} = \frac{d_i S}{dt} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{стационарное} \\ \text{равновесное} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{состояния} \\ \end{array}$$

Стационарное состояние насыщено энтропией.

Локальная функция диссипации:

$$\Psi \equiv \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dG}{dt}.$$

Локальная скорость возникновения (производство) энтропии:

$$\sigma \equiv \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{TV} \frac{dG}{dt}, \quad \Psi = T\sigma.$$

Полная скорость возникновения энтропии:

$$\mathfrak{R} = \int \int_t \sigma dV dt.$$

Подставим $\delta A^* = \delta_i Q$ в Ψ при $\Delta P_k = \text{const}$:

$$\Psi = \sum_k \Delta P_k \frac{1}{V} \frac{dq_k}{dt}.$$

Обозначим $\Delta P_k = Y_k$ – обобщенная термодинамическая сила, $\frac{1}{V} \frac{dq_k}{dt} = J_k$ –

объёмная плотность потока.

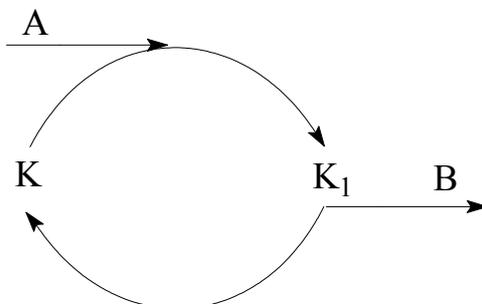
$$\Psi = \sum_k J_k Y_k \geq 0 \text{ – соотношение де Донде.}$$

Для самопроизвольного протекания суммарного процесса не накладывается ограничений на отдельные члены суммы, т.е. некоторые из них могут быть отрицательными. Это значит, что в совокупности процессов могут протекать процессы, которые сами по себе термодинамически запрещены.

Термодинамическое сопряжение процессов

$A \rightleftharpoons B$ без катализатора скорость мала

$A + K \rightleftharpoons K_1$
 $K_1 \rightleftharpoons B + K$ K_1 – каталитический интермедиат



a) $A + C \not\rightarrow N$ не идет

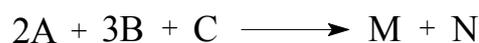
б) $A + B \rightarrow M$



$A + B \rightarrow R$	2
-----------------------	---

$R + B \rightarrow M$	
-----------------------	--

$R + C \rightarrow N$	
-----------------------	--



Самопроизвольно протекающую реакцию называют сопрягающей – реакция б; реакцию а – сопряженной.

A – актер (общее для реакций вещество),

B – индуктор (вещество, реагирующее с актором),

C – акцептор.

3. Взаимосвязь потоков и сил.

$J_j = f(Y_j)$ – самопроизвольный поток,

$J_j = f(Y_k)$ – вынужденный поток,

$J_k = f(Y_1 \dots Y_n)$,

$$J_k = \sum_i \frac{\partial J_k}{\partial Y_i} Y_i = \sum_i L_{ki} Y_i, \quad J_k = L_k Y_k.$$

скорость (w) подвижность (B)

=

× силу (Y)

поток (J)

проводимость (L)

Принцип **Кюри**: в изотропной системе в линейной области потоки и термодинамические силы различной тензорной размерности не могут быть связаны друг с другом.

4. Соотношения взаимности *Онсагера*.

