

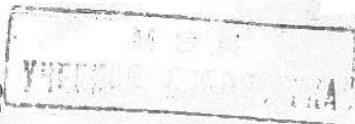
МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР
МОСКОВСКИЙ ордена ЛЕНИНА и ордена ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

М. Ю. БОЯРСКИЙ

Утверждено
Учебно-методическим управлением МЭИ
в качестве учебного пособия
для студентов

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ
по курсу
СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕРМОДИНАМИКИ
ОСНОВЫ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ

доктор В. М. БРОДЯНСКИЙ



Москва

1984

УДК 621.59

Основы расчета фазовых равновесий в многокомпонентных смесях.—Боярский М. Ю.—М.: МЭИ, 1984.—60 с.

В учебном пособии рассмотрены термодинамические основы расчета фазовых равновесий.

Определены условия равновесия многофазной изолированной системы. На основе анализа объединенного уравнения I и II начал термодинамики дано определение химического потенциала. Рассмотрены методы его расчета с применением летучестей и коэффициентов активности. Проанализированы способы построения фазовых диаграмм для идеальных и реальных растворов, а также алгоритмы расчета парожидкостного равновесия.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 0579. Вместе с тем оно может быть полезно студентам других теплоэнергетических специальностей, а также инженерам и аспирантам, которые впервые сталкиваются с проблемами расчета фазовых равновесий в растворах.

ВВЕДЕНИЕ

Для разработки многих криогенных систем и процессов, проходящих при криотемпературах, необходим расчет фазовых равновесий в многокомпонентных смесях.

Так, данные по равновесию паровой и жидкой фаз необходимы для анализа процессов в установках низкотемпературного разделения газовых смесей, которые широко применяются для разделения воздуха, переработки природного газа, получения гелия и водорода.

Данные по равновесию смесей служат основой для расчета и анализа таких аппаратов, как ректификационные колонны, дефлегматоры и сепараторы, принцип действия которых основан на конденсационно-испарительных методах разделения.

В ряде случаев для очистки газообразного рабочего тела от примесей используют также конденсационные методы. Так, очистка атмосферного воздуха, поступающего в блок разделения, от влаги и двуокиси углерода проводится вымораживанием их на холодных поверхностях в теплообменных аппаратах—регенераторах. Анализ таких процессов основан на данных по фазовому равновесию газовой и твердой фаз.

В последнее время интенсивно развивается новое направление совершенствования криогенных систем, основанное на применении многокомпонентных рабочих тел, состав которых выбирается так, чтобы обеспечить заданные термодинамические свойства. В частности, этот путь оказался весьма эффективным при разработке дроссельных рефрижераторов, работающих по циклу Линде [1]. В основе работы таких рефрижераторов лежат процессы дросселирования в сочетании с развитым регенеративным теплообменом. С учетом этого их называют дроссельно-регенеративными системами (ДРС). В конструктивном отношении это один из наиболее простых типов криогенных систем. Однако при работе на чистых веществах их энергетическая эффективность относительно невелика. Это связано с тем, что для чистых веществ, у кото-

рых при температуре T_{oc} окружающей среды изотермический дроссель-эффект $\Delta i_{T_{oc}}$ положителен*, теплоемкость c_{pm} в прямом потоке рабочего тела существенно выше, чем в обратном: $c_{pm} > c_{pm}$. Из-за этого разность температур ΔT_{mn} в регенеративном теплообменнике увеличивается с понижением температуры. В результате резко возрастают потери при регенеративном теплообмене и в дросселе, что снижает КПД системы. При использовании смесей можно, обеспечив условия $\Delta i_{T_{oc}} > 0$, изменить соотношение теплоемкостей c_{pm} и c_{pn} таким образом, чтобы ΔT_{mn} изменялась с температурой по закону, близкому к оптимальному для обеспечения высокого КПД системы. Это достигается использованием в многокомпонентных смесях фазовых переходов, которые проходят в регенеративном теплообменнике [1]. Применение многокомпонентных смесей азота с углеводородами или фреонами позволило в несколько раз увеличить КПД ДРС и одновременно улучшить массогабаритные характеристики, сохранив конструктивную простоту систем. При разработке ДРС на смесях методы расчета фазовых равновесий по ряду причин играют особенно важную роль.

Здесь фазовые переходы проходят в широком диапазоне температур от T_{oc} до T_0 — минимальной температуры в системе.

В ряде случаев необходимо обеспечить неизменной температуру T_0 в испарителе, где проходит кипение смеси в результате подвода тепла q_0 . Это можно сделать, выбрав соответствующим образом состав смеси так, чтобы температура T_0 совпала с азеотропной точкой, где смесь кипит при неизменной температуре. Большие возможности, однако, дает другой путь — выбор таких составов, при которых формируются две жидкие фазы; одна из них должна включать главным образом легкокипящий компонент, который и выкипает при неизменной температуре.

Холодопроизводительность q_0 определяется $\Delta i_{T_{oc}}$ — изотермическим дроссель-эффектом при T_{oc} . Для его увеличения в состав рабочего тела включают высококипящие компоненты. В тех случаях, когда T_0 ниже, чем температура тройной точки T_{tr} компонента, определение максимально допустимой концентрации его в смеси проводят на основе дан-

* Как известно [1], в таких системах холодопроизводительность в пределе равна изотермическому дроссель-эффекту при T_{oc} .

ных по равновесию твердой и жидкой фаз, которые определяют минимально допустимые температуры в системе.

В дроссельных циклах на смесях температура образования жидкой фазы в теплообменнике может быть выше, чем температура затвердевания компрессорных масел. В этом случае масло, растворяясь в жидкости, может циркулировать в системе, не забивая проходные сечения гидравлических коммуникаций. При этом снимаются жесткие требования к системам очистки рабочего тела, характерные для криогенных систем. Для определения состава рабочего тела, растворяющего масла при низких температурах, необходим анализ фазовых равновесий жидкой и твердой фаз.

Наконец расчет фазовых равновесий необходим как первый и чаще всего наиболее трудный этап определения термодинамических свойств, таких, как энтальпия, плотность, энтропия многокомпонентных криоагентов. Эти свойства, необходимые для оптимизации и расчета характеристик ДРС, могут быть определены на основе хорошо известных термодинамических соотношений [4, 9], если известны составы равновесных фаз.

Методы расчета фазовых равновесий основаны на использовании аппарата термодинамики, молекулярной физики и экспериментальных данных. Как известно, термодинамические соотношения, отражающие взаимосвязь макроскопических величин в равновесном состоянии, обладают общностью и универсальностью благодаря тому, что они получены на основе фундаментальных уравнений I и II начал термодинамики. Однако, оставаясь в рамках термодинамики, невозможно определить абсолютные значения макроскопических величин, необходимых для расчета фазовых равновесий. Для этого нужна еще и взаимосвязь макроскопических величин, характерная для конкретного рабочего тела и той физической ситуации, которая подлежит анализу. Такая связь может быть представлена, в частности, в виде уравнения состояния $F(p, v, T) = 0$. Его можно получить из эксперимента или на основе физических моделей с привлечением статистической механики, которая устанавливает связь между микро- и макропараметрами. При расчете фазовых равновесий обычно используют оба способа. Это связано с тем, что получение необходимой информации для смесей только экспериментальным путем представляет чрезвычайно трудоемкую задачу. Для реальных смесей невозможно получить такую информацию и чисто теоретическим путем, поскольку количественная

взаимосвязь микро- и макропараметров установлена лишь для некоторых идеализированных случаев, например, таких, как идеальногазовое состояние. С учетом этого необходимую взаимосвязь макропараметров получают полумэмпирическими методами, когда структура уравнений строится на основе модельных молекулярно-кинетических представлений, а для определения количественной информации вводят эмпирические коэффициенты или поправки.

Исследование растворов принадлежит к таким научным направлениям, которые имеют длительную историю развития. Первые шаги в разработке современных физико-химических представлений о структуре растворов были сделаны великим русским ученым М. В. Ломоносовым. Начало этим работам было положено в его труде, озаглавленном «Диссертация о действии химических растворителей вообще» (1743—1745 гг.). Неоценимый вклад в развитие классической термодинамики был сделан выдающимся американским физиком—теоретиком Д. В. Гиббсом (1839—1903 гг.). Развитый им метод термодинамических потенциалов составляет основу современной термодинамики и физической химии. Им была разработана и основа новой науки—статистической механики, методы которой играют роль своеобразного мостика, позволяющего связать микро- и макросостояния вещества.

Вклад в развитие теории и термодинамики растворов сделали многие выдающиеся представители отечественной и мировой науки. История развития теории и термодинамики растворов отражена в монографиях М. И. Шахпаронова [10] и И. Р. Кричевского [6]. Существует множество публикаций и монографий, отражающих и современное состояние термодинамики и молекулярных теорий растворов [3, 5, 9, 10]. Однако длительная история развития и обилие материала создают известные трудности при его изучении. Термодинамический аппарат, который довольно хорошо развит и изучен, традиционно излагается в обобщенном виде, сначала в отрыве от конкретных задач, которые затем анализируются на его основе. Такое построение затрудняет первоначальное освоение материала. Учебное пособие, по замыслу автора, должно облегчить решение этой задачи. Для этого изложение материала в нем построено так, что необходимые термодинамические соотношения выводятся в связи с решением конкретных вопросов, возникающих при расчете фазовых равновесий.

Пособие написано на основе лекций, читаемых студентам-криофизикам МЭИ (специальность 0579), и освещает главным образом термодинамические основы и алгоритмы расчета фазовых равновесий применительно к задачам криогеники. Однако этот материал может быть полезен инженерам, аспирантам — всем, кто впервые сталкивается с задачами расчета фазовых равновесий в многокомпонентных смесях.

Автор выражает глубокую благодарность докт. техн. наук проф. В. М. Бродянскому, канд. техн. наук доц. А. М. Семенову, а также проф. Калифорнийского Университета (США) Д. Прауэнтцу, которые в значительной степени сформировали взгляды автора на существо затронутых проблем, за поддержку и помощь в работе.

1. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ

1.1. Применение обобщенного уравнения I и II начал термодинамики к анализу фазовых равновесий

Обобщенное уравнение I и II начал термодинамики отражает изменение ΔU внутренней энергии термодинамической системы в процессе энергообмена с внешней средой. Напомним, что *термодинамической системой* называют любую совокупность тел, произвольно выделенную контрольной поверхностью, для анализа конкретной физической ситуации. Термодинамическая система может быть *гомогенной* (однородной), если при переходе от одной точки системы к другой все термодинамические параметры изменяются непрерывно. *Гетерогенной* (неоднородной) называют такую термодинамическую систему, которая включает несколько гомогенных систем. Каждая такая гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других поверхностью раздела, называется *фазой*.

Внешняя среда, находящаяся за пределами контрольной поверхности, включает все тела, которые оказывают на термодинамическую систему энергетические воздействия различных видов. Число различных видов воздействия определяет число степеней свободы. Первое начало термодинамики, отражающее закон сохранения энергии, постулирует, что изменение внутренней энергии ΔU равно алгебраической сумме воздействий по числу степеней свободы. Каждая степень свободы или каждый возможный вид воздействия можно характеризовать [2] потенциалом воздействия P_j и координатой X_j , так что

$$dU = \sum_{j=1}^k \delta \mathcal{E}_j = \sum_{j=1}^k P_j dX_j, \quad (1.1)$$

Потенциалом воздействия P_j для каждой j степени свободы называют такую физическую величину, которая вызыва-

ет воздействие данного вида на систему (обмен энергией), когда значения этой величины в системе $P_j^{(i)}$ и во внешней среде $P_j^{(e)}$ различны. Условие для заданного воздействия можно записать в виде неравенства $P_j^{(i)} \neq P_j^{(e)}$.

Координатой состояния системы X_j называют такую физическую величину, которая изменяется при наличии воздействия данного вида и остается неизменной при его отсутствии. При наличии воздействия по j степени свободы $\delta E_j \neq 0$ и $dX_j \neq 0$.

Для того чтобы определить, какие физические величины могут играть роль потенциалов воздействия и координат, необходим анализ конкретной физической ситуации. При этом следует соблюдать правило знаков: разность $P_j^{(e)} - P_j^{(i)}$ потенциалов воздействия считается положительной, если она вызывает на систему положительное воздействие, т. е. такое, которое характеризуется увеличением соответствующей координаты: $dX_j > 0$.

С учетом этого для системы с неизменной массой, которая испытывает как тепловое воздействие, так и механическое (деформационное), от сил внешнего давления p запишем

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.2)$$

Уравнение (1.2), где S и V — полные энтропия и объем системы, хорошо известно как объединенная запись I и II начал термодинамики для термодинамической закрытой системы. Для тепловой степени свободы потенциалом служит температура T , а координатой — энтропия S . Для деформационной степени свободы потенциал воздействия — это давление, взятое с обратным знаком, а координата — объем V системы*.

Для расчета фазовых равновесий представляет интерес анализ открытых термодинамических систем, которые могут обмениваться массой M с внешней средой, так что в таких системах $M = \text{вар}$. Очевидно, что при этом масса служит координатой, так как ее изменение свидетельствует о наличии воздействия. Потенциал воздействия, который называют химическим потенциалом, обозначается μ . При анализе фазовых равновесий каждая из фаз, например, жидкая или газообразная, может рассматриваться как самостоятельная термодинамическая система. Эти системы взаимодействуют меж-

* Механическое воздействие на систему численно равно работе и противоположно ей по знаку.

