

О проблемных вопросах в физико-химии

Кораблев Г.А., доктор химических наук, профессор кафедры физики
ФГБОУ ВПО Ижевская ГСХА

Аннотация. 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. 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. Резонансное стационарное состояние систем выполняется при условии равенства степеней их корпускулярных и волновых взаимодействий. Такие соотношения подтверждаются уравнениями постоянной Планка, постоянной тонкой структуры и для числа π . Данные принципы могут практически использоваться для поиска оптимальных технологических решений.

Ключевые слова: первое начала термодинамики, градиент направленности процессов, корпускулярно-волновой дуализм, энтропия, негэнтропия.

On problematic issues of physical chemistry

Korablev G.A.
Izhevsk State Agricultural Academy

Abstract. In systems in which the interaction proceeds along the potential gradient (positive work), the resulting potential energy, as well as the reduced mass, are found based on the principle of adding reciprocals of the corresponding values of subsystems. This is the corpuscular process and the entropy can be its theoretical concept. In the systems in which the interaction proceeds against the potential gradient (negative work), the algebraic addition of their masses, as well as the corresponding energies of subsystems, are performed. This is the wave process and the negentropy can be its theoretical concept. The resonance stationary state of the systems is realized under the condition of equality of degrees of their corpuscular and wave interactions. Such correlations are confirmed by the equations of Plank constant, constant of fine structure and for π . These principles can be practically applied to seek for optimal technological solutions.

Keywords: the first law of thermodynamics, the gradient of the directivity of processes, wave-particle duality, entropy, negentropy.

Введение.

При научных исследованиях не сразу, но почти всегда, наступает период решения уже назревших проблем. Есть такие проблемные вопросы и в физико-химии. Некоторые примеры.

Анализ кинетики разнообразных физико-химических процессов показывает, что в одних случаях идет прямое сложение скоростей, кинетических или энергетических характеристик, а в других – складываются их обратные величины.

В частности, такое предположение подтверждается формулой вероятности процесса переноса электрона (W_∞) за счет перекрывания волновых функций 1 и 2 (в стационарном состоянии) при электронно-конформационных взаимодействиях [1]:

$$W_\infty = \frac{1}{2} \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} \quad (1)$$

Уравнение (1) используется при оценке характеристик процессов диффузии, сопровождающейся безизлучательными переносами электронов в белках [1].

А так же: «Из классической механики известно, что относительное движение двух частиц с энергией взаимодействия $U(r)$ происходит как движение материальной точки с приведенной массой μ :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (2)$$

в поле центральной силы $U(r)$, а общее поступательное движение – как свободное движение материальной точки с массой:

$$m = m_1 + m_2 \quad (3)$$

Такое положение вещей имеет место и в квантовой механике» [2].

Вместе с тем, остается нерешенной до конца проблема квантово-волнового дуализма, хотя применение уравнения де-Бройля позволяет определить границы проявления таких явлений. Но какое свойство при этом доминирует зависит от условий процесса. И определить заранее какая часть из них будет работать в каж-

дом конкретном случае достаточно сложно, хотя известно, что волновая картина чаще имеет место при низких энергиях, а корпускулярная — при высоких.

Один из основоположников квантовой механики Макс Борн по этому поводу сказал: «Каждый процесс может быть интерпретирован или с корпускулярной или с волновой точки зрения. Однако доказательство того, что мы имеем дело действительно с частицами или с волнами лежит за пределами наших возможностей, поскольку мы не в состоянии определить все характерные свойства процесса. Поэтому можно только сказать, что волновые и корпускулярные описания следует считать лишь как два дополняющих друг друга способа рассмотрения одного и того же объективного процесса». [3]

Таким образом, эти проблемные вопросы физико-химии нуждаются в дальнейшем исследовании и обобщении.

Значительный интерес имеет и проблема многопланового проявления понятия энтропии. В теплофизических процессах энтропия (S) есть функция состояния системы, дифференциал которой в элементарном обратимом процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенного системе, к ее абсолютной температуре:

$$dS = \delta Q / T. (4)$$

По такому теплофизическому определению можно рассчитать только разность энтропий, сама же энтропия может быть определена только с точностью до постоянного слагаемого (константы интегрирования).

