

01:07

К термодинамике энергозапасяющих фото процессов

© Н.Д. Гудков

Институт почвоведения и фотосинтеза РАН,
142292 Пущино, Московская область, Россия

(Поступило в Редакцию 18 июля 1995 г. В окончательной редакции 14 февраля 1996 г.)

В самой общей постановке решена задача о термодинамических ограничениях на скорость увеличения свободной энергии закрытой фотохимической системы, взаимодействующей с термостатом и полем излучения. На примере реакции вида $A_1^* + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$ термодинамически максимальное значение энергетического выхода процесса "запасания" лучистой энергии сопоставляется с "кинетическим" пределом той же величины.

Введение

Термодинамика накладывает определенные ограничения на эффективность преобразования лучистой энергии в "химическую": можно показать (см., например, [1]), что полный (net) поток свободной энергии вещества через поверхность реакционного объема, обусловленный поступлением в объем исходных реагентов и выносом продуктов эндоэргической фотохимической реакции (см. рисунок), т. е. (отнесенный к единице времени) выигрыш свободной химической энергии, в любом случае не превышает разности $\Pi_r - T\Sigma_r$, где Π_r , Σ_r — полные потоки энергии и соответственно энтропии излучения, получаемые "реактором" через его поверхность; T — температура, при которой протекает реакция и которая (по предположению) равна или только незначительно отличается от температуры окружающей среды.

Зрелый фотосинтезирующий лист (посылающий продукты фотосинтеза в другие органы растения) служит классическим (и важнейшим) примером "устройства", реализующего описанный процесс. Фотосинтез дает, однако, пример и другого рода. Если все растение поместить в "климатическую" камеру, снабдив последнюю достаточным запасом необходимых для его жизнедеятельности веществ, то мы получим систему (теперь уже закрытую), которая по-прежнему будет функционировать, очевидно, в качестве преобразователя световой энергии в химическую. Отличие подобного преобразователя (типа "аккумулятора") от описанного прежде (который может быть назван "генератором") заключается в нестационарности режима его функционирования: на свету состояние системы меняется во времени и сопровождается, в частности, возрастанием свободной энергии.

Вопрос о термодинамических ограничениях на процесс "запасания" энергии излучения такого рода системами впервые был поставлен в работе [2] и независимо в более поздней публикации [3]. Оба автора решили задачу в предположении о стационарности поля излучения в объеме преобразователя и нашли, что в этом случае предельное (термодинамически допустимое) значение скорости dF/dt увеличения свободной энергии последнего определяется той же комбинацией, которая ограничивает

мощность фотохимического реактора

$$dF/dt \Big|_{\substack{\text{Поле излучения} \\ \text{стационарно}}} \leq \Pi_r - T\Sigma_r = N_m. \quad (1)$$

В настоящей работе предпринята попытка решить обозначенную задачу в более общей постановке, допускающей нестационарность состояния обеих, "полевой" и "вещественной", компонент рассматриваемой системы.¹

1. Обозначим через E и S внутреннюю энергию и энтропию вещественного компонента системы, которая обменивается энергией с полем излучения и окружающей средой и в которой протекает фотоэндоэргическая химическая реакция. Энергия и энтропия поля излучения в объеме системы пусть будут соответственно E_r и S_r . Введем, кроме того, потоки Π_r^{in} и Σ_r^{in} энергии и энтропии излучения, падающего на поверхность системы и соответствующие величины Π_r^{out} и Σ_r^{out} для излучения, покидающего ту же поверхность. Пусть, наконец, q обозначает поток тепла, которым система обменивается с окружающей средой (при температуре T) путем непосредственной теплопередачи. Уравнения баланса для полной энергии и суммарной энтропии рассматриваемой системы запишутся тогда в виде

$$\frac{d}{dt}(E + E_r) = \Pi_r^{\text{in}} - \Pi_r^{\text{out}} - q,$$

$$\frac{d}{dt}(S + S_r) = \Sigma_r^{\text{in}} - \Sigma_r^{\text{out}} - \frac{q}{T} + \frac{d_i S_i}{dt},$$

где $S_i = S + S_r$ и, как принято, посредством $d_i S_i/dt$ обозначена скорость возникновения ("производство") энтропии в системе.