$$L_{ki} = L_{ik}.$$

$$Y_i \rightarrow J_k, \text{ в равной мере } Y_k \rightarrow J_i.$$

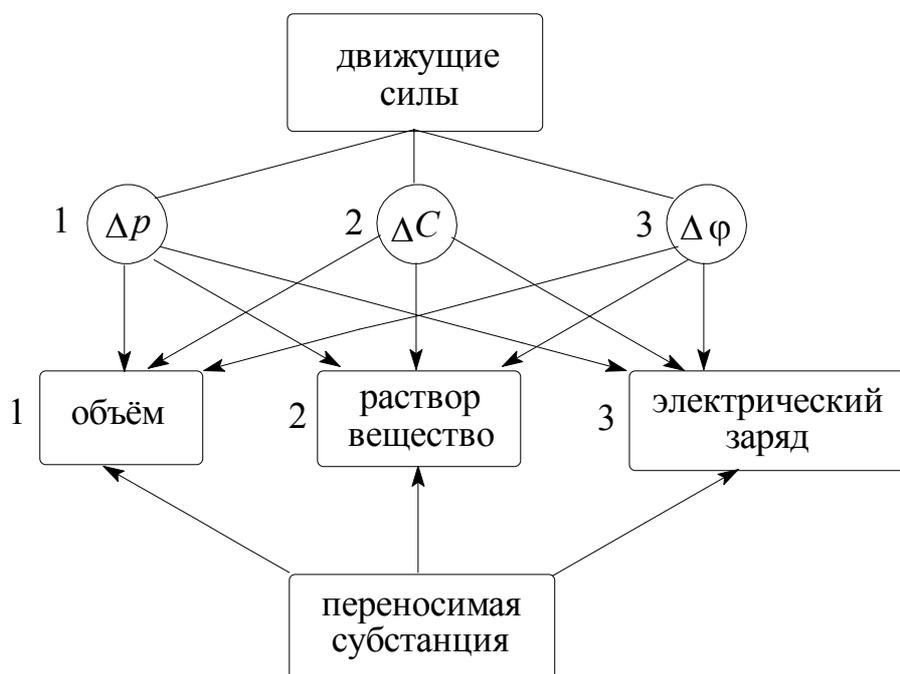
Справедливо: 1) линейная область, 2) изотропная система; 3) отсутствие внешних полей и вращения системы как целого.

Нетривиальность соотношения взаимности состоит в том, что исходя из молекулярного принципа микроскопической обратимости, пришли к условиям взаимосвязи различных процессов и эти условия выражены в макроскопических понятиях.

Примеры перекрёстных явлений

эффекты *Зеебека* \leftrightarrow *Пельтье*,

Соре (термодиффузия) \leftrightarrow *Дюфура* (диффузионный термоэффект).



I. Прямые процессы (самопроизвольный поток):

11 – гидродинамическая проницаемость,

22 – диффузия,

33 – электропроводность.

II. Перекрёстные процессы (вынужденный поток):

12 – конвекция,

21 – осмос,

31 – электроосмос,

13 – ток течения,

23 – ЭДС,

32 – электромиграция.

Электрокинетические явления:

$$I = -L_{11}\Delta\varphi - L_{12}\Delta p \quad \kappa = \left(\frac{I}{-\Delta\varphi} \right)_{J=0} -$$

электропроводность

$$J = -L_{21}\Delta\varphi - L_{22}\Delta p \quad \Pi = \left(\frac{J}{-\Delta p} \right)_{I=0} -$$

коэффициент проницаемости

$$\kappa = \frac{L_{12}^2}{L_{22}} \Pi$$

Некоторые свойства функции диссипации

$$\begin{aligned}
 1. \quad \Psi &= \sum_i J_i Y_i & d\Psi &= \sum_i J_i dY_i + \sum_i Y_i dJ_i & d\Psi &= d_Y \Psi + d_J \Psi \\
 d_Y \Psi &= \sum_i J_i dY_i & \leftarrow & & J_i &= \sum_k L_{ik} Y_k & J_k &= \sum_i L_{ki} Y_i \\
 & & & & d_Y \Psi &= \sum_i \sum_k L_{ik} Y_k dY_i & L_{ik} &= \text{const}
 \end{aligned}$$

Меняем порядок суммирования и заменяем $L_{ik} = L_{ki}$:

$$d_Y \Psi = \sum_k Y_k \underbrace{\sum_i L_{ki} dY_i}_{dJ_k} = \sum_k Y_k dJ_k = d_J \Psi.$$

Значит $d_Y \Psi = d_J \Psi = \frac{1}{2} d\Psi$.

Доля, вносимая изменением обобщенных сил в приращение Ψ , равно доле, обусловленной изменением потоков.

2. Теорема Гленсдорфа–Пригожина.

В стационарном состоянии функция диссипации (скорость возрастания энтропии) минимальна при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния.

