

11. Шуберт Ф. /Светодиоды/ Пер. с англ. Под ред. А.Э. Юновича. - 2-е изд. - М.: Физматлит, 2008. - 496 с.
12. Borowitzka M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters //Journal of Biotechnology 70, 313-321. 1999.
13. Borowitzka, M.A., 1996. Closed algal photobioreactors: design considerations for large-scale systems. J. Mar. Biotechnol. 4, 185–191.
14. Chaumont D. Biotechnology of algal biomass production: a review of systems for outdoor mass culture// Journal of Applied Phycology 5: 593-604, 1993.
15. Graham, Linda E. Algae/ Linda E. Graham, Lee Warren Wilcox //Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, 2000.
16. Griehl C., Grewe C., Pfeiffer A. Patent WO2010063256 (DE) Verfahren zur herstellung von carotinoiden unter verwendung von Scenedesmus- oder Tetradismus-zellen.
17. Morais M.G., Vieira Costa J.A.. Carbon dioxide fixation by *Chorella kessleri*, *C. vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* and *Spirulina* sp. Cultivated in flasks and vertical tubular photobioreactors. Biotechnol Lett (2007) 29: 1349-1352.
18. Yoshimura S., Ranjbar R., Inoue R., Katsuda T., Katoh S. Effective utilization of transmitted light for astaxanthin production by *Haematococcus pluvialis* //Journal of Bioscience and Bioengineering. Vol. 2, No. 2, 97-101. 2006.
19. Emerson R., Arnold W. The photochemical reaction in photosynthesis / The Joynal of General Physiology. 1932
20. Graham, Linda E. Algae/ Linda E. Graham, Lee Warren Wilcox //Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ, 2000.

К термодинамике растворов. Нелокальный подход

д.т.н., проф. Майков В.П., доц. Балунов А.И.

Университет машиностроения,

Ярославский государственный технический университет

8(4852) 44-66-23, balunovai@ystu.ru

Аннотация. Рассматриваются особенности теории растворов в рамках обобщенной нелокальной (дискретной) термодинамики с привлечением шенноновской энтропии. Обобщение равновесной термодинамики получено на основе гипотезы о квантованности энтропии. На этой гипотезе сформулирован элементарный макроскопический термодинамический объем, который и положен в основу теории растворов. Теория позволяет отказаться от привлечения эмпирических уравнений типа законов Рауля и Дальтона в пользу обобщенного термодинамического метода.

Ключевые слова: нелокальная версия термодинамики, макроячейка, неидеальная система, активность, коэффициент активности

Основная идея обобщения классической термодинамики с отказом от концепции сплошной среды сводится к выдвижению гипотезы о квантованности энтропии с масштабом постоянной Больцмана. На этой основе вводится процедура макроквантования термодинамических параметров подобно использованию постоянной Планка для микроквантования в квантовой механике [1].

Обобщенная термодинамика носит макроквантовый и релятивистский характер и претендует на широкие обобщения. В частности, на ее основе удастся ввести дискретную пространственно-временную метрику. К примеру, такая теория, прогнозируя в области гипервысоких энергий планковские масштабы, объединяет в этом состоянии микро-, макро- и мегауровни.

Если классическая термодинамика постулирует наличие в элементе среды абстрактного

дифференциально малого объема со свойствами бесконечно малого термодинамического цикла [2], то нелокальная версия термодинамики (НВТ) на основе исходной гипотезы имеет дело с реальным минимальным макроскопическим объемом среды (макроячейкой) с термодинамическим циклом Карно в нем. Исследование свойств макроячейки составляет основное содержание нового подхода.

В настоящей статье на этой основе предложена расширенная термодинамическая теория идеальных растворов.

Элементарная макроскопическая ячейка

Основным объектом исследования нелокальной версии равновесной термодинамики, как было сказано, является минимальный макроскопический объем с характерными свойствами короткоживущего физического надмолекулярного кластерного образования [1]. Для читателя, впервые столкнувшегося с этим понятием, остановимся на этом несколько подробнее.

На основе гипотезы о квантованности энтропии вводится макроскопический дискрет энергии термодинамической природы – kT (k – квант энтропии, постоянная Больцмана, T – абсолютная температура), подобно тому, как в квантовой механике появляется дискрет механической энергии – $\hbar\omega$ (\hbar – квант действия, постоянная Планка, ω – круговая частота).

