

Дәріс № 2

Термодинамикалық тепе-теңдіктің заңдары

Термодинамикалық тепе-теңдік заңдары химиялық технология **үдерістерінің қозғаушы күші мен бағытын анықтау үшін** қарастырылады.

Химиялық-технологиялық үдерістер фазалардың өзара әрекеттесулері кезінде жүзеге асырылады. Фазалардың өзара түйісуі тікелей (масса тасымалдау үдерісінде) немесе оларды бөліп тұратын қабырға (жылу беру үдерісінде) арқылы жүреді.

Химиялық-технологиялық үдерістің негізгі міндеті – үдеріске қатысатын заттардың макроскопиялық қасиеттерінің: **агрегаттық күйінің, құрамының, температураның, қысымның** белгілі бір бағытта өзгеруі. Ол үшін жүйеге жылу беру немесе жылуды алу арқылы және сыртқы күштер өрісімен (гравитациялық, ортадан тепкіш), қысым күштері әсерінен орын ауыстыру және тағы басқа әсер етулер жүргізіп, субстанцияның: энергияның, массаның, импульстың тасымалдануын тудырады. Жүйенің шектік күйіне **қозғалмалы тепе-теңдік** жатады. Бұл жағдайда үдеріске қатысатын заттардың кеңістік және уақыт бойынша макроскопиялық қасиеттері өзгермейді. Сонымен жүйенің тепе-теңдік күйі дегеніміз *субстанцияның тасымалдануы болмайтын жағдай*.

Термодинамикалық тепе-теңдік жағдайлары

Механикалық (импульстың тасымалдану жағдайында) тепе-теңдікті әсерлесетін фазалар **қысымдарының** теңелген жағдайын өлшеу арқылы анықтайды. Жылуды тасымалдау үдерістерінде тепе-теңдікті әсерлесетін фазалар **температураларын** өлшеу арқылы анықтайды. Масса алмасу үдерістерінде жүйенің тепе-теңдік жағдайларын анықтау әлдеқайда қиынырақ. Сондықтан масса алмасу үдерісіндегі тепе-теңдік жағдайды толығырақ қарастырайық.

Екі немесе одан да көп фазалардан тұратын оқшауланған тұйықталған жүйеде бір фазадан екінші фазаға массаның өз еркімен өтуі белгілі бір жағдайда (температура мен қысым) фазалар аралығында қозғалмалы фазалық тепе-теңдік орныққанға дейін жүреді. Бұл жағдай бірлік уақытта бірінші фазадан екінші фазаға қанша компонент молекуласы өтсе, соншамасы екіншіден бірінші фазаға өтуімен сипатталады. Мұндай тепе-теңдік жағдай жүйеге тек сырттан белгілі бір күштермен әсер еткенде ғана бұзылады. Сонымен оқшауланған жүйенің тепе-теңдік күйі тек қана ішкі жағдайлармен анықталады. Сондықтан интенсивті (қарқынды) параметрлер градиенті және сәйкесінше олардың ағындары нөлге тең болуы қажет:

(1.1)

(1.2)

(1.3)

мұндағы – температура; – қысым; – компонентінің химиялық потенциалы.

(1.1) – (1.3) өрнектерді термиялық, механикалық, химиялық (материалдық) тепе-теңдік жағдайлары деп атайды.

Барлық өз еркімен жүретін үдерістер тепе-теңдік орнайтын бағытта жүреді. Тепе-теңдік жағдайдан жүйе қаншалықты дәрежеде ауытқыса, саншалықты фазалар аралығында субстанцияның тасымалдану жылдамдығы жағары болады. Себебі үдерістің қозғаушы күші артады. Сондықтан субстанцияның таысмалдану үдерісін жүзеге асыру үшін тепе-теңдік жағдайға жеткізбей жүйеге энергия мен затты үздіксіз әкеліп тұру қажет. Практикада ашық жүйелерде бұл жағдайды фазалардың қозғалысы қарама-қарсы ағынды немесе бір бағытты аппараттарда жүзеге асырады.

Термодинамиканың екінші заңы бойынша өз еркімен жүретін үдерістерде жүйенің энтропиясы артады да тепе-теңдік жағдайда максималды мәнге жетеді. Бұл жағдайда:

(1.4)

Бұл өрнек те (1.1 – 1.3) өрнектерімен қоса жүйенің тепе-теңдік күйін сипаттайды.