Рассмотрим сопряженный перенос вещества и теплоты в бинарной системе, который имеет место в процессе термодиффузии. Феноменологические уравнения имеют вид

$$\begin{aligned}
 J_1 &= L_{11} Y_1 + L_{1q} Y_q, \\
 J_q &= L_{q1} Y_1 + L_{qq} Y_q.
 \end{aligned}$$

В стационарном состоянии $J_1 = 0$, но остается перенос теплоты, $J_q \neq 0$ (соответственно производство энтропии), между частями системы, находящимися при различных температурах.

Докажем, что при фиксированном перепаде температур, $Y_q = \text{const}$, производство энтропии будет минимальным. Подставляя феноменологические уравнения в выражение для функции диссипации, будем иметь

$$\Psi = L_{11} Y_1^2 + L_{1q} L_{q1} Y_1 Y_q + L_{qq} Y_q^2.$$

При дифференцировании учтем соотношение взаимности $L_{1q} = L_{q1}$:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Y_1} \right)_{J_q} &= 2(L_{11} Y_1 + L_{1q} Y_q) = 2J_1 = 0 \text{ — экстремум,} \\
 \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial Y_1^2} \right)_{J_q} &= 2L_{11} > 0 \text{ — минимум.}
 \end{aligned}$$

Поставить и решить задачу в рамках ТНП означает написать уравнение $J_k = \sum_i L_{ki} Y_i$ через измеряемые на опыте величины, решить полученное уравнение и проанализировать следствия.

Вычисление термодинамических сил

Из функции диссипации $\Psi_i = J_i Y_i$.

1. Сила химической реакции.

$$\Psi_r = -\frac{1}{V} \frac{dG}{dt} = -\frac{dG}{d\xi} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = A w,$$

где w – скорость химической реакции (поток),

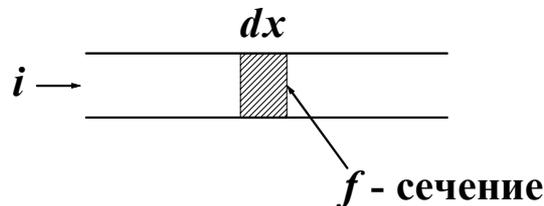
$$-\frac{dG}{d\xi} = Y_r = A \text{ – сродство, } A = -\sum_i \nu_i \mu_i.$$

2. Электрическая сила.

Известна теплота диссипации

$$\delta_i Q = i U dt \text{ – закон Джоуля–Ленца,}$$

где i – сила тока, U – напряжение, $U = E dx$, E – напряженность.



$$\Psi_e = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} = \frac{1}{f dx} \frac{i E dx dt}{dt} = \frac{i}{f} E, \quad \frac{i}{f} = I = J_e e.$$

$$E = -\text{grad}\phi, \quad \Psi_e = -J_e e N_A \text{grad}\phi = -J_e z e_0 N_A \text{grad}\phi,$$

$$Y_e = -z F \text{grad}\phi.$$

Если $\delta_i Q$ неизвестно, то Ψ находят из уравнения баланса с использованием фундаментального уравнения Гиббса в локальном виде.

Уравнение баланса любой экстенсивной величины (субстанции) – обобщённый закон сохранения **Умова**:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} \left(J_c + C \vec{v} \right) + I_v,$$

(накопление = кондуктивный поток + конвективный поток + источник)

где C – плотность субстанции, \vec{v} – скорость конвективного потока.

3. Тепловая сила.

$$Y_q = -\text{grad} \ln T.$$

4. Диффузионная сила.

$$Y_D = -\sum_i T \text{grad} \frac{\mu_i}{T}, \quad (Y_D)_T = -\sum_i \text{grad} \mu_i$$

Непрерывные системы

$$Y_q = -\frac{\text{grad} T}{T}$$

Прерывные системы

$$Y_q = -\frac{\Delta T}{T} \frac{1}{l}$$

Равновесные соотношения

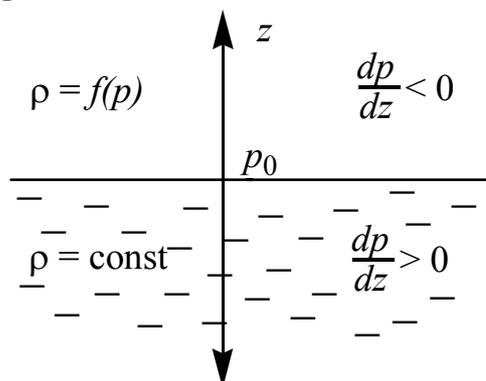
Равновесия в однофазной однокомпонентной изотермической системе в отсутствие и наличии внешних сил.