ду собой. При нарушении фазового равновесия в результате изменения тех или иных параметров фазы могут обмениваться массой. Одна из основных задач при анализе фазовых равновесий состоит в том, чтобы определить величину химического потенциала, которую невозможно измерить непосредственно. Однако ее можно вычислить через другие измеряемые термодинамические величины. Уравнение (1.1) для открытой термодинамической системы имеет вид

$$dU = TdS - pdV + \mu dM. \quad (1.3)$$

В многокомпонентных смесях из одной фазы в другую может переходить каждый i -й компонент смеси, поэтому

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dM_i, \quad (1.4)$$

где μ_i — химический потенциал каждого компонента; n — число компонентов. Уравнения (1.3) и (1.4) служат основой для определения величины химического потенциала.* Определения для чистого вещества и компонента смеси будут сделаны в § 1.2.

Величины, входящие в объединенное уравнение I и II начал термодинамики, можно разделить на две группы: интенсивные и экстенсивные.

Интенсивными называются такие величины, которые не зависят от количества вещества в системе, например, давление, температура.

К *экстенсивным* относят величины, зависящие от количества вещества, например полный объем V , энтропия S , внутренняя энергия U системы.** Каждый из потенциалов воздействия в уравнениях (1.3) и (1.4) представляет собой интенсивную величину, а координаты есть величины экстенсивные.

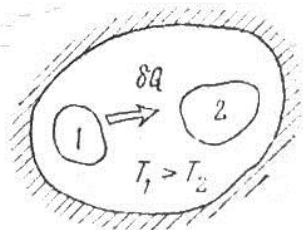
При анализе и расчете фазовых равновесий уравнение (1.3) (или (1.4)) играет важную роль, поскольку на его основе можно определить направление процессов при выравнивании потенциалов воздействия, что характерно для фазовых переходов, и общие условия фазового равновесия. Для

* Если термодинамическая система (фаза) кроме теплового и деформационного испытывает другие виды воздействий, например, электрическое или магнитное, то их надо отразить соответствующим образом в (1.3) или в (1.4) [2, 4].

** Очевидно, что удельные свойства, например, объем v , энтропия s , отнесенные к единице количества вещества, представляют собой интенсивные величины.

возникновения процессов в системе, находящейся в стационарном состоянии, необходимы внешние воздействия—обмен энергией между системой и внешней средой. В гетерогенной системе процессы могут возникать также вследствие неравенства потенциалов воздействия между какими-либо фазами. При этом характер воздействия определяется абсолютной величиной $\Delta P_j = |P_j^{(i)} - P_j^{(e)}|$ разности потенциалов в системе $P_j^{(i)}$ и во внешней среде $P_j^{(e)}$. Если величина ΔP_j пренебрежимо мала, настолько, что она определяет только направление процессов ($\Delta P_j \rightarrow 0$), то воздействие проходит бесконечно медленно. При этом интенсивные параметры во всех точках системы одинаковы и процессы равновесны. Такие процессы обратимы, т. е. после проведения их сначала в прямом, а затем в обратном направлениях ни в системе, ни во внешней среде не останется каких-либо изменений. В количественном отношении равновесные (обратимые) процессы подчиняются уравнению (1.3) или (1.4). Возможно и другое проведение процессов, когда разность ΔP_j представляет собой конечную величину. В этом случае процессы проходят с конечной скоростью, а в системе можно наблюдать градиенты интенсивных параметров (температуры, давления). Такие воздействия называются неравновесными. Как показывает опыт, неравновесные воздействия одного вида вызывают в системе воздействия других видов—возникают новые степени свободы, и среди них обязательно имеется тепловое воздействие. В связи с этим при неравновесных процессах любого вида всегда происходит рост энтропии системы—координаты тепловой степени свободы $dS > 0$.

Рис. 1.1. Схема взаимодействия при выравнивании температур в изолированной системе



Проанализируем процесс выравнивания температур в изолированной системе (рис. 1). Пусть в ней находятся два тела с температурами T_1 и T_2 . Взаимодействие тел (подсистем) связано только с обменом теплотой δQ . Величину δQ

можно вычислить через параметры тела 1: $\delta Q_1 = T_1 dS_1$ или тела 2: $\delta Q_2 = T_2 dS_2$. Суммарное изменение энтропии системы составит $dS = dS_1 + dS_2$, поскольку система изолирована и внешних воздействий не испытывает. Учитывая, что $T_1 dS_1 = -T_2 dS_2$, $T_1 > T_2$ и $dS_2 > 0$, найдем $dS = dS_2(1 - \frac{T_2}{T_1}) > 0$,

т. е. в изолированной системе, где происходит неравновесный теплообмен, энтропия возрастает.

Рассмотрим теперь выравнивание давлений в изолированной системе. Пусть в замкнутом с торцов теплоизолированном цилиндре (рис. 2) находится подвижный поршень, кото-

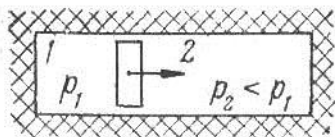


Рис. 1.2. Схема выравнивания давлений в изолированной системе

рый разделяет системы 1 и 2. В начальный момент поршень заторможен, при этом $T_1 = T_2$, а $p_1 > p_2$. При снятии тормоза поршень будет перемещаться вправо до тех пор, пока не выровняются давления. Рабочее тело в системе 1 при адиабатном расширении охладится, а в системе 2 при сжатии нагреется. После остановки поршня в новом положении $p_1 = p_2$, $T_2 > T_1$. Вслед за этим последует неравновесный теплообмен, который, как мы видели, сопровождается ростом энтропии.

Во всех неравновесных процессах $TdS > 0$. С учетом этого для изолированной системы, где происходит выравнивание потенциалов воздействия,

$$dU \leq TdS - pdV + \sum \mu_i dM_i, \quad (1.5)$$

т. е. внутренняя энергия убывает, а энтропия возрастает. Следовательно, для равновесного состояния, соответствующего максимуму S и минимуму U , можно записать

$$S = \max; \quad d^2S < 0; \quad dS = 0; \quad (1.6)$$

$$U = \min; \quad d^2U > 0; \quad dU = 0. \quad (1.7)$$

Условия равновесия часто удобно выражать через интенсивные свойства системы. Чтобы сделать это, рассмотрим

изолированную систему, состоящую из двух фаз. Суммарная масса M , объем V и внутренняя энергия U остаются неизменными, поэтому запишем: $dM_1 = -dM_2$, $dV_1 = -dV_2$, $dU_1 = -dU_2$. Для равновесной системы $S = \max$, а

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (1.8)$$

Для каждой из подсистем энтропия есть функция массы M , объема V и внутренней энергии U . С учетом этого

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{V,U} dM + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,M} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,M} dU. \quad (1.9)$$

Частные производные определим из уравнения (1.3) или (1.4). Рассмотрим систему, состоящую из чистого вещества; тогда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{V,U} = -\frac{\mu}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,M} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,U} = \frac{1}{T}.$$

После подстановки в уравнение (1.8) найдем

$$-\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dM + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU = 0. \quad (1.10)$$

Поскольку M , V и U служат независимыми переменными, для выполнения уравнения (1.10) необходимо равенство нулю коэффициентов при каждом из дифференциалов, откуда следует:

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Таким образом, в изолированной сложной системе две подсистемы — фазы находятся в равновесии только в том случае, когда равны их температуры, давления и химические потенциалы. Аналогично можно получить условия равновесия фаз в многокомпонентных смесях, где для равновесия необходимо равенство химических потенциалов каждого из компонентов.

Состояние термодинамической системы определяется совокупностью координат и потенциалов воздействия, характеризующих каждую степень свободы. Для того чтобы определить состояние системы, необходим набор такой информации, которая позволяет рассчитать все потенциалы и координаты. Если в качестве независимых переменных выбраны

координаты X_i , то полный дифференциал dU может быть определен как*

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial X_1} \right)_{X_j \neq X_1} \cdot dX_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial X_2} \right)_{X_j \neq X_2} dX_2 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial X_k} \right)_{X_j \neq X_k} \cdot dX_k. \quad (1.11)$$

Сопоставляя (1.11) и (1.1), найдем, что для любой степени свободы

$$P_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{X_j \neq X_i}. \quad (1.12)$$

Так, для закрытой термодинамической системы

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_p, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

Химический потенциал для чистого вещества можно определить из уравнения (1.3); соответственно для открытой системы

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S,V}. \quad (1.13)$$

Как видим, если в качестве независимых переменных выбраны координаты, то минимум внутренней энергии U характеризует условия равновесия в изолированной гетерогенной системе, а потенциалы воздействия определяются через частные производные U по соответствующим координатам. Таким образом, внутренняя энергия при этом служит характеристической функцией. Посредством характеристической функции и ее частных производных по независимым переменным могут быть в явном виде выражены все термодинамические величины, определяющие состояние системы.

Выбор независимых переменных определяет те конкретные условия, при которых происходит взаимодействие системы с внешней средой; при этом условия сопряжения должны характеризовать каждую степень свободы. Так, если воздействие на систему характеризуется неизменностью каких-либо координат, то можно говорить о сопряжении по координатам. Внутренняя энергия характеризует состояние системы при сопряжении по координатам.

Условия сопряжения могут быть и другими. Если в качестве независимых переменных выбираются потенциалы

* При определении частных производных все координаты, за исключением одной, остаются неизменными, на что указывает запись $X_j \neq X_k$.

воздействия, то это будет сопряжение по потенциалам. Могут быть и смешанные сопряжения. Для каждого типа сопряжения может быть составлена своя характеристическая функция путем применения преобразования Лежандра к уравнению (1.1).

Выберем вначале закрытую термодеоформационную систему, воздействие на которую описывает уравнение (1.2). Преобразование Лежандра проводится так, чтобы в правой части уравнения под знаком дифференциала оказались выбранные независимые переменные. Вначале сделаем переход от сопряжения по координатам (независимые переменные S и V) к смешанному сопряжению, которое характеризуется переменными S и p . В этом случае необходимо преобразовать только второе слагаемое уравнения (1.12), для чего в левую и правую части добавим $d(pV)$:

$$dU + d(pV) = TdS - pdV + d(pV). \quad (1.14)$$

После преобразований получим

$$d(U + pV) = dI = TdS + Vdp, \quad (1.15)$$

где $I = U + pV$ — энтальпия, характеристическая функция для переменных S и p .*

Аналогичным образом можно составить [3, 4] характеристические функции для других условий сопряжения. Эти функции приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Характеристические функции закрытой термодеоформационной системы

Условия сопряжения	Характеристическая функция	Полный дифференциал
S, V	U — внутренняя энергия	$dU = TdS - pdV$ (а)
S, p	$I = U + pV$ — энтальпия	$dI = TdS + Vdp$ (б)
T, V	$F = U - TS$ — энергия Гельмгольца	$dF = -SdT - pdV$ (в)
T, p	$\Phi = U - TS + pV$ — энергия Гиббса	$d\Phi = -SdT + Vdp$ (г)

* Легко показать, что полная совокупность координат и потенциалов воздействия определяется при независимых переменных S и p через соответствующие частные производные энтальпии [3, 4].

Для открытых термодифференциальных систем как однокомпонентной (уравнение (1.3)), так и многокомпонентной (1.4) можно аналогичным образом провести преобразование Лежандра, затронув только первые два слагаемые в правой части, которые характеризуют тепловую и деформационную степени свободы. При этом получим аналогичные характеристические функции, которые приведены в табл. 1.2. Выбор условий сопряжения определяется соображениями удобства проведения анализа. Так, при анализе фазовых равновесий сопряжение по координатам не вполне удобно. Это связано с тем, что в качестве одной из независимых переменных выступает энтропия S , представляющая собой величину, которую невозможно измерить непосредственно.

Таблица 1.2

Характеристические функции открытой однокомпонентной термодифференциальной системы

Условия сопряжения	Характеристическая функция	Полный дифференциал*
S, V	U	$dU = TdS - pdV + \mu dM$ (а)
S, p	$I = U + pV$	$dI = TdS + Vdp + \mu dM$ (б)
T, V	$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV + \mu dM$ (в)
T, p	$\Phi = U - TS + pV$	$d\Phi = -SdT + Vdp + \mu dM$ (г)

В то же время μ в этом случае определяется как частная производная $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S, V}$, вычисленная при неизменной энтропии S , контролировать которую чрезвычайно трудно. С учетом этого при анализе фазовых равновесий в качестве независимых переменных обычно выбирают более удобные для проведения экспериментов и расчетов величины T и V или T и p . В этом случае определение химического потен-

* Очевидно, что для многокомпонентных систем и правой части каждого уравнения вместо слагаемого μdM должно быть $\sum_i \mu_i dM_i$ где n — число компонентов.

сигнала и контроль за состоянием фазового равновесия в изолированных системах проводятся на основе F энергии Гельмгольца или Φ энергии Гиббса. Так же как и внутренняя энергия U , в состоянии равновесия $F = \min$, $\Phi = \min$.