Применим к динамически равновесной системе квантово-механическое соотношение неопределенностей энергия–время в форме, отвечающей знаку равенства (когерентная запись):

$$\Delta E \Delta t = \hbar/2. \quad (1)$$

Согласно квантовой механике, в такой записи Δt – «стандартное время» – наименьший интервал времени, в течение которого среднее значение любой динамической переменной изменяется на величину своей неопределенности. Считая $\Delta E = kT$ характерной термодинамической энергией, из (1) получаем макроскопический интервал времени $\Delta t = \hbar/2kT$, связанный только с температурой (при $T=300$ К, $\Delta t=1.27 \cdot 10^{-14}$ с).

Таким образом, квантованность энтропии позволяет ввести понятие минимального макроскопического интервала времени в равновесную термодинамику и рассматривать равновесие как динамическое состояние. Детальную информацию о фундаментальном характере этого вывода можно найти в [1].

Воспользуемся тем обстоятельством, что любое взаимодействие не может распространяться выше скорости света в вакууме – c . Тогда это позволяет получить характерный термодинамический объем – макроячейку

$$V = (4/3)\pi r^3, \quad (2)$$

где радиус макроячейки $r = c\Delta t$.

Объем макроячейки V не связан со свойствами материальной среды и определяется только мировыми константами и температурой. Например, при $T=300$ К, радиус макроячейки составляет около 3.8 микрон.

На основе введения исходных макроскопически квантованных параметров (энтропии, энергии, времени, длины) удастся с привлечением известных первопринципов классической физики, как классических «затравок» [3], распространить эту процедуру на другие параметры.

В результате математический дифференциально малый цикл классической термодинамики приобретает черты реального макроскопически элементарного термодинамического цикла с двумя изотермами, разделенными микроскопическими дискретами ΔT , и двумя изоэнтропами, различающимися на величину кванта энтропии, как макроскопического параметра (макроскопически минимальный идеальный цикл Карно).

Привлечение к описанию соотношений электродинамики позволяет свести такой объект к свойствам объемного резонатора [1]. В нем изоэнтропные фазы обладают свойствами электрической емкости и индуктивности соответственно, а изотермам принадлежат n - и p -токи. В изоэнтропных фазах макроячейка проявляет свойства фермионов, а изотермические фазы принадлежат бозонам. В физике высоких энергий такие объекты относят к суперсимметричным. При этом постоянная Планка приобретает значимый статус для описания не только микро-, но и макро- и даже мегауровня [1].

В НВТ макроячейка служит основным объектом описания как вещественной среды, так и свойств физического вакуума.

Обнаруживается, что динамически равновесное состояние макроячейки даже проявляет свойства эволюционного характера, порождаемые гравитацией. Правда, эти свойства наиболее заметны в области высоких энергий, где они оказываются решающими [1].

Читатель легко заметит, что аппарат обобщенной термодинамики оставляет в стороне классическое описание свойств растворов с законами Рауля, Дальтона, Генри, полностью заменяя их новым, нелокальным, системно-термодинамическим представлением проблемы. Теория обобщенной термодинамики хорошо вписывается в описание разделительных процессов, развиваемое на информационно-энтропийной основе для идеальных и атермальных смесей [4, 5].

В данной статье на основе понятия макроячейки информационно-энтропийный метод расширяется до описания неидеальных растворов.

Нелокальная термодинамическая теория растворов

Ранее для описания разделительных процессов на основе информационно-энтропийного подхода с применением шенноновской энтропии (формализм Джейнса) описывались растворы, близкие к идеальным, а также при введении условной энтропии метод несколько расширялся до атермальных растворов (учет энтропийной составляющей). Далее будет показано, что на основе положений обобщенной термодинамики этот подход можно расширить до описания неидеальных систем.

Особенность элементарных макроскопических объемов обобщенной термодинамики заключается в том, что многокомпонентный раствор при фиксированной температуре в термодинамически идеальном равновесном состоянии должен содержать (точнее должен непрерывно генерировать) макроячейки одинакового объема как для отдельных компонентов, так и для различающихся равновесных фаз.

Система, состоящая из нескольких разделенных веществ, за счет существования макроячеек будет более упорядоченной, чем простая смесь. На этом и строится термодинамическая теория идеальных растворов.

Установим связь между мольной долей компонента и новой концентрацией – долей минимальных макроскопических объемов в растворе.

Мольные доли для пара и жидкости будем обозначать как всегда y и x , новые концентрации соответственно y^0 и x^0 . По определению для n -компонентной жидкости

$$x_i^0 = x_i a_i / \sum_{j=1}^{j=n} x_j a_j ,$$

где $a_i = M_i / m_i$ – отношение молекулярной и элементарной макроскопической массы макроячейки для i -го компонента. Или

$$x_i^0 = x_i / \sum_{j=1}^{j=n} x_j a_{ji} , \quad (3)$$

где введены относительные весовые коэффициенты для жидкой фазы с учетом объема макроячейки (2)

$$a_{ji} = \frac{M_j m_i^x}{M_i m_j^x} = \frac{M_j \rho_i^x}{M_i \rho_j^x}.$$

Здесь учтено, что объемы макроячеек не зависят от природы вещества, а потому весовые коэффициенты обозначают лишь отношение мольных объемов.