В статистической термодинамике энтропия изолированной и находящейся в равновесии системы равна логарифму вероятности нахождения ее в определенном макросостоянии:

$$S = k \ln W, (5)$$

где W — число доступных состояний системы или степень вырождения микросостояний, k — постоянная Больцмана.

Эти соотношения являются общими утверждениями, имеющими макроскопический характер, не содержат никаких ссылок на элементы структур рассматриваемых систем и полностью не зависят от микроскопических моделей [4].

Поэтому применение и рассмотрение этих законов имеет многоплановые проявления, которые наиболее плодотворно используются статистической термодинамикой. Понятие энтропии, вытекающее из второго закона термодинамики, является критерием направленности процесса и степенью неупорядоченности систем.

В данном исследовании делается попытка пояснения вышеуказанных проблем с позиции представлений о направленности таких процессов.

1. Градиент направленности процессов структурных взаимодействий.

Для движущихся термодинамических систем первое начало термодинамики имеет вид:

$$\delta E = d \left(U + \frac{mv^2}{2} \right) \pm \delta A, (6)$$

где: δE — количество энергии, сообщенное системе;

член $d \left(U + \frac{mv^2}{2} \right)$ — характеризует изменения внутренней и кинетической энергий системы;

+ δA — работа, выполненная системой;

– δA — работа, совершенная над системой.

Так как величина работы численно равна изменению потенциальной энергии, то:

$$+ \delta A = -\Delta U \quad \text{и} \quad -\delta A = +\Delta U (7,8)$$

Вероятно, не только в термодинамических, но и во многих других процессах в динамике взаимодействия движущихся частиц важно не только значение потенциальной энергии, а ее изменение. Поэтому должно выполняться для двухчастичных взаимодействий:

$$\delta E = d \left(\frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \right) \pm \Delta U (9)$$

$$\text{Здесь } \Delta U = U_2 - U_1, (10)$$

где U_2 и U_1 — потенциальные энергии системы в конечном и начальном состояниях.

Был проведен [5] анализ характера изменения величины потенциальной энергии (ΔU) по ее знаку для различных потенциальных полей, приведенный в табл. 1.

Из таблицы видно, что значения – ΔU и соответственно + δA (положительная работа) соответствуют взаимодействиям, происходящим по градиенту потенциала, а + ΔU и – δA (отрицательная работа) имеют место при взаимодействиях против градиента потенциала.

Таким образом:

1. В системах, в которых взаимодействие идет по градиенту потенциала (положительная работа) результирующая потенциальная энергия находится по принципу сложения обратных значений соответствующих энергий подсистем [5]. Аналогично рассчитывается приведенная масса для относительного движения изолированной системы двух частиц.

Таблица 1 – **Направленность процессов взаимодействий**

№	Системы	Вид потенциального поля	Процесс	U	$\frac{r_2}{r_1}$ $\left(\frac{x_2}{x_1}\right)$	U_2/U_1	Знак ΔU	Знак δA	Направление процесса в потенциальном поле
1	разноименные эл. заряды	электростатическое	притяжение	$-k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	+	по градиенту
			отталкивание	$-k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	-	против градиента
2	одноименные эл. заряды	электростатическое	притяжение	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	+	-	против градиента
			отталкивание	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	+	по градиенту
3	элементарные массы m_1 и m_2	гравитационное	притяжение	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	+	по градиенту
			отталкивание	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	-	против градиента
4	деформация пружины	поле упругих сил	сжатие	$k \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 < x_1$	$U_2 > U_1$	+	-	против градиента
			растяжение	$k \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 > x_1$	$U_2 > U_1$	+	-	против градиента
5	фотоэффект	электростатическое	отталкивание	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	+	по градиенту

2. В системах, в которых взаимодействие идет против градиента потенциала (отрицательная работа) выполняется алгебраическое сложение их масс и также – соответствующих энергий подсистем (аналогично гамильтониану).

2. Корпускулярно-волновой дуализм

Решение уравнения Лагранжа через приведенную массу для относительного движения изолированной системы двух взаимодействующих материальных точек может [5] иметь вид:

$$\frac{1}{\Delta U} \approx \frac{1}{\Delta U_1} + \frac{1}{\Delta U_2} \quad (11)$$

где ΔU_1 и ΔU_2 – потенциальные энергии материальных точек на элементарном участке взаимодействий, ΔU – результирующая (взаимная) потенциальная энергия этих взаимодействий.