а) Внешние силы отсутствуют:

$$Y_D = -\text{grad}_T \mu = 0, \quad \text{grad} \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \text{grad} p = V \text{grad} p,$$

условия равновесия: $T = \text{const}$, $p = \text{const}$.

б) В гравитационном поле в сжимаемой и несжимаемой средах:



$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$$

$$Y = -\text{grad} \mu + F = 0$$

$$-V \text{grad} p + mg = 0$$

$$\text{grad} p = \rho g$$

1) несжимаемая среда (погружение в воду)

$$\int_{p_0}^p dp = \rho g \int_0^h dz, \quad p = p_0 + \rho gh;$$

2) сжимаемая среда (изменение давления в атмосфере)

$$-dp = \rho g dz, \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz, \quad p = p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right).$$

в) Равновесие в центрифуге:



$$\frac{dp}{dz} > 0, \quad \frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dr -$$

меняем знак и

заменяем $g \rightarrow w^2 r$

(центростремительное ускорение):

$$p = p_0 \exp\left(\frac{Mw^2}{2RT} r^2\right).$$

г) Бинарная смесь идеальных газов:

давление заменяем на парциальное

$$px = p_0 x_0 \exp\left(\frac{M_1 w^2}{2RT} r^2\right), \quad p_{(1-x)} = p_0 (1-x_0) \exp\left(\frac{M_2 w^2}{2RT} r^2\right),$$

$$\alpha = \frac{x}{1-x} / \frac{x_0}{1-x_0} = \exp\left(\frac{\Delta M w^2}{2RT} r^2\right).$$

Непрерывные системы

Функция диссипации неизотермической диффузии

$$\Psi = -J_q \text{grad} \ln T - \sum_i J_i T \text{grad} \frac{\mu_i}{T},$$

$$\text{grad} \frac{\mu_i}{T} = \frac{1}{T} \text{grad} \mu_i - \frac{\mu_i}{T^2} \text{grad} T,$$

$$\Psi = -J_q \text{grad} \ln T - \sum_i J_i \text{grad} \mu_i + \sum_i J_i \frac{\mu_i}{T} \text{grad} T,$$

$$\Psi = \Psi_q + (\Psi_D)_T + \Psi_\Sigma.$$

Взаимодействие двух необратимых процессов – теплопроводности и диффузии – приводит к появлению дополнительного источника диссипации (роста энтропии).

Используя систему центра масс для бинарной системы, получим

$$\Psi = -J_1 (\text{grad} \mu_1 - \text{grad} \mu_2) - (J_q - J_1 \Delta \mu_{12}) \text{grad} \ln T,$$

$$\text{где } \Delta \mu_{12} = \mu_1 - \mu_2.$$

Сопряжение диффузии и теплопроводности сохраняет термодинамические силы, но изменяет тепловой поток.

Итак, имеем два потока, две силы J_1, J_q ,

$$Y_D = -(\text{grad} \mu_1 - \text{grad} \mu_2).$$

$$J_1 = -L_{11}(Y_1 - Y_2) + L_{1q} Y_q,$$

$$J_q = -L_{q1}(Y_1 - Y_2) + L_{qq} Y_q.$$

Введем теплоту переноса Q .

$$L_{1q} = L_{11} Q,$$

$$J_1 = -L_{11} [(Y_1 - Y_2) + Q Y_q],$$

$$J_q = -L_{11} Q (Y_1 - Y_2) + L_{qq} Y_q.$$

При $T = \text{const}$ $J_q = J_1 Q$. Таким образом, Q – количество теплоты, которое переносит единичный диффузионный поток в изотермических условиях.