Аналогичное выражение можно получить для паровой фазы

$$y_i^0 = y_i \left/ \sum_{j=1}^{j=n} y_j b_{ji} \right., \quad (4)$$

где $b_{ji} = \frac{M_j m_i^y}{M_i m_j^y} = \frac{M_j \rho_i^y}{M_i \rho_j^y}.$

Если плотность насыщенного пара давления P_i в макроячейке представить через коэффициент сжимаемости z_i , т.е.

$$\rho_i^y = \frac{P_i M_i}{z_i R T},$$

тогда получим

$$b_{ji} = \frac{z_j P_i}{z_i P_j}.$$

Одновременно запишем выражения для обратного перехода к мольным долям

$$x_i = x_i^0 \left/ \sum_{j=1}^{j=n} x_j^0 a_{ij} \right., \quad y_i = y_i^0 \left/ \sum_{j=1}^{j=n} y_j^0 b_{ij} \right..$$

Основная идея метода заключается в том, чтобы показать, что новые концентрации, т.е. «исправленные» мольные доли, обладают свойством, близким к классическому понятию «активностей». Детали станут понятными при рассмотрении простейших, двухкомпонентных растворов. Соотношения (3), (4) для двухкомпонентных растворов примут вид

$$x_1^0 = \frac{x_1}{x_1 + x_2 a_{21}}, \quad (5)$$

$$y_1^0 = \frac{y_1}{y_1 + y_2 b_{21}}. \quad (6)$$

Отношение «исправленной» мольной доли фазы к идеальной составляет коэффициент активности. Так для жидкой фазы

$$\gamma_1^x = \frac{x_1^0}{x_1} = \frac{1}{x_1 + x_2 a_{21}}. \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет убедиться, что введенная концентрация минимальных макроскопических объемов имеет смысл, по крайней мере, частной термодинамической активности. Так, при $\gamma_1 \rightarrow 1$ должны получить идеальный термодинамический раствор. Действительно, согласно (7) для идеального раствора $a_{21}=1$, а, следовательно, в (5) свойства компонентов одинаковы. Помимо этого, как показывает (7), при $x_2 \rightarrow 0$ фазы становятся сильно разбавленными, и раствор также становится близким к идеальному.

Другими словами, только приняв равенство активностей между фазами $y_i^0 = x_i^0$, получаем известное по структуре уравнение, связывающее концентрации компонента в паре и жидкости для бинарной смеси

$$y_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2 c_{21}}, \quad y_2 = 1 - y_1 = \frac{x_2}{x_2 + x_1 c_{12}},$$

$$\text{где } c_{21} = b_{12} a_{21} = \frac{z_1 P_2 M_2 \rho_1^x}{z_2 P_1 M_1 \rho_2^x}; \quad c_{12} = \frac{y_1 (1 - x_1)}{(1 - y_1) x_1}.$$

В классической теории растворов коэффициент, подобный c_{12} , называется относительной летучестью или коэффициентом обогащения. Если этот коэффициент для смеси компонентов остается постоянным, т.е. не зависит от концентраций, то раствор обычно называется идеальным.

Для общего случая многокомпонентных смесей значения коэффициентов активности i -го компонента соответственно примут вид:

$$\gamma_i^x = \left(\sum_{j=1}^{i=n} x_j a_{ij} \right)^{-1}, \quad \gamma_i^y = \left(\sum_{j=1}^{i=n} y_j b_{ij} \right)^{-1}.$$

Однако сказанного недостаточно для понимания свойств неидеальной системы. Известно, что неидеальность раствора порождается двумя обстоятельствами: взаимодействием частиц (энергетическое влияние – регулярная составляющая неидеального раствора), и различием объемов частиц (энтропийное влияние – атермальная составляющая неидеальности).

Введенная неидеальность отражает только ее регулярную составляющую. Что касается атермального вклада, то в случае применения формализма Джейнса для описания неидеальных растворов должна использоваться помимо обычной шенноновской энтропии также условная энтропия. Процедура вывода условной энтропии описана ранее [5, 6]. Здесь остановимся на новых аспектах, привносимых обобщенной термодинамикой.