Формализм уравнение (1, 11) не является принципиально новым. Еще в 1924 году по эффекту Комптона было получено уравнение:

$$\frac{1}{h\nu'} = \frac{1}{h\nu} + \frac{1 - \cos\theta}{mc^2} \quad (12)$$

Здесь: $h\nu'$ – энергия рассеянного фотона, $h\nu$ – энергия падающего фотона, mc^2 – собственная энергия электрона, θ – угол рассеяния. При этом энергия фотонов уменьшается на величину, которую получил дополнительно электрон. Так происходит акт квантового действия, результатом которого является перераспределение энергии между корпускулярными и волновыми свойствами взаимодействующих систем.

В уравнении (12) для корпускулярного процесса принцип обратного сложения свидетельствует о том, что этот процесс идет по градиенту потенциала. Аналогичное явление подтверждается известным уравнением Эйнштейна по фотоэффекту, где величина работы выхода электронов имеет положительное значение. В атоме при взаимодействии электрон-ядро приведенная масса (а значит и соответствующая энергия) рассчитываются по принципу обратного сложения [6]. Это - корпускулярный процесс, который идет по градиенту потенци-

ала. А излучение при квантовых переходах – это уже волновой процесс, который идет против градиента потенциала.

Электрический ток – это движение электронов по градиенту потенциала. Если предположить, что создаваемое им магнитное поле – это волновой процесс, то должно быть соотношение между электрической и магнитной постоянных. Разность фаз электрических и магнитных колебаний в электромагнитной волне составляет $\frac{\pi}{2}$.

Введя коэффициент $\left(\frac{2}{\pi}\right)^2$, получаем уравнение для постоянной Планка с точностью, близкой к точности самих исходных данных.

$$h = \left(\frac{4}{\pi^2} + a\right) P_e \frac{\varepsilon}{\mu} \quad (13)$$

Здесь $a = 0,0023293$ – экспериментальная квантовая поправка к спиновому g_s – фактору электрона, ε – электрическая постоянная, μ – магнитная постоянная, h – постоянная Планка. Для свободного электрона $P_e = W\gamma$, где $W = 0,510034$ МэВ = $0,81872 \times 10^{-13}$ Дж. В качестве размерной характеристики была использована величина классического радиуса электрона $\gamma = 2,81794 \times 10^{-15}$ м и поэтому $P_e = 2,30712 \times 10^{-28}$ Джм.

Коэффициент пропорциональности в уравнении (13) имеет размерность скорости (м/с) для соотношения $(\Phi/\Gamma h)$, т.е. таким образом характеризуется скорость перераспределения энергий в системе частица – волна.

Обобщая формализм уравнений (1,11,12) на все другие взаимодействия, происходящие по градиенту потенциала можно сделать вывод, что в этих случаях идут корпускулярные процессы, а волновой дуализм соответствует взаимодействиям против градиента потенциала.

3. Энтропия в корпускулярно-волновых взаимодействиях.

Графическое изменение степени структурных взаимодействий (ρ), в зависимости от относительной разницы энергетических параметров структур (коэффициент α) характеризуется [5] номограммой №1 (рис.1).

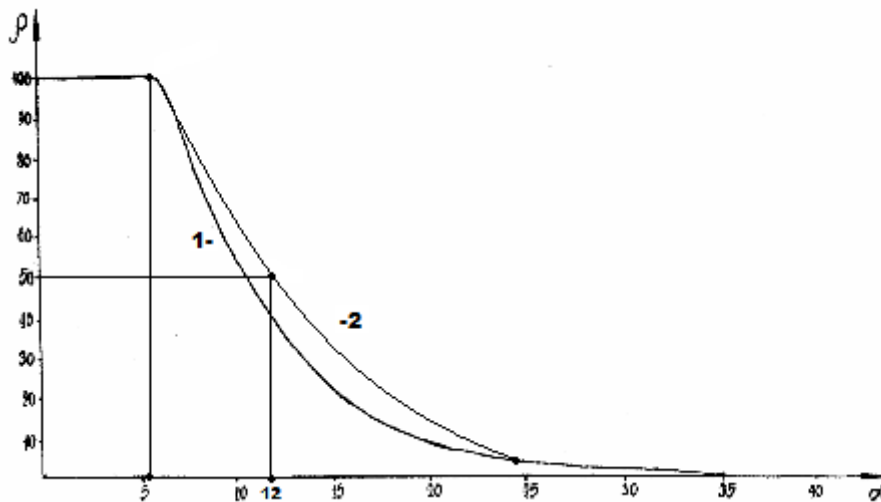


Рис. 1. Номограмма зависимости степени структурных взаимодействий (ρ) от коэффициента α

