



# Химико-технологические процессы современных производств

Лекция №3

Доцент кафедры  
органической химии, к.б.н.

Д.В. Минаков

# Законы равновесия систем

- **Законы термодинамического равновесия** определяют условия, при которых процесс переноса любой субстанции (массы, энергии, импульса) приходит к своему завершению, т.е. предельному состоянию. **Предельным состоянием системы** является подвижное равновесие, которое не приводит к изменению макроскопических свойств участвующих в процессе веществ во времени и пространстве. Таким образом, под равновесным подразумевают такое состояние системы, при котором перенос субстанций отсутствует.
- Все самопроизвольные процессы протекают в направлении достижения равновесия. Чем в большей степени состояние системы отклоняется от равновесия, тем выше скорость процесса переноса субстанций между фазами вследствие увеличения движущей силы, обуславливающей этот процесс. Поэтому для осуществления процессов переноса субстанций необходимо не допускать установления состояния равновесия, для чего к системе подводят вещество или энергию.

# Законы равновесия систем

- Знание **условий равновесия** позволяет определять направления процесса переноса (из какой фазы в какую происходит переход субстанции) и границы его течения, а также движущую силу процесса. Условия равновесия в процессах переноса теплоты (**тепловое равновесие**) определяют сравнительно простыми измерениями температур соприкасающихся фаз.
- **Механическое равновесие** (при переносе импульса) обнаруживают по равенству непосредственно измеренных давлений в соприкасающихся фазах. Намного сложнее определить условия равновесия системы в процессах переноса массы.
- Процесс перехода массы из одной фазы в другую в изолированной системе, состоящей из двух или большего числа фаз, возникает самопроизвольно и протекает до тех пор, пока между фазами при данных условиях (температуре и давлении) установится **подвижное фазовое равновесие**. Оно характеризуется тем, что в единицу времени из первой фазы во вторую переходит столько же молекул компонента, сколько из второй в первую. Достигнув равновесия, система может находиться в нем без количественных и качественных изменений, пока какое-либо внешнее воздействие не выведет ее из этого состояния.

# Законы равновесия систем

- Способность рассматриваемого компонента к выходу из данной фазы (испарение, кристаллизация и т.п.) характеризуется **химическим потенциалом**  $\mu_i$ . В системе, состоящей из двух и более фаз, переход данного компонента может происходить самопроизвольно только из фазы, в которой химический потенциал больше, в фазу с меньшим потенциалом. В условиях равновесия химический потенциал компонента в обеих фазах одинаков.
- В общем виде **химический потенциал** может быть записан:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i; \quad (8)$$

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (9)$$

- где  $\mu_i^o$  – химический потенциал компонента  $i$  в состоянии, принятом за начало отсчета (стандартное состояние), обычно за стандартное принимается состояние чистого компонента при заданных температуре и давлении;  $a_i$  – активность  $i$ -го компонента смеси;  $x_i$  – мольная доля компонента;  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента.

## Законы равновесия систем

- **Коэффициент активности**  $\gamma_i$  является количественной мерой неидеальности поведения  $i$ -го компонента смеси. При  $\gamma_i > 1$  отклонение от идеального поведения называют положительным, при  $\gamma_i < 1$  – отрицательным. Для отдельных систем  $\gamma_i \leq 1$ , тогда  $a_i = x_i$ , и уравнение (8) принимает вид:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i . \quad (10)$$

# Законы равновесия систем

- Для **идеальных систем** химический потенциал можно выразить также с помощью летучести  $\alpha_i$  компонента:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \left( \frac{\alpha_i}{\alpha_i^o} \right), \quad (11)$$

- где  $\alpha_i^o$  – летучесть  $i$ -того компонента в стандартных условиях. Значения  $\alpha_i$  и  $\alpha_i^o$  приведены в справочной литературе. Таким образом, состояние изолированной системы при равновесии определяется только внутренними условиями. Поэтому градиенты интенсивных параметров и соответствующие им потоки должны быть равны 0:

$$dT = 0; \quad dP = 0; \quad d\mu_i = 0. \quad (12)$$

- Это условия термического, механического и химического равновесия соответственно.

# Законы равновесия систем

- Существование данной фазы в системе или равновесие фаз возможно лишь в определенных условиях. При изменении этих условий равновесие системы нарушается, происходит сдвиг фаз или переход вещества из одной фазы в другую. Возможное существование данной фазы в равновесии с другими определяется правилом фаз, или **законом равновесия фаз Гиббса**:

$$C + \Phi = k + n, \quad (13)$$

- где  $C$  – число степеней свободы ( $P$ ,  $t$ , концентрация) – минимальное число параметров, которое можно изменять независимо друг от друга, не нарушая равновесия данной системы;  $k$  – число независимых компонентов системы;  $n$  – число внешних факторов, влияющих на положение равновесия в данной системе;  $\Phi$  – число фаз.
- Таким образом, правило фаз позволяет определить число параметров, которое можно менять, не нарушая фазового равновесия системы.

# Законы равновесия систем

- Правило фаз определяет возможность сосуществования фаз, но не указывает количественных зависимостей переноса вещества между фазами. Обычно при расчетах массообменных процессов фактические или рабочие концентрации распределяемого вещества между фазами заданы. Чтобы определить направление процесса и его скорость, необходимо знать **равновесные концентрации при рабочих условиях** или зависимость равновесных концентраций  $y^*$  распределяемого вещества в данной фазе от рабочей

$$K^i \quad y^* = f(x) \quad \text{либо} \quad y^* = mx^n, \quad (14)$$

- где  $m$  и  $n$  – величины, определяемые опытным путем.

# Законы равновесия систем

- Значение  $m$  зависит от физико-химических свойств системы, температуры, давления, а часто и от концентрации распределяемого между фазами вещества. Поэтому на диаграмме в координатах  $y-x$  линии равновесия, описываемые зависимостями (14), могут иметь вид кривых. Для идеальных систем (например, растворов) уравнения линии равновесия известны. Если для данной системы закон равновесного распределения вещества между фазами неприменим, то эту зависимость можно найти по справочнику и построить соответствующую кривую на фазовой диаграмме  $y-x$ . Чаще приходится пользоваться экспериментальными данными, так как законы распределения получены для идеальных систем.

# Законы равновесия систем

- Зная равновесные и рабочие концентрации, можно найти направление процесса: из какой фазы в какую будет переходить распределяемое между фазами вещество. Если  $y > y^*$  – вещество переходит из фазы  $\Phi_y$  в фазу  $\Phi_x$  (при этом  $x < x^*$ ). Если  $y < y^*$  переход вещества будет обратным – из фазы  $\Phi_x$  в фазу  $\Phi_y$  (при этом  $x > x^*$ ). Здесь  $y$  и  $x$  – текущие концентрации компонента в фазах  $\Phi_y$  и  $\Phi_x$ . Таким образом, распределяемое между фазами вещество в точке контакта фаз переходит в ту фазу, рабочая концентрация которой меньше равновесной.

# Контрольные вопросы

1. Термодинамическое равновесие.
2. Предельное состояние системы.
3. Механическое равновесие.
4. Химический потенциал.
5. Закон равновесия фаз Гиббса.