Частные случаи:

1) $x = \text{const}$ (однокомпонентная система), $J_q = L_{qq} Y_q$

$$J_q = -\frac{L_{qq}}{T} \text{grad} T = -\lambda \text{grad} T \text{ – закон Фурье};$$

2) $T = \text{const}$

$$J_1 = -L_{11} (\text{grad} \mu_1 - \text{grad} \mu_2) = -n D_{12} \text{grad} x \text{ – закон Фика}.$$

Вывод закона *Фика*

$$\text{grad}\mu_1 - \text{grad}\mu_2 = \text{grad}\Delta\mu_{12} = \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} \text{grad}x_1 - \frac{\partial\mu_2}{\partial x_2} \text{grad}x_2,$$

т. к. $dx_1 = -dx_2$, то $\text{grad}x_1 = -\text{grad}x_2$ и

$$\text{grad}\Delta\mu_{12} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} + \frac{\partial\mu_2}{\partial x_2} \right) \text{grad}x_1 = \left(1 - \frac{\partial\mu_2}{\partial\mu_1} \right) \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} \text{grad}x_1.$$

$\frac{\partial\mu_2}{\partial\mu_1} = -\frac{x_1}{x_2}$ по уравнению *Гиббса–Дюгема*, тогда

$$\text{grad}\Delta\mu_{12} = \left(1 + \frac{x_1}{x_2} \right) \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} \text{grad}x_1 = \frac{1}{x_2} \frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} \text{grad}x_1.$$

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial x_1} = \frac{RT}{x_1} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad}x_1,$$

$$J_1 = -L_{11} \frac{RT}{x_1 x_2} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad}x_1 = -nD_{12} \text{grad}x_1 = -D_{12} \text{grad}C_1,$$

где $C_1 = nx_1$, n – мольная плотность, моль·см⁻³.

Обозначим $nD_{12} = L_{11} \frac{RT}{x_1 x_2} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \text{grad}x_1$, $L_{11}Q = nD_T$, $\lambda = \frac{L_{qq}}{T}$.

Получаем

$J_1 = -nD_{12} \text{grad}x_1 - nD_T \text{grad} \ln T$ – термодиффузия;

$J_q = -nD_{12}Q \text{grad}x_1 - \lambda \text{grad}T$ – диффузионный термоэффект, эффект *Дюфура*.

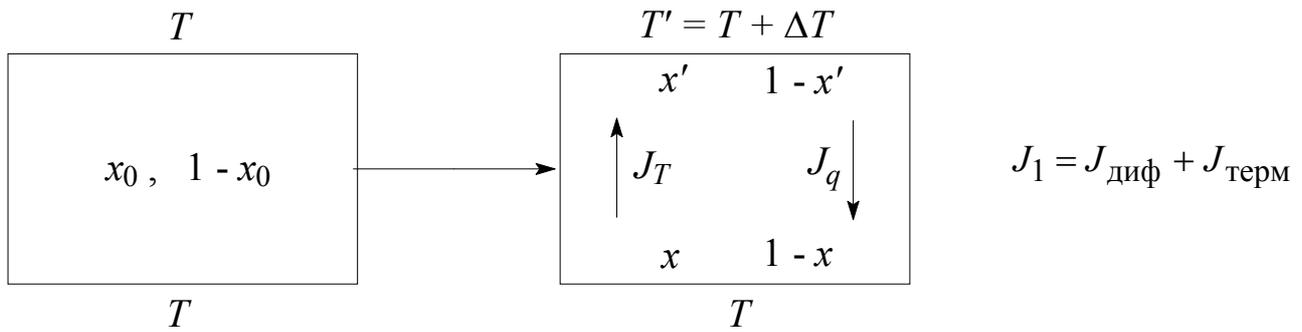
$K_T = \frac{D_T}{D_{12}}$ – термодиффузионное отношение,

$\alpha_T = \frac{K_T}{x_1 x_2}$ – термодиффузионный фактор,

$S_T = \frac{\alpha_T}{T}$ – коэффициент *Соре*.

$$J_1 = -nD_{12} (\text{grad}x_1 \pm \alpha_T x_1 x_2 \text{grad} \ln T),$$

$$J_1 = -nD_{12} (\text{grad}x_1 \pm S_T x_1 x_2 \text{grad}T).$$



В стационарном состоянии $\text{grad}x_1 = \alpha_T x_1 x_2 \text{grad} \ln T$

$$\int_x^{x'} \frac{dx}{x_1(1-x_1)} = \int_T^{T'} \alpha_T d \ln T,$$

$$\ln \left(\frac{x'}{1-x'} / \frac{x}{1-x} \right) = \alpha_T \ln \frac{T'}{T}.$$

Пример.