1.2. Определение химического потенциала

Как отмечалось выше при анализе фазовых равновесий, каждая гомогенная часть (фаза) в гетерогенной (неоднородной) системе рассматривается как термодинамическая подсистема, которая взаимодействует с другими подсистемами (фазами). При этом каждая фаза представляет собой открытую систему, одна из форм воздействия которой характеризуется обменом массой. Для этой степени свободы потенциалом воздействия служит μ — химический потенциал, а координатой M — масса.

Для чистого вещества при сопряжении по координатам μ можно определить на основе уравнения (1.12), а при других условиях сопряжения — на основе одного из уравнений, приведенных в табл. 1.2:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_{S, p} = \left(\frac{\partial r}{\partial M} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M} \right)_{T, p}. \quad (1.16)$$

Можно показать, что для чистого вещества независимо от условий сопряжения химический потенциал всегда равен удельной энергии Гиббса $\mu = \frac{\Phi}{M}$. Рассмотрим, например, уравнение (1.3); при этом учтем, что

$$dU = d(uM) = u dM + M du, \quad (1.17)$$

$$du = T ds - p dv. \quad (1.18)$$

После подстановки (1.17) и (1.18) в (1.3) и преобразований найдем,

$$\mu = u - Ts + pv = \varphi. \quad (1.19)$$

В это уравнение входят удельные величины u , s , v , а не полные U , S , V , как в исходном уравнении (1.3). Соответственно

$$d\mu = d\varphi = -s dT + v dp. \quad (1.20)$$

Такой же результат получим путем аналогичных преобразований любого из уравнений табл. 1.2.

Уравнение (1.20) служит основой для расчета химического потенциала чистого вещества:

$$\mu_2 - \mu_1 = \int_1^2 -s dT + \int_1^2 v dp. \quad (1.21)$$

Интегрирование уравнения (1.21) для получения значения μ удобно проводить при неизменной температуре, что позволяет при анализе фазовых равновесий не вычислять энтропию s в явном виде. Тогда при $T = \text{idem}$

$$\mu_2 = \mu_1 + \int_1^2 v dp. \quad (1.22)$$

Расчет химического потенциала на основе уравнения (1.22) сводится к решению двух вопросов: выбору начала отсчета μ_1 и интегрированию объемных свойств вещества $v = v(p, T)$. Конкретные способы решения этих вопросов будут рассмотрены дальше — в гл. 2 и 3.

Определение химического потенциала в многокомпонентных системах может быть сделано аналогичным путем на основе уравнений (1.4) и (1.12) при сопряжении по координатам. Для компонента смеси

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial M_i} \right)_{S, V, M_j (j \neq i)}. \quad (1.23)$$

В отличие от уравнения (1.16) частная производная берется не только при $S = \text{idem}$ и $V = \text{idem}$, но и при постоянном количестве всех других компонентов j смеси, кроме компонента i .^{*} При других условиях сопряжения химический потенциал μ_i определяется через соответствующие характеристические функции, которые, как и внутренняя энергия, являются функциями состояния. Например, при сопряжении по потенциалам воздействия, когда в качестве независимых переменных выбираются T и p ,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial M_i} \right)_{T, p, M_j (j \neq i)}. \quad (1.24)$$

Любая характеристическая функция представляет собой экстенсивную величину. Частная производная от экстенсивной

^{*} Условие $M_j = \text{idem}$ не равнозначно условию $\xi_j = \text{idem}$, $\xi_j = \frac{M_j}{\sum_1^n M_j}$ — концентрация компонента в смеси.

величины по количеству вещества одного из компонентов называется *парциальной величиной*. Если количество каждого компонента в смеси M_i определять в молях, то эти производные называются парциальными молярными величинами.* Мы их будем обозначать строчными буквами (как и удельные величины) с чертой, расположенной сверху. С учетом этого $\mu_i = \bar{\mu}_i$ для независимых переменных S и V ; $\mu_i = \varphi_i$ — для переменных T и p . Парциальные молярные величины могут быть определены для любой экстенсивной величины, например, объема \bar{v}_i или энтропии \bar{s}_i . При расчете фазовых равновесий они играют важную роль еще и потому, что, зная их и число M_i молей каждого компонента в смеси, можно с применением теоремы Эйлера вычислить любое экстенсивное свойство.

Теорема Эйлера доказана для однородной функции $F(x, y, z)$. Функция называется однородной, если при умножении всех независимых переменных на произвольную величину K выполняется условие $F(Kx, Ky, Kz) = K^m F(x, y, z)$, где m — степень однородности. В частности, для однородной функции первой степени из теоремы Эйлера следует

$$F = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y, z} x + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x, z} y + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x, y} z.$$

Очевидно, что при неизменных T и p экстенсивные термодинамические свойства будут однородными функциями первой степени от числа молей каждого компонента. Например, для объема V справедливо равенство

$$KV(T, p, M_1, M_2, \dots, M_n) = V(T, p, KM_1, KM_2, \dots, KM_n). \quad (1.25)$$

Тогда в соответствии с теоремой Эйлера

$$V = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i M_i. \quad (1.26)$$

Рассмотрим физический смысл парциальной величины на примере парциального объема. Пусть в цилиндре заключена многокомпонентная смесь, которая поддерживается при $p = \text{idem}$ и $T = \text{idem}$. Если в цилиндр ввести дополнительно ΔM_i молей одного из компонентов, то это приведет к изменению объема V смеси. Парциальный молярный объем \bar{v}_i покажет, насколько изменится объем V , когда $\Delta M_i \rightarrow 0$: $\bar{v}_i =$

* Моль вещества, как известно, равен количеству вещества в граммах, равному молекулярному весу. Иногда парциальные величины относят не к молям, а к массе вещества.

$= \lim_{\Delta M_i \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta M_i}$ при $\Delta M_i \rightarrow 0$. Величина \bar{v}_i может изменяться в широких пределах в зависимости от свойств смеси. В частности, \bar{v}_i может принимать и отрицательные значения, когда между молекулами компонента i и другими компонентами смеси преобладают силы притяжения. В этом случае можно наблюдать уменьшение суммарного объема V при вводе в смесь весьма малого количества одного из компонентов. С учетом этого представляется неудачной формальная трактовка парциальной величины, следующая из уравнения (1.26), что это — доля свойства, приходящаяся на компонент смеси. Очевидно, что с физических позиций доля не может быть отрицательной.

Парциальная величина при заданных T и p характеризует изменение экстенсивного свойства смеси заданного состава и сама по определению есть величина интенсивная.

Можно показать, что в многокомпонентных смесях для парциальных величин справедливы все соотношения, полученные для удельных величин в однокомпонентных системах. Так, для чистого вещества из уравнения (1.20) следует

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = v. \quad (1.27)$$

Покажем, что таким же соотношением связаны парциальные молярные энергии Гиббса $\bar{\varphi}_i$ и объем \bar{v}_i . На основе уравнения (табл. 1.1,2) можно записать соотношение для полных величин $\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T = V$. Возьмем производные по числу молей компонента i

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial M_i} \right)_{T, M_{j(j \neq i)}} = \left(\frac{\partial V}{\partial M_i} \right)_{T, M_{j(j \neq i)}}.$$

Учитывая, что величина второй производной не зависит от порядка дифференцирования, найдем

$$\left(\frac{\partial \bar{\varphi}_i}{\partial p} \right)_{T, M_{j(j \neq i)}} = \bar{v}_i. \quad (1.28)$$

Уравнение (1.28) служит основой для расчета химического потенциала μ_i компонента смеси при $T = \text{const}$:

$$(\mu_i)_2 = (\mu_i)_1 + \int_1^2 \bar{v}_i dp. \quad (1.29)$$

2. ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕТУЧЕСТЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

2.1. Однокомпонентные системы

При разработке криогенных систем чаще всего необходимо анализировать фазовые равновесия в потоках рабочего тела. Поэтому, учитывая ограниченный объем пособия, весь дальнейший анализ будем проводить применительно к этому случаю, когда в качестве независимых переменных выбираются легко контролируемые давление p и температура T .

Для определения равновесных состояний при заданных p и T необходимо вычислить величину μ химического потенциала в каждой из фаз. Как отмечалось выше, расчет удобно проводить при $T = \text{idem}$ по уравнению (1.27). В этом случае для расчета μ необходимо интегрировать объемные свойства вещества, находящегося в соответствующем фазовом состоянии: газообразном, жидком или твердом. Весьма просто это можно сделать для идеально газового состояния, которое описывается уравнением Клапейрона—Менделеева $pv = R_u \cdot T$. Подставляя его в (1.27) и интегрируя, получим

$$\Delta\mu_{21} = \mu_2 - \mu_1 = R_u T \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (2.1)$$

Таким образом, для идеального газа при заданной $T = \text{idem}$ изменение химического потенциала связано весьма простым соотношением с изменением давления. Для того чтобы сохранить эту простую взаимосвязь для реального вещества, американский физик Г. Льюис ввел в термодинамику новую величину f , называемую *летучестью* (ее называют также *фугитивностью*). При использовании летучести изотермическое изменение химического потенциала реального вещества определяют по формуле, структура которой сохраняется такой же, как и для идеального газа:

$$\Delta\mu_{21} = \mu_2 - \mu_1 = R_u T \ln \frac{f_2}{f_1}. \quad (2.2)$$

Летучесть, выступающая как аналог давления, характеризует способность реального вещества переходить из одной фазы в другую. Очевидно, что значение летучести приближается к значению давления, если состояние реального вещества приближается к идеально газовому: $\lim_{p \rightarrow 0} f = p$. Отклонение состояния вещества от идеально газового при $T = \text{idem}$ можно характеризовать коэффициентом летучести $\gamma_p = \frac{f}{p}$. В свою очередь $\lim_{p \rightarrow 0} \gamma_p = 1$. Введение летучести не вносит принципиальных изменений в методику анализа фазовых равновесий. Однако такой прием позволяет, во-первых, перейти от химического потенциала к более наглядной величине f , которая является аналогом давления, во-вторых, как будет видно из дальнейшего, сделать более удобным формальный аппарат.

Взаимосвязь μ и f непосредственно следует из уравнения (2.2), записанного в дифференциальной форме:

$$d\mu = R_p T \ln f. \quad (2.3)$$

Отсюда после интегрирования

$$\mu = R_p T \ln f + \Psi(T), \quad (2.4)$$

где $\Psi(T)$ — постоянная интегрирования. Можно показать, что при $T = \text{idem}$ условия фазового равновесия эквивалентны равенству летучестей. Рассмотрим равновесие двух фаз α и β при заданных p и T (рис. 2.1). Определим μ по уравнению (2.2). Тогда можно записать

$$\mu_\alpha = \mu_{0\alpha} + R_p T \ln \frac{f_\alpha}{f_{0\alpha}}, \quad (2.5a)$$

$$\mu_\beta = \mu_{0\beta} + R_p T \ln \frac{f_\beta}{f_{0\beta}}, \quad (2.5b)$$

где индексом 0 отмечены величины в состоянии, принятом за начало отсчета. Такое состояние называют стандартным.*

Если стандартное состояние выбрано так, что $\mu_{0\alpha} = \mu_{0\beta}$, то в соответствии с (2.4) $f_{0\alpha} = f_{0\beta}$. Тогда из уравнений (2.5) следует, что $f_\alpha = f_\beta$.

Рассмотрим теперь другой, более общий случай, когда $\mu_{0\alpha} \neq \mu_{0\beta}$. Химический потенциал в состоянии β можно опре-

* Как уже отмечалось в гл. 1, выбор стандартного состояния произволен и определяется удобством проведения расчетов.

делить через стандартное состояние α : $\mu_{0\beta} = \mu_{0\alpha} + R_{\mu} T \ln \frac{f_{0\beta}}{f_{0\alpha}}$.

С учетом этого запишем химические потенциалы каждой из фаз:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{0\alpha} + R_{\mu} T \ln \frac{f_{\alpha}}{f_{0\alpha}}, \quad (2.6a)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\beta} = \mu_{0\beta} + R_{\mu} T \ln \frac{f_{\beta}}{f_{0\beta}} &= \mu_{0\alpha} + R_{\mu} T \ln \frac{f_{0\beta}}{f_{0\alpha}} + R_{\mu} T \ln \frac{f_{\beta}}{f_{0\beta}} = \\ &= \mu_{0\alpha} + R_{\mu} T \ln \frac{f_{\beta}}{f_{0\alpha}}. \end{aligned} \quad (2.6b)$$

Откуда с учетом (2.4) следует $f_{\alpha} = f_{\beta}$, если $\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$.