¹ Строго говоря, предположение о стационарности поля излучения в объеме энергозапасяющей системы в явном виде не фигурирует в цитированных работах, но, как будет видно из дальнейшего (см. ниже сноску ²), полученный в [2,3] результат соответствует именно такому случаю, который, в частности, почти заведомо реализуется, когда поглощающее свет вещество не расходуется в ходе реакции, выполняя роль фотосенсибилизатора (как, например, в процессе фотосинтеза). В общем же случае состояние поля излучения в среде, вообще говоря, меняется, сопровождая изменение оптических свойств системы в ходе фотохимической реакции. Нестационарность поля излучения может быть обусловлена, разумеется, и изменениями потока преобразуемой лучистой энергии.

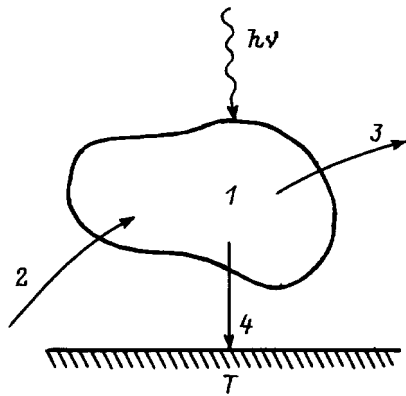


Схема фотохимического преобразователя лучистой энергии в свободную химическую. 1 — реактор, состояние которого не меняется во времени и который находится в тепловом контакте с окружающей средой (при температуре T) и обменивается энергией с полем излучения; 2 — исходные реагенты, 3 — продукты фотохимической реакции; 4 — поток тепла.

Исключая из выписанных равенств поток q , получим

$$\frac{dF}{dt} = \Pi_r - T\Sigma_r - \frac{dE_r}{dt} + T \frac{dS_r}{dt} + T \frac{d_i S_t}{dt}. \quad (2)$$

Здесь $F(= E - TS)$ — свободная энергия (вещественной части) системы, $\Pi_r(= \Pi_r^{\text{in}} - \Pi_r^{\text{out}})$ и $\Sigma_r(= \Sigma_r^{\text{in}} - \Sigma_r^{\text{out}})$ — направленные внутрь системы полные потоки энергии и энтропии излучения через ее поверхность. В согласии со вторым началом термодинамики последнее слагаемое в правой части (2) есть величина существенно неотрицательная и, следовательно, в любом случае с необходимостью должно выполняться неравенство

$$\frac{dF}{dt} \leq \Pi_r - T\Sigma_r - \frac{d}{dt}(E_r - TS_r) = N_m, \quad (3)$$

которое и выражает в самом общем виде ограничения, налагаемые термодинамикой на энергетику произвольного фотоэндоэргического процесса.²

2. Все фигурирующие в выражении (3) для предельной мощности N_m величины — функции состояния поля излучения в объеме и на поверхности преобразователя, т.е. определяются значением спектральной яркости K_ν излучения, которая должна быть известна для всех частот ν и направлений ω распространения лучей света во всех точках \mathbf{r} и для каждого момента времени t . Считая $K_\nu(\omega, \mathbf{r}, t)$ заданной, найдем, таким образом, что

$$N_m = - \int d\sigma \int d\nu \int d\Omega \omega \mathbf{n} (K_\nu - TL_\nu) - \int d\tau \int d\nu \int d\Omega \omega \frac{1}{q_\nu} \left(\frac{\partial K_\nu}{\partial t} - T \frac{\partial L_\nu}{\partial t} \right). \quad (4)$$

² Выражение (1) для термодинамического предела "полезной мощности" dF/dt преобразователя типа "аккумулятора", полученное в работах [2,3], вытекает из (3), если положить $dE_r/dt = dS_r/dt = 0$, т.е. справедливо, как уже отмечалось, при стационарности поля излучения в объеме энергозапасяющей системы.

