**Лекция 4. Метод расчета состава при заданном химическом и тепловом неравновесии**

[Метод расчета состава при заданном химическом и тепловом неравновесии. 2](#_Toc435457723)

# Метод расчета состава при заданном химическом и тепловом неравновесии.

*Химическое неравновесие* – задание фиксированных значений концентраций некоторых продуктов или реагентов,

*Тепловое неравновесие –* значение температуры газовой фазы максимально

*Механическое неравновесие* – различие значений скоростей газовой фазы и конденсированных фаз

Рассмотрим закрытую химическую систему, состоящую из газовой и *NC* конденсированных фаз, которые являются открытыми подсистемами всей системы, т.е., могут обмениваться веществом между собой. Предположим, что рассматриваемая химическая система находится в неравновесном состоянии, причем каждая подсистема однородна и характеризуется своими значениями термодинамических параметров. Предположим далее, что давление во всех подсистемах одинаково и равно давлению *Р* в системе. Все уравнения и взаимосвязи термодинамических величин в неравновесном состоянии сохраняются в том же виде, что и для равновесного состояния, если ввести понятие производства или возникновении энтропии[[1]](#footnote-1)[[2]](#footnote-2). При этом изменение энтропии открытой подсистемы в неравновесном процессе слагается из изменения энтропии за счет теплообмена и обмена веществом с другими подсистемами, а также за счет возникновении энтропии внутри подсистемы: **** . Изменение количества *j*-го вещества в *k*-й подсистеме слагается из изменения за счет обмена веществом с другими подсистемами и за счет химических превращений внутри подсистемы: **** .

 Таким образом, изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса открытой *k*-й подсистемы закрытой химической системы в неравновесном процессе выражается как ****

 Соответственно, изменение удельной энергии Гельмгольца и удельной энергии Гиббса всей рассматриваемой системы c учетом условия аддитивности объемов фаз записываются в виде:

 **** , (1)

  . (2)

 Из второго закона термодинамики следует, что в неравновесном процессе при заданных значениях температуры и объема стремится к энергия Гельмгольца, а при заданных значениях температуры и давления — энергия Гиббса, т.е. в неравновесном процессе при фиксированных значениях соответствующих термодинамических параметров энергия Гельмгольца и Гиббса убывают. Математически это выражается следующими неравенствами: 

 Введем понятие характерной скорости процесса, в результате которого химическая система переходит в некоторое конечное состояние, которое может быть как равновесными, так и неравновесными. Процесс протекает при заданных ограничениях, например при фиксированных значениях некоторых термодинамических параметров. Если все допустимые элементарные процессы (химические и фазовые превращения, теплопередача), приводящие систему в конечное состояние, по предположению самопроизвольны и достаточно быстры, т.е. их скорость значительно больше характерной скорости процесса, то конечное состояние является равновесным. Следовательно, удельная энергия Гельмгольца и Гиббса соответствующих систем при переходе в конечное состояние уменьшились и достигли минимума при заданных условиях.

 Если предположить, многофазная химическая система характеризуется различными температурами фаз, и скорость изменение этих температур значительно меньше характерной скорости процесса, то изменением температуры фаз за время достижения конечного состояния можно пренебречь. Тогда энергия Гельмгольца или энергия Гиббса в самопроизвольном неравновесном процессе при заданных значениях температур фаз и соответственно объема или давления также убывает, и, учитывая (1), (2), можно получить следующие соотношения:

  , (3)

  . (4)

Эти неравенства означают, что при сделанных предположениях все допустимые самопроизвольные элементарные процессы ведут к уменьшению удельной энергии Гельмгольца или удельной энергии Гиббса всей системы. Для конечного состояния в выражениях (3) и (4) пропадает знак неравенства, и получаются условия химического и фазового равновесия, полученные в предположении неравенства температур фаз, присутствующих в системе:

 *f*=min при  ,

 *g*=min при  .

 Теперь предположим, что не все химические и фазовые превращения достаточно быстры, т.е. скорость изменения количества некоторых продуктов значительно меньше характерной скорости процесса достижения конечного состояния. Считая изменения количества таких “замороженных” веществ пренебрежимо малыми (, ), из (3) и (4) получаем новые неравенства:

  , (3)

  . (4)

где знак ∑ означает суммирование только по равновесным продуктам, скорость изменения количества которых значительно больше характерной скорости процесса.

 С другой стороны, по предположению быстрые самопроизвольные элементарные процессы уже прошли и привели систему в соответствие с условиями конечного состояния. Поэтому неравенства в выражениях (5), (6) пропадают для конечного состояния, и получаются следующие условия частичного равновесия с тепловым и химическим неравновесием:

 *f*=min при  ,

  *e*=1,...,*NG* — только для замороженных веществ;

и   *e*=1,...,*NС* — только для замороженных веществ; (7)

*g*=min при  .

  e=1,...,NG — только для замороженных веществ;

  *e*=1,...,*NС* — только для замороженных веществ; (8)

 Как и в состоянии равновесия, в неравновесном состоянии на химическую систему накладываются ограничения в виде условий массового баланса химических элементов (1.7). Таким образом, задача расчета состава химической системы в условиях заданного теплового и химического неравновесия является математической задачей отыскания условного экстремума характеристических функций.

 Подчеркнем, что тепловое неравновесие здесь определяется заданными значениями температуры фаз. Поэтому рассматривались только энергии Гельмгольца и Гиббса. Вообще тепловое неравновесие может быть задано также через внутренние энергии, энтальпии лил энтропии фаз, причем температуры фаз определяются термодинамическим расчетом. При этом можно показать, что остальные характеристические функции достигают экстремальных значений при соответствующем задании теплового и химического неравновесия. То, что формулировка задачи расчета состава химической системы в условиях заданного теплового и химического неравновесия получена только для энергий Гельмгольца и Гиббса при заданных значениях температур фаз, удельного объема системы или давления в системе и количества замороженных продуктов, отнюдь не означает, что *UV*- , *HP*- , *SV*- или *SР*-задачи не могут быть рассчитаны в условиях теплового и химического неравновесия. Полученные здесь формулировки *TV*- и *TP* - задач могут быть расширены на все шесть задач термодинамики.

 Условия (7) и (8) вместе с уравнением  составляют математическую задачу отыскания условного экстремума.

 Воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа. Опустив промежуточные результаты и преобразования, конечную систему уравнений для расчета состава сложной химической системы в условиях теплового и химического неравновесия можно записать в виде:

**** для равновесных веществ *j*=1,...,*NG*; (9)

**** для замороженных веществ *j*=1,...,*NG*; (10)

**** для равновесных веществ *j*=1,...,*NC*; (11)

**** для замороженных веществ *j*=1,...,*NC*; (12)

 , *i*=1,...,*NEL*; (13)

 ⎧для конденсированных фаз, не находящихся (14)  ⎩ в тепловом равновесии с газовой фазой; (15)

 или . (16)

 Cистема уравнений (9) — (16) позволяет рассчитать состав сложной химической системы в условиях теплового и химического неравновесия в случае, если химические потенциалы веществ могут быть явно выражены через заданные параметры и переменные состава. В противном случае система уравнений (9) — (16) не доопределена.

 Уравнения (9) и (11), вообще говоря, не линейны относительно переменных состава. Поэтому в общем случае система уравнений (9) — (16) не решается в явном виде и требует итерационного решения.

1. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. - М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 127 с. [↑](#footnote-ref-1)
2. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамику необратимых физико-химических процессов. - М.: Химия, 1984. 336 с. [↑](#footnote-ref-2)