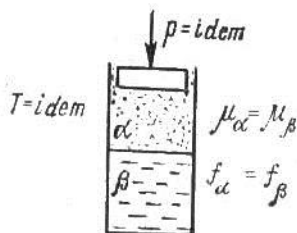


Рис. 2.1. Равновесие двух фаз при заданных p и T

Таким образом, независимо от выбора стандартного состояния фазовое равновесие при заданных T и p определяется равенством летучестей

$$f_{\alpha} = f_{\beta}. \quad (2.7)$$

Из уравнений (1.27) и (2.3) следует

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (2.8)$$

Это уравнение служит основой для расчета летучести. В качестве стандартного состояния, характеризующего начало отсчета, удобно выбрать идеально газовое состояние вещества ($p \rightarrow 0$), поскольку при этом летучесть равна давлению. Однако в этом случае при вычислении интеграла возникает неопределенность, вызванная подстановкой нижнего преде-

ла интегрирования $p_1=0$. Для того чтобы избежать неопределенности, применяют искусственный прием, состоящий в том, что в правую часть уравнения (2.8) добавляют слагаемые

$$\pm \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_1}^{p_2} v_u dp,$$

где $v_u = \frac{RT}{p}$. С учетом этого

$$\begin{aligned} \ln f_2 &= \ln f_1 + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_1}^{p_2} v_u dp + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_1}^{p_2} (v - v_u) dp = \\ &= \ln f_1 + \ln p_2 - \ln p_1 + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_1}^{p_2} (v - v_u) dp. \end{aligned}$$

Теперь можно принять в качестве стандартного состояния $p_1=0$. Учитывая, что при этом $f_1=p_1$, найдем*

$$\ln f = \ln p + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_0^p (v - v_u) dp. \quad (2.9)$$

Это уравнение показывает, что летучесть чистого вещества в первом приближении равна давлению. Отклонение f от p , которое учитывается вторым слагаемым уравнения (2.9), иллюстрирует табл. 2.1.

Таблица 2.1

Летучести кислорода и водорода $f \cdot 10^{-5}$ Па

$p \cdot 10^{-5}$ Па	$O_2(T=273 \text{ K})$	$H_2(T=198 \text{ K})$
100	92,5	107,3
200	174,0	232,5

Если состояние реального вещества описывать уравнением $pv = zR_{\mu}T$, где $z(p, T)$ — коэффициент сжимаемости, то

* В уравнении (2.9) нижний индекс «2» опущен, так как эта формула носит универсальный характер и может применяться для любого давления p .

на основе уравнения (2.9) легко получить удобную формулу для расчета f :

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \gamma_L = \int_0^p \frac{z(p, T) - 1}{p} dp. \quad (2.10)$$

Зависимость $z(p, T)$ обычно представляют в безразмерных координатах $z(\tau, \pi)$, где $\tau = \frac{T}{T_c}$ и $\pi = \frac{p}{p_c}$ (индексом «с» отмечены критические параметры вещества). Возможность такого обобщения следует из теории термодинамического подобия [4, 9]. Из (2.10) следует, что коэффициент летучести γ_L можно представить в этих же координатах. Такая зависимость $\gamma = \gamma(\tau, \pi)$ приведена на рис. 2.2 по данным [3]. На ее основе можно определить f в первом приближении

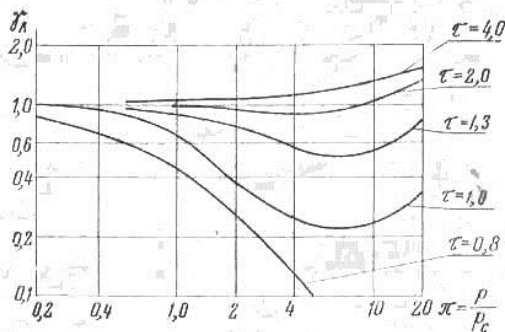


Рис. 2.2. Зависимость коэффициента γ_L летучести от приведенных температур τ и давления π

Определение летучести конденсированной фазы, когда $T < T_c$ ($\tau < 1$), по графику рис. 2.2 может привести к заметным ошибкам. Для таких параметров удобнее пользоваться зависимостью, которая отражает взаимосвязь f и давления насыщения p_s . Определим летучесть чистого вещества в жидком состоянии при $p > p_c$ и $T < T_c$. Пусть это будет точка 1 на фазовой диаграмме вещества (рис. 2.3). Воспользуемся

уравнением (2.9), заменив один интеграл двумя с соответствующими пределами интегрирования:

$$\ln f = \ln p + \underbrace{\frac{1}{R_{\mu} T} \int_0^{p_S} (v - v_u) dp}_{\ln f_S - \ln p_S} + \left[\frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_S}^p (v - v_u) dp \right] \quad (2.11)$$

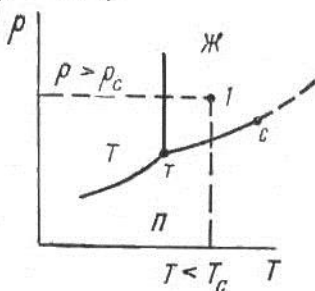


Рис. 2.3. Фазовая диаграмма чистого вещества

Преобразуем (2.11):

$$\ln f_S = \ln p_S + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_0^{p_S} (v - v_u) dp$$

$$\ln f = \ln p + \ln p_S + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_0^p (v - v_u) dp + \left[\frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_S}^p v dp - \left(\frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_S}^p \frac{R_{\mu} T}{p} dp \right) \right] \rightarrow (\ln f - \ln p_S)$$

$$\ln f = \ln f_S + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_S}^p v dp, \quad (2.12)$$

где f_S — летучесть при давлении насыщения p_S . Насыщенные жидкость и пар находятся в состоянии фазового равновесия, поэтому можно записать

$$f_S = f_L = f_V = p_S \gamma_{LV}, \quad (2.13)$$

где γ_{LV} — коэффициент летучести пара. Подставляя (2.13) в (2.12), найдем

$$\ln f = \ln p_S \gamma_{LV} + \frac{1}{R_{\mu} T} \int_{p_S}^p v dp. \quad (2.14)$$

Уравнение (2.14) удобнее записать в ином виде:

$$f = p_S \gamma_{lv} \exp \left\{ \frac{1}{R_\mu T} \int_{p_S}^p v dp \right\}. \quad (2.15)$$

Для относительно невысоких давлений можно принять $\gamma_{lv} = 1$ и $\exp \left\{ \frac{1}{R_\mu T} \int_{p_S}^p v dp \right\} = 1$. С учетом этого в первом при-

ближении летучесть конденсированной фазы равна давлению насыщения при заданной температуре T .

Таким образом, для чистого вещества в первом приближении можно принять, что $f = p$ для газовой (паровой) фазы и $f = p_S$ — для конденсированных фаз (жидкой или твердой). Более точно величины определяются по уравнениям (2.9), (2.15), для чего необходимо интегрировать зависимость удельного объема v от давления.

2.2. Многокомпонентные системы

Основой для расчета химического потенциала μ_i компонента смеси служит, как было показано в гл. 1, уравнение (1.28). Так же как и для чистого вещества, расчет фазовых равновесий в смесях удобно проводить на основе летучестей, которые при $T = \text{const}$ заменяют химический потенциал. В связи с этим вводится новая величина f_i — летучесть компонента, которая характеризует его поведение в смеси при фазовых переходах. Для чистого вещества химический потенциал и летучесть связаны уравнением (2.3). Аналогично можно записать для компонента смеси

$$d\mu_i = R_\mu T d \ln f_i = \bar{v}_i dp. \quad (2.16)$$

Отсюда следует

$$\ln \frac{f_i}{f_{i0}} = \frac{1}{R_\mu T} \int_{p_0}^p \bar{v}_i dp, \quad (2.17)$$

где индексом 0 отмечены величины в стандартном состоянии. В качестве стандартного удобно принять, как и для чистого вещества, идеально газовое состояние, которое достигается при $p_0 \rightarrow 0$. При этом реальная газовая смесь ведет себя, как идеальная, которая подчиняется закону Дальтона, так что

$f_{0i} \rightarrow p_{0i} = \xi_i p_0^*$. Здесь p_0 — стандартное давление смеси; p_{0i} — парциальное давление компонента в стандартном состоянии; ξ_i — мольная концентрация. Преобразуем уравнение (2.17), применяя тот же искусственный прием, которым пользовались при выводе уравнения (2.9):

$$\ln f_i = \ln \xi_i p_0 + \frac{1}{R_\mu T} \int_{p_0}^p v_u dp + \frac{1}{R_\mu T} \int_0^p (\bar{v}_i - v_u) dp. \quad (2.18)$$

После упрощений получим уравнение для расчета летучести f_i компонента смеси

$$\ln \frac{f_i}{\xi_i p} = \frac{1}{R_\mu T} \int_0^p (\bar{v}_i - v_u) dp. \quad (2.19)$$

Величину $\gamma_{li} = \frac{f_i}{\xi_i p}$ называют коэффициентом летучести компонента смеси, который показывает, насколько различается поведение компонента в реальной и идеальной смесях. Расчет f_i в смесях вызывает существенно больше трудностей, чем расчет f для чистых веществ. Это связано с зависимостью парциальных объемов \bar{v}_i от концентрации, которая в общем случае довольно сложна.

В то же время существует ряд смесей, для которых методы расчета фазовых равновесий могут быть заметно упрощены. В частности, это относится к смесям, подчиняющимся законам Амага. При изотермическом смешении компонентов таких смесей объем смеси V_m может быть определен по правилу аддитивности

$$V_m = \sum_{i=1}^n M_i v_i^u, \quad (2.20)$$

где M_i — число молей каждого компонента, v_i^u — удельный объем компонента в чистом виде при давлении и температуре смеси. Очевидно, что для таких смесей, которые называются идеальными, парциальный объем \bar{v}_i компонента равен его удельному объему:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V_m}{\partial M_i} \right)_{T, p, M_j (j \neq i)} = v_i^u(T, p). \quad (2.21)$$

* Величину $p_i = \xi_i p$ принято называть парциальным давлением, хотя она не имеет ничего общего с теми парциальными величинами, которые определяются через частные производные.

Преобразуем с учетом этого уравнения (2.19):

$$\ln f_i = \ln \xi_i + \left(\ln p + \frac{1}{R_u T} \int_0^p (v_i^u - v_i) dp \right) = \ln \xi_i + \ln (f_i^u)_{T,p}, \quad (2.22)$$

где $(f_i^u)_{T,p}$ — летучесть чистого компонента при давлении и температуре смеси. Отсюда следует правило Льюиса для вычисления летучести компонента в идеальной смеси:

$$f_i = \xi_i (f_i^u)_{T,p}. \quad (2.23)$$

Проанализируем на основе этого уравнения равновесие двух фаз: паровой, где концентрации компонентов $\xi_i = y_i$, и жидкой, где $\xi_i = x_i$. При заданных T и p условия равновесия запишем в виде равенства летучестей $f_i^V = f_i^L$ для каждого из компонентов, которые определим из (2.23). В первом приближении, как уже отмечалось для паровой фазы, можно принять $f_i^V = p$, а для жидкой $f_i^L = p_s$. С учетом этого получим соотношение

$$y_i p = x_i p_s, \quad (2.24)$$

известное как закон Рауля. Отсюда следует, что для идеальной смеси коэффициент K_i распределения компонента по фазам зависит только от T и p :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{(f_i^u)^L}{(f_i^u)^V} = \frac{p_s(T)}{p}. \quad (2.25)$$

Пользуясь законом Рауля, легко построить диаграмму p — ξ давление—концентрация для бинарной смеси (рис. 2.4).

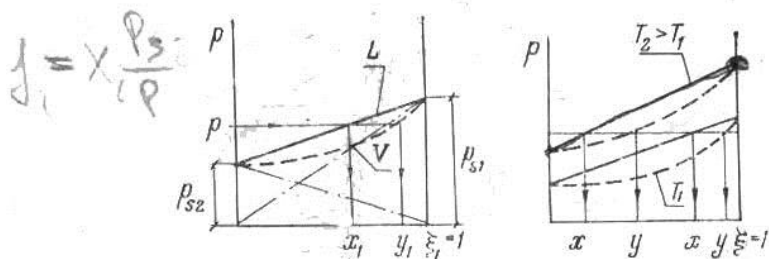


Рис. 2.4. Вид диаграммы p — ξ для идеальных растворов

По оси абсцисс на диаграмме отложена концентрация легкокипящего компонента. С учетом этого на абсциссе $\xi_1 = 1$ отложено давление насыщения легкокипящего компонента p_s .

$$p = x_1 p_{s1} + (1-x_1) p_{s2} = x_1(p_{s1} - p_{s2}) + p_{s2}$$

а при $\xi_1=0$ — тяжелокипящего 2. Для принятых предпосылок $\xi_i = p_i^*$. Парциальные давления p_1 и p_2 каждого компонента можно построить по уравнениям $p_1 = x_1 p_{s1}$ и $p_2 = x_2 p_{s2}$. Учитывая, что $p = p_1 + p_2$, построим линию жидкости, на основе которой можно определить концентрации компонентов в жидкости x_1 и $x_2 = 1 - x_1$, если задано p (рис. 2.4, а). Линия пара V , по которой можно определять концентрации y_i равновесного пара, построена по уравнению $y_1 = x_1 \frac{p_{s1}}{p}$. Концентрация компонента 1 определяется как разность $y_2 = 1 - y_1$. Диаграмма $p - \xi$ на рис. 2.4, а построена для температуры T . Такие же диаграммы можно построить для других температур (рис. 2.4, б). При увеличении температуры растут и давления насыщения p_s каждого из компонентов. В связи с этим построение диаграмм можно продолжать до тех пор, пока не будет достигнуто критическое давление p_c легкокипящего компонента.