$\text{H}_2 - \text{CO}_2$	$t' - t$	$500 - 20^\circ\text{C}$	$\alpha_T = 0.27$
$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_{14}$	$t' - t$	$60 - 30^\circ\text{C}$	$S_T = 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

В стационарном состоянии у холодной стенки молярные доли H_2 и C_6H_6 одинаковы и равны 0.3. Какова концентрация этих компонентов у горячей стенки?

Решение

$$\frac{x'}{1-x'} / \frac{x}{1-x} = \alpha - \text{коэффициент разделения.}$$

$$x' = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x},$$

$$\ln \alpha = \alpha_T \ln \frac{T'}{T},$$

$$\alpha_T = S_T \cdot \bar{T}.$$

Для H_2 $\alpha = 1.32,$ $\alpha_T = 0.27,$ $x' = 0.362.$

Для C_6H_6 $\alpha = 1.46,$ $\alpha_T = 2.1,$ $x' = 0.384.$

Однородные системы

$$\Psi_r = wA$$

- а) $A > 0$ $w \geq 0$ реакция идет \rightarrow либо возможна;
 б) $A < 0$ $w \leq 0$ реакция идет \leftarrow либо возможна;
 в) $A = 0$ $w = 0$ химическое равновесие.

Для двух реакций $\Psi = A_1 w_1 + A_2 w_2 > 0$,

$$A_1 w_1 > 0, \text{ а } A_2 w_2 < 0, \text{ тогда } A_1 w_1 > |A_2| w_2.$$

Скорость сопряженной реакции $w_2 \leq \frac{A_1}{|A_2|} w_1$.

Рассмотрим реакцию $A \xrightleftharpoons[k']{k} B$

$$w = kC_A - k'C_B = kC_A \left(1 - \frac{k' C_B}{k C_A} \right),$$

т. к. $\frac{k'}{k} = \frac{1}{K_{\text{равн}}} = \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_B}$, то $w = kC_A \left(1 - \frac{\bar{C}_A C_B}{\bar{C}_B C_A} \right)$,

$$\frac{\bar{C}_A C_B}{\bar{C}_B C_A} = e^{-\frac{A}{RT}},$$

$$w = kC_A \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right)$$

Частные случаи.

1. Вблизи равновесия $\frac{A}{RT} = \ln \frac{\bar{C}_B C_A}{\bar{C}_A C_B} \ll 1$,

тогда $e^{-\frac{A}{RT}} \approx 1 - \frac{A}{RT}$, $w = \frac{kC_A}{RT} A = LA$.

2. В начале реакции $C_B \approx 0$,

тогда $\frac{A}{RT} = \ln \frac{\bar{C}_B C_A}{\bar{C}_A C_B} \rightarrow \infty$, $w = kC_A = w_0$ – не зависит от сродства.

Рассмотрим реакцию $M \rightleftharpoons F$, протекающую через промежуточные стадии:



На каждой стадии $w_i = L_i A_i$, т. е. $\frac{A_i}{RT} \ll 1$, но $\frac{A}{RT} \gg 1$.

Квазистационарное состояние

$$w_1 = w_2 = \dots = w_r = w.$$

Суммарное сродство $A = \sum_i A_i = w \sum_i \frac{1}{L_i} = \frac{w}{L}$, где $\sum_i \frac{1}{L_i} = \frac{1}{L}$.

$w = LA$ – линейность, несмотря на большое суммарное сродство.