В данном подходе эта номограмма тождественна динамике энтропийных изменений в системах, а ее зеркально-симметричный вариант (номограмма №2 не приводится) характеризует неэнтропийную динамику. Многие явления и процессы в природе, технике и даже в экономике описываются аналогичными S-кривыми [7-12], которые получили название «Линии жизни».

В термодинамике различают обратимые и необратимые процессы. Так, при необратимом расширении, газ переходит от состояния менее вероятного к более вероятному, то есть этот процесс идет по градиенту вероятности. Аналогично необратимым является переход тепла от тела более горячего к более холодному, который тоже идет по градиенту температуры. Как уже было показано, корпускулярные взаимодействия идут так же по градиенту поля. Поэтому возникает предположение, что энтропия может являться теоретической концепцией корпускулярных процессов.

В открытой системе идет взаимодействие с внешней средой и общее изменение энтропии (ds) выражается уравнением:

$$ds = ds_i + ds_e,$$

Здесь ds_i изменения энтропии в результате процессов внутри системы, по номограмме №1

ds_e изменения неэнтропии, обусловленные взаимодействием с внешней средой, по номограмме №2. Тогда за время dt :

$$\frac{ds}{dt} = \frac{ds_i}{dt} + \frac{ds_e}{dt},$$

Где $\frac{ds}{dt}$ - общая скорость изменения энтропии открытой системы

$\frac{ds_i}{dt}$ - продукция энтропии, $\frac{ds_e}{dt}$ - поток энтропии (негэнтропия)

Для динамического стационарного состояния общая скорость изменения энтропии должна быть равна нулю: $ds/dt=0$

И тогда

$$\frac{ds_i}{dt} = -\frac{ds_e}{dt} \quad (14)$$

Таким образом продукция энтропии в стационарном состоянии полностью компенсируется потоком негэнтропии.

Процессы, происходящие в открытой системе – обратимые. К ним, например, относятся все механические процессы, идущие без трения. Но в реальных процессах есть трение и идет переход механической работы в тепло, а это уже необратимый процесс [13]. В тепловой машине есть переход тепла от более холодного тела к более горячему. В этом случае и во всех обратимых процессах выполняется работа против градиента поля. И энтропия соответствующая этим процессам получила названия негэнтропия (отрицательная энтропия). Как было показано, работа системы против градиента поля соответствует волновым процессам, например, в генераторе получения электрического тока.

Такая аналогия в направлениях энтропийных и корпускулярно - волновых процессов позволяет предположить, что энтропия может являться теоретической концепцией корпускулярных взаимодействий, а негэнтропия - концепцией волновых взаимодействий. Кроме того эта аналогия дает возможность использовать энтропийное уравнение стационарного состояния открытых систем для соответствующих корпускулярно волновых процессов. При этом в тепловой машине выполняется соотношение: «При круговом процессе увеличение энтропии системы от притока теплоты полностью компенсируется уменьшением энтропии при отдаче теплоты, а суммарное значение энтропии равно нулю» [14]:

$$\sum \frac{dQ_1}{T_1} = \sum \frac{dQ_2}{T_2} \quad ds=0 \quad (15,16)$$

Применительно к корпускулярно волновым процессам условие динамического стационарного состояния есть условие равенства их степеней структурных взаимодействий:

$$\rho_k = \rho_b \quad (17)$$

Графически это условие получается при наложении номограммы №1 (энтропия) на номограмму №2 (негэнтропия), которое дает значение

$$\rho = 50\%.$$

Математически и графически (по номограммам) стационарное состояние выполняется по уравнению