Здесь $d\sigma$ — элемент поверхности (с внешней нормалью \mathbf{n}), $d\tau$ — элемент объема преобразователя, $d\Omega\omega$ — элементарный телесный угол в направлении ω , q_ν — скорость света частоты ν в рассматриваемой среде, $L_\nu = L_\nu(K_\nu)$ — спектральная яркость энтропии излучения.³

Воспользовавшись теоремой Гаусса–Остроградского, заменим в первом слагаемом суммы (4) интегрирование по поверхности интегрированием по объему преобразователя. Объединяя затем оба, теперь уже объемных, интеграла и принимая во внимание, что для постоянного (не зависящего от \mathbf{r}) вектора ω имеет место

$$\text{div}(K_\nu - TL_\nu)\omega = \omega \nabla(K_\nu - TL_\nu),$$

получим в результате

$$N_m = - \int d\tau \int d\nu \int d\Omega \omega \times \left[\omega \nabla(K_\nu - TL_\nu) + \frac{1}{q_\nu} \left(\frac{\partial K_\nu}{\partial t} - T \frac{\partial L_\nu}{\partial t} \right) \right]$$

или

$$N_m = - \int d\tau \int d\nu \int d\Omega \omega \left(1 - \frac{T}{T_\nu} \right) \times \left(\omega \nabla K_\nu + \frac{1}{q_\nu} \frac{\partial K_\nu}{\partial t} \right). \quad (5)$$

Здесь учтено, что

$$\nabla L_\nu = \frac{\partial L_\nu}{\partial K_\nu} \nabla K_\nu, \quad \frac{\partial L_\nu}{\partial t} = \frac{\partial L_\nu}{\partial K_\nu} \frac{\partial K_\nu}{\partial t},$$

и введена температура T_ν луча света частоты ν , определяемая, как известно [4], равенством

$$\frac{1}{T_\nu} = \frac{\partial L_\nu}{\partial K_\nu}.$$

Подставим, наконец, в (5) вместо комбинации во вторых скобках подынтегрального выражения ее значение из уравнения переноса лучистой энергии

$$\frac{1}{q_\nu} \frac{\partial K_\nu}{\partial t} + \omega \nabla K_\nu = -\alpha_\nu K_\nu + \varepsilon_\nu, \quad (6)$$

где α_ν и ε_ν — коэффициенты поглощения и соответственно испускания излучения рассматриваемой средой [5].

Выражение для предельной мощности N_m принимает тогда следующий вид:

$$N_m = \int d\tau \int d\nu \int d\Omega \omega \left(1 - \frac{T}{T_\nu} \right) (\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu) \geq \frac{dF}{dt}. \quad (7)$$

³ Величина L_ν вводится в точности тем же способом, что и K_ν , а именно равенством $dS_\nu = -L_\nu \mathbf{n} \omega d\sigma d\nu d\Omega \omega dt$ где dS_ν — есть энтропия излучения, энергия которого заключена интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$ и которое за время dt переносится через площадку $d\sigma$ со стороны нормали \mathbf{n} к $d\sigma$ внутрь элементарного телесного угла $d\Omega \omega$ в направлении единичного вектора ω [4].

Формула (7) составляет конечную цель предыдущих выкладок и работы в целом. Полученное неравенство решает задачу (о термодинамических ограничениях на процесс "запасания" лучистой энергии) в самой общей ее постановке, по крайней мере применительно к преобразователям фотохимического типа. Отметим, что решение (7) содержит в себе, как и следовало, результат (1) из работ [2,3] в качестве частного случая, соответствующего условию $\partial K_\nu / \partial t = 0$.⁴ Отметим еще, что распространение частного результата (1) на общий случай свелось по сути дела к изменению формы записи выражения (1) для N_m (ср. (1) и (7)) и проистекает это любопытное (вообще говоря, неочевидное заранее) обстоятельство из следующей особенности найденного решения: термодинамически максимальное значение величины dF/dt определяется, как видно из (7), одними только "координатами" полевой составляющей рассматриваемой системы (т.е. значениями $K_\nu(\omega, \mathbf{r})$ в данный момент времени) и не зависит вовсе от "скоростей" (т.е. величин, которые явным образом характеризовали бы возможную нестационарность состояния упомянутой подсистемы; ср. (4), а также (1) и (3)).