Если в диаграмме $p - \xi$ нанесена сетка изотерм, то ее легко перестроить в диаграмму $T - \xi$ для любого давления $p < p_{c1}$. Способ определения равновесных концентраций пара и жидкости при этом показан на рис. 2.4.

При описании свойств реальных растворов использование идеальной модели может привести к значительным ошибкам, поскольку она построена с использованием ряда существенных упрощений. Тем не менее в ряде случаев она может быть пригодной не только для качественной оценки свойств, но и для количественных расчетов. На ее основе могут быть рассчитаны фазовые равновесия в таких смесях, как азот-кислород, азот-аргон, аргон-кислород. Области применения идеальной модели могут быть определены на основе уравнения (2.25). Из него следует, что распределение компонента между фазами определяется только температурой и давлением. В рамках этой модели молекулы какого-либо компонента не реагируют на присутствие молекул других компонентов. В реальных системах это может выполняться в ряде случаев: во-первых, если силы молекулярного взаимодействия пренебрежимо малы (например, при низких давлениях); во-вторых, когда силы молекулярного взаимодействия значительны, но они одинаковы для односортовых и разносортовых

* Поскольку фазы находятся в равновесии, выполняется условие

$$f_i = f_i^V = f_i^L$$

$$y_2 = (1 - y_1) = x_2 \frac{p_{s1}}{p} = (1 - x_1) \frac{p_{s2}}{p}$$

$$p_{s1} x_1 = p_{s2} y_2$$

молекул; в-третьих, когда в смеси преобладает один из компонентов и свойства ее определяются взаимодействием односортовых молекул, что может иметь место при $\xi_i \rightarrow 1$.

Расчет фазовых равновесий в реальных растворах должен проводиться на основе более строгих соотношений, например, на основе уравнения (2.19), для чего необходимо определить зависимость парциальных объемов от температуры, давления и концентрации каждого из компонентов.

2.3. Расчет летучестей на основе p, V, T данных

Для расчета летучестей реальных веществ, как чистых, так и смесей, необходимо знать зависимость объема (удельного или парциального) от давления, для того чтобы вычислить интеграл в уравнении (2.9) или (2.19). Эта зависимость чаще всего определяется на основе уравнения состояния, которое для заданного рабочего тела отражает взаимосвязь макропараметров, представляемую в виде $F(p, v, T) = 0$. Термодинамический аппарат не может предсказать конкретный вид уравнения состояния. Однако на его основе можно определить, какие величины должны входить в уравнение состояния термодинамической системы, имеющей k степеней свободы [2].

Рассмотрим систему с k степенями свободы, т. е. систему, взаимодействующую с внешней средой (или другой системой) через k воздействий различного рода. Каждому воздействию соответствует свой потенциал P_j и координата X_j . Совокупность P_j и X_j называется термодинамическими параметрами состояния. Состояние равновесной системы определяется совокупностью значений координат $X_1 \dots X_k$, поскольку все макроскопические величины при этом также получают определенные, неизменные в условиях равновесия значения, соответствующие заданному состоянию. Следовательно, любой из потенциалов воздействия есть функция координат системы

$$P_j(X_1, \dots, X_j, \dots, X_k) \text{ для } j=1-k. \quad (2.26)$$

Совокупность уравнений (2.26) образует систему уравнений, содержащих $2k$ переменных: k координат и k потенциалов воздействия. Путем исключения $k-1$ переменных можно свести систему к одному уравнению, содержащему $k+1$ термодинамических величин. Среди них обязательно будут две величины взаимно соответствующих — координата и потен-

циал для одной из степеней свободы. Таким образом, уравнение состояния закрытой ($M = \text{idem}$) термодинамической системы обычно представляют в виде $F(p, v, T) = 0$, при этом исключают энтропию S — координату теплового воздействия. Уравнение состояния открытой системы для чистого вещества должно включать также M и полный, а не удельный, объем V : $F(p, V, T, M) = 0$; для многокомпонентной системы в него должны входить M_1, \dots, M_n — числа молей каждого из n компонентов или концентрации $\xi_i = \frac{M_i}{\sum M_i}$, которые харак-

теризуют состав выбранной термодинамической системы. Напомним, что при расчете фазовых равновесий каждая фаза рассматривается как открытая система.

Конкретный вид уравнения состояния для выбранного вещества необходимо получать на основе эксперимента или модельных представлений, отражающих поведение молекул в термодинамической системе. В самом простейшем случае, когда силы молекулярного взаимодействия пренебрежимо малы, на основе молекулярно-кинетических представлений выводится уравнение состояния Менделеева—Клапейрона, отражающее поведение идеального газа $pV = R_p T$. Для смеси идеальных газов оно записывается в виде $pV = R_p T (M_1 + \dots + M_n)$. Отсюда легко определить парциальный объем компонента

$$\bar{v}_i = \frac{\partial}{\partial M_i} \left[\frac{R_p T}{p} (M_1 + M_2 + \dots + M_n) \right] = \frac{R_p T}{p} = v. \quad (2.27)$$

Как видим, $\bar{v}_i = v$ — удельному объему, т. е. смесь идеальных газов представляет собой идеальный раствор или идеальную смесь. Обратное утверждение неверно, так как не всякая идеальная смесь есть смесь идеальных газов.

Уравнение состояния реального вещества должно учитывать силы молекулярного взаимодействия. Характер этих сил зависит как от природы вещества, так и от расстояния между молекулами, которое зависит от плотности. При малых расстояниях преобладают силы отталкивания, при средних — притяжения. При больших расстояниях силами взаимодействия можно пренебречь. С учетом этого наиболее точно термодинамическое состояние вещества можно описать в том случае, когда для фаз, находящихся в разном агрегатном состоянии, применяется свое уравнение. В то же время для большинства инженерных задач можно использовать единое уравнение состояния, которое описывает состояние

как жидкой, так и паровой (газовой) фаз. Простейшим таким уравнением является уравнение Ван дер Ваальса [4, 8]

$$p = \frac{R_u T}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.28)$$

где a и b — индивидуальные коэффициенты, которые определяются на основе экспериментальных данных, характеризующих поведение вещества в интересующей области термодинамической поверхности. Уравнение (2.28) содержит два индивидуальных коэффициента, поэтому для их определения достаточно только две экспериментальные точки, где известны значения p , v и T . При таком подходе, однако, нет никаких гарантий, что в других точках будет удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Для того чтобы описать свойства вещества в широкой области, необходимо определять коэффициенты a и b на основе экспериментальных данных для множества точек, используя при этом метод наименьших квадратов*.

Уравнение Ван дер Ваальса — кубическое относительно объема v ; поэтому при $T < T_c$ оно имеет три корня (рис. 2.5). Два из них характеризуют жидкое v_L и парообразное v_V состояния, а третий $v_L < v < v_V$ не имеет физического смысла [4, 8]. При заданной температуре $T < T_c$ для чистого вещества существует только одно давление p_s насыщения, при котором жидкая и паровая фазы находятся в равновесии**. Оно определяется при заданной T из условия равновесия фаз, так чтобы $f_L = f_V$. Для других давлений $p \neq p_s$ (рис. 2.5) из уравнения (2.28) также можно определить v_L и v_V , однако при этом условие фазового равновесия выполняться не будет.

При использовании фазовых равновесий пара и жидкости в многокомпонентной смеси задача состоит в том, чтобы методом проб и ошибок отыскать такие состояния, когда выполняются условия $f_i^V = f_i^L$ для заданных p и T . Здесь, однако, надо учитывать, что составы пара и жидкости в смеси не одинаковы. Поэтому объем жидкости v_L определяется на изотерме, соответствующей одному составу x_i , а объем пара v_V — другому y_i . На рис. 2.6 обе изотермы условно нанесены в одних координатах $p-v$.

* Точность расчетов при этом зависит, естественно, и от структуры уравнения состояния.

** Это следует из правила фаз Гиббса [3, 5].

Определение в уравнении состояния коэффициентов a_m и b_m для многокомпонентных смесей производится иначе, чем для чистых веществ. Состав смеси может изменяться в

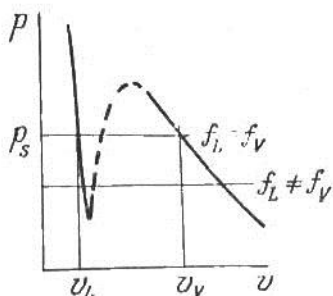


Рис. 2.5. Изотерма, построенная на основе уравнения Ван дер Ваальса

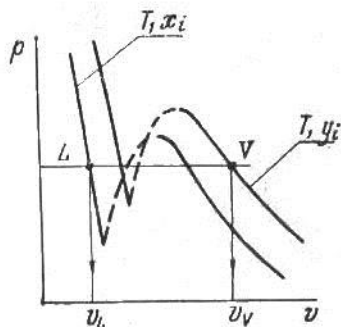


Рис. 2.6. Схема определения равновесных фаз для смеси

широких пределах, что вызовет соответствующее изменение коэффициентов. С учетом этого a_m и b_m определяют на основе a_i и b_i — индивидуальных коэффициентов для компонентов смеси, используя те или иные правила смешения, устанавливающие взаимосвязи $a_m = a_m(a_1 \dots a_n)$ и $b_m = b_m(b_1 \dots b_n)$. Эти взаимосвязи не имеют строгого теоретического обоснования и строятся на основе качественных соображений. Для уравнений Ван дер Ваальсовского типа наиболее распространены следующие правила смешения:

$$b_m = \sum_{i=1}^n b_i \xi_i, \quad (2.29)$$

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \xi_i \xi_j a_{ij}, \quad (2.30)$$

где $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$. Для повышения точности расчетов часто в правила смешения вводят эмпирические коэффициенты, характеризующие парные взаимодействия разнородных молекул. Например:

$$a_m = (1 - l_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad (2.31)$$

где l_{ij} определяется на основе экспериментальных данных для бинарных смесей. Величина l_{ij} , как правило, невелика

[9], однако введение ее существенно повышает точность расчетов.

Коэффициенты летучести γ_i , необходимые для расчета фазовых равновесий, могут быть получены путем интегрирования уравнений (2.10), (2.19) с использованием уравнения состояния. Если уравнение (2.28) разложить в ряд по степеням p и ограничиться двумя первыми членами, то оно будет иметь вид

$$V = \frac{M_{\Sigma} R_{\mu} T}{p} + M_{\Sigma} b_m - \frac{M_{\Sigma} a_m}{R_{\mu} T}, \quad (2.32)$$

где $M_{\Sigma} = \sum M_i$, a_m и b_m — коэффициенты для многокомпонентной смеси. Определим коэффициент летучести компонента 1 для бинарной смеси, для этого вначале найдем парциальный объем:

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial M_1} \right)_{T, p, M_2}, \quad (2.33)$$

$$\bar{v}_1 = \frac{R_{\mu} T}{p} + \frac{\partial (M_{\Sigma} b_m)}{\partial M_1} - \frac{1}{R_{\mu} T} \frac{\partial (M_{\Sigma} a_m)}{\partial M_1}.$$

Для бинарной смеси на основе уравнений (2.29) и (2.30) запишем

$$\begin{aligned} b_m &= \xi_1 b_1 + \xi_2 b_2, \\ a_m &= a_1 \xi_1^2 + 2 \xi_1 \xi_2 \sqrt{a_1 a_2} + a_2 \xi_2^2. \end{aligned}$$

С учетом этого

$$M_{\Sigma} b_m = M_1 b_1 + M_2 b_2, \quad (2.34)$$

$$M_{\Sigma} a_m = \frac{a_1 M_1^2 + 2 M_1 M_2 \sqrt{a_1 a_2} + a_2 M_2^2}{M_1 + M_2} \quad (2.35)$$

Подставляя (2.34) и (2.35) в (2.33) и затем интегрируя уравнение (2.19), найдем

$$\gamma_{11} = \frac{f_1}{\xi_1 p} = \exp \left\{ \left[b_1 - \frac{a_1}{R_{\mu} T} \right] \frac{p}{R_{\mu} T} \right\} \exp \left\{ \frac{[a_1^{1.2} - a_2^{1.2}]^2 \xi_2^2 p}{(R_{\mu} T)^2} \right\}. \quad (2.36)$$

Уравнение (2.36) содержит в правой части две экспоненты, которые учитывают факторы, вызывающие отклонение смеси от идеальной. (Если правая часть равна 1, то смесь будет

вести себя как идеальная и $f_1 = \xi_1 p$.) Первая экспонента содержит только индивидуальные коэффициенты и отражает реальность свойств компонента 1. Вторая экспонента отражает взаимодействие разнородных молекул 1 и 2 компонентов в смеси. На рис. 2.7 приведены коэффициенты летучести углеводородов в бинарных смесях с азотом для $T=343\text{K}$

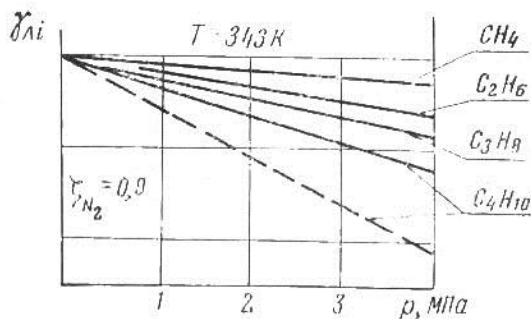


Рис. 2.7. Коэффициенты γ_{Li} летучести углеводородов в бинарных смесях с азотом при $T=343\text{K}$, $y_{N_2}=0,1$

при концентрации азота в смесях $\xi_{N_2}=0,9$. Эта зависимость $\gamma_{Li} = \gamma_{Li}(p)$ построена по уравнению (2.36). На этом же рисунке для сопоставления (штриховая линия) приведены расчетные значения γ_{Li} с.н.н., рассчитанные по правилу Льюиса. В этом случае пренебрегали второй экспонентой в уравнении (2.36), т. е. смесь $N_2-C_4H_{10}$ рассматривалась как идеальная и отклонение C_4H_{10} от 1 обусловлено только тем, что для чистого бутана $j \neq p$. Разница величин γ_{Li} с.н.н., рассчитанных по уравнению (2.36) и по правилу Льюиса, отражает взаимодействие разнородных молекул азота и бутана, которое, как это видно по данным, приведенным на рисунке, весьма существенно.