$$\ln\left(\frac{\rho}{\alpha}\right) = \text{tg}\varphi \quad (18)$$

Где, $\varphi = 54^\circ 44'$ - геодезический угол

Так, например, для постоянной тонкой структуры это уравнение имеет вид

$$\ln\left(\alpha \frac{P_p}{P_e}\right) = \text{tg}\varphi \quad (19)$$

Здесь: $P_p = W_p R = 938.2756 \text{ МэВ} \times 0.856 \text{ фм} = 803,107 \text{ МэВфм}$

$$P_e = W_e r = 1.43998 \text{ МэВфм}$$

α - постоянная тонкой структуры

P_p и P_e - энергетические параметры свободных протона и электрона

W_p и W_e их энергетические массы

R – размерная характеристика протона [15]

r – классический радиус электрона

Аналогично получены уравнения для числа π :

$$\ln\left(\frac{4\pi}{3}\right) = \text{tg}\varphi \quad \ln\left(\frac{4\pi^2}{g}\right) = \text{tg}\varphi \quad (20,21)$$

Таким образом, равенство корпускулярных и волновых взаимодействий определяет резонансное стационарное состояние системы. Это условие соответствует наиболее оптимальным технологическим вариантам и широко проявляется в природе, а также во фрактальных системах. Формирование фрактальных структур идет при условии равновесного статистического взаимодействия энтропийных и негэнтропийных характеристик всех частиц. Согласно уравнений:

$$\Delta S'_e = \Delta S''_e \quad \Delta S'_i = \Delta S''_i \quad (22; 23)$$

Такой принцип в макромире выполняется не только для снежинок Коха, но и во многих других явлениях природы, например при образовании облаков и даже при концентрации пыли в помещении.

Выводы

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 степеней их корпускулярных и волновых взаимодействий.

4. Такие соотношения подтверждаются уравнениями постоянной Планка, постоянной тонкой структуры и для числа π .

5. Данные принципы могут практически использоваться для поиска оптимальных технологических решений.

Литература:

1. Рубин А.Б. Биофизика. Кн.1. Теоретическая биофизика. М.: Высш. школа, 1987. – 319 с.
2. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Высш. школа, 1961. – 512 с.
3. Мэрисон Дж. Б. Общая физика с биологическими примерами / Дж. Б. Мэрисон // М.: Высш. школа, 1986. – 623 с.
4. Л.А. Грибов, Н.И. Прокофьева. Основы физики. М.: Высшая школа, 1992, 430 с.
5. Кораблев Г.А., Пространственно-энергетические взаимодействия. Монография. Старый Оскол: ТНТ, 2018, 132 с.
6. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбал Дж. Квантовая химия // М., иностр. лит-ра., 1948, 528 стр.
7. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. Биоструктурные энергетические критерии функциональных состояний. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2012, №1(2), с. 118-124
8. Кораблев Г.А., Петрова Н.Г., Кодолов В.И., Кораблев Р.Г., Заиков Г.Е., Акмаров П.Б. Номограммы биофизических и экономических процессов. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – № 2 (7). – С. 48–57.
9. Korablev G.A., G.E.Zaikov, N.V. Khokhriakov. Calculation of Bond in Cluster Aqueous Nanostructures. Journal of Characterization and Development of Novel Materials: Volume 5, Number 3/4//Nova Science Publishers, Inc., 2013, pp. 213-218
10. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. Энергетические корреляции средства к электрону со значениями пространственно-энергетического параметра. Химическая физика и мезоскопия, 2013, т. 15, №3, с. 447-456
11. Кораблев Г.А., Заиков Г.Е. Пространственно-энергетические характеристики фотосинтеза. Известия Вузов. Прикладная химия и биотехнология – 2014. – № 3 (8). – С. 53–66.
12. G.A. Korablev, N.G. Petrova, A.K. Osipov, G.E. Zaikov. Diversified Demonstration of Entropy. Nev Book Announcement. Nanotechnologies to Nanoindustry. – USA, Winter 2013/14. – Chapter 8. P 120-130.
13. М.В. Чулановская, курс физики для биологов, Часть 1, Ленинградский университет, 1972 г, 248.
14. Р.Г. Геворкян, В.В Шепель Курс общей физики, Высшая школа, 1972 г., 600 стр.
15. Муродян Р.М. Физические и астрофизические константы и их размерные и безразмерные комбинации. ФЭЧАЯ. М.. Атомиздат. 1977. Т.8. В.1. С.175-192.