Дополнительно следует сказать, что исходное соотношение (3) и, следовательно, неравенство (7) вытекают из законов термодинамики в их "глобальной" формулировке. Оба начала справедливы, как известно, и в локальной форме. В частности, второе начало утверждает, что не только $d_i S_i / dt$, но и объемная плотность этой величины существенно неотрицательна [6]. Применительно к нашей задаче это означает, что если ввести объемную плотность f величины F и заменить тем самым dF/dt интегралом

$$\frac{dF}{dt} = \int d\tau \frac{df}{dt},$$

то из неравенства сумм в обеих частях (7) мы вправе сделать заключение о неравенстве отдельных слагаемых. В результате приходим к следующей "локальной" формулировке термодинамических ограничений на энергетику фотохимического процесса

$$\frac{df}{dt} \leq \int d\nu \int d\Omega \omega \left(1 - \frac{T}{T_\nu}\right) (\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu). \quad (8)$$

Отметим, что фигурирующие в этой формуле коэффициенты α_ν и ε_ν , вообще говоря, суть суммы $\alpha_\nu = \alpha_{\nu 0} + \alpha'_{\nu}$, $\varepsilon_\nu = \varepsilon_{\nu 0} + \varepsilon'_{\nu}$, где $\alpha_{\nu 0}$ и $\varepsilon_{\nu 0}$ относятся к "истинному" поглощению и испусканию, а α'_{ν} и ε'_{ν} обусловлены (возможным) рассеянием излучения (без изменения частоты). В силу так называемой "теоремы

⁴ Для стационарного поля излучения уравнение (6) переноса лучистой энергии дает $\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu = -\omega \nabla K_\nu$ и соответственно (7) переходит в

$$N_m = - \int d\tau \int d\nu \int d\Omega \omega \left(1 - \frac{T}{T_\nu}\right) \omega \nabla K_\nu,$$

откуда после возвращения к интегрированию по поверхности следует (1).

взаимности"

$$\int d\Omega \omega (\alpha'_\nu K_\nu - \varepsilon'_\nu) = 0,$$

поэтому один из интегралов в выражении (8)

$$\int d\nu \int d\Omega \omega (\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu) = \int d\nu \int d\Omega \omega (\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0})$$

и определяет, таким образом, (мгновенную) полную мощность φ_r излучения, поглощаемого единичным объемом реакционной смеси.⁵ Соотношение (8) мы можем переписать теперь в виде⁶

$$\frac{df}{dt} \leq \varphi_r - \int d\nu \int d\Omega \omega \frac{T}{T_\nu} (\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu),$$

или, что то же,

$$\frac{df/dt}{\varphi_r} = \eta \leq 1 - \frac{T}{T_r} = \eta_m, \quad (9)$$

где введено обозначение

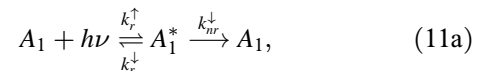
$$\frac{1}{T_r} = \int d\nu \int d\Omega \omega \frac{\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu}{\varphi_r} T_\nu^{-1}, \quad (10)$$

величина η имеет смысл ("локального") энергетического выхода (кпд) рассматриваемого процесса и η_m есть, следовательно, его (выхода) термодинамический предел.⁷

Считаем необходимым заметить, что неравенство (9) носит совершенно общий характер и должно выполняться для произвольного фотоэндоэргического процесса. Чтобы выявить (хотя бы отчасти) физическое содержание столь общего соотношения, полезно было бы "проверить" его на конкретном примере фотохимической реакции, попытавшись получить с этой целью верхнюю оценку величины η , не обращаясь к термодинамическим ("энтропийным") свойствам излучения и опираясь на одни только соображения кинетического характера. Результаты одной из возможных попыток такого рода заинтересованный читатель обнаружит в нижеследующем приложении.

Приложение

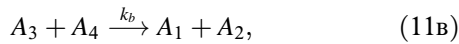
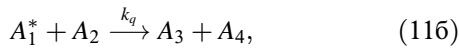
Примем, что в реакционном объеме (при постоянных давлении p и температуре T) протекают следующие процессы:



⁵ Термин "полная" (net) означает здесь, что речь идет об энергии излучения, переходящей при поглощении в любые другие формы, но не в энергию излучения же (в результате, скажем, люминесценции).