На основе уравнения Ван дер Ваальса коэффициент γ_{Li} летучести компонента в смеси может быть представлен в более удобной форме

$$\ln \gamma_{Li} = \ln \frac{v_m}{v_m - b_m} + \frac{b_i}{v_m - b_m} - \frac{2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^n \xi_j \sqrt{a_j}}{v_m R_{\mu} T} - \ln z_m, \quad (2.37)$$

где индексом m отмечены величины, относящиеся к смеси.

В качестве примера приведем результаты расчета трехкомпонентной газовой смеси водорода $y_{\text{H}_2} = 0,2$, метана $y_{\text{CH}_4} = 0,5$ и этана $y_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,3$ для давления $p = 30$ МПа и температуры $T = 323$ К. Из (2.37) следует, что при этих условиях летучесть $f_{\text{H}_2} = 11,3$ МПа. Расчет по правилу Льюиса дает $f_{\text{H}_2} = 7,1$ МПа. Если смесь рассчитывать как идеально газовую, то $f_{\text{H}_2} = 6,0$ МПа. Как видим, результаты расчетов существенно различны.

Уравнение Ван дер Ваальса — одно из простейших и поэтому оно больше пригодно для качественных расчетов. Для количественных расчетов разработаны современные, более сложные уравнения, обзор которых с указанием областей целесообразного применения приведен в [9]. Тем не менее это уравнение, предложенное еще в 1873 г., сыграло важную роль в развитии методов расчета термодинамических свойств веществ. В частности, на его основе был разработан закон соответственных состояний. Он следует из безразмерной формы уравнения Ван дер Ваальса, которое может быть представлено в виде [8]

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2}\right)(3v_r - 1) = 8T_r, \quad (2.38)$$

где $p_r = \frac{p}{p_c}$, $v_r = \frac{v}{v_c}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$ — безразмерные параметры.

В это уравнение не входят индивидуальные коэффициенты веществ. Следовательно, для всех веществ термодинамические поверхности в безразмерных координатах p_r , v_r , T_r должны выглядеть одинаково и по известному поведению одних веществ можно предсказывать поведение других. При этом используется только форма представления данных, которые могут быть получены из эксперимента или на основе более точных, чем по уравнению Ван дер Ваальса, расчетах. Применение закона соответственных состояний для расчета свойств смесей основано на использовании псевдокритических параметров, которые определяются на основе данных по чистым компонентам:

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^m \xi_i T_{ci}, \quad (2.39)$$

$$p_{cm} = \sum_{i=1}^m \xi_i p_{ci}. \quad (2.40)$$

Зная $T_{ст}$ и $p_{ст}$, можно определить нужные свойства, например коэффициент летучести для смеси заданного состава, по графику, представленному на рис. 2.2.

Таким образом, летучесть чистого вещества или компонента смеси можно рассчитать по формулам, полученным на основе единого уравнения состояния. Эти формулы применимы для расчета как паровой, так и жидкой фаз, при этом надо использовать v_v или v_L , а при расчете смесей — соответствующие концентрации y_i или x_i .

Сегодня разработано множество единых уравнений состояния, которые могут применяться для расчетов парожидкостного равновесия. Однако среди них нет универсальных, и каждое пригодно для расчета определенной группы компонентов в некотором диапазоне давлений и температур. Для того чтобы определить возможность применения уравнения в других условиях, необходимо проводить специальные исследования. Это важное обстоятельство необходимо иметь в виду при выборе для расчета единого уравнения состояния.

3. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

3.1. Особенности расчета химического потенциала для конденсированных фаз

Уравнение (2.19) для расчета летучести компонента f_i смеси пригодно как для паровой, так и для конденсированных фаз: жидкой или твердой. Однако применение его к конденсированным фазам иногда вызывает неудобства, связанные с тем, что необходимо интегрировать парциальные объемы в широком диапазоне давлений, начиная от $p=0$, при котором вещество находится в идеальном газовом состоянии. Если расчет проводится для жидкой фазы, необходимо пройти двухфазное парожидкостное состояние, а для твердой фазы — еще и переход из жидкого в твердое состояние.

С учетом этого при расчете равновесия в конденсированных фазах в ряде случаев целесообразно изменить начало отсчета. Стандартное состояние удобнее выбрать так, чтобы при заданных p и T компонент и смесь находились в одинаковом агрегатном состоянии. Проанализируем еще раз уравнение (2.3), связывающее химический потенциал и летучесть $d\mu = R_\mu T d \ln f_i$. Для идеальной смеси его можно записать в виде

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R_\mu T \ln f_i, \quad (3.1)$$

где $\mu_i^0(T)$ — химический потенциал в стандартном состоянии, которое зависит только от температуры. В уравнении (3.1) принято, что в стандартном состоянии $f_i^0 = 1$. Поскольку смесь идеальная, то f_i можно определить по правилу Льюиса (уравнение (2.23)); тогда

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R_\mu T \ln (f_i^0)_{T,p} + R_\mu T \ln \xi_i. \quad (3.2)$$

Напомним, что $(f_i^0)_{T,p}$ — летучесть чистого вещества при давлении и температуре смеси: для газа $f_i^0 \approx p$, для конденсированной фазы $f_i^0 \approx p_s$. Сумма двух первых слагаемых в пра-

вой части уравнения (3.2) представляет собой химический потенциал чистого компонента. Это состояние и примем за начало отсчета, которое будем обозначать $\mu_i^*(T, p)$; при этом μ_i^* определяется для того же агрегатного состояния, в котором находится смесь. Таким образом, для идеальной конденсированной смеси или, что то же самое, для идеального раствора, запишем

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + R_u T \ln x_i. \quad (3.3)$$

Такая же форма определения μ_i может быть использована и для реального раствора, однако для этого в нее необходимо ввести коэффициент γ_i активности компонента, который учитывает особенности поведения компонента в реальном растворе. Для реального раствора принята следующая формула:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + R_u T \ln \gamma_i x_i, \quad (3.4)$$

где коэффициент активности γ_i зависит в общем случае от давления, температуры и состава раствора $\gamma_i(p, T, x_1 \dots x_n)$. Величину $\gamma_i x_i = a_i(p, T, x_1 \dots x_n)$ называют активностью.

Величина γ_i характеризует различие свойств реальных и идеальных конденсированных смесей, и в этом смысле она аналогична коэффициенту γ_{li} летучести компонента, который чаще применяется для характеристики газовых смесей.

Для того чтобы яснее определить смысл коэффициента активности, проанализируем равновесие паровой и жидкой фаз. При этом предположим, что паровая фаза представляет собой идеально газовую смесь, а жидкая фаза — реальный раствор. Условия фазового равновесия $\mu_i^V = \mu_i^L$ для заданных p и T запишем в виде

$$\mu_i^0(T) + R_u T \ln p_i = \mu_i^*(T, p) + R_u T \ln \gamma_i x_i. \quad (3.5)$$

Это уравнение можно представить иначе:

$$\frac{p_i}{\gamma_i x_i} = C = \exp \left\{ \frac{\mu_i^*(p, T) - \mu_i^*(T)}{R_u T} \right\}, \quad (3.6)$$

откуда следует

$$p_i = C x_i \gamma_i, \quad (3.6a)$$

где C — величина, которая не зависит от концентрации, а определяется только свойствами компонента в чистом виде. Следовательно, γ_i показывает, насколько изменение парциального давления компонента p_i в парожидкостной смеси отклоняется от уравнения прямой в координатах $p-x$.

ные. Необходимо отметить, что в обоих случаях при $x_1 \rightarrow 1$ $\gamma_1 \rightarrow 1$.

В общем случае вид зависимостей $p_1(x_1)$ и $p(x_1)$, где $p = \sum_{i=1}^n p_i$, определяется характером взаимодействия односортовых и разнородных молекул в растворе. Если силы притяжения и отталкивания для односортовых и разнородных молекул одинаковы, то концентрация в паре молекул компонента i , чем и определяется парциальное давление p_i , прямо пропорциональна их концентрации в жидкой фазе. При этом раствор ведет себя как идеальный (рис. 3.2,а)*. При увели-

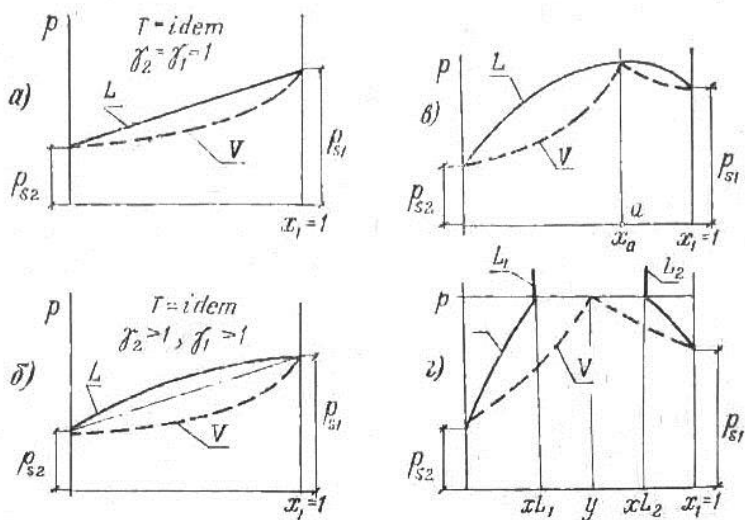


Рис. 3.2. Влияние величины коэффициента активности на вид диаграммы $p-x_1$ при положительных отклонениях от закона Рауля

чения коэффициентов активности ($\gamma_1' > \gamma_1$ и $\gamma_2' > \gamma_2$) линия жидкости L проходит выше прямой, соединяющей давления насыщения чистых компонентов (рис. 3.2,б). Дальнейшее увеличение γ_i приводит к появлению максимума на линии $p(x)$ для концентрации x_a ; при этом линии L жидкости и V -пара совпадают (рис. 3.2,в). Эта точка, соответствующая

* Построение линии пара V и жидкости L проводится так же, как и раньше — гл. 2, рис. 2.4.

экстремуму, называется азеотропной. В ней равновесные составы жидкости и пара равны и смесь кипит при неизменной температуре. Давление p_a , при котором происходит кипение азеотропной смеси, выше, чем каждого из компонентов p_{s1} и p_{s2} , входящих в смесь. Следовательно, для заданного давления (например, атмосферного) смесь будет кипеть при неизменной температуре более низкой, чем температуры насыщения каждого компонента.

Силы отталкивания между разнородными молекулами могут быть столь велики, что они будут препятствовать смешению компонентов. В этом случае в диаграмме $p-x$ можно выделить зоны несмесимости (рис. 3.2,2), где жидкая фаза гетерогенна, т. е. состоит из двух несмешивающихся жидкостей L_1 и L_2 . При температуре T , для которой построена диаграмма, обе жидкости находятся в равновесии с паром при давлении p^1 . Равновесные составы обозначены, как x_{1L1} , x_{1L2} и y_1 .

В смесях, составленных на основе криоагентов, можно наблюдать все типы диаграмм, приведенных на рис. 3.2. Так, например, смеси азота с кислородом, кислорода с аргоном, углеводородов часто можно рассматривать как идеальные. Для смесей азота с метаном, азота с фреоном-14 характерны положительные отклонения от закона Рауля. В смесях азота с углеводородами, такими, как этан, пропан, можно наблюдать зоны несмесимости. Азеотропные смеси фреонов находят применение в низкотемпературных холодильных установках.

