

*Воробьев Ю. В., Шуваев А. М.*

## **ПОЛУЧЕНИЕ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ СМЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ «ДИСПЕРСНАЯ СРЕДА – ДИСПЕРСНАЯ ФАЗА»**

*Работа выполнена под руководством д.т.н., проф. Воробьева Ю. В.*

*ТГТУ, Кафедра «ТММ и ДМ»*

Известно, что любая замкнутая система находится под воздействием равновесных и неравновесных явлений. К равновесным явлениям относятся химическое равновесие и теплоемкость, к неравновесным – диффузия, теплопроводность, вязкость, химические реакции.

Если внутренние степени свободы каждой молекулы в жидкости не подвергаются возмущению со стороны соседних молекул, то такая жидкость называется нормальной и ее можно рассматривать как ансамбль.

Результатом взаимодействия двух частей изолированного ансамбля, в нашем случае дисперсионная среда (масло) и дисперсная фаза (вода), может быть только такой процесс, при котором увеличение энергии  $E_i$  в одной части равно уменьшению ее в другой [1].

Существуют две однозначные функции состояния ансамбля, одна из которых называется абсолютной температурой  $T$ , а другая  $S$ -энтропией. В объединенной системе энтропия и энергия будут суммой энтропий и энергий каждой системы, т.е.

$$S = S_1 + S_2 \quad \text{и} \quad E = E_1 + E_2 .$$

Теплота  $q$ , поглощаемая ансамблем, определяется как разность между полной энергией  $E$  ансамбля и произведенной над ансамблем работой внешних сил. При перемешивании создается постепенный приток энергии и общая энергия будет

$$E = E_1 + E_2 + E_{\text{перем}} .$$

В то же время для необратимых процессов

$$q < T \cdot S .$$

Можно доказать, что производимая над системой работа всегда больше в случае необратимого процесса, чем в случае обратимого, т.е.

$$W_{\text{необр}} > W_{\text{обр}} .$$

Это неравенство имеет место по одной из двух причин: необратимость обусловлена диссипативными процессами и для преодоления диссипации требуется дополнительная работа; процесс необратим вследствие того, что он осуществляется в устройстве, которое не позволяет системе совершать работу.

Диссипативными эффектами являются, например, трение, турбулизация, изменение электрического сопротивления [2].

Скорость изменения энтропии необратимых процессов является суммой:

- следствия диффузии;
- следствия переноса импульса;
- следствия переноса энергии;
- следствия химической реакции.

Таким образом, чтобы получить энтропию необратимого процесса следует знать изменение коэффициентов диффузии, вязкости, плотности в зависимости от концентрации, молекулярной массы, температуры.

Общее количество энергии  $E$  (тепловой эффект смешения – изменение энтальпии), абсолютная температура  $T$  и энтропия  $S$  связаны выражением свободной энергии  $F$

$$F = E - T \cdot S .$$

Обязательным условием образования гомогенной смеси (термодинамического равновесия) является уменьшение свободной энергии системы при смешении компонентов. Это должно достигаться увеличением энтропии на такую величину  $\Delta S$ , чтобы выполнялось неравенство

$$T \cdot \Delta S > E_{перем} .$$

Показателем этого процесса будет являться величина  $\nu(V)$ , где  $V$  - объем, занимаемый одной молекулой. С возрастанием энтропии увеличивается свободный объем молекулы. Этот процесс адекватен процессу набухания. Таким образом, свободная энергия определяет поведение систем, находящихся в тепловом контакте.

Термодинамика необратимых процессов ограничивается случаем, когда состояние системы мало отличается от термодинамического равновесия. Это означает, что возможно условное дробление вещества на части, в каждой из которых состояние неотлично от равновесного.

Общее количество энергии  $E$  тождественно теплоте смешения  $E = \Delta H_{см}$ ,

$$\Delta H_{см} = \nu_{см} (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 ,$$

где  $v_{см}$  - объем смеси;  $\delta_1, \delta_2$  - параметры растворимости компонентов;  $\Phi_1, \Phi_2$  - объемные доли компонентов.

Параметр растворимости

$$\delta = c^{0,5},$$

где  $c$  - плотность энергии когезии (межмолекулярное и межатомное взаимодействие) и численно равна отношению потенциальной энергии единицы объема вещества к работе удаления взаимодействующих молекул или атомов на бесконечно большое расстояние друг от друга. Для сил Ван Дер-Ваальса

$$c = -\frac{E}{v},$$

где  $E$  - молярная потенциальная энергия вещества;  $v$  - молярный объем.

Таким образом, свободная энергия включает: функцию состояния всех внутренних степеней свободы; потенциальную энергию, не включающую энергию молекул, а характеризующую возможность перестановки двух молекул, то есть создает равномерное потенциальное поле, в котором перемещается каждая молекула.

В термодинамической форме свободная энергия соответствует выражению

$$F = -k \cdot T \cdot \ln k(T),$$

где  $k(T)$  - характеризует кинетическую энергию движения молекул;  $k$  - постоянная Больцмана. За часть этой энергии ответственны механические деформации в системе, а за часть – тепло, поступающее в систему из резервуара, обеспечивающего постоянство температуры.

Свободная энергия позволяет найти два важных параметра: внутреннее давление  $P$  в системе и эффективную частоту  $\mathcal{V}$  движения молекулы.

### Список литературы

1. Кутателадзе С.С., Стырикович М.А. Гидродинамика газожидкостных систем. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1976г. – 296с.: ил.
2. В.В. Богданов, Е.И. Христофоров. Эффективные малообъемные смесители. – Л.: Химия, 1989. – 224 с.: ил.