(1.3) өрнектегі химиялық потенциал жүйенің ішкі энергиясының U қосымша өзгерісі ретінде анықталады.

Жалпы түрде химиялық потенциалды әртүрлі параметрлердің (қысым, температура, моль мөлшерлері) және Гиббс энергиясының, энтальпияның, энтропияның тұрақты жағдайларында жүйенің кез-келген термодинамикалық потенциалының қосымша өзгерісі ретінде анықтауға болады. Олай болса:

(1.5)

Химиялық потенциал белгілі бір компоненттің концентрациясына ғана емес, сонымен бірге жүйенің басқа компоненттерінің де концентрациясы мен түріне тәуелді. Идеалды газдар қоспасы үшін химиялық потенциал қарастырылатын компонент концентрациясы мен температураға ғана тәуелді:

(1.6)

мұндағы μ_i – қалыпты жағдайдағы i компонентінің мөні, тек қана температураға тәуелді; μ_i^0 – қоспаның компонентінің парциалды қысымы; μ_i^0 – қалыпты жағдайдағы компонентінің қысымы.

Екі немесе одан да көп фазадан құралған жүйеде белгілі бір компоненттің өздігінен бір фазадан екінші бір фазаға өтуі тек қана химиялық потенциалы үлкен фазадан химиялық потенциалы кіші фазаға қарай жүреді. Тепе-теңдік жағдайда екі фазада да компоненттің химиялық потенциалы теңеседі. Жалпы түрде химиялық потенциалды былай өрнектеуге болады:

(1.7)

(1.8)

мұндағы μ_i – қоспаның i компонентінің активтілігі;

μ_i^0 – қоспаның i компонентінің мольдік үлесі мен активтілік коэффициенті.

Активтілік коэффициенті қоспадағы компонентінің идеалды емес жағдайын сан жүзінде сипаттайтын шама.

(1.9)

Идеалды жүйелер үшін химиялық потенциал мәнін компоненттің ұшпалылығын қолданып та өрнектеуге болады:

(1.10)

мұндағы μ_i – қалыпты жағдайдағы i компонентінің ұшпалылығы.

Қоспа компоненттердің активтілік пен ұшпалылық мәндерін анықтамалық деректерден алады.

Фазалар ережесі

Белгілі бір фазаның жүйеде болуы немесе фазалардың тепе-теңдігі тек қана белгілі бір жағдайларда ғана мүмкін болады. Егер жүйе жағдайын ауыстырса, онда жүйенің тепе-теңдігі бұзылып, бір фазадан екінші фазаға заттардың ауысуы жүреді. Белгілі бір фазаның басқа бір фазамен тепе-теңдікте болу мүмкіндігі фазалар ережесімен немесе Гиббстің фазалардың тепе-теңдік заңымен анықталады:

(1.11)

мұндағы s – еркіндік дәрежесінің (қысым, температура, концентрация) саны – берілген жүйенің тепе-теңдігін бұзбай бір-біріне тәуелсіз өзгерте алатын параметрлердің минималды саны; Φ – жүйе фазаларының саны; k – жүйе компоненттерінің тәуелсіз саны; n – берілген жүйенің тепе-теңдігіне әсер ете алатын сыртқы факторлар саны.

Массаны тасымалдау процестері үшін $n = 2$, себебі бұл жағдайда сыртқы факторларға температура мен қысым жатады. Соған сәйкес (1.11) теңдеу өрнектеледі:

$$(1.12)$$

бұдан

$$(1.13)$$

Сонымен, фазалар ережесі жүйенің фазалық тепе-теңдігін бұзбай өзгертуге болатын параметрлер санын анықтауға мүмкіндік береді.

Мысалы, бір компонентті сұйықтық–бу жүйесі үшін еркіндік дәрежесінің саны тең: $c = 1 - 2 + 2 = 1$. Бұл жағдайда өз еркімен тек бір параметрді таңдауға болады не қысымды, не температураны. Сондықтан бір компонентті жүйелер үшін тепе-теңдік жағдайында температура мен қысым аралығында бір мағыналы тәуелділік болады. Мысалы, анықтамалық деректерде берілген қаныққан су буы үшін қысым мен температура аралығындағы тәуелділікті келтіруге болады.