При определении коэффициентов активности закон Рауля удобно выбирать в качестве базовой модели идеального раствора в тех случаях, когда при заданных p и T каждый из компонентов находится в том же агрегатом состоянии, что и жидкость. Так бывает, однако, далеко не всегда. Часто необходимо рассчитывать фазовые равновесия для таких температур, когда один или несколько компонентов находится при сверхкритических параметрах. Здесь можно использовать искусственный прием, состоящий в том, что давление насыщения определяют в гипотетических (предполагаемых) состояниях, которые физически не наблюдаются. Для этого зависимость $p_s(T)$ для компонента экстраполируют в область температур, больших критической. На фазовой диаграмме рис. 2.3 эта зависимость при $T > T_c$ показана штриховой линией. Очевидно, что такой прием можно применять только в том случае, когда экстраполяции относительно не-

велики. Для температур, существенно превышающих T_c , погрешность расчета неконтролируемо возрастает. В этом случае для бинарных смесей* иногда используют другой прием, состоящий в том, что при определении коэффициентов активности используют разные идеальные модели для каждого из компонентов. Для тяжелокипящего компонента $T_{ci} > T$ коэффициент активности связывают с законом Рауля. Для легкокипящего компонента $T_{ci} < T$ в качестве базовой идеальной модели используют закон Генри, утверждающий, что при очень малых концентрациях $x_i \rightarrow 0$ парциальное давление p_i прямо пропорционально x_i . Тогда постоянная C в уравнении (3.6a) выбирается равной константе Генри H_i :

$$p_i = H_i x_i \gamma_i^\infty, \quad (3.7)$$

где $H_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{p_i}{x_i} \right) \gamma_i^\infty$ — коэффициент активности, определенный по экспериментальным данным для бесконечно разбавленных растворов ($x_i \rightarrow 0$). Такой прием, связанный с выбором разных моделей для компонентов бинарной смеси, называют несимметричной нормировкой коэффициентов активности, которая соответствует условиям:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1, \text{ когда } x_1 \rightarrow 1; \\ \gamma_2^\infty &\rightarrow 1, \text{ когда } x_2 \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Для привязки всех коэффициентов активности к закону Рауля условия нормировки симметричные:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\rightarrow 1, \text{ когда } x_1 \rightarrow 1; \\ \gamma_2 &\rightarrow 1, \text{ когда } x_2 \rightarrow 1. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Несимметричная нормировка удобна при расчете парожидкостного равновесия в бинарных смесях криоагентов, критические температуры которых существенно различаются: например, азота с неоном, гелия с водородом.

3.2. Способы определения коэффициентов активности

Наиболее просто коэффициенты активности могут быть определены путем обработки данных по фазовому равновесию. Рассмотрим равновесие паровой и жидкой фаз. Химический потенциал μ_i^v компонента в паровой фазе удобно рас-

* Для многокомпонентных смесей такой прием вызывает труднопреодолимые затруднения [7].

считать через летучесть компонента f_i : $\mu_i^V = \mu_i^0(T) + R_u T \ln f_i^V$. Расчет μ_i^L будем проводить с использованием коэффициентов активности γ_i , используя уравнение (3.4). Тогда для равновесных фаз запишем

$$\mu_i^0(T) + R_u T \ln f_i^V = \mu_i^*(T, p) + R_u T \ln \gamma_i x_i. \quad (3.10)$$

Учитывая, что $\mu_i^*(T, p) = \mu_i^0(T) + R_u T \ln f_i^*$, где f_i^* — летучесть компонента в стандартном состоянии, после преобразований (3.10) найдем

$$\gamma_i = \frac{\gamma_{si}^V}{f_i^*} \cdot p \cdot \frac{y_i}{x_i}. \quad (3.11)$$

Из эксперимента обычно определяют концентрации компонентов в паровой y_i и жидкой x_i фазах и давление p , а величины γ_{si}^V и f_i^* определяют расчетом, используя один из методов, описанных в гл. 2. В первом приближении можно принять, что паровая фаза представляет собой идеально газовую смесь, когда $\gamma_{si}^V \approx 1$, а летучесть компонента в стандартном состоянии равна давлению насыщения чистого компонента $f_i^* = p_{si}(T)$. Такие допущения, однако, могут внести в расчет существенные ошибки, особенно при высоких давлениях. Поэтому вводить их следует осторожно, проводя предварительно оценку возможной погрешности.

Таким образом, по уравнению (3.11) можно определить величину γ_i для смеси данного состава. Проведение экспериментов по фазовым равновесиям в многокомпонентных смесях составляет весьма трудоемкую задачу. Поэтому необходимо разработать аппарат, позволяющий на основе ограниченных экспериментальных данных рассчитывать γ_i для смесей с другими, чем в эксперименте, концентрациями компонентов. Такой аппарат был разработан на основе избыточных термодинамических функций.

Избыточные термодинамические функции вводятся для экстенсивных величин смесей, таких, как энтальпия, энтропия, объем, энергия Гиббса, и по определению представляют собой разность полной экстенсивной величины и этой же величины в идеальной смеси. Например, избыточная энергия Гиббса Φ^E по определению равна

$$\Phi^E(T, p, x_1 \dots x_n) = \Phi(T, p, x_1 \dots x_n) - \Phi^u(T, p, x_1 \dots x_n), \quad (3.12)$$

где $\Phi^u(T, p, x_1 \dots x_n)$ — энергия Гиббса в идеальной смеси того же состава, для которого определена полная энергия Гиббса Φ .

Можно показать, что все соотношения, полученные ранее для полных термодинамических функций, справедливы и для избыточных. Так, для смеси заданного состава запишем

$$d\Phi = -SdT + Vdp, \quad (3.13)$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_{T, x_i} = V. \quad (3.14)$$

Учитывая определение избыточных функций

$$\left(\frac{\partial\Phi^H}{\partial p}\right)_{T, x_i} + \left(\frac{\partial\Phi^E}{\partial p}\right)_{T, x_i} = V^H + V^E,$$

на основе этого получим уравнение, аналогичное (3.14):

$$\left(\frac{\partial\Phi^E}{\partial p}\right)_{T, x_i} = V^E. \quad (3.15)$$

Такие же соотношения можно получить для парциальных избыточных величин, если (3.15) продифференцировать по числу молей компонента i :

$$\left(\frac{\partial\bar{\varphi}_i^E}{\partial p}\right)_{T, M_i} = \bar{v}_i^E. \quad (3.16)$$

По определению, избыточные термодинамические функции, так же как и коэффициенты активности, отражают отклонение свойств в реальных и идеальных растворах. С учетом этого можно установить взаимосвязь γ_i и парциальной избыточной энергией Гиббса $\bar{\varphi}_i^E$. Для этого уравнение (3.4) запишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0(T) + R_p T \ln f_i^* + R_p T \ln x_i + R_p T \ln \gamma_i, \\ \mu_i &= \mu_i^H + R_p T \ln \gamma_i. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Учтем также, что

$$\mu_i = \bar{\varphi}_i = \bar{\varphi}_i^H + \bar{\varphi}_i^E. \quad (3.18)$$

Из сопоставления (3.17) и (3.18) найдем, что

$$\bar{\varphi}_i^E = R_p T \ln \gamma_i. \quad (3.19)$$

Взаимосвязь мольной избыточной энергии Гиббса φ^E и коэффициентов активности найдем с использованием теоремы Эйлера. Избыточная энергия Гиббса Φ^E — величина экстенсивная, поэтому

$$\Phi^E = \sum_{i=1}^n \bar{\varphi}_i^E M_i. \quad (3.20)$$

Разделив обе части уравнения на $\sum_{i=1}^n M_i$, найдем

$$\varphi^E = \frac{1}{\sum_{i=1}^n M_i} \Phi^E = \sum_{i=1}^n \bar{\varphi}_i^E \cdot x_i, \quad (3.21)$$

и после подстановки $\bar{\varphi}_i^E$ по уравнению (3.19)

$$\varphi^E = R_u T \sum_i x_i \ln \gamma_i. \quad (3.22)$$

Уравнение (3.22) играет очень важную роль при расчете фазовых равновесий, так как на его основе могут быть получены зависимости γ_i от концентрации компонентов в смеси. Рассмотрим бинарную смесь с концентрациями компонентов $x_1 + x_2 = 1$. Пусть условия нормировки будут симметричными, т. е. в стандартном состоянии каждый из компонентов существует в виде жидкости. Тогда должны выполняться условия:

$$\begin{aligned} \varphi^E &= 0, \text{ когда } x_1 = 0; \\ \varphi^E &= 0, \text{ когда } x_2 = 0. \end{aligned}$$

Простейшее уравнение, отвечающее этим условиям, может быть записано в виде

$$\varphi^E = A \cdot x_1 \cdot x_2, \quad (3.23)$$

где A — эмпирический коэффициент, которым учитывается отклонение от идеальности. Теперь, используя (3.23), можно определить избыточную парциальную энергию Гиббса $\bar{\varphi}_i^E$:

$$\bar{\varphi}_i^E = R_u T \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \Phi^E}{\partial M_i} \right)_{T, M_j}. \quad (3.24)$$

Определим $\bar{\varphi}_1^E$ для первого компонента:

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_1^E &= R_u T \ln \gamma_1 = \frac{\partial}{\partial M_1} [A x_1 x_2 (M_1 + M_2)]_{M_2, T} = \\ &= A M_2 \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} = A x_2^2. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Аналогичную зависимость можно получить и для второго компонента. Таким образом, имеем уравнения

$$\begin{aligned} R_u T \ln \gamma_1 &= A x_2^2, \\ R_u T \ln \gamma_2 &= A x_1^2, \end{aligned} \quad (3.26)$$

которые по одной экспериментальной точке* позволяют рассчитывать коэффициенты активности при любых концентрациях в бинарной смеси. Соотношения (3.26) называют уравнениями Маргулеса. Подход, изложенный выше, можно распространить и на многокомпонентные смеси. Для этого исходное уравнение представляю, например для трехкомпонентной смеси, в виде

$$\varphi^E = A_{12} x_1 x_2 + A_{13} x_1 x_3 + A_{23} x_2 x_3. \quad (3.27)$$

После дифференцирования $\Phi^E = \varphi^E \cdot (M_1 + M_2 + M_3)$ и преобразования найдем для компонента 1

$$R_u T \ln \gamma_1 = A_{12} x_2^2 + A_{13} x_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) x_2 x_3. \quad (3.28)$$

Как видно из уравнения (3.28), расчет фазовых равновесий в многокомпонентных смесях может быть проведен на основе ограниченных экспериментальных данных, полученных только для бинарных смесей. Они нужны для определения коэффициентов A_{ij} , характеризующих взаимодействия разнородных молекул. Уравнения Маргулеса получены на основе простейшей модели для избыточной мольной энергии Гиббса φ^E . Поэтому они пригодны для расчета фазовых равновесий в растворах, которые лишь незначительно отклоняются от идеальных. В качестве примера может быть раствор кислорода и аргона, для которого зависимость $\varphi^E(x)$ приведена на рис. 3.3.

При значительных отклонениях от закона Рауля применение уравнений Маргулеса может привести к существенным ошибкам в расчете. Поэтому здесь должны применяться уравнения, включающие не один, а несколько экспериментальных коэффициентов. Соответствующие уравнения для расчета можно получить, например, разложением φ^E в ряд, структура которого строится так, чтобы выполнялись условия нормировки. Так, для бинарной смеси при симметричной нормировке можно использовать следующее разложение:

$$\begin{aligned} \varphi^E &= R_u T (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = \\ &= x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + D(x_1 - x_2)^3 + \dots] \end{aligned} \quad (3.29)$$

* Она необходима для определения A .

В настоящее время разработаны и физические модели, которые позволяют рассчитать коэффициенты активности, используя термодинамические свойства только чистых компонентов. Обзор таких моделей довольно полно приведен в [9, 11].

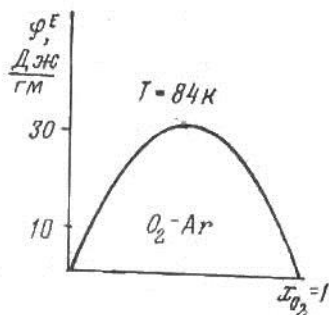


Рис. 3.3. Избыточная мольная энергия Гиббса для бинарной смеси аргона и кислорода при $T = 84 \text{ K}$

Как было отмечено раньше, при определении величин коэффициентов активности могут возникать погрешности, связанные как с проведением эксперимента, так и с обработкой экспериментальных данных. С учетом этого полученные величины γ_i необходимо проверять на совместимость, для чего разработаны специальные тесты. Один из таких тестов может быть получен на основе уравнения Гиббса—Дюгема. Вывод этого уравнения рассмотрим применительно к избыточной энергии Гиббса $\Phi^E(T, p, M_1 \dots M_n)$. При неизменных T и p дифференциал этой величины запишем в виде

$$d\Phi^E = \left(\frac{\partial \Phi^E}{\partial M_i} \right)_{T, p, M_{j \neq i}} dM_i + \dots = \sum_{i=1}^n \bar{\varphi}_i^E dM_i. \quad (3.30)$$

В то же время в соответствии с теоремой Эйлера

$$d\Phi^E = \sum_{i=1}^n \bar{\varphi}_i^E \cdot M_i,$$

откуда

$$d\Phi^E = \sum_{i=1}^n \bar{\varphi}_i^E \cdot dM_i + \sum_{i=1}^n M_i d\bar{\varphi}_i^E. \quad (3.31)$$

Сопоставляя (3.30) и (3.31), получим уравнение Гиббса—Дюгема

$$\sum_{i=1}^n M_i d\bar{\varphi}_i^E = 0. \quad (3.32)$$

Привлекая (3.19), запишем его для бинарной системы

$$M_1 d(R_u T \ln \gamma_1) + M_2 d(R_u T \ln \gamma_2) = 0. \quad (3.33)$$

В бинарной смеси только одна из концентраций может служить независимой переменной, например x_2 , поскольку другая связана уравнением материального баланса $x_1 = 1 - x_2$. С учетом этого преобразуем (3.33):

$$x_1 \frac{\partial (\ln \gamma_1)}{\partial x_2} dx_2 + x_2 \frac{\partial (\ln \gamma_2)}{\partial x_1} dx_1 = 0, \quad (3.34)$$

откуда

$$(1 - x_2) \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} = -x_2 \frac{\partial (\ln \gamma_2)}{\partial x_2}. \quad (3.35)$$

Величины γ_1 и γ_2 , найденные обработкой экспериментальных данных, должны подчиняться уравнению (3.35), которое служит термодинамическим тестом на совместимость полученных данных.