Эта особенность связана с расчетом объема частиц. Отношение этих объемов участвует в учете свойств атермальности через соответствующие коэффициенты атермальности и уточнении ранее введенных коэффициентов активности [5, 6].

Вычисление объемов частиц основано на выборе стандартного состояния чистых компонентов. Обычно оно выбирается для температуры раствора при давлении $p \rightarrow 0$. В дискретном варианте обобщенной термодинамики стандартному состоянию можно придать не абстрактный, а вполне определенный физический смысл. Здесь за стандартное принято состояние физического вакуума, где каждой элементарной массе однозначно соответствует ее объем. Этому условию в обобщенной термодинамике отвечает следующее уравнение состояния для вакуумной макроячейки $mc^2 = kT$, где m – масса частицы. Последнее уравнение можно выразить также через молекулярную массу $Mc^2 = RT$. Подставив температуру в формулу для объема макроячейки (2), получим объемы макрочастиц, а далее их отношение

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^3.$$

Действительно, это условие не зависит от температуры, что и характерно для атермального раствора.

Физический смысл этой операции значительней, чем простой учет свойств атермальности. Такая процедура на самом деле вводит понятие идеального раствора в обобщенную термодинамику дискретного характера. Это означает, что энтропия смешения идеально-газового раствора, определяемая в классической термодинамике без привлечения свойств компонентов, является реально энтропией смешения тождественных (по объему) частиц. Такая непоследовательность существующей теории растворов, построенной на классической термодинамике, исторически давно проявляется в необходимости специального обсуждения так называемого «парадокса Гиббса» – в ответе на вопрос, почему сколь угодно малое различие свойств частиц приводит к появлению вполне конечного скачка энтропии (энтропия смешения идеального газа) [7].

Обобщенная термодинамика расставляет все по своим местам. Классический идеально-газовый раствор, приводящий к энтропии смешения, с квантовых позиций есть смесь компонентов в состоянии одночастичной плазмы с одинаковыми молекулярными массами и, следовательно, с равными объемами макроячеек. Равенство молекулярных масс предполагает различие структуры молекул, чем и определяется приращение энтропии смешения для классической идеальной системы.

Заключение

Таким образом, использование энтропии Шеннона в экстремальном принципе максимального правдоподобия, строго говоря, справедливо только для рассмотренной идеально-газовой системы. При описании неидеальных систем необходимо введение коэффициентов активности регулярного характера, а также условной энтропии, связанной с коэффициентами атермальности и объемами частиц.

Литература

1. Майков В.П. Расширенная версия классической термодинамики – физика дискретного пространства–времени. – М.: МГУИЭ, 1997. – 160 с.
2. Гухман А.А. Об основаниях термодинамики. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 384 с.
3. Липиндин А.И. Модели современной физики. – М.: Гнозис, 1999. – 166 с.
4. Балунов А.И., Майков В.П. Энтропия и информация в теории ректификации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. Вып.9. С.54-67.
5. Майков В.П., Балунов А.И. Ректификация атермальных смесей. Системно-информационный подход. М.: МИХМ, 1979. – 88 с.
6. Майков В.П., Балунов А.И. Условная энтропия в описании свойств атермальности // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47. Вып.8. С.76-81.
7. Хайтун С.Д. История парадокса Гиббса. – М.: КомКнига, 2010. – 168 с.

Модуль архивирования для обеспечения резервного копирования и хранения данных

к.т.н. Елисеева О.А., Пьянков И.Б., Решетина Н.А.
ООО «НТЦ «Комплексные модели»
МГМУ (МАМИ)

Аннотация. Разработан модуль архивирования, обеспечивающий резервное копирование и хранение информации с описанием объектов моделирования и данных о процессе моделирования технически сложных объектов в режиме реального времени, не прерывая работу программного комплекса моделирования и без перезагрузки компьютера. Осуществлена возможность создания резервных копий по расписанию, что позволяет минимизировать влияние человеческого фактора на сохранность данных.

Ключевые слова. Модуль архивирования, программный комплекс моделирования.

В программировании имеет первоочередную ценность сохранность данных. При разработке системы комплексного моделирования на примерах моделирования процессов транспортирования, циркуляции и теплопередачи (ТЦТ) для газовых, жидких и смешанных сред (ГЖСС) в конструкционных элементах технически сложных объектов (ТСО) был разработан модуль архивирования [1], обеспечивающий резервное хранение информации с описанием объектов моделирования и данных о процессе моделирования (рисунок 1).

Резервное копирование обеспечивает возможность быстрого восстановления данных (документов, программ, настроек и т.д.) в случае утери рабочей копии информации по какой-либо причине. Восстановление данных осуществляется в оригинальном или новом месте их