⁶ В интеграле $\int d\Omega \omega (T/T_\nu) (\alpha_\nu K_\nu - \varepsilon_\nu)$ замена $\alpha_\nu \rightarrow \alpha_{\nu 0}$, $\varepsilon_\nu \rightarrow \varepsilon_{\nu 0}$ в общем случае недопустима (подробнее об эффектах, связанных с рассеянием света; см., например, в [7]).

⁷ Поделив обе части неравенства (7) на величину $\Phi_r = \int d\tau \varphi_r$, можно получить, очевидно, верхнюю оценку, подобную оценке (9), для кпд $\hat{\eta} = \Phi_r^{-1} dF/dt$ системы в целом.



где A_1^* обозначает синглетно-возбужденное состояние реагента A_1 и символами рядом со стрелками обозначены константы скоростей соответствующих реакций.

Будем считать, что протекающие реакции не сопровождаются сколько-нибудь заметным изменением объема раствора, так что изменение свободной энергии F совпадает с изменением термодинамического потенциала G и, следовательно,

$$\frac{df}{dt} = \sum_i \mu_i \dot{n}_i + \mu_1^* \dot{n}_1^*. \quad (12)$$

Здесь μ_i — химический потенциал, n_i — концентрация i -го компонента реакции, μ_1^* и n_1^* относятся к совокупности частиц A_1^* , точка над символом означает, как обычно, дифференцирование по времени. Преобразуем правую часть (12) с учетом того, что, как видно из (11а)–(11в),

$$\dot{n}_2 = -\dot{n}_3, \quad \dot{n}_3 = \dot{n}_4, \quad \dot{n}_3 = -(\dot{n}_1 + \dot{n}_1^*). \quad (13)$$

Получим в результате

$$\frac{df}{dt} = \dot{n}_3 \Delta G + \dot{n}_1^* \Delta \mu, \quad (14)$$

где

$$\Delta G = \mu_3 + \mu_4 - \mu_1 - \mu_2$$

— приращение изобарного потенциала в (эндоэргической) реакции $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$ и введено обозначение $\Delta \mu = \mu_1^* - \mu_1$.

Мы предполагаем, что реакция (11б) протекает самопроизвольно и, следовательно,

$$\dot{n}_3 \geq 0, \quad (15)$$

а изменение ΔG термодинамического потенциала в этой реакции отрицательно

$$\Delta G = \mu_3 + \mu_4 - \mu_1^* - \mu_2 = \Delta G - \Delta \mu \leq 0. \quad (16)$$

С учетом (15), (16) равенство (14) означает, что

$$df/dt \leq (\dot{n}_3 + \dot{n}_1^*) \Delta \mu$$

или в силу последнего из равенств (13)

$$df/dt \leq -\dot{n}_1 \Delta \mu. \quad (17)$$

В соответствии с уравнениями (11) имеем далее

$$\dot{n}_1 = (k_r^\downarrow + k_{nr}^\downarrow) n_1^* - k_r^\uparrow n_1 + k_b n_3 n_4, \quad (18)$$

откуда получаем верхнюю оценку первого из сомножителей в правой части (17)

$$-\dot{n}_1 \leq k_r^\uparrow n_1 - k_r^\downarrow n_1^*. \quad (19)$$

Ограничившись приближением слабого раствора, оценим теперь разность $\Delta \mu$ химических потенциалов молекул A_1 в синглетно-возбужденном и основном состояниях. В указанном приближении [8]

$$\Delta \mu = \Delta \mu^0(p, T) + kT \ln(n_1^*/n_1),$$

где $\Delta \mu^0$ — стандартное значение величины $\Delta \mu$, k — постоянная Больцмана.