Прерывные системы

Рассмотрим массоперенос в бинарной системе при $T = \text{const}$. Обобщенные термодинамические силы:

$$Y_1 = -\frac{\Delta\mu_1}{l}, \quad Y_2 = -\frac{\Delta\mu_2}{l}, \quad \text{где } l - \text{толщина вентилия.}$$

Для вентилия единичной толщины

$$J_1 = -L_{11}(\Delta\mu_1^0 + RT\Delta \ln a_1) - L_{12}(\Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2),$$

$$J_2 = -L_{21}(\Delta\mu_1^0 + RT\Delta \ln a_1) - L_{22}(\Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2).$$

В состоянии равновесия $J_1 = J_2 = 0$ и, если потоки взаимно независимы, то $L_{12} = L_{21} = 0$ и

$$\frac{\bar{a}_1^I}{\bar{a}_1^{II}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_1^0}{RT}\right) = K_1^0, \quad \frac{\bar{a}_2^I}{\bar{a}_2^{II}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_2^0}{RT}\right) = K_2^0.$$

Закон распределения *Нернста*

В состоянии равновесия, если потоки взаимно зависимы $L_{12} = L_{21} \neq 0$, то

$$-L_{11}(\Delta\mu_1^0 + RT\Delta \ln \bar{a}_1) = L_{12}(\Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2),$$

$$-L_{21}(\Delta\mu_1^0 + RT\Delta \ln \bar{a}_1) = L_{22}(\Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2).$$

Делим первое выражение на второе:

$$\frac{L_{11}}{L_{21}} = \frac{L_{12}}{L_{22}}, \quad \text{отсюда } L_{12}^2 = L_{11}L_{22}.$$

В стационарном состоянии $\frac{\partial Y_i}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial J_i}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0$.

В закрытых системах стационарное состояние достигается только тогда, когда $Y_i = 0$, $J_i = 0$, $\sigma = 0$.

Такое стационарное состояние называется состоянием нулевого рода (порядка). Оно является равновесным состоянием.

В открытой системе появляется возможность поддерживать одну из сил постоянной: $Y_1 \neq 0$, но $\frac{dY_1}{dt} = 0$. Тогда $J_1 \neq 0$, $\sigma > 0$. Но $\frac{dJ_1}{dt} = 0$, $\frac{d\sigma}{dt} = 0$.

Такие стационарные состояния называются стационарными состояниями первого рода.

Если $Y_1 \neq 0$, $Y_2 \neq 0$, $J_1 \neq 0$, $J_2 \neq 0$, но соответствующие производные нулевые, то такое состояние называется стационарным состоянием второго рода.

Рассмотрим стационарное состояние первого рода: $J_1 = \text{const}$, $J_2 = 0$.

Из второго уравнения при $J_2 = 0$ получим

$$\Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2 = -\frac{L_{21}}{L_{22}}(\Delta\mu_1^0 + RT\Delta \ln a_1).$$

Подставляем в первое уравнение:

$$J_1 = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{22}}(\Delta\mu_1^0 + RT\Delta \ln a_1),$$

$$\Delta \ln a_1 = -\frac{\Delta\mu_1^0}{RT} - \frac{J_1}{RT} \frac{L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2},$$

$$K_1 = \frac{a_1^I}{a_1^{II}} = K_1^0 \exp\left(-\frac{J_1}{RT} \frac{L_{22}}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}\right).$$

Закон распределения **Нернста** для стационарного состояния. Если $J_1 = 0$, то $K_1 = K_1^0$ – равновесное состояние.

Выразим J_1 как функцию химического потенциала второго компонента:

$$J_1 = -L_{11}\left(-\frac{L_{22}}{L_{21}}\right)(\Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2) - L_{21}(\Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2),$$

$$J_1 \frac{L_{12}}{L_{11}L_{22} - L_{12}^2} = \Delta\mu_2^0 + RT\Delta \ln a_2,$$

$$K_2 = \frac{a_2^I}{a_2^{II}} = K_2^0 \exp\left(\frac{J_1}{RT} \frac{L_{12}}{L_{11}L_{12} - L_{12}^2}\right).$$

Таким образом, даже при отсутствии потока данного компонента $J_2 = 0$ $K_2 \neq K_2^0$, если имеет место сопряжение потоков $L_{12} \neq 0$.