Үш фазадан (қатты дене–сұйықтық–мұз) құралған бір компонентті тепе-теңдіктегі жүйе үшін еркіндік дәрежесінің саны нөлге тең: $c = 1 - 3 + 2 = 0$. Мысалы, су – мұз – су буы жүйесі 610,6 Па қысым мен 0,0076 °С температурада тепе-теңдікте болады.

Екі компонентті сұйықтық – бу тепе-теңдіктегі жүйелер үшін еркіндік дәрежесінің саны тең: $c = 2 - 2 + 2 = 1$. Бұл жағдайда бір ауыспалы шаманы еркін таңдайды да концентрация мен температура немесе қысым мен концентрация аралығындағы бір мағыналы тәуелділікті алады. Параметрлер аралығындағы тәуелділікті (температура – концентрация; қысым – концентрация) жазық координатада тұрғызады. Мұндай диаграммаларды фазалық диаграммалар деп атайды.

Тепе-теңдік сызықтары мен теңдеулері

Масса алмасу үдерістерінде фазалар аралығында таралатын заттың жұмыс концентрациясы белгілі болады. Үдеріс бағыты мен оның жылдамдығын анықтау үшін жұмыс жағдайындағы тепе-теңдік концентрациясын білу қажет немесе бір фазадағы таралатын заттың тепе-теңдік концентрациясының басқа фазадағы жұмыс концентрациясынан тәуелділігін білу қажет:

(1.14)

мысалы,

(1.15)

мұндағы m , n шамалары тәжірибе жүзінде анықталады.

(1.15)-ші теңдеудегі m шамасының мәні жүйенің физика-химиялық қасиеттеріне, температураға, қысымға және фазалар аралығындағы таралатын заттың концентрациясына тәуелді. Сондықтан $x - y$ координатасындағы диаграммада (1.14) немесе (1.15) тәуелділіктер бойынша сипатталатын тепе-теңдік сызықтары қисық сызықты болып келеді.

Идеалды жүйелер (мысалы, ерітінділер) үшін тепе-теңдік сызықтарының теңдеулері белгілі. Мысалы, идеалды ерітінділер үшін, егер ерітінді температурасы еритін газдың ауыспалы кезеңдегі температурасынан жоғары болса, Генри заңын қолдануға болады. Бұл заңға сәйкес еритін газдың парциалды қысымы ерітіндідегі оның мольдік үлесіне тура пропорционал:

(1.16)

мұндағы

Дальтон заңы бойынша

(1.17)

бұдан

(1.18)

мұндағы

Генри заңы идеалды ерітінділер үшін ғана қолданылады. Реалды ерітінділер үшін бұл заңды тек қана сұйытылған ерітінділер үшін қолдануға болады. Ерітіндіде концентрациясы жоғары жақсы еритін газдар үшін Генри заңы қолданылмайды.

Егер идеалды ерітінділер температурасы газдың ауыспалы кезеңдегі температурасынан төмен болса, онда жүйе Рауль заңына бағынады. Бұл тәуелділікті химиялық потенциалдардың тепе-теңдік жағдайында (1.6) және (1.9) өрнектерін салыстыру арқылы алуға болады:

(1.19)

Құрамы екі компонентті қоспалар үшін (1.17), (1.19) өрнектері жұмыс және тепе-теңдік концентрациялары аралығындағы байланысты береді:

(1.20)

(1.21)

бұдан

(1.22)

Соңғы өрнекті бөліп, арқылы белгілесек (α – компоненттердің салыстырмалы ұшпалылығы) алынады:

$$(1.23)$$

Бұл теңдеу қисық сызықты сипаттайды. Салыстырмалы ұшпалылық коэффициенті температура өзгерген сайын аз өзгереді де жүйенің қысымы артқанда төмендейді. Бұл жағдай қоспаны бөлу жағдайларын нашарлатады.

Тепе-теңдік және жұмыс концентрацияларын біле отырып, үдеріс бағытын: фазалар аралығындағы таралатын заттың қандай фазадан қай фазаға өтетінін анықтауға болады. Фазалардың өзара түйісу мезетінде фазалар аралығында таралатын зат осы заттың жұмыс концентрациясы тепе-теңдік концентрациясынан кіші фазаға өтеді.