В условиях, когда $\dot{n}_1 \leq 0$ (т.е. происходит накопление продуктов реакции (11б), что предполагается), из кинетического уравнения (18) следует, что

$$n_1^*/n_1 \leq k_r^\uparrow/k_r^\downarrow$$

и, таким образом,

$$\Delta \mu \leq \Delta \mu^0 + kT \ln(k_r^\uparrow/k_r^\downarrow). \quad (20)$$

Дальнейшие выкладки существенно упрощаются, если поле излучения в любой точке среды считать изотропным (полагаем тем самым, что реакция инициируется диффузным светом) и принять, кроме того, что спектр поглощения молекулы A_1 представлен одной узкой линией в окрестности некоторой частоты ν . В этих предположениях справедливо соотношение⁸ [7,9]

$$\frac{k_r^\downarrow}{k_r^\uparrow} = \frac{1 + n_\nu}{n_\nu} \exp[(\Delta \mu^0 - h\nu)/kT]. \quad (21)$$

Здесь $\Delta \mu^0$ имеет тот же смысл, что и в формуле (20), а n_ν — число квантов на осциллятор поля

$$n_\nu = q_\nu^2 K_\nu / 2h\nu^3,$$

где h — постоянная Планка; напомним, что q_ν — скорость света, K_ν — спектральная яркость излучения. С учетом (21), получим из (20)

$$\Delta \mu \leq h\nu \left[1 - \frac{kT}{h\nu} \ln \left(1 + \frac{1}{n_\nu} \right) \right]. \quad (22)$$

Из неравенств (17), (19) и (22) вытекает следующий окончательный результат для "кинетического" предела $\tilde{\eta}_m$ энергетического выхода рассматриваемой фотохимической реакции

$$\eta = \frac{df/dt}{\varphi_r} \leq 1 - \frac{T}{T_\nu} = \tilde{\eta}_m, \quad (23)$$

где введено уже употреблявшееся обозначение φ_r полной мощности излучения, поглощаемого единичным объемом среды,

$$\varphi_r = h\nu (k_r^\uparrow n_1 - k_r^\downarrow n_1^*)$$

и учтено, что комбинация $h\nu/k \ln(1 + n_\nu^{-1})$ определяет температуру T_ν излучения частоты ν [4].

⁸ Условие термализации как необходимое условие справедливости равенства (21) (производного от "универсального" соотношения между спектрами поглощения и флуоресценции) в конденсированных средах (и, в частности, в растворах) почти заведомо выполняется.

Сравним теперь результат (23) с термодинамическим пределом η_m величины η (формула (9)), который, напомним, мы получили из самых общих соображений, совершенно не вникая в детальный механизм протекающих в системе процессов. При изотропии поля излучения рассеяние можно не принимать во внимание и положить соответственно в формуле (10) $\alpha_\nu = \alpha_{\nu 0}$, $\varepsilon_\nu = \varepsilon_{\nu 0}$; кроме того, в этом случае интегрирование по $d\Omega_\omega$ сводится к умножению подынтегрального выражения на 4π , так что

$$\frac{1}{T_r} = 4\pi \int d\nu \frac{\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0}}{\varphi_r} T_\nu^{-1}.$$

Принимая во внимание узкополосный (по предположению) характер спектра поглощения частиц A_1 , получаем далее

$$\frac{1}{T_r} = \frac{4\pi \Delta\nu (\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0})}{\varphi_r} T_\nu^{-1},$$

или, поскольку $4\pi \Delta\nu (\alpha_{\nu 0} K_\nu - \varepsilon_{\nu 0}) = \varphi_r$,

$$T_r = T_\nu. \quad (24)$$

Таким образом, значение η_m , определяемое формулой (9), в точности совпадает с кинетическим пределом $\tilde{\eta}_m$ энергетического выхода из равенства (23).

Список литературы

- [1] Гудков Н.Д. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 635.
- [2] Белл Л.Н. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. С. 1117.
- [3] Леонтович М.А. // УФН. 1974. Т. 114. С. 555.
- [4] Планк М. Теория теплового излучения. М.; Л.: ОНТИ, 1935.
- [5] Соболев В.В. Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет. М.: ГИТТЛ, 1956.
- [6] Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1956.
- [7] Bell L.N., Gudkov N.D. Thermodynamics of Light Energy Conversion. The Hague: SPB Academic Publishing bv, 1993.
- [8] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- [9] Ross R.T. // Photochem. Photobiol. 1975. Vol. 21. P. 401.