4. АЛГОРИТМЫ РАСЧЕТА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

4.1. Принципы построения алгоритмов

Все алгоритмы расчета строятся на основе общих условий фазового равновесия, которые, как показано в гл. I, могут быть определены двумя способами.

Равновесию соответствует равенство химических потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах, каждая из которых находится при заданных p и T :

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^j = \dots = \mu_i^m \text{ для } i = 1-n, \quad (4.1)$$

где m — число фаз; n — число компонентов в смеси. Прямом подходе задача сводится к решению системы алгебраических уравнений.

Условия фазового равновесия можно отразить иначе с учетом того, что в равновесной системе характеристическая функция минимальна. При независимых переменных p и T характеристической функцией служит энергия Гиббса. Для гетерогенной системы, состоящей из m фаз, ее можно в соответствии с теоремой Эйлера представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum_i (M_i \bar{\varphi}_i)^1 + \dots + \sum_i (M_i \bar{\varphi}_i)^m = \\ &= \sum_i (M_i \mu_i)^1 + \dots + \sum_i (M_i \mu_i)^m. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Здесь задача сводится к минимизации энергии Гиббса всей системы, а в качестве независимых переменных выбираются концентрации компонентов в фазах. Минимизацию необходимо проводить с учетом ограничений, отражающих условия материальных балансов.

В обоих случаях для проведения расчетов необходимо задать число равновесных фаз*, которое можно определить, используя качественные соображения или предварительные

* Максимально возможное число фаз определяется правилом фаз Гиббса [3, 4, 5].

расчеты. Так, используя правила смещения, можно рассчитать псевдокритические температуру $T_{см}$ и давление $p_{см}$ для смеси. Если заданные T и p отвечают условиям $T < T_{см}$ и $p < p_{см}$, можно предположить, что в равновесной системе существуют паровая и жидкая фазы, и на основе уравнения (4.1) или (4.2) определить их составы. В общем случае определение фактического числа равновесных фаз часто требует специального исследования, которое может быть проведено с использованием критерия стабильности [5].

Построение алгоритма, основанного на одном из приведенных способов, зависит от конкретных условий постановки задачи. Так, при расчете процессов разделения смесей часто необходимо определить температуру T_k , при которой начинается кипение жидкости заданного состава, — точку кипения, или температуру T_p , когда начинается выпадение жидкости из паровой фазы, — точку росы. В первом случае известны давление p и состав x_i жидкой фазы, который равен валовому (общему) составу смеси z_i , — необходимо определить T_k и состав равновесной паровой фазы y_i . Во втором случае по известному давлению и составу паровой фазы $y_i = z_i$ необходимо определить T_p и состав жидкости x_i .

Наибольшие трудности вызывает расчет равновесия в том случае, когда заданы p , T и валовый состав смеси z_i , а искомыми величинами — x_i , y_i и количества каждой из фаз, выраженные в мольных долях $\alpha_L = \frac{M_L}{M_\Sigma}$ и $\alpha_V = \frac{M_V}{M_\Sigma}$. Такой алгоритм детально рассмотрен в следующем разделе.

Независимо от способа построения алгоритма во всех случаях необходима зависимость μ_i от концентраций для каждой из фаз. Ее можно получить на основе единого уравнения состояния, как это было сделано в гл. 2, или с применением коэффициентов γ_i активности в гл. 3. Метод расчета μ_i для каждой из фаз выбирают из соображений удобства проведения расчетов. Очевидно, что логичность f_i и коэффициенты активности γ_i находятся в строгом соответствии. Если μ_i определять через f_i , то

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + R_0 T \ln f_i. \quad (4.3)$$

При использовании коэффициентов активности

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + R_0 T \ln \gamma_i x_i = \mu_i^0(T) + R_0 T \ln f_i^* + R_0 T \ln \gamma_i x_i. \quad (4.4)$$

Отсюда найдем взаимосвязь f_i и γ_i

$$f_i = f_i^* \cdot \gamma_i x_i. \quad (4.5)$$

где f_i^* — летучесть чистого компонента в стандартном состоянии.

4.2. Парожидкостное равновесие

Рассмотрим алгоритм расчета парожидкостного равновесия при заданных T , p и общем (валовом) составе смеси Z_i , $i=1-n$.

Необходимо определить x_i , y_i , α_L и α_V . Условия равновесия будем определять через равенство летучестей. Составим систему уравнений, которая включает:

— условия равновесия

$$f_i^V(T, p, y_i) = f_i^L(T, p, x_i) \text{ для } i=1-n; \quad (4.6)$$

— материальные балансы — общий

$$\alpha_L + \alpha_V = 1; \quad (4.7)$$

— каждой из фаз $\sum x_i = 1$, $\sum y_i = 1$, так что

$$\sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0; \quad (4.8)$$

— компонента i в смеси

$$z_i = \frac{x_i M_L + y_i M_V}{\sum_{i=1}^n M_i} = x_i \alpha_L + y_i \alpha_V, \quad (4.9)$$

где M_i , M_L , M_V — число молей компонента в смеси, жидкой и паровой фазах.

При такой постановке число неизвестных равно $2n+2$, где n — число компонентов, еще две неизвестные величины представляют α_L , α_V . Система включает также $2n+2$ уравнений. В нее входят n уравнений (4.6), n уравнений (4.9), два других — уравнения (4.7) и (4.8). Таким образом, система замкнута и можно искать ее решение. При этом f_i^L и f_i^V будем определять с использованием одного уравнения состояния, тогда (4.6) удобно представить в ином виде

$$\gamma_{Li}^V y_i p = \gamma_{Li}^L x_i p.$$

откуда найдем коэффициент K_i распределения компонента:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_{Li}^L}{\gamma_{Li}^V}. \quad (4.10)$$

Из уравнений (4.9) и (4.7) можно определить x_i и y_i :

$$x_i = \frac{z_i}{\alpha_L + (1 - \alpha_L) K_i}; \quad (4.11)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{\alpha_L + (1 - \alpha_L) K_i}. \quad (4.12)$$

Учитывая (4.8), после преобразований найдем

$$\sum_{i=1}^n \frac{z_i (1 - K_i)}{\alpha_L + (1 - \alpha_L) K_i} = 0. \quad (4.13)$$

Это уравнение служит основой для расчета парожидкостного равновесия. В общем случае его решают численными методами, определяя неизвестную величину α_L . Перед началом расчетов необходимо задать величины α^0 и K_i^0 в нулевом (начальном) приближении, что удобнее всего сделать на основе экспериментальных данных, полученных при условиях, наиболее близких к расчетным.

Блок-схема алгоритма представлена на рис. 4.1. Как следует из блок-схемы, уточнение K_i производится на каждой итерации обращением к единому уравнению состояния. Это возможно только в том случае, когда выполняются условия

нормировки концентраций $\sum_i \xi_i = 1$ для паровой $\xi_i = y_i$ и жидкой $\xi_i = x_i$ фаз. Если для данной итерации эти условия не выполняются, то нормировку проводят искусственно, используя

рекуррентную формулу

$$\xi_i^{(k+1)} = \frac{\xi_i^{(k)}}{\sum_i \xi_i^{(k)}}, \quad (4.14)$$

расчет по которой проводят до тех пор, пока $\sum_{i=1}^n \xi_i = 1$.

Алгоритм расчета существенно упрощается для идеальных растворов, где K_i не зависит от концентраций, а представляет собой функцию температуры и давления

$$K_i = \frac{p_{s_i}(T)}{p}. \quad (4.15)$$

Здесь задача сводится к решению уравнения с постоянными коэффициентами, где неизвестной служит α_L .

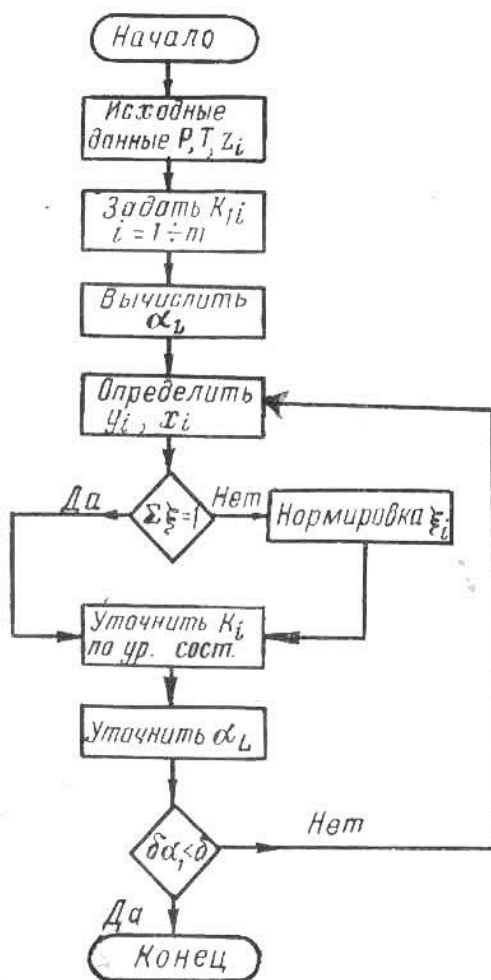


Рис. 4.1. Блок-схема расчета парожидкостного равновесия

Определив α_L и зная K_i и z_i , по уравнениям (4.18) и (4.19) рассчитываются соответственно x_i и y_i .

На основе (4.13) можно получить также уравнение для расчета температур T_K и T_P в точках кипения ($\alpha_L=1$) и росы ($\alpha_L=0$). Так, для идеальных растворов получим:

— для расчета T_K

$$F_K(T) = \sum_{i=1}^n [z_i(1-K_i(T))] = 0; \quad (4.16)$$

— для расчета T_P

$$F_P(T) = \sum_{i=1}^n \left[z_i \left(\frac{1}{K_i(T)} - 1 \right) \right] = 0. \quad (4.17)$$

Зависимость давления насыщения компонентов от температуры, необходимая для определения K_i , может быть описана аналитически. В простейшем случае для относительно небольшого диапазона температур можно использовать аппроксимацию

$$\ln p_{si} = A_i + \frac{B_i}{T}, \quad (4.18)$$

полученную на основе уравнения Клапейрона—Клаузиуса [4]. Здесь A_i и B_i — коэффициенты, которые определяются обработкой экспериментальных данных.

Приведенный алгоритм может быть использован также для расчета равновесий двух жидких фаз или жидкой и твердой фаз. При этом необходимо выбрать соответствующий способ определения зависимости $\mu_i(T, p, x_1, \dots, x_n)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродянский В. М., Семенов А. М. Термодинамические основы криогенной техники.— М.: Энергия, 1980.—447 с.
2. Леонова В. Ф. Термодинамика.—М.: Высш. школа, 1968.—158 с.
3. Каралетьяц М. Х. Химическая термодинамика.—М.: Химия, 1975.—583 с.
4. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика.—М.: Наука, 1979.—512 с.
5. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э. Термодинамика растворов.—М.: Энергия, 1980.—287 с.
6. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики.—М.: ГХИ, 1962.—443 с.
7. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей/Пер. с англ.: Ред. В. М. Платонов.—М.: Химия, 1971.—215 с.
8. Матвеев А. Н. Молекулярная физика.—М.: Высш. школа, 1981.—400 с.
9. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л.: Химия, 1982.—591 с.
10. Шахпаронов Н. И. Введение в молекулярную теорию растворов.— М.: ГИТТЛ, 1956.—507 с.
11. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии: Учебное пособие для вузов.— М.: Высш. школа, 1982.—455 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.	
1. Основные термодинамические соотношения	8
1.1. Применение обобщенного уравнения I и II начал термодинамики к анализу фазовых равновесий	8
1.2. Определение химического потенциала	17
2. Применение летучестей для расчета фазовых равновесий	22
2.1. Однокомпонентные системы	22
2.2. Многокомпонентные системы	28
2.3. Расчет летучестей на основе p, V, T данных	32
3. Коэффициенты активности и избыточные термодинамические функции	40
3.1. Особенности расчета химического потенциала для конденсированных фаз	40
3.2. Способы определения коэффициентов активности	45
4. Алгоритмы расчета фазовых равновесий	52
4.1. Принципы построения алгоритмов	52
4.2. Парожидкостное равновесие